

Änderung der Reduzierbarkeit von Metallverbindungen durch zugesetzte Metalle oder Metallverbindungen

Von Prof. Dr. N. G. SCHMAHL, Aachen

Institut für Eisenhüttenwesen der Technischen Hochschule Aachen

Die Reduzierbarkeit von Metallverbindungen, für welche als Maß im Falle der Oxyde der Sauerstoffpartialdruck eingeführt wird, wird stark beeinflußt durch zugesetzte Metalle oder Metallverbindungen. Diese Erscheinungen, die von Mischkristall-Verbindungsbildung oder Teilchengrößeneffekten herröhren, lassen sich unter Benutzung von Aktivitätsbegriff und Massenwirkungsgesetz quantitativ deuten, wie durch einige Beispiele gezeigt wird. Die Abgrenzung von Reduktionserleichterung und Reduktionserschwerung geschieht bei allen Arten von Mischkristallbildung durch die Gleichgewichtskennzahl. Nach kurzer Darstellung des Effektes einer Verbindungsbildung wird gezeigt, daß der bekannte Einfluß der Teilchengröße auf die Reduzierbarkeit sich quantitativ auf Teilchenradien eines beteiligten Metalles (Eisen) auswerten läßt. Die Betrachtungen sind naturgemäß umgekehrt auch auf die Oxydation von Legierungen anwendbar.

Die Metalle werden aus ihren Erzen vorwiegend durch Reduktionsvorgänge erhalten. Meist geht man von oxydischen Materialien aus. Entweder sind es oxydische Erze oder es sind durch Röstung entstandene Oxydgemische. Daher beanspruchen die Oxydsysteme besonderes Interesse, aber auch andere Metallverbindungen sind im folgenden zu behandeln.

Alle diese Ausgangsprodukte sind nur selten chemisch rein. Fast immer sind wechselnde Mengen an Begleitstoffen mit den reinen Metallverbindungen vergesellschaftet.

Frage man ganz allgemein nach einem Maß für die Reduzierbarkeit, so zeigt sich, daß man am besten den Sauerstoff-Druck des zu reduzierenden Systems verwendet. Denn einmal bestimmt er die Ausnutzung der wichtigsten Reduktionsmittel gemäß:

$$\frac{1}{2} \text{PO}_2 = D_{\text{CO}_2} \cdot \left(\frac{\text{PCO}_2}{\text{PCO}} \right) = D_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left(\frac{\text{PH}_2\text{O}}{\text{PH}_2} \right) = \frac{1}{D_{\text{CO}}} \cdot \frac{\text{PCO}}{\text{PC}} \quad (\text{D} = \text{Dissoziations-Konstanten}).$$

Zum anderen ist er, wie diese, temperaturabhängig. Gelegentlich sind auch Schwefel-Dampfdrucke oder Kohlenstoff-Aktivitäten heranzuziehen.

Über die Reduzierbarkeit der reinen Metallverbindungen, vor allem der Oxyde, ist man heute weitgehend unterrichtet, besonders durch die Arbeiten von R. Schenck und seiner Schule¹⁾. Aber auch umfangreiche Studien über die Beeinflussung von Oxydations- und Reduktionsgleichgewichten durch Zusätze verdankt man ihm. Diese Untersuchungen waren, soweit es sich um Mischphasen handelte, zunächst nicht thermodynamisch gedeutet worden. Die Ausdeutung haben der Verfasser²⁾ bzw. mit ihm gemeinsam H. Schenck und F. Oeters³⁾ vorgenommen, so daß nun an einigen Beispielen ein abgerundetes Bild derartiger Vorgänge gegeben werden kann.

1) Grundsysteme

Wenn man die Wirkung von Begleitstoffen auf die Reduzierbarkeit eines Systems, etwa eines Oxyd-Zerfalles, studieren will, so stellt der unbeeinflußte Oxyd-Zerfall das Grundsystem dar. Solche Grundsysteme sind fast immer univariate Gleichgewichte. Sie sind naturgemäß sehr zahlreich. Grundsysteme lassen sich danach unterscheiden, ob sie direkt messbare Zersetzungssdrücke liefern oder

ob diese nur indirekt messbar sind [vgl. 1b)]. Wichtiger ist die Unterscheidung danach, ob das zerfallende Grundoxyd unmittelbar in ein Metall übergeht oder ob sich ein Oxyd einer niedrigeren Wertigkeitsstufe bildet. Bild 1 zeigt

