

# EINFLUSS DER TEILCHENGRÖSSE AUF DEN MECHANISMUS VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

W. FEITKNECHT

*Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie,  
Universität Bern, Schweiz*

## I. EINLEITUNG

Die grosse Reaktivität feinteiliger sogenannter aktiver Stoffe ist schon lange bekannt. Als Ursache der erhöhten Aktivität werden Gitterstörungen und geringe Teilchengrösse bzw. grosse spezifische Oberfläche angesehen. Über den Einfluss von Gitterstörungen auf die Reaktivität, besonders bei gröber kristallinen Substanzen, ist in letzter Zeit mit modernen Methoden und unter Berücksichtigung moderner Gesichtspunkte viel gearbeitet worden. In den letzten beiden internationalen Symposien über die Reaktivität fester Stoffe hierüber von verschiedenen Autoren berichtet wurde<sup>1, 2</sup>.

Über aktive feste Stoffe wurde besonders im Zusammenhang mit ihrer Bedeutung für die Katalyse viel geforscht. Aktive Zustände haben aber auch für viele chemische Reaktionen, bei denen feste Stoffe mitwirken, teils weil sie die Reaktion erleichtern, teils weil sie sie überhaupt ermöglichen, grösseres Interesse. Fricke und Mitarbeiter haben versucht zu differenzieren zwischen erhöhter Reaktivität, verursacht durch Gitterstörungen einerseits, geringe Teilchengrösse andererseits. Die damals zur Verfügung stehenden Methoden genügten aber vielfach nicht um diese Frage zu entscheiden. So haben Fricke und Mitarbeiter<sup>3</sup> aus röntgenographischen Untersuchungen geschlossen, dass die Aktivität feinteiliger Metalle wie Eisen auf den durch Gitterstörungen erhöhten Energiegehalt zurückzuführen sei. Demgegenüber hat eine kürzlich durchgeführte Untersuchung gezeigt<sup>4</sup>, dass die Selbstentzündung von Eisen und anderen feinteiligen Metallen allein durch die grosse Oberflächenentwicklung bedingt ist.

Zwar ist bekannt, dass gewisse Festkörperverbindungen wie etwa das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nur aus aktiven Ausgangsprodukten hergestellt werden können, aber das Weshalb ist noch unklar. Unsere vor einiger Zeit aufgenommenen Untersuchungen über die Oxydation und Reduktion von pulverförmigen Metallen und Metalloxiden haben erkennen lassen, aus welchen Gründen eine sehr kleine Teilchengrösse eine Reaktionslenkung bewirken kann.

Bei grobteiligen festen Stoffen ist der Umsatz erst bei hohen Temperaturen gross bei denen die Keimbildung stabiler Phasen rasch und die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei feinteiligen Pulvern erfolgt schon bei tiefen Temperaturen ein grosser Umsatz, die Diffusionswege sind kurz und die Keimbildung erhält den Vorrang vor der Diffusion. Die Keimbildung der stabilen Verbindungen ist häufig bei den tiefern Temperaturen langsam

und es können daher metastabile Verbindungen entstehen oder sich Umsetzungen als einphasige Reaktionen abspielen.

Sicher sind auch Gitterstörungen für die Reaktivität feinteiliger Pulver von Bedeutung und können eine Reaktionslenkung mit beeinflussen. Wir wollen im folgenden diesen Einfluss zunächst ausser acht lassen, zumal Gitterstörungen schwer quantitativ erfassbar sind.

## II. REAKTIONSMEECHANISMEN BEI DER OXYDATION UND REDUKTION VON FESTEN STOFFEN MIT GASEN

Die Oxydation von grossen Einkristallen und plattenförmigen polykristallinen Metall- oder Metalloxydproben ist ausserordentlich intensiv untersucht worden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der theoretischen und experimentellen Untersuchungen hierüber ist in einem von Bénard herausgegebenen zweibändigen Werk erfolgt<sup>5</sup>.

Bei *höheren Temperaturen* und nicht zu kleinen Drucken des Reaktionsgases bildet sich auf dem Ausgangsmaterial eine zusammenhängende polykristalline Schicht. Das Dickenwachstum dieser Schicht folgt dem parabolischen Gesetz. Ein einfacher diffusionskontrollierter Reaktionsmechanismus unter Bildung dicker Schichten ist möglich, weil die durch die Volumenzunahme der Reaktionsprodukte entstehenden Spannungen durch Deformation und Rekristallisation der Reaktionsprodukte aufgehoben werden. Bei mehrwertigen Metallen bilden sich mit fortschreitender Reaktion zwei oder mehrere Schichten nach Massgabe der Beständigkeit der verschiedenen Verbindungen. Die Schichtdicken der verschiedenen Reaktionsprodukte werden durch deren Diffusionskoeffizienten geregelt.

Bei *tiefern Temperaturen* (ca. 50–200°) folgt die Oxydationsgeschwindigkeit häufig einem logarithmischen Gesetz, dessen Deutung Schwierigkeiten macht. Es lässt sich ableiten, durch die Annahme, dass infolge des Auftretens von Spannungen und Kompressionen in der Schicht Risse entstehen, die eine freie Zudiffusion des Reaktionsgases ermöglichen, die aber durch neu entstehende Reaktionsprodukte wieder geschlossen werden<sup>6</sup>. Auch bei tiefen Temperaturen kann eine Folge von zwei oder mehreren Schichten verschiedener Reaktionsprodukte entstehen.

Die Oxydation pulverförmiger Stoffe ist noch wenig quantitativ untersucht worden. Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Oxydation von Urandioxyd haben Anderson und Mitarbeiter<sup>7</sup> die folgenden Mechanismen diskutiert:

(i) Bei tiefen Temperaturen und nur beim Aufbau einer dünnen Oberflächenschicht erfolgt die Reaktion einphasig diffusionskontrolliert. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dem logarithmischen Gesetz.

(ii) Bei etwas höheren Temperaturen ist die Reaktion zweiphasig, die Geschwindigkeit ist durch die Diffusion des Sauerstoffs, durch die Schicht des Reaktionsproduktes bestimmt. Sie folgt dem parabolischen Gesetz.

Eine eingehendere theoretische Behandlung der Versuchsergebnisse über die Oxydation von Urandioxyd und Praseodymsesquioxyd ist in dem Einzelvortrag von Gallagher<sup>8</sup> erfolgt.

In unsern Untersuchungen über die Oxydation von Eisenpulver und Pulver von Eisen- und Manganoxiden lassen sich folgende Mechanismen unterscheiden:

**Zweiphasige Reaktionen**

(a) Der "Schichtmechanismus" ist im Prinzip gleich wie bei grossen, plattenförmigen Stücken bei der entsprechenden Temperatur. Die Aufeinanderfolge der verschiedenen Oxidschichten hängt von der Grösse der Teilchen ab. Bei relativ grossen Teilchen kann er identisch sein wie bei grossen Stücken. Bei kleinen Teilchen kann das Ausgangsprodukt unter Bildung einer einzigen Verbindung durchreagieren bevor eine weitere Reaktion einsetzt, und die Folgereaktion kann zu einer andern bei grösseren Teilchen nicht auftretenden Verbindung führen (vgl. *Abbildung 1a*). Dieser Mechanismus entspricht der von Anderson und Mitarbeitern diskutierten zweiphasigen Reaktion.

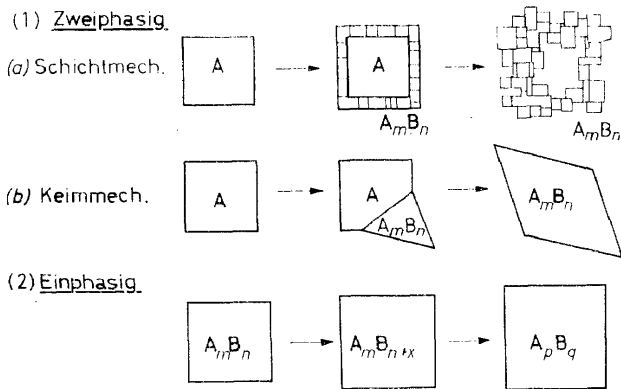


Abbildung 1. Schema von Reaktionsmechanismen fest-gas-fest

(b) Beim "Keimmechanismus" ist die Keimbildung für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebend. Der einmal gebildete Keim wächst rasch weiter und verzehrt bei entsprechender Grösse ein ganzes Kriställchen des Ausgangsmaterials (vgl. *Abbildung 1b*). Die Zudiffusion des Sauerstoffs erfolgt entlang der Grenzschicht der beiden Phasen. Dieser Mechanismus ist beschränkt auf kleine Teilchen bzw. Kristalle, da bei grossen Teilchen der Diffusionsweg entlang den Phasengrenzen zu lang wird. Dieser Mechanismus ist bis jetzt nur bei der Oxydation von  $Mn_3O_4$  zu  $Mn_5O_8$  festgestellt worden.