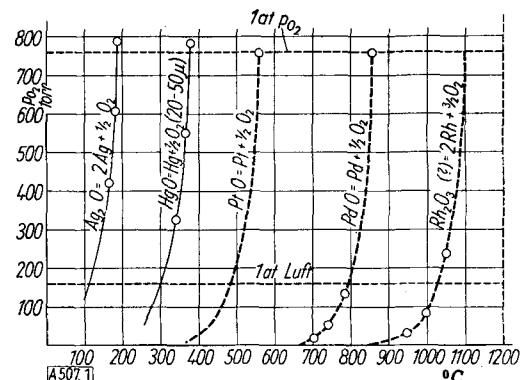


Bild 1
Zersetzungssdrücke von Edelmetalloxyden beim Übergang in Metalle

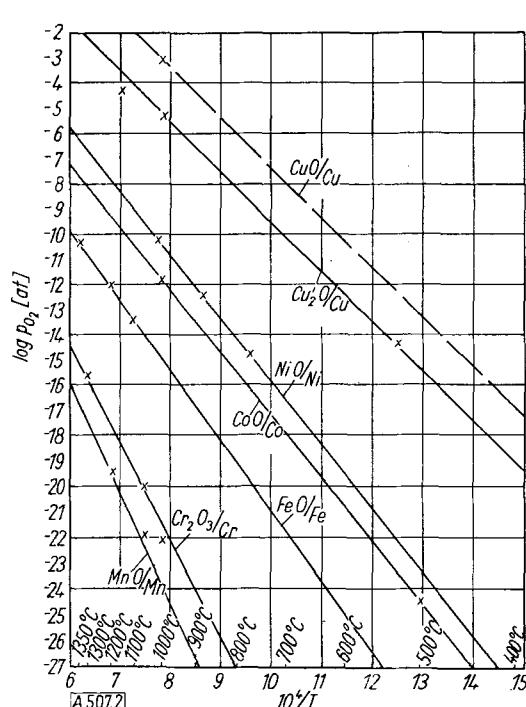


Bild 2
 $\log p_{\text{O}_2} [\text{at}] - 1/T$ für Cr_2O_3 , MnO , FeO , CoO , NiO , Cu_2O , (CuO) im Gleichgewicht mit den Metallen

¹⁾ a) R. Schenck, Z. Elektrochem. 43, 438 [1937]. — b) N. G. Schmahl, Naturwiss. u. Med. in Dtschl. 1939—1945, Fiatber. 27, 12 [1948] (Oxyde). — c) R. Schenck, ebenda 27, 58 [1948] (Sulfide). — d) R. Schenck, ebenda 27, 88 [1948] (Carbide).

²⁾ N. G. Schmahl, Z. anorg. allg. Chem. 266, 1 [1951].
³⁾ Fr. Oeters, Diplomarbeit, (Aachen-)Marburg 1953.

direkt meßbare Sauerstoff-Drucke von Oxyden bei ihrem Zerfall in Metall und Sauerstoff [nach 4a bis 4e]). In Bild 2 (s. S. 447) sind Sauerstoff-Drucke dargestellt, welche durch indirekte Messung (CO_2/CO - $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ - usw. Gleichgewichte) erhalten sind und bei denen die jeweiligen Metalle am Gleichgewicht beteiligt sind [nach 5a) bis 5g)]. Bild 3 zeigt Sauerstoff-Drucke von Oxyden, deren Zerfall ein niedrigeres

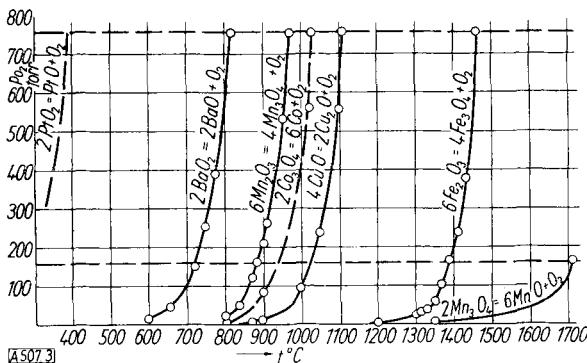


Bild 3

Einige direkt meßbare Zersetzungsdrücke von Oxyden beim Zerfall in niedere Oxyde und Sauerstoff

Oxyd und direkt meßbare Sauerstoff-Drucke liefert [nach 6a bis 6f)]. Auch diese sind als Grundsysteme bedeutsam. Außer solchen Grundgleichgewichten mit Oxyden gibt es eine Fülle von solchen mit Carbiden, Sulfiden, Nitriden usw.