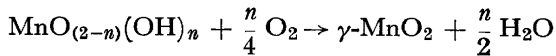
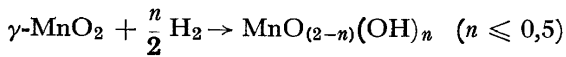
**Einphasige Reaktionen**

(a) Die *einphasige Oberflächenreaktion*. Wie bei Urandioxid werden mehrere Atomschichten ohne Phasenänderung oxydiert. Die Reaktion kommt aber nach einiger Zeit zum Stillstand.

(b) Die *Ausgangsverbindung geht kontinuierlich in das Endprodukt über*. Dabei kann die Kristallart erhalten bleiben und nur Änderungen der Gitterdimensionen, oder eine allmähliche Änderung der Kristallart stattfinden (*Abbildung 1c*). Bei den bis dahin beobachteten derartigen Oxydationsreaktionen scheint die Reaktionsgeschwindigkeit nicht diffusionskontrolliert zu sein, sondern durch eine Reaktion an der Grenzfläche fest/Gas bzw.

fest/Lösung. Früher beschriebene Beispiele solcher einphasiger Reaktionen sind die Oxydation von Suspensionen von blauem Kobalhydroxid oder von grünen Kobalhydroxidsalzen durch molekularen Sauerstoff<sup>9</sup>, die Reduktion von  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> mit Hydrazin<sup>10</sup>, sowie die Oxydation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>11, 12</sup> mit gasförmigem Sauerstoff.

Noch nicht abgeschlossene Untersuchungen haben ergeben, dass die erwähnten Kobalhydroxidverbindungen auch im trockenen Zustand durch gasförmigen Sauerstoff oxydiert werden.  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> wird durch Wasserstoff bei Temperaturen etwas über 100° in erheblichem Ausmass einphasig reduziert und das Reduktionsprodukt lässt sich anschliessend wiederum zu  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> rückoxydieren<sup>13</sup>. Auf Grund der Änderung der Gitterdimensionen und der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte lassen sich die Reaktionen wie folgt formulieren:



Auch  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird durch molekularen Wasserstoff schon bei ungefähr 200° einphasig zu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduziert<sup>14</sup>. Damit sei angedeutet, dass nicht diffusionskontrollierte, d.h. ohne Konzentrationsgefälle durch das ganze Kriställchen verlaufende einphasige Reaktionen offenbar recht verbreitet sind.

Im folgenden wird als Beispiel einer einphasigen Reaktion die Oxydation von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besprochen. Es folgen anschliessend als Beispiele für die andern Mechanismen die Oxydation von Eisenpulver, die Oxydation von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und MnO.

Bei pulverförmigen Substanzen ist zu unterscheiden zwischen der Grösse der Kriställchen, die röntgenographisch ermittelt werden kann und der Grösse der Teilchen, die häufig Aggregationen mehrerer Kriställchen sein können. Da für die Reaktivität weniger die Teilchengrösse als die spezifische Oberfläche massgebend ist, haben wir für unsere Untersuchungen diese als Kenngrösse gewählt. Ihre Ermittlung erfolgte nach der B.E.T.-Methode mit Stickstoff. Nur bei einigermaßen gleichaxigen Teilchen kann daraus ein mittlerer Teilchendurchmesser berechnet werden der einen physikalischen Sinn hat. Bei Teilchen mit komplizierten Formen hat diese Grösse nur die Bedeutung einer Kennzahl.

### III. DIE OXYDATION VON Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ZU $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kristallisiert flächenzentriert und besitzt die Struktur eines Inversspinells. Die Verteilung der zwei- und dreiwertigen Ionen über die tetraedrischen und oktaedrischen Plätze (in [ ]) ist aus der *Tabelle 1* ersichtlich.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallisiert tetragonal, *a* ist etwas kleiner als bei Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *c* dreimal so gross wie *a*. Die Verteilung der Eisenionen ist ebenfalls in *Tabelle 1*

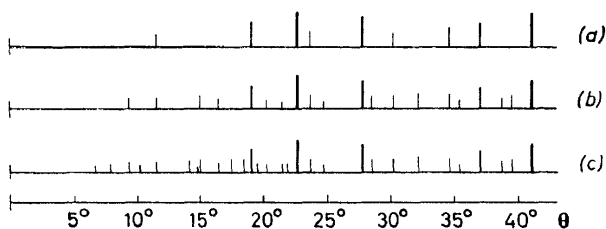
## DER MECHANISMUS VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

ersichtlich. Die Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erfolgt kontinuierlich und einphasig. Die Schärfe der Röntgenreflexe bleibt unverändert, die Reflexe verschieben sich allmählich nach grössern Ablenkungswinkeln.

Tabelle 1

% $\text{Fe}^{2+}$	T.G.	Formel	a	c
33,3	fc	$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_8^{3+} + \text{Fe}_8^{2+}] \text{O}_{32}$	8,396 <sup>15</sup>	—
22	pc	$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_{10}^{3+} + \text{Fe}_3^{2+} \square_1] \text{O}_{32}$	8,37	—
9		$\text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_{12}^{3+} + \text{Fe}_2^{2+} \square_2] \text{O}_{32}$	8,35	
0	t	$3 \text{Fe}_8^{3+} [\text{Fe}_{13\frac{1}{3}}^{3+} + \square_{2\frac{1}{3}}] \text{O}_{32}$	8,338	25,014 <sup>16</sup>

Wenn ungefähr ein Drittel der  $\text{Fe(II)}$ -Ionen oxydiert ist treten Ueberstrukturlinien auf, da das flächenzentrierte in ein primitiv kubisches Gitter übergeht. Tetragonal zu indizierende Reflexe treten auf, wenn etwas mehr als zwei Drittel der  $\text{Fe(II)}$ -Ionen oxydiert sind (vgl. *Tabelle 1*). Die Äusserungen der Strukturänderung im Pulverdiagramm sind aus *Abbildung 2* zu ersehen.


 Abbildung 2. Röntgendiagramme: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b) Mischphase (c)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 

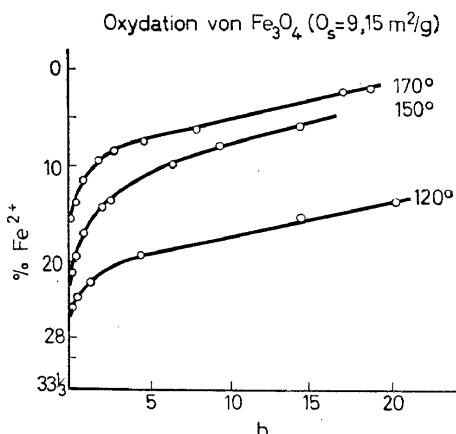
Die Untersuchung der Oxydation bei allmählich ansteigender Temperatur durch die Thermodifferenzanalyse hat ergeben, dass nur Präparate mit einer spezifischen Oberfläche grösser als ungefähr  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  (Teilchendurchmesser kleiner als ungefähr  $3000 \text{ \AA}$ ) vollständig zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  durchoxydiert werden<sup>12, 17</sup>. Dabei steigt die Reaktionstemperatur (Maximum der Thermodifferenzkurve) von ungefähr  $120^\circ$  bei sehr kleinen auf  $220^\circ$  bei grösseren Teilchen. Die Umwandlung des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erfolgt erst bei ungefähr  $500^\circ$ .

Bei Präparaten mit spezifischen Oberflächen kleiner als  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  bildet sich zuerst ebenfalls die Mischphase, bevor aber die Oxydation beendet ist, zerfällt diese in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wird anschliessend direkt zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert. Die Zerlegung der Mischphase erfolgt umso früher je kleiner die Teilchen sind. Die letzten Reste von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  werden erst bei einer Temperatur über  $400^\circ$  vollständig oxydiert.

Die isotherme Oxydation von feinteiligem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wurde durch Messung der Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption verfolgt<sup>17</sup>. Für ein Präparat

bestimmter Teilchengröße können isotherme Messungen nur innerhalb eines engen Temperaturintervalls vorgenommen werden, da sonst entweder infolge zu hoher Anfangsgeschwindigkeit die Wärmeabfuhr ungenügend ist oder aber bei nur wenig tieferer Temperatur die Geschwindigkeit zu rasch stark abnimmt.

Der Geschwindigkeitsverlauf lässt sich weder durch das parabolische, noch durch das logarithmische oder ein anderes einfaches Gesetz beschreiben. Drei typische Kurven sind in der *Abbildung 3* wiedergegeben. Bei dem hier



*Abbildung 3.* Isotherme Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

verwendeten Präparat war schon bei  $170^\circ$  die Reaktion infolge Temperatursteigerung am Anfang beschleunigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in recht weiten Grenzen vom Druck unabhängig, genauere Messungen fehlen noch. Die der Oxydation parallel gehenden Strukturänderungen sind gleich wie bei den DTA-Versuchen.

Bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Proben mit einer spezifischen Oberfläche kleiner als ungefähr  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  sinkt die Geschwindigkeit nach raschem Anstieg stark ab. Der Kurvenverlauf ist, wie aus *Abbildung 4* zu sehen, von demjenigen bei kleinen Teilchen wesentlich verschieden.