Bei den bisher betrachteten univarianten Grundgleichgewichten wird allgemein die Annahme gemacht, daß es sich um ideal univariante Gleichgewichte handelt, also, daß über den gesamten fraglichen Konzentrationsbereich Druck und Temperatur in eindeutiger Weise voneinander abhängen. Das würde im Falle des isothermen Abbaus folgendermaßen aussehen: Bild 4a. Bei genauerer Untersuchung zeigt sich, daß dies bei den metallurgisch interessierenden Temperaturen nur sehr selten im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt ist. Statt dessen hat man, je nach

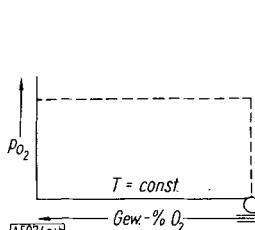


Bild 4a. Ideal-univariantes Gleichgewicht beim isothermen Abbau

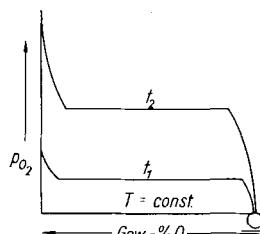


Bild 4b. Nichtideal-univariantes Gleichgewicht beim isothermen Abbau

- ^{a)} H. Korzilius, Dissertat. Münster 1937. — a) R. Schenck u. F. Finkener, Chem. Ber. 75, 1962 [1942] (Rh_2O_3). — b) R. Schenck u. F. Kurzen, Z. anorg. allg. Chem. 220, 97 [1934] (PdO). — c) P. Lafitte u. P. Grandadam, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 198, 1925 [1934]. — ebenda 200, 456 [1935] (PtO und PtO_2). P. Grandadam, Ann. chim. phys. (11) 4, 83 [1935]. — d) J. Krustins, Z. physik. Chem. Abt. A. 150, 310 [1930] (HgO). — e) A. F. Benton u. L. C. Drake, J. Amer. chem. Soc. 54, 2186 [1932] (Ag_2O). — f) wie ²⁾, (Cu_2O und CuO). —
- ^{b)} a) Sh. Aoyama u. Y. Oka, Sci. Rep. Tōhoku Univ., I, 22, 824 [1933] (MnO). — b) G. Grube u. M. Flad, Z. Elektrochem. 48, 377 [1942] (Cr_2O_3). — c) Vgl. L. S. Darken u. R. W. Gurry, J. Amer. chem. Soc. 67, 1403 [1945] (FeO). — d) vgl. F. D. Richardson u. J. H. E. Jeffes, J. Iron. Steel Inst. 160, 261 [1948]. — e) R. Fricke u. G. Weitbrecht, Z. Elektrochem. 48, 87 [1942] (NiO). — f) wie ²⁾, (Cu_2O und CuO). —
- ^{c)} a) wie ^{4c)}. (PtO_2) — b) N. G. Schmahl u. G. Arnoldy, Dissert. G. Arnoldy, Marburg 1951. — c) N. G. Schmahl u. W. Eckert, Dissert. W. Eckert, Marburg 1950/51. — d) M. Watanabe, Sci. Rep. Tōhoku Univ. I, 22, 824 [1933]. — e) R. Schenck u. F. Kurzen, Z. anorg. allg. Chem. 235, 108 [1937]. — f) N. G. Schmahl, Z. Elektrochem. 47, 821 [1941].

der Meßtemperatur, folgende Kurventypen: Bild 4b [vgl. z. B. 7a) bis 7g)]. Diese Beobachtungen stehen zu den Erscheinungen der Fehlordnung in enger Beziehung. Ideal univariante Systeme sollte man erst beim Übergang zu tiefen Temperaturen erwarten.

2) Reduktionserleichterung durch Legierungsbildung

Bei den Wirkungen von Begleitstoffen auf Grundsysteme lassen sich drei Hauptfälle unterscheiden:

1. Der Angriff des Begleitstoffes setzt am Metall innerhalb des Zerfallsorgangs ein: $\text{MeO} = \text{Me} + \frac{1}{2} \text{O}_2$.
2. Der Angriff des Begleitstoffes geht am Oxyd vor sich.
3. Der Angriff setzt an beiden gleichzeitig ein.

Für die Bildung eines niederen Oxydes nach: $2 \text{MeO} = \text{Me}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ist an Stelle von Metall „niederes Oxyd“ zu setzen. Die Möglichkeiten der Änderung der Reduzierbarkeit, also die Änderung des Sauerstoff-Druckes lassen sich aus der Massenwirkungsbeziehung des Grundsystems voraussehen. Für den genannten Vorgang z. B. gilt:

$$K_p = \frac{p_{\text{Me}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{MeO}}}$$

Aus dieser Beziehung wird vielfach gefolgt: $K'_p = p_{\text{O}_2}$, indem man sagt, daß für gegebene Temperatur p_{Me} und p_{MeO} konstant und klein seien und in K_p einbezogen werden können. Das gilt aber nur in Ausnahmefällen. Hier ist anzusetzen, daß man ein reines Grundsystem und ein durch Begleitstoffe verschobenes Grundsystem hat, wofür gilt:

$$K_p = \frac{p_{\text{Me}(\text{rein})} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{Grundsystem})}{p_{\text{MeO}(\text{rein})}}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{Me}(\text{Legierung})} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{versch. System})}{p_{\text{MeO}(\text{Mischkristall})}}$$

Durch Division folgt:

$$\frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{versch. System})}{p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{Gr. Syst.})} = \frac{p_{\text{Me}(\text{rein})} \cdot p_{\text{MeO}(\text{Mischkristall})}}{p_{\text{Me}(\text{Leg.})} \cdot p_{\text{MeO}(\text{rein})}}$$

Nun wird in üblicher Weise die Aktivität von Metall a_{Me} und Metalloxyd a_{MeO} eingeführt.

$$a_{\text{Me}} = \frac{p_{\text{Me}(\text{Legierung})}}{p_{\text{Me}(\text{rein})}} \quad \text{und: } a_{\text{MeO}} = \frac{p_{\text{MeO}(\text{Mischkristall})}}{p_{\text{MeO}(\text{rein})}}$$

und es folgt:

$$\frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{versch. Syst.})}{p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{Grundsys.})} = \frac{a_{\text{MeO}}}{a_{\text{Me}}}.$$

In dieser Beziehung tragen die Aktivitäten von Me und von MeO den Exponenten 1, weil der gewählte Ansatz es so fordert. Üblicherweise treten die Aktivitäten in Potenzen auf und den Exponenten kommt für die Reduzierbarkeit entscheidende Bedeutung zu, wie der Verfasser ²⁾ zeigen konnte. Bei Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes wird die Aktivität dem Molenbruch gleich, so daß man nicht selten näherungsweise setzen kann:

$$\frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{versch. Syst.})}{p_{\text{O}_2}^{1/2} (\text{Grundsys.})} = \frac{N_{\text{MeO}}}{N_{\text{Me}}}.$$

Die drei möglichen Fälle ergeben sich nun so, daß entweder:

1. $a_{\text{MeO}} = 1; a_{\text{Me}} < 1$
2. $a_{\text{Me}} = 1; a_{\text{MeO}} < 1$
3. $a_{\text{MeO}} < 1; a_{\text{Me}} < 1$

²⁾ a) Wie ^{6f)}. — b) Wie ^{6c)}. — c) R. Schenck u. A. Kortengräber, Z. anorg. allg. Chem. 210, 273 [1933]. G. Valensi, J. Chim. physique Rev. gén. Colloides 26, 151, 202 [1929]. — d) Wie ^{6d)}. — e) Wie ^{6b)}. — f) Wie ^{6b)}. — g) C. Wagner, Z. physik. Chem. 193, 386 [1944].

Der Fall 1), die erleichterte Reduzierbarkeit, tritt vor allem dann auf, wenn ein zugesetztes Metall wesentlich edler ist als das Metall des Grundsystems, der Fall 2), wenn das Metall eines zugesetzten Oxyds wesentlich unedler ist als das Metall des Grundsystems, der Fall 3), wenn beide Metalle ungefähr gleich edel sind. Vorausgesetzt wird, daß die in Frage kommenden Metalle bzw. Oxyde mischbar miteinander sind. Eine Verbindungsbildung zwischen den beteiligten Oxyden, die sich auch innerhalb eines derartigen Ansatzes in ihrer Wirkung erfassen läßt, soll zunächst außer Betracht bleiben [vgl.^{8, 2, 9, 10}].