Röntgenographisch lässt sich feststellen, dass die Reaktion zunächst auch einphasig verläuft, die Röntgenreflexe werden aber breiter und haben ein asymmetrisches Profil (*Abbildung 5*)<sup>18</sup>. Daraus ist zu schliessen, dass in den Kristallen ein Konzentrationsgefälle der Eisenionen von innen nach aussen auftritt. Nach einiger Zeit bilden sich Keime von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und die Mischphase zerfällt in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (vgl. *Abbildung 5*). Sowohl die Reflexe des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  wie des neugebildeten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sind verbreitert, d.h. aus einem einzigen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kristall entstehen mehrere miteinander verwachsene Kriställchen der beiden Phasen. Die weitere Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erfolgt direkt zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ist diffusionskontrolliert und deshalb stark verlangsamt.

Makroskopische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Plättchen werden direkt zu  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert. Der Umsatz ist aber erst bei hohen Temperaturen bequem messbar und die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dem parabolischen Gesetz<sup>19</sup>.

DER MECHANISMUS VON FESTKORPERREAKTIONEN

Zusammenfassend ergibt sich, dass  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nur zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert werden kann, wenn die Teilchen kleiner als ungefähr 3000 Å sind. Die röntgenographisch festgestellte Art der Strukturänderung sowie der Ge-

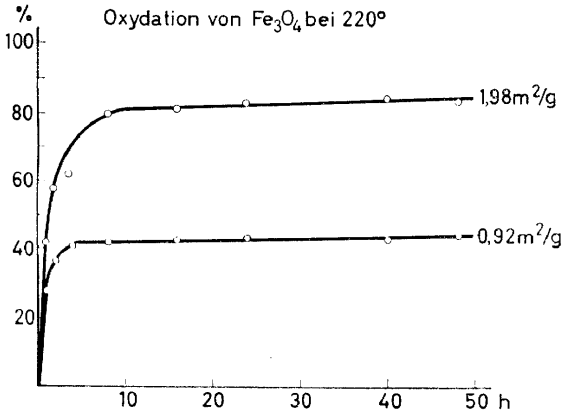


Abbildung 4. Isotherme Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mittlerer Teilchengröße

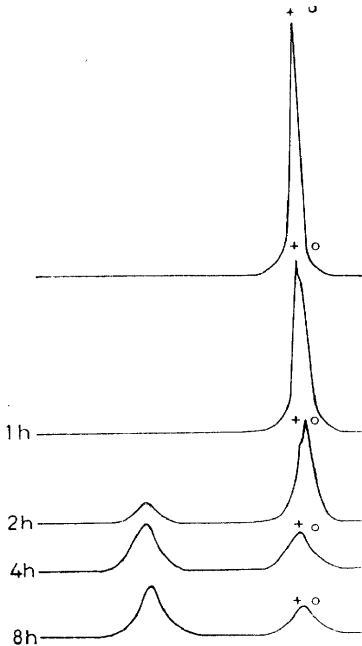


Abbildung 5. Röntgenreflexe: Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mittlerer Teilchengröße (+ 440 von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; O von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

schwindigkeitsverlauf der Reaktion sprechen dafür, dass die Reaktion nicht diffusionskontrolliert ist. Für die sich bei der einphasigen Oxydation abspielenden Vorgänge ist der folgende Mechanismus vorgeschlagen worden<sup>11</sup>.

Die an der Oberfläche der  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Teilchen adsorbierten Sauerstoffmolekeln nehmen Elektronen aus dem Gitter auf und gehen in  $\text{O}^{2-}$ -Ionen über, die dem Gitter aussen angelagert werden. Dies dürfte der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang sein. Die Elektronen werden durch den Übergang von  $\text{Fe}^{2+}$ - zu  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen geliefert. Die zwischen den angelagerten  $\text{O}^{2-}$ -Ionen entstehenden Kationenleerstellen werden durch Nachrücken der Eisenionen aus dem Innern besetzt. Dabei findet, solange die Teilchen klein genug sind, eine sofortige Gleichverteilung und Neuordnung der Eisenionen im Gitter statt.

Egger<sup>20</sup> hat an mit  $^{59}\text{Fe}$  indizierten Präparaten von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und Mischphasen durch Austausch gegen Eisen(II)-chloridlösungen den Diffusionskoeffizienten bei Temperaturen zwischen  $9^\circ$  und  $96^\circ$  gemessen. Aus den gefundenen Werten lässt sich abschätzen, dass bei Teilchen der erwähnten Grösse der Platzwechsel der Eisenionen tatsächlich so rasch erfolgen kann, dass dieser Mechanismus möglich wird<sup>†</sup>.

Werden die Teilchen grösser als ungefähr  $3000 \text{ \AA}$ , so wird der Diffusionsweg zu lang und es entsteht ein Konzentrationsgefälle der Eisenionen. Dieses begünstigt die Keimbildung des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , wodurch der Zerfall in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  eingeleitet wird. Deshalb wechselt bei einer bestimmten Teilchengrösse der Reaktionsmechanismus. Die Teilchengrösse, bei dem dieser Wechsel stattfindet, scheint in geringerer Masse auch von Verunreinigungen beeinflusst zu sein, doch ist hierüber noch wenig bekannt.

#### IV. DIE OXYDATION VON PULVERFÖRMIGEM EISEN

Eisenpulver durch Reduktion von feinteiligem Eisenoxid unter  $500^\circ$  hergestellt, ist pyrophor, ähnlich wie andere feinteilige Metalle und Metalloxide. Wie schon erwähnt, konnte kürzlich gezeigt werden, dass das pyrophore Verhalten dieser Stoffe auf die grosse Oberflächenentwicklung zurückzuführen ist. Bei genügend grosser spezifischer Oberfläche wird durch die bei der Bildung der Primäroxidschicht entwickelte Wärme die Probe auf Temperaturen gebracht, bei denen die Reaktion sehr rasch weiter steigt. Eisenpulver sind pyrophor, wenn die spezifische Oberfläche grösser als ungefähr  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  ist<sup>4, 14</sup>.

Pyrophore Pulver können inaktiviert werden, wenn der Sauerstoff nur langsam zufundieren<sup>21</sup> kann, oder wenn Stickstoff, der wenige Prozente Sauerstoff enthält, darüber geleitet wird<sup>4</sup>. Beim Eisen bildet sich dabei eine Oxidschicht die ungefähr  $15 \text{ \AA}$  dick ist. Sie ist röntgenamorph, gibt aber ein Elektronenbeugungsdiagramm, aus dem zu schliessen ist, dass sie ein dem Spinell entsprechendes Gitter besitzt und epitax auf den Eisenkriställchen aufgewachsen ist.

Die Teilchengrösse bzw. die spezifische Oberfläche dieser Eisenpulver hängt vor allem von der Reduktionstemperatur ab und besonders bei tiefen Temperaturen auch von der Zusammensetzung sowie der Grösse und Aggregationsart der Teilchen des Ausgangsmaterials<sup>22</sup>. Die aus der spezifischen Oberfläche berechnete Teilchengrösse ( $d_0$ ) ist stets grösser als der röntgenographisch ermittelte Durchmesser der Eisenkriställchen ( $d_R$ ).

<sup>†</sup> Für wertvolle Diskussion über dieses Problem sei Dr Schmidt der beste Dank ausgesprochen.



## DER MECHANISMUS VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt sich, dass die Eisenkriställchen zu sehr unregelmässigen Aggregaten verwachsen sind (*Abbildung 6*). Bei den im folgenden zu besprechenden Versuchen hatte das grösste Eisenpulver eine spezifische Oberfläche von 4, das feinste von 22 m<sup>2</sup>/g.

Die Primäroxidhäute können nach den von Vernon und Mitarbeiter<sup>23</sup> angegebenen Verfahren durch Weglösen des Eisens isoliert werden und lassen sehr deutlich die ursprüngliche Form und Aggregationsart des Eisenpulvers erkennen (vgl. *Abbildung 7*).