Aus den zahlreichen, an Oxyden, Sulfiden und Carbiden diskutierten²⁾ Fällen von Reduktionserleichterung seien im folgenden zwei einfache Beispiele gegeben. An der Reaktion: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 = \text{Ag} + \text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ ist Silber-Metall beteiligt. Durch Legierungsbildung mit Gold kann der Sauerstoff-Druck erhöht werden. Die Druckverschiebung ergibt sich, analog der obigen Ableitung zu:

$$P_{\text{O}_2} (\text{versch. Syst.}) = P_{\text{O}_2} (\text{Grundsystem}) / a_{\text{Ag}}$$

Bild 5 (Gew.-% O₂) bezieht sich auf den goldfrei gerechneten Bodenkörper zeigt isotherme Abbauten¹¹⁾ von Silberchromat bei Anwesenheit verschiedener Gold-Mengen

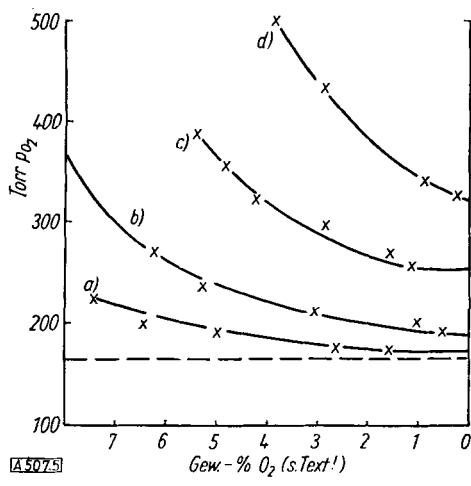


Bild 5

Ag₂CrO₄-Abbau bei 550 °C mit a) 4 Atom-% Au, b) 10 Atom-% Au, c) 20 Atom-% Au, d) 30 Atom-% Au, reines Grundsystem

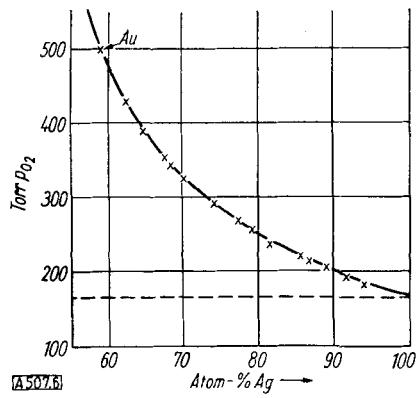


Bild 6

System Ag-Au bei 550 °C in Gegenwart von Silberchromat und -chromit

⁸⁾ C. Wagner: Thermodynamics of Alloys, Addison Wesley Press Inc., Cambridge Mass. 1952; — C. Wagner: „Thermodynamik metall. Mehrstoffsysteme“ in: Handb. d. Metallphysik I, 2. Leipzig 1940.

⁹⁾ R. Schenck, diese Ztschr. 49, 649 [1936].

¹⁰⁾ H. Schenck: Physikal. Chemie d. Eisenhüttenprozesse 1, 226 Berlin 1932.

¹¹⁾ R. Schenck u. W. Bode, Dissert. Bode, Marburg 1945, zitiert nach²⁾.

sowie, gestrichelt, den Abbau des reinen Silberchromats. Hieraus läßt sich eine Kurve errechnen, die den Sauerstoff-Druck über verschiedenen Gold-Silber-Legierungen bei Anwesenheit von Silberchromat und Silberchromit darstellt, Bild 6. Aus dem Sauerstoff-Druck über dem Grundsystem und dem des jeweiligen Legierungssystems lassen sich die Aktivitäten berechnen und aus Bild 7 ist ersichtlich, daß die so gewonnenen Werte mit denen von Wagner und Engelhardt¹²⁾ sich zu einer einheitlichen Kurve ergänzen, obwohl diese bei 525 °C gewonnen sind, die erstgenannten dagegen bei 550 °C.

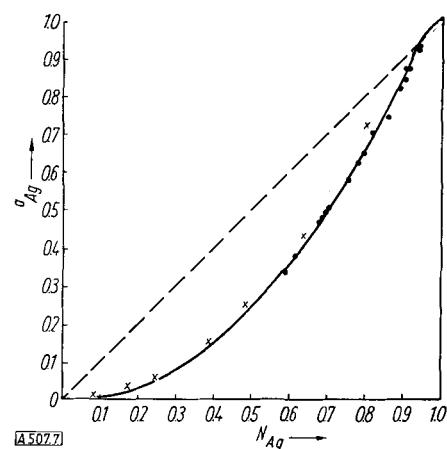


Bild 7

Aktivitäten von Ag in Ag-Au-Legierungen · bei 550 °C, x (nach Wagner) bei 525 °C

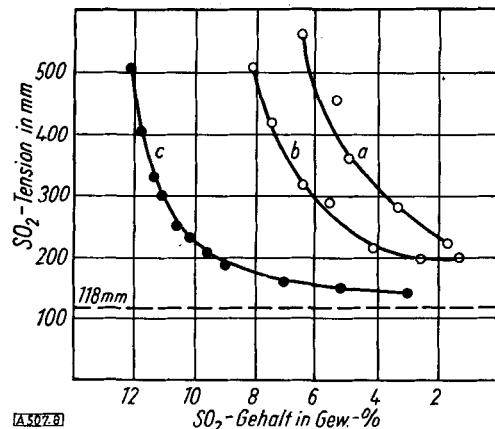


Bild 8

Abbausothermen bei 610 °C der Mischungen, a) 2 Cu₂O + Cu₂S + 0,75 Au, b) 2 Cu₂O + Cu₂S + 0,60 Au, c) 2 Cu₂O + Cu₂S + 0,21 Au

Als weiteres Beispiel sei die Verschiebung der Kupfer-Röstreaktion durch Gold, Platin und Palladium herausgegriffen. Bild 8 [nach R. Schenck und H. Keuth¹³⁾] zeigt die Druckerhöhung des Schwefeldioxyds, die durch wechselnde Gold-Mengen hervorgerufen wird. Aus der Umsetzungsgleichung: $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cu}_2\text{O} = 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$ ergibt sich:

$$P_{\text{SO}_2} (\text{versch. Syst.}) = P_{\text{SO}_2} (\text{Grundsystem}) / a^6 \text{Cu} \cdot$$

Aus Bild 8 läßt sich wieder eine Kurve errechnen, die die Abhängigkeit des SO₂-Druckes von der Zusammensetzung der Gold-Kupfer-Legierung darstellt, die mit Cu₂S und

¹²⁾ C. Wagner u. G. Engelhardt, Z. physik. Chem., Abt. A 159, 241 [1932].

¹³⁾ R. Schenck u. H. Keuth, Z. Elektrochem. 46, 299 [1940].

Cu_2O im Gleichgewicht steht, Bild 9. In dieses Diagramm sind weiter eingetragen die Kurven, die sich für Platin und Palladium ergeben, sowie eine „Normalkurve“, die sich für ideales Verhalten des Kupfers in den Legierungen ergibt. Man sieht ohne besondere Rechnung, daß sich die Abweichungen vom idealen Verhalten in mäßigen Grenzen halten. Beim Vergleich von Bild 9 mit Bild 6 fällt auf,

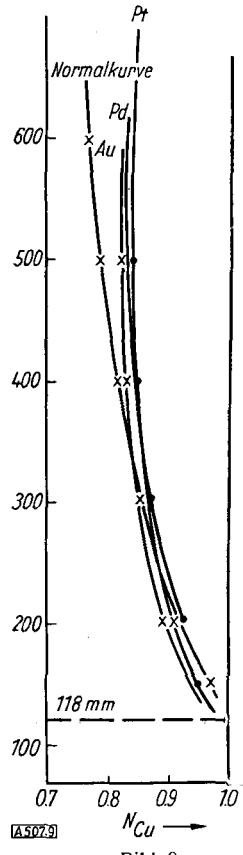


Bild 9

Abhängigkeit des SO_2 -Druckes vom Cu-Gehalt für das System $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cu}_2\text{O} = 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$ bei 610°C mit Au-, Pd-, Pt-Zusatz

daß, obschon die Drucke des Grundsystems recht ähnlich liegen ($p_{\text{SO}_2} = 118$ Torr gegen $p_{\text{O}_2} = 165$ Torr), die Drucksteigerung bei der Kupfer-Röstreaktion viel größer ist als bei dem Silberchromat-Zerfall. Das röhrt vor allem daher, daß die Kupfer-Aktivität in der Gleichung für die Druckverschiebung mit dem Exponenten 6 auftritt, die Silber-Aktivität mit dem Exponenten 1. — Leider ist es nicht möglich, an dieser Stelle auf die interessanten Verhältnisse im System Cu—Au—O einzugehen, wo durch den Wechsel des Exponenten von 4 auf 2 das sonst nicht beobachtbare Gleichgewicht: $2 \text{CuO} = 2 \text{Cu} + \text{O}_2$ in das System eingreift, so daß bei der Oxydation von Gold-Kupfer-Legierungen in einem bestimmten Konzentrationsbereich nicht Cu_2O , sondern CuO gebildet wird [s. ²].