Die Oxydationsgeschwindigkeit folgt solange die Schichten dünn sind dem logarithmischen Gesetz, wie aus der *Abbildung 8* zu ersehen ist. Die Proben

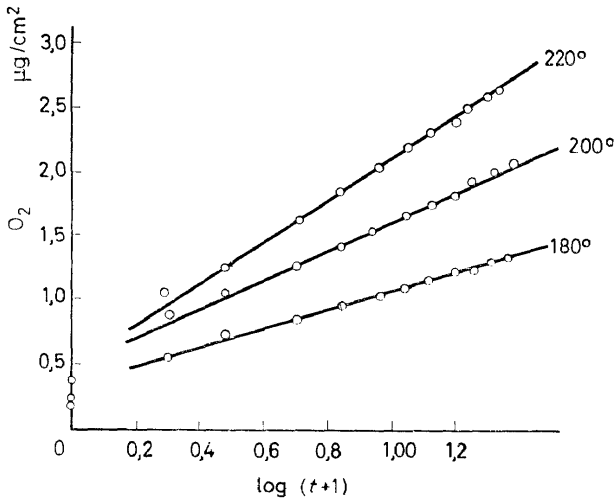


Abbildung 8. Geschwindigkeit der Oxydation von Fe-Pulver ( $t$  in h)

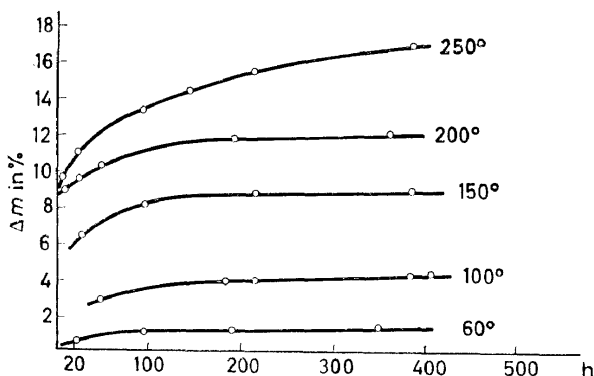
wurden in der Thermowaage in Luft auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Das Gewicht der Oxidhäute zu Beginn der Versuche ist auf der Ordinate eingetragen. Die Geraden lassen sich nicht zu diesen Anfangswerten extrapolieren. Die Ursache dürfte in der von Anderson und Gallagher<sup>24</sup> postulierten Geschwindigkeitserhöhung durch lokale Erwärmung liegen. Die auf die Flächeneinheit bezogenen Gewichtszunahmen bei unsern Eisenpulvern, stimmen erstaunlich gut mit den von Vernon und Mitarbeiter<sup>25</sup> sowie Davies, Evans und Agar<sup>26</sup> bei Eisenblechen erhaltenen Werten überein.

Bei länger andauernder Oxydation, vor allem bei höheren Temperaturen, erfolgt die Oxydation rascher als nach dem logarithmischen Gesetz. In der *Abbildung 9* sind die Ergebnisse langfristiger Versuche für ein Präparat mit einer spezifischen Oberfläche von 7 m<sup>2</sup>/g bei Temperaturen zwischen 60 und 250° aufgetragen. Man erkennt, dass vor allem bei 250° die Oxydation rascher verläuft als einem diffusionsbedingten Mechanismus entsprechen würde.

Beim Erhitzen der feinteiligen Präparate auf 60 bis 100° treten nach einigen

Tagen neben den Reflexen des Eisens die sehr stark verbreiterten intensivsten Reflexe einer Spinellphase auf. Sie zeigen ganz schwach angedeutet eine geringe Verschiebung nach höheren Ablenkungswinkeln, woraus geschlossen werden kann, dass die Oxidschicht aussen wahrscheinlich etwas eisenärmer ist als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Bei etwas höheren Temperaturen treten nach kurzer Zeit eindeutig die Reflexe von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  auf (vgl. *Abbildung 10*).

Bei Temperaturen bis zu  $150^\circ$  konnte bis zu einer Versuchsdauer von einem Monat nur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  festgestellt werden. Bei  $180^\circ$  traten um diese Zeit die ersten Keime von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  auf. Mit steigender Temperatur erfolgt die Bildung von  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zunehmend früher. Bei  $250^\circ$  wuchsen sich die  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Keime rasch zu grössern Kriställchen aus (vgl. *Abbildung 10*).



*Abbildung 9.* Geschwindigkeit der Oxydation von Fe-Pulver bei langfristigen Versuchen ( $O_8 = 7 \text{ m}^2/\text{g}$ )

Beim Dickerwerden der Schichten verwachsen sie miteinander, es entstehen Oxidschläuche, die miteinander verklumpen (vgl. *Abbildung 11*). Bei  $250^\circ$  wuchsen aus diesen Klumpen lange  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nadeln (Whiskers) (*Abbildung 12*). Eine solche Nadelbildung ist von Pfefferkorn und Vahl<sup>27</sup> beim Erhitzen von Eisenplättchen auf  $400^\circ$  beobachtet worden.

Zusammenfassend ergibt sich, dass bei größeren Eisenpulvern für die Oxydationsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen die gleiche Gesetzmässigkeit gilt wie bei plättchenförmigen Proben. Die Reaktionsprodukte und die Reihenfolge ihres Erscheinens und z.T. auch ihre Ausbildungsform sind identisch.

Das Verhalten von sehr feinteiligem Eisen bis zu Temperaturen von  $150^\circ$  ist abgesehen vom erhöhten Umsatz sehr ähnlich wie bei größeren Pulvern. Bei Temperaturen von  $180^\circ$  und mehr ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gross, dass in kurzer Zeit eine vollständige Durchoxydation der Eisenteilchen unter Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erfolgt. Dabei bleiben die  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Kriställchen klein (vgl. *Abbildung 13*). Nach Verschwinden des Eisens findet die Weiteroxydation des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  statt. Aus *Abbildung 13* ist deutlich die damit verknüpfte Verschiebung der Röntgenreflexe zu erkennen, infolge der Kleinheit der Kriställchen fehlen die meisten Überstrukturlinien. Bei längerem Erhitzen bei konstanter Temperatur wandelt sich das  $\gamma$ -allmählich in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  um. Aus der *Abbildung 14* ist der verschieden grosse

## DER MECHANISMUS VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

Umsatz und die verschiedene Reaktionsfolge bei grossen und kleinen Teilchen deutlich ersichtlich.

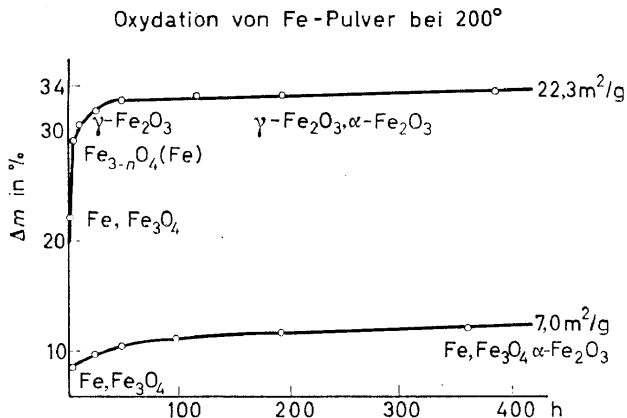


Abbildung 14. Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsprodukte gröberer und sehr feiner Eisenpulver

Ein Vergleich der elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Eisenpulvers (Abbildung 15a) und des daraus entstandenen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Abbildung 15b) lässt erkennen, dass die Eisenkriställchen in Hohlkörper von Oxid umgewandelt werden, die meistens zu dichteren Aggregaten verwachsen sind. Infolge dieser Verwachsungen wird die spezifische Oberfläche des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  etwas kleiner als bei Eisenpulver, die Kristallgrösse bleibt wesentlich kleiner (vgl. Tabelle 2). Winkel und Haul<sup>21</sup> haben vor längerer Zeit aus Eisencarbonyl durch Zersetzung in schwach sauerstoffhaltiger Atmosphäre  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erhalten und angenommen, dass das primär entstehende feinteilige Eisen über  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert wird. Durch unsere Versuchsergebnisse findet diese Annahme ihre Bestätigung.

Tabelle 2

Charakteristische Grössen				
	$O_s$	$d_o$	$d_R$	$d_{EM}$
$\text{Fe}_{22}$	22,32	340	380	350
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	18,58	635	125	650

## V. DIE OXYDATION VON $\text{Mn}_3\text{O}_4$ UND $\text{MnO}$

Die bei unsern Versuchen auftretenden Manganoxide sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zusammen mit der bei der Zersetzung des höher- in das niederwertige eintretenden Enthalpieänderung, soweit diese bekannt ist. Ferner enthält die Tabelle 3 die aus thermischen Daten berechnete Temperatur, bei der der Sauerstoffdruck eine Atmosphäre erreicht

und schliesslich die durch Differenzthermoanalyse ermittelte Zersetzungstemperatur. Letztere stimmt, wo Vergleichswerte vorliegen, mit der Zersetzungstemperatur in Sauerstoffatmosphäre überein.

Tabelle 3. Die Manganoxide und ihre thermischen Eigenschaften

Reaktion	H <sub>298</sub> (kcal)	p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 1°C At.	°C (DTA)
2 MnO <sub>2</sub> (β) → Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ½ O <sub>2</sub>	20,3	620 <sup>28</sup>	620 <sup>29</sup>
2 Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub> → 5 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ½ O <sub>2</sub>	—	—	575 <sup>30</sup>
3 Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 2 Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + ½ O <sub>2</sub>	23,3	979	975 <sup>31</sup>
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → 3 MnO + ½ O <sub>2</sub>	55,4	1700 <sup>28</sup>	—

Die in der Tabelle mit der Formel Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> angegebene Verbindung haben schon LeBlanc und Wehner<sup>32</sup> bei der Oxydation von aktivem Manganoxid erhalten. Sie besitzt nach Brunner<sup>30</sup> einen Homogenitätsbereich von ungefähr MnO<sub>1,58</sub>–MnO<sub>1,64</sub>. LeBlanc und Wehner haben versucht das Pulverdiagramm zu indizieren. Unsere bei mehreren Präparaten scharfen Guinieraufnahmen stimmen nicht ganz mit den Debye-Scherrer-Diagrammen der erwähnten Autoren überein. H. R. Oswald ist damit beschäftigt die linienreichen Diagramme zu indizieren. Dabei ergibt sich, wie auch aus der *Abbildung 16* zu ersehen ist, dass eine deutliche Beziehung zur Struktur des Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> besteht.

### Die Oxydation von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Reaktionsmechanismen und Reaktionsprodukte der Oxydation von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hängen wiederum stark von der Teilchengrösse ab (vgl. *Tabelle 4*).

Tabelle 4. Oxydation von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verschiedener Teilchengrösse

O <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Reaktionsfolge	(°C)
≤ 1	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~400–900
1–10	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	
	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub> , α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → α-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~250–400
10–~80	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	~175–350
≥ 80	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> → MnO <sub>1,45</sub> (γ-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) → Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	~150–250

Grosse Teilchen werden erst bei höherer Temperatur oxydiert und zwar direkt zu α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei mittlerer Teilchengrösse tritt als erstes Oxydationsprodukt Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> auf, aber bevor eine vollständige Umwandlung in diese Verbindung stattgefunden hat, beginnt sich α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu bilden und als Endprodukt wird letztere Verbindung erhalten. Bei kleinen Teilchen erfolgt eine direkte vollständige Oxydation zu Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Bei sehr kleinen Teilchen schliesslich, findet eine Oxydation bis zu einer Zusammensetzung von ungefähr MnO<sub>1,45</sub> statt, ohne dass neue Röntgenreflexe auftreten. Die

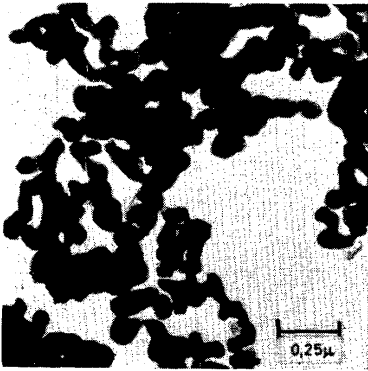


Abbildung 6. Eisenpulver

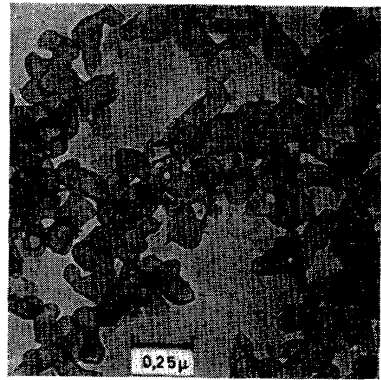
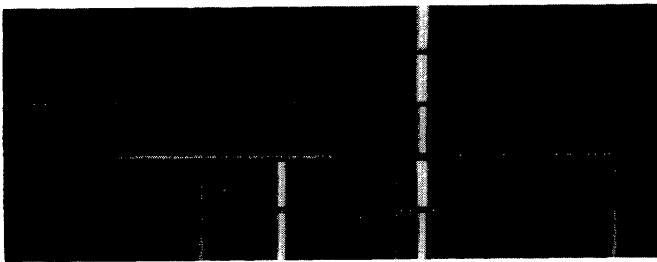


Abbildung 7. Oxidhüllen, Eisen weggelöst

Oxydation von Fe Pulver bei verschiedenen temperaturen



Fe<sub>22</sub> 100° 8d

Fe<sub>22</sub> 100° 16d

Fe<sub>7</sub> 180° 16d

Fe<sub>7</sub> 250° 3d

Fe<sub>7</sub> 250° 16d

10 15 20 25 30 35 40 °θ

Abbildung 10. Röntgendiagramme: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Schicht und α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei größeren Eisenpulvern

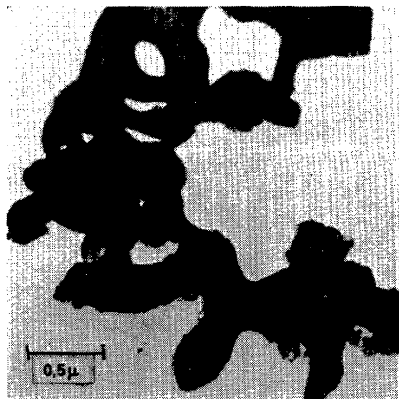


Abbildung 11. Oxidhüllen Probe 22 h bei 220° erhitzt

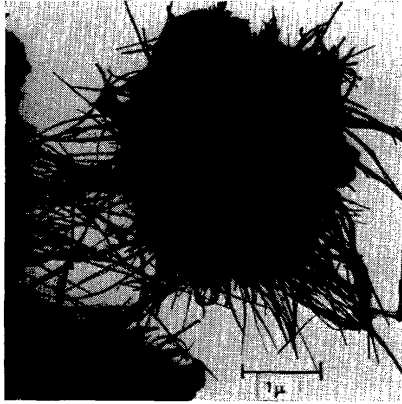


Abbildung 12. Grobteiliges Eisen 6 d bei 250° erhitzt

Oxydation von Fe bei 200°

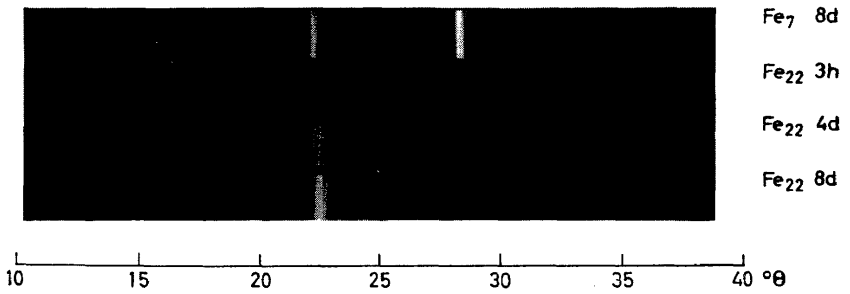


Abbildung 13. Röntgendiagramme: Oxydation von sehr feinteiligem Eisenpulver zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , Fe<sub>7</sub> 8d zum Vergleich

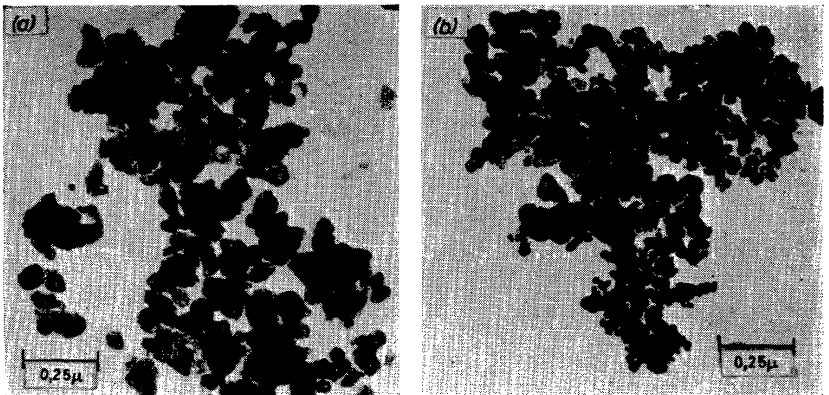


Abbildung 15 (a)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus Fe von (b)  
(b) Fe-Pulver  $O_s = 22 \text{ m}^2/\text{g}$

Übergang  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Mn}_5\text{O}_8$

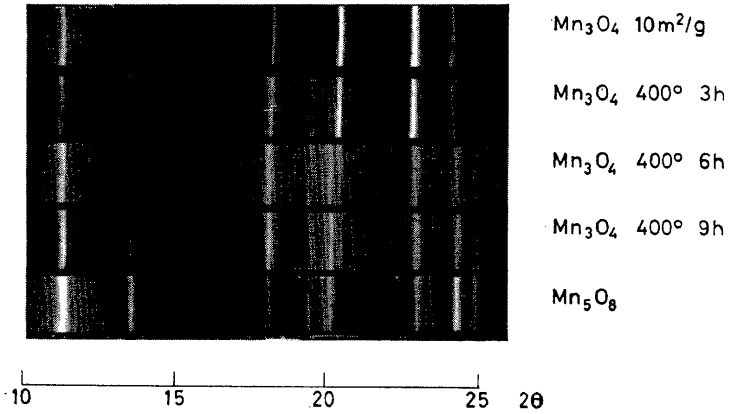


Abbildung 16. Röntgendiagramme: Oxydation  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu  $\text{Mn}_5\text{O}_8$