3) Reduktionserschwerung durch Mischkristallbildung in der nichtmetallischen Phase

Wie gesagt, tritt eine Reduktionserschwerung auf, wenn $a_{\text{Me}} = 1$, dagegen $a_{\text{MeO}} < 1$ ist, also, wenn reines Metall des Grundsystems neben einem Mischkristall seiner Metallverbindung mit einem Begleitstoff vorliegt. Dann gilt für den oben angenommenen Allgemeinfall:

$$P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} (\text{versch. Syst.}) = P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} (\text{Grundsystem}) \cdot a_{\text{MeO}(\text{Misch.})}$$

Ein Beispiel hierzu ist die Entschwefelung des Silbersulfids mit Wasserstoff bei Gegenwart von Kupfer(I)-

sulfid. Das Grundsystem: $\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2 = 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$, das von Schmahl und Knepper¹⁴⁾ geklärt wurde, liefert bei 400°C 24% H_2S im Gleichgewichtsgas. Mit zunehmendem Gehalt an Cu_2S sinkt die Gleichgewichtslage bis auf geringe

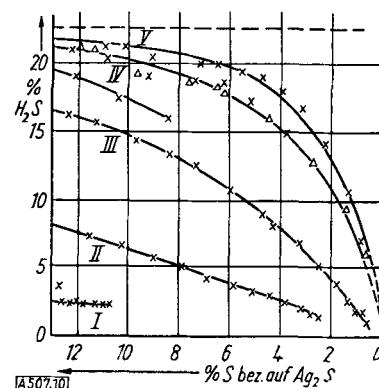


Bild 10

Entschwefelung der Bodenkörper ($T = 400^\circ\text{C}$) - - - Ag_2S , I: $1 \text{Ag}_2\text{S} + 3,01 \text{Cu}_2\text{S}$, II: $1 \text{Ag}_2\text{S} + 1,02 \text{Cu}_2\text{S}$, III: $3,2 \text{Ag}_2\text{S} + 1 \text{Cu}_2\text{S}$, IV: $9,15 \text{Ag}_2\text{S} + 1 \text{Cu}_2\text{S}$, V: $14,3 \text{Ag}_2\text{S} + 1 \text{Cu}_2\text{S}$

Restgehalte an H_2S , Bild 10 [nach R. Schenck und W. Knepper¹⁵⁾]. Die Gleichgewichtsverschiebung ergibt sich hier zu:

$$(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) \text{ (versch. Syst.)} = (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} \text{ (Grundsystem)} \cdot a_{\text{Ag}_2\text{S}} \text{ oder}) \\ P_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} \text{ (versch. Syst.)} = P_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} \text{ (Grundsystem)} \cdot a_{\text{Ag}_2\text{S}}$$

Die Auswertung [Oeters⁸] nach der Aktivität des Ag_2S in seinen Mischungen mit Cu_2S gibt Bild 11. Es ist ersichtlich, daß das binäre System $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ erheblich vom

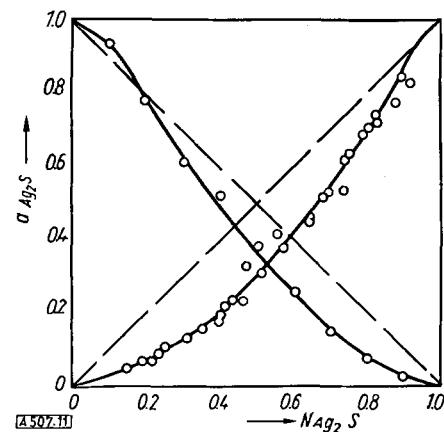


Bild 11

Aktivität des Ag_2S und des Cu_2S in Abhängigkeit vom Molenbruch des Ag_2S in einer Mischung von Ag_2S und Cu_2S . $t = 400^\circ\text{C}$