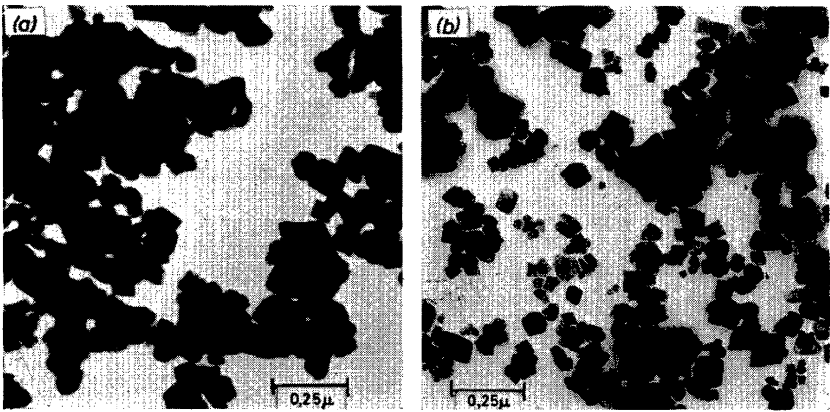


Abbildung 17. (a)  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  aus (b) bei  $300^\circ$   
 (b)  $\text{Mn}_3\text{O}_4$   $O_s = 10\text{m}^2/\text{g}$

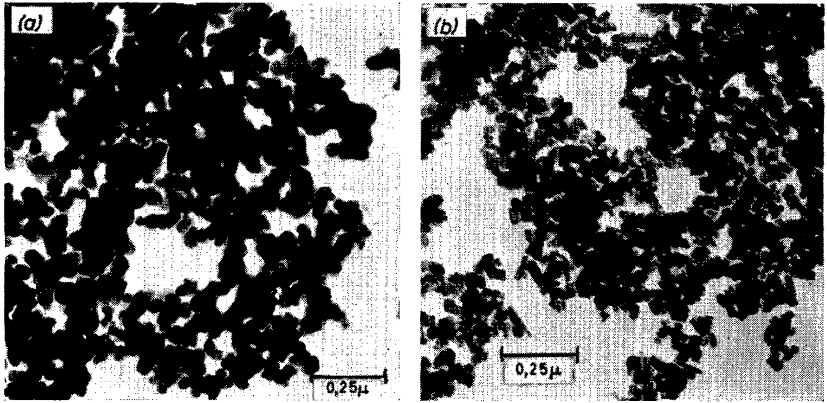


Abbildung 18. (a)  $Mn_5O_8$  aus (b) bei  $350^\circ$  oxydiert  
 (b)  $Mn_3O_4$   $O_s = 90 \text{ m}^2/\text{g}$

Oxydation von MnO

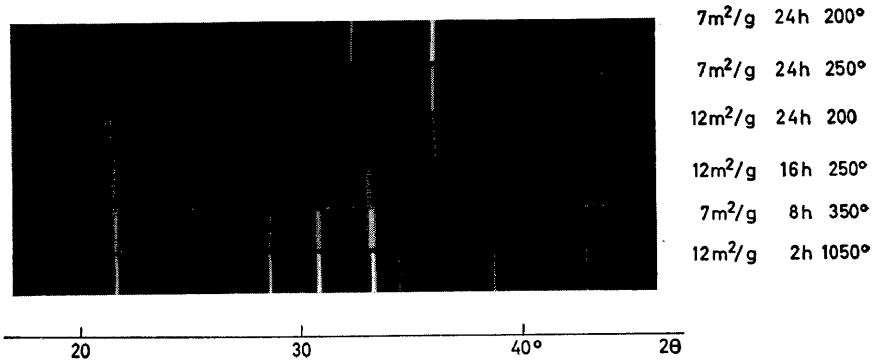


Abbildung 20. Röntgendiagramme: Oxydation von MnO



Reaktion erfolgt also zunächst einphasig und das entstehende Produkt dürfte dem von Dubois<sup>33</sup> und Verveij und de Boer<sup>34</sup> durch Zersetzung von  $\gamma$ -MnOOH erhaltenen  $\gamma$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechen, das allerdings nach unseren Erfahrungen stets einen deutlichen Sauerstoffdefizit enthält. Bei weiterer Oxydation wandelt sich dieses ebenfalls in Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> um.

Bei längerem Erhitzen von Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> wandelt sich dieses auch in Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen von 350° und mehr unter Sauerstoffabgabe in  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um. In der Differenzthermoanalysenapparatur ergibt sich eine Zersetzungstemperatur von 575° (vgl. *Tabelle 3*) und zwar ist die Zersetzung endotherm.

Eine Oxydation von Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> zu MnO<sub>2</sub> bei Sauerstoffdrücken bis zu einer Atmosphäre konnte nie festgestellt werden.

Der *Mechanismus der Bildung von Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>* ist verschieden bei sehr kleinen und kleinen bis mittleren Teilchen. Bei sehr feinkristallinem Ausgangsmaterial ( $O_s \lesssim 90 - 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und Temperaturen gleich oder kleiner als 250° erfolgt die Oxydation zuerst einphasig und zwar bis zu einer Zusammensetzung von ca. MnO<sub>1,45</sub>. Erst dann bilden sich Keime von Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Ob diese einphasige Reaktion mit einer Änderung der Gitterdimension verbunden ist, ähnlich wie bei  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ist wegen der Breite der Reflexe noch fraglich. Es ist auch möglich, dass ähnlich wie beim Oxid (vgl. Abschnitt III) eine Oxydation nur in der Nähe der Oberfläche erfolgt.

Bei etwas gröber kristallinem Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> treten die ersten Reflexe von Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> kurz nach Beginn der Sauerstoffaufnahme auf. Es ist aber möglich, dass auch in diesem Falle der Bildung von Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> eine oberflächliche einphasige Reaktion vorangeht. Die Reflexe der neuen Phase sind von Anfang an ungefähr gleich scharf wie diejenigen von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (vgl. *Abbildung 16*). Die Intensität der Reflexe der neuen Phase nimmt linear mit dem Oxydationsgrad zu, diejenige der Reflexe des Ausgangsproduktes linear ab. Auch elektronenmikroskopisch stellt man fest (*Abbildung 17a* und *b*), dass bei gröber kristallinem Ausgangsmaterial ein Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Kristall zu einem Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> Kristall auswächst und dessen Volumen nur entsprechend der aufgenommenen Sauerstoffmenge grösser wird.

Bei fein kristallinem Ausgangsmaterial ergibt sich röntgenographisch und elektronenmikroskopisch, dass bei Oxydation bei höherer Temperatur ein Kristallwachstum auf Kosten mehrerer benachbarter Kriställchen stattfindet (*Abbildung 18a* und *b*).

Aus den röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Befunden ist zu schliessen, dass die Oxydation von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub> *zweiphasig und nach dem Keimmechanismus* erfolgt. Bei sehr kleinen Kriställchen und etwas höheren Temperaturen verzehrt ein Keim gleich mehrere Nachbarn, bei etwas grösseren den Kristall auf dem er sich gebildet hat.

Die *Geschwindigkeit der Oxydation von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zu Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>* ist abhängig vom Sauerstoffdruck. Genauere Messungen hierüber fehlen, doch ist die Oxydation in Luft wesentlich langsamer als in reinem Sauerstoff. Während z.B. das Präparat Mn<sub>3</sub>O<sub>4, 22</sub> in Luft bei 300° nach 24 Stunden erst zu einem Gemenge der beiden Kristallphasen der mittleren Zusammensetzung MnO<sub>1,49</sub> oxydiert wird, entsteht in reinem Sauerstoff bei derselben Temperatur schon in 10 Stunden die Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub>-Phase mit einer Zusammensetzung MnO<sub>1,64</sub>.

Die *Geschwindigkeit der Oxydation von  $Mn_3O_4$  zu  $Mn_5O_8$*  in reinem Sauerstoff wurde bei Temperaturen zwischen  $175^\circ$  und  $350^\circ$  an vier Präparaten gemessen, von denen das feinste eine spezifische Oberfläche von 50, das grösste von 10,8 besass<sup>30</sup>. Bei allen Präparaten ist bis zu mehr als 50 Prozent der Oxydation die Geschwindigkeit konstant, verlangsamt sich dann allmählich, um erst gegen Ende der Reaktion rasch auf Null abzusinken. In der *Abbildung 19* sind die Geschwindigkeitskurven für ein Präparat mittlerer Teilchengrösse wiedergegeben.

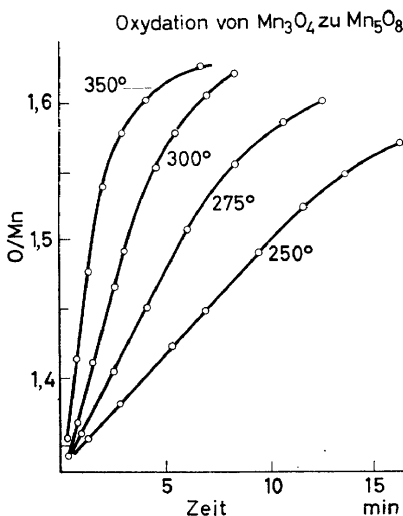


Abbildung 19. Geschwindigkeit der Oxydation von  $Mn_3O_4$  zu  $Mn_5O_8$

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur im linearen Gebiet gehorcht der *Arrhenius'schen Gleichung*. Die daraus berechnete Aktivierungsenergie ist bei kleinen Teilchen kleiner als bei grössern. Für  $O_s = 50$  ergibt sich ein Wert von 10,8 kcal, für  $O_s = 10$  ein solcher von 14,6 kcal.

Der Kurvenverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit kann mit dem Keimbildungsmechanismus in Einklang gebracht werden. Nach dem gesagten, ist die Keimbildungsgeschwindigkeit proportional der Zahl der in jedem Zeitpunkt vorhandenen Teilchen des Ausgangsmaterials und die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Keimbildungsgeschwindigkeit. Die Oxydation eines monodispersen Pulvers müsste nach dieser These nach einer Reaktion 1 Ordnung erfolgen. Die Polydispersität der Präparate und die Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Teilchengrösse dürften dafür verantwortlich sein, dass die Reaktion während längerer Zeit mit annähernd konstanter Geschwindigkeit verläuft.

### Die Oxydation von MnO

Die Oxydation von Manganoxidplättchen haben Paidassi und Echeverria<sup>35</sup> bei Temperaturen von  $800$ – $1200^\circ$  untersucht und festgestellt, dass sich über

## DER MECHANISMUS VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

dem MnO eine grobkristalline Schicht von  $Mn_3O_4$  bildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit folgt dem parabolischen Gesetz. Für aktives pulverförmiges MnO haben schon Le Blanc und Wehner<sup>32</sup> festgestellt, dass es bei Raumtemperatur beträchtliche Mengen Sauerstoff aufnehmen kann, ohne das Gitter zu ändern und dass bei etwas höheren Temperaturen die von uns als  $Mn_5O_8$  formulierte Verbindung entsteht.

Zur Herstellung verschiedener feinteiliger Manganoxidpräparate haben wir Manganoxalat in strömendem Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 350 und 500° zersetzt. Inaktive Präparate wurden durch Sintern des Oxides bei noch höheren Temperaturen erhalten.

Auch die feinteiligen Präparate sind solange sie sich unter reduzierender Atmosphäre befinden grün gefärbt. Um ein Verglimmen beim Einlassen von Luft in die Apparatur zu verhindern, wurden sie, ähnlich wie die Eisenpulver, durch Überleiten von Stickstoff und 2 Prozent Sauerstoff inaktiviert<sup>36</sup>. Dabei werden die feinteiligen Präparate schwarz, mit zunehmender Teilchengrösse wechselt die Farbe über graugrün zu grün.

Die Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagramme zeigten auch bei den schwarzen Präparaten nur die Reflexe des Manganoxidgitters. Beim Behandeln dieser Präparate mit verdünnter Salpetersäure bleibt ein schwarzer Rückstand zurück, der röntgenamorph ist. Allerdings entsteht auch beim Behandeln von  $Mn_3O_4$  mit verdünnten Mineralsäuren zuerst ein amorphes Oxid<sup>37</sup>.

In der *Tabelle 5* ist für vier verschiedene Präparate die spezifische Oberfläche, der daraus berechnete Teilchendurchmesser, die röntgenographisch ermittelte Kristallgrösse und die aufgenommene Sauerstoffmenge zusammengestellt.

Tabelle 5. Autoxydation von MnO

$O_s$ (m <sup>2</sup> /g)	$d_{O_s}$ (Å)	$d_R$ (Å)	$O_2$ (mg/m <sup>2</sup> )	$Mn^{3+}$ (%)	$d_{Mn_5O_8}$ (Å)
7,01	1652	960	1,19	7,37	35
12,75	908	595	1,13	12,8	35
23,73	488	340	1,38	26,0	42
31,36	369	255	1,18	32,8	43

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, ist die aufgenommene Sauerstoffmenge ungefähr proportional der spezifischen Oberfläche, eher etwas grösser bei den feinteiligen Präparaten. Sie entspricht ungefähr einer Schicht von  $2\frac{1}{2}$  Molekeln Sauerstoff oder einer  $Mn_3O_4$ -Schicht von ungefähr 50 Å. Da auch die Elektronenbeugung nur Reflexe des MnO-Gitters gibt, muss angenommen werden, dass die Oxidkriställchen aussen eine dünne Zone mit MnO-Struktur haben in der, von aussen nach innen abnehmend, ein Teil der  $Mn^{2+}$ - durch  $Mn^{3+}$ -Ionen ersetzt ist und dafür eine entsprechende Anzahl von Kationenleerstellen auftritt.

Bei dieser Herstellungsart entstehen feinporige Teilchen. Mit zunehmender Herstellungstemperatur nimmt die Grösse der Kriställchen zu und die

spezifische Oberfläche ab. Die Grösse der Kriställchen ist bei allen Präparaten kleiner als die aus der spezifischen Oberfläche berechnete Teilchengrösse, da bei allen die Kriställchen miteinander verwachsen sind, ausgeprägter bei den bei höherer Temperatur entstandenen Präparaten.

Beim Erhitzen inaktivierter feinteiliger Präparate auf 300° während längerer Zeit tritt eine Farbänderung auf. Sie werden braun, beim Zutritt von Sauerstoff aber sofort wieder schwarz. Röntgenographisch ergibt sich, dass sich beim Erhitzen einzelne  $Mn_3O_4$ -Keime zu grössern Kriställchen auswachsen und die oxydierte Oberflächenschicht auf den  $MnO$ -Kriställchen verschwindet (vgl. das Verhalten von inaktiviertem Fe-pulver)<sup>14</sup>.

Auch bei der Oxydation von Manganoxid entstehen bei Präparaten *verschiedener Teilchengrösse verschiedene Reaktionsprodukte*. In allen Fällen entsteht zuerst  $Mn_3O_4$ . Die nachfolgenden Reaktionen sind aber verschieden bei grossen, mittleren und kleinen Teilchen. In der *Tabelle 6* sind die Ergebnisse einer Versuchsserie bei 350° wiedergegeben. Bei dieser Temperatur reagieren auch die grössern Teilchen so rasch, dass die Versuchsdauer nicht zu lang wird.

Tabelle 6. Oxydation von  $MnO$ : Teilchengrösse und Reihenfolge der Reaktionsprodukte bei 350°

$O_2$ ( $m^2g^{-1}$ )	$t$	$MnO$			$Mn_3O_4$			$Mn_5O_8$				$t$ (h)	$Mn_3O_4$				$t$ (d)	$Mn_5O_8$			
		$MnO$	$Mn_3O_4$	$Mn_5O_8$	$MnO$	$Mn_3O_4$	$Mn_5O_8$	$MnO$	$Mn_3O_4$	$Mn_5O_8$	$Mn_3O_4$		$Mn_5O_8$	$MnO$	$Mn_3O_4$	$Mn_5O_8$		$Mn_3O_4$	$Mn_5O_8$		
0,44	5'	100	—	—	24	75	25	—	—	—	48	70	25	—	—	10	60	25	—	15	
3,2	5'	95	5	—	2	40	60	—	—	—	4	30	65	—	—	10	5	15	—	80	
7,0	5'	90	10	—	2	20	80	—	—	—	8	5	85	5	—	2	—	40	30	30	
12,8	5'	5	95	—	2	95	5	—	—	—	48	—	10	85	5	4	—	—	—	30	
23,7	5'	—	100	—	2	—	50	50	—	—	8	—	—	100	—	4	—	—	—	100	
31,5	5'	—	100	—	2	—	50	50	—	—	8	—	—	100	—	4	—	—	—	100	

Wie aus der *Tabelle 6* ersichtlich ist, beginnt sich bei *grössern Teilchen* schon bevor alles Oxid verschwunden ist  $Mn_3O_4$  direkt in  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  umzuwandeln und während längerer Zeit treten drei verschiedene Verbindungen auf. Bei *mittlerer Teilchengrösse* beginnt sich  $Mn_5O_8$  zu bilden, schon bevor alles  $MnO$  verschwunden ist. Fast zu gleicher Zeit bei grössern, etwas später bei etwas kleinern Teilchen, tritt auch  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  auf, so dass Präparate entstehen, die u.U. alle vier Oxide enthalten. Mit der Zeit nimmt die Menge des  $Mn_5O_8$  und im verstärkten Masse diejenige von  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  zu. Als Endprodukt entsteht schliesslich das letztgenannte. Bei den kleinsten Teilchen ist schon nach dem Aufheizen das  $MnO$  vollständig in  $Mn_3O_4$  umgewandelt und dieses wird ziemlich rasch zu  $Mn_5O_8$  weiter oxydiert.

Die *Oxydation des inaktivierten  $MnO$  zu  $Mn_3O_4$*  erfolgt zweiphasig nach dem *Schichtmechanismus*.

Röntgenographisch ergibt sich, dass schon beim Aufheizen auf 200° sich die anoxydierte Schicht in Stickstoff und in Luft in sehr feinteiliges  $Mn_3O_4$  umzuwandeln beginnt. Die Durchkristallisation der anoxydierten Oberflächenzone scheint aber erst allmählich im Laufe der Weiteroxydation zu erfolgen. Die  $Mn_3O_4$ -Kriställchen bleiben aber auch bei höhern Temperaturen und bei zunehmender Schichtdicke sehr klein (*Abbildung 20*).