idealnen Verhalten (Raoult'sche Gerade) abweicht. Die Punkte liegen recht gut auf einer Kurve. (Auf Abweichungen kann hier nicht eingegangen werden.) Da die Aktivität außer der Dampfdruckbeziehung auch durch die Beziehung zum Molenbruch N gegeben ist:

$$a_{\text{Ag}_2\text{S}} = f_{\text{Ag}_2\text{S}} \cdot N_{\text{Ag}_2\text{S}},$$

läßt sich der Aktivitätskoeffizient $f_{\text{Ag}_2\text{S}}$ ausrechnen und gegen den Molenbruch $N_{\text{Ag}_2\text{S}}$ auftragen, Bild 12; man erhält eine gut geradlinige Beziehung. Die Extrapolation

¹⁴⁾ N. G. Schmahl u. W. Knepper, Z. Elektrochem. 42, 681 [1936]; vgl. auch: K. Sudo, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, 2, 318 [1950].

¹⁵⁾ R. Schenck u. W. Knepper, Z. Elektrochem. 43, 529 [1937].

auf den Molenbruch Null an Ag_2S bedeutet dann die Extrapolation auf unendliche Verdünnung. Der Wert: $RT \cdot \ln 0,14$ ist dann die partielle freie Überschußenergie der Mischung des Ag_2S mit Cu_2S für unendliche Verdünnung bei 400°C . Sie ist ein Maß dafür, wieviel fester das Ag_2S im Gitter des Cu_2S festgehalten wird wie in seinem eigenen Gitter.

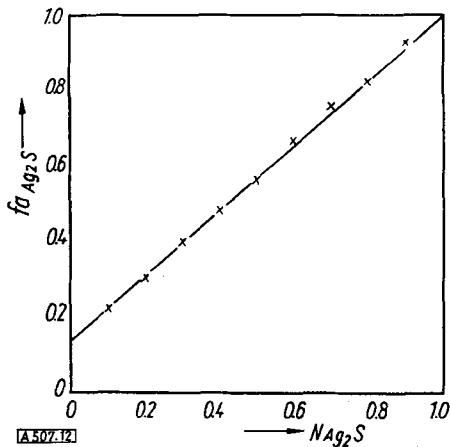


Bild 12

Aktivitätskoeffizient des Ag_2S in $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ -Mischkristallen in Abhängigkeit vom Molenbruch bei 400°C . $f = 0,854 N + 0,14$

Ein weiterer Fall von Reduktionserschwerung liegt vor bei der Reduktion des FeO (Wüstit) mit Kohlenoxyd bei Gegenwart von MnO . Wir haben da: $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ und:

$$(\text{PCO}_2/\text{PCO}) \text{ (versch. Syst.)} = (\text{PCO}_2/\text{PCO}) \text{ (Grundsyst.)} \cdot a_{\text{FeO}}$$

Bis zu welchem Grade das gebildete Eisen hierbei Mangenfrei ist, also, wie weit sich a_{Fe} tatsächlich dem Wert 1 nähert, sei gleich gesondert untersucht. Das Zustandsdiagramm $\text{FeO}-\text{MnO}$ [vgl. z. B. bei¹⁶⁾] läßt für diese Oxydmischungen weitgehend ideales Verhalten vorhersehen.

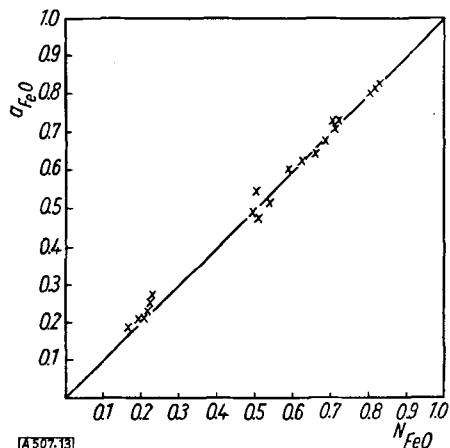


Bild 13

Aktivität des FeO in $\text{FeO}-\text{MnO}$ -Mischkristallen als Funktion des Molenbruchs bei 800°C

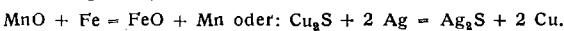
Die Auswertung der Messungen von R. Schenck, H. Franz und H. Willeke¹⁷⁾ bei 800°C und der von Fr. Oeters¹⁸⁾ bei 700 und 900°C bestätigen diese Erwartung, Bild 13. Sowohl