DER MECHANISMUS VON FESTKÖRPERREAKTIONEN

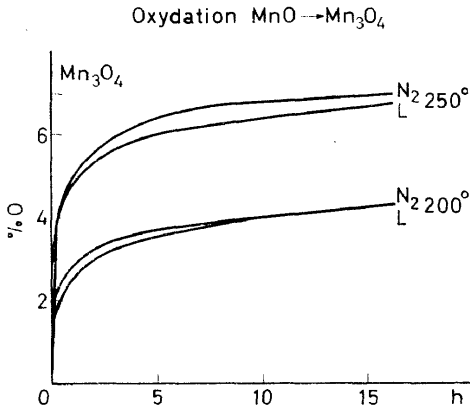


Abbildung 21. Geschwindigkeit der Oxydation von  $\text{MnO}$  zu  $\text{Mn}_3\text{O}_4$

Beim Aufheizen der Proben in inerte Atmosphäre bis zur Versuchstemperatur ( $\text{N}_2$ ) und anschliessendes Einlassen der Luft findet schon bei  $200^\circ$  vorerst raschere Oxydation statt als beim Aufheizen in Luft (L) (Abbildung 21).

Die Oxydationsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur folgt nicht genau dem logarithmischen Gesetz, auch bei den in Luft aufgeheizten Proben. Die Gewichtszunahme gegen  $\log t$  aufgetragen gibt eine konkave Kurve. Es dürfte dies damit zusammenhängen, dass nur eine allmähliche Kristallisation der anoxydierten Oberflächenzone stattfindet, und dass die sehr feinen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ -Kriställchen eine dichte Schicht ergeben.

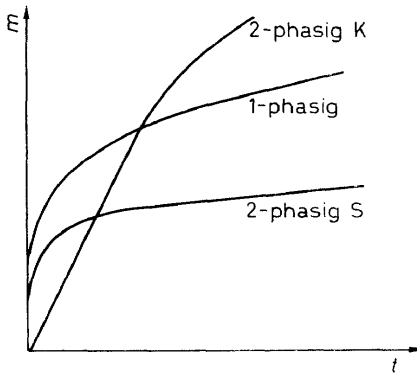


Abbildung 22. Der Reaktionsverlauf bei den verschiedenen Reaktionsmechanismen

Trotz anderer Textur verhält sich das aus  $\text{MnO}$  erhaltene  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  bei der Weiteroxydation ähnlich wie das bei gleicher spezifischer Oberfläche wesentlich gröber kristalline in wässriger Suspension hergestellte. Vollständige Oxydation zu  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  erfolgt in beiden Fällen bei Präparaten mit ungefähr der gleichen spezifischen Oberfläche.

Abschliessend und zusammenfassend ist in der *Abbildung 22* der Verlauf der von uns etwas näher verfolgten Mechanismen, des diffusionskontrollierten zweiphasigen Schichtmechanismus, des zweiphasigen Keimmechanismus und der einphasigen Reaktion, bei der die Ausgangsverbindung kontinuierlich in das Endprodukt übergeht, zusammengestellt. Aus der Figur ist sehr deutlich ersichtlich, dass sich die drei Mechanismen durch ihre Geschwindigkeit sehr deutlich differenzieren.

### Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Vgl. z.B. W. E. Garner. 3. I.S.R.S., 73, Madrid (1957).
- <sup>2</sup> F. S. Stone. *Reactivity of Solids*, Proc. 4. I.S.R.S., 7, Elsevier, Amsterdam (1961); sowie hier mehrere Einzelvorträge.
- <sup>3</sup> R. Fricke, O. Lohrmann, und W. Wolf. *Z. Physik. Chem.* **37B**, 60 (1937).
- <sup>4</sup> W. Feitknecht und A. Durtschi. *Helv. Chim. Acta* **47**, 174 (1964).
- <sup>5</sup> J. Bénard. *Oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars Editeur, Paris (1962 und 64).
- <sup>6</sup> U. R. Evans. *Trans. Electrochem. Soc.* **83**, 335 (1943).
- <sup>7</sup> K. B. Alberman und J. S. Anderson. *J. Chem. Soc. Suppl.* **1949**, 303;  
J. S. Anderson, L. E. J. Roberts, und E. A. Harper. *J. Chem. Soc.* **1955**, 303.
- <sup>8</sup> K. J. Gallagher. 5. I.S.R.S. Beitrag 16, Elsevier, in press.
- <sup>9</sup> W. Feitknecht und W. Bédert. *Helv. Chim. Acta* **24**, 694 (1941).
- <sup>10</sup> W. Feitknecht, H. R. Oswald, und U. Feitknecht-Steinmann. *Helv. Chim. Acta* **43**, 1947 (1960).
- <sup>11</sup> W. Feitknecht und H. W. Lehmann. *Helv. Chim. Acta* **42**, 2035 (1959).
- <sup>12</sup> K. Egger und W. Feitknecht. *Helv. Chim. Acta* **45**, 2042 (1963).
- <sup>13</sup> A. Maurer. Unveröffentlicht.
- <sup>14</sup> A. Durtschi. *Diss.*, Bern (1963).
- <sup>15</sup> J. D. Bernal, D. R. Dasgupta, und A. L. Mackay. *Clay Minerals Bull.* **21**, 15 (1959).
- <sup>16</sup> G. W. van Oosterhout. *Acta Cryst.* **13**, 932 (1960).
- <sup>17</sup> K. Egger. *Diss.*, Bern (1961).
- <sup>18</sup> U. Mannweiler. Unveröffentlicht.
- <sup>19</sup> M. Davies, M. T. Simnad, und C. E. Birchenal. *J. Metals* **3**, 889 (1951); **5**, 1250 (1953).  
L. Himmel, R. F. Mehl, und C. E. Birchenal. *J. Metals* **5**, 827 (1953).
- <sup>20</sup> K. Egger. *Helv. Chim. Acta* **46**, 1339 (1963).
- <sup>21</sup> A. Winkel und R. Haul. *Z. Elektrochem.* **44**, 611 (1938).
- <sup>22</sup> R. Ammann. *Lic. Arbeit*, Bern (1964).
- <sup>23</sup> W. Vernon, F. Wormwell, und T. Nurse. *J. Chem. Soc.* **1939**, 621.
- <sup>24</sup> J. S. Anderson und K. J. Gallagher. *Reactivity of Solids*, Proc. 4. I.S.R.S. 222, Elsevier, Amsterdam (1961).
- <sup>25</sup> W. Vernon, E. Calnan, C. Clews, und T. Nurse. *Proc. Roy. Soc. (London)* **216A**, 375 (1953).
- <sup>26</sup> D. Davies, U. R. Evans, und J. Agar. *Proc. Roy. Soc. (London)* **225A**, 443 (1954).
- <sup>27</sup> G. Pfefferkorn und J. Vahl. *Z. Metallkunde* **16**, 33 (1962).
- <sup>28</sup> H. Ulich und H. Siemonson. *Arch. Eisenhüttenw.* **14**, 27 (1940).
- <sup>29</sup> G. Gattow und O. Glemser. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **309**, 131 (1961).
- <sup>30</sup> P. Brunner. *Diss.* Bern (1962).
- <sup>31</sup> E. M. Otto. *J. Elektrochem. Soc.* **111**, 88 (1964).
- <sup>32</sup> M. Le Blanc und G. Wehner. *Z. Physik. Chem.* **168A**, 59 (1934).
- <sup>33</sup> P. Dubois. *Ann. Chim.* **5**, 412 (1936).
- <sup>34</sup> E. J. W. Vervey und J. H. de Boer. *Rec. Trav. Chim.* **55**, 531 (1936).
- <sup>35</sup> J. Paidassi und A. Echeverria. *Acta Met.* **7**, 293 (1959).
- <sup>36</sup> M. Wampetich. Unveröffentlicht.
- <sup>37</sup> H. Häni. *Lic. Arbeit*, Bern (1962).

## PLENARY LECTURES

	Page
Influence of structure on solid-state reactions—F. C. TOMPKINS ( <i>U.K.</i> )	387
Cinétique et mécanisme des réactions à l'état solide—C. H. EYRAUD ( <i>France</i> )	397
Influence of radiation on reactivity and catalytic activity of solids —E. H. TAYLOR ( <i>U.S.A.</i> )	409
Einfluss der Teilchengrösse auf den Mechanismus von Festkörper- reaktionen—W. FEITKNECHT ( <i>Switzerland</i> )	423
Material transport in solid-state reactions—C. KOOP ( <i>The Netherlands</i> )	441

### ERRATA

Vol. 9, No. 3, p. 426, line 16. For  
"Auch  $\gamma$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>" read "Auch  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>".

Vol. 9, No. 3, p. 430, line 34. For  
"langsam zufundieren" read "langsam  
zudifundieren".

Vol. 9, No. 3, p. 436. *Abbildung* 19. For  
"min" read "h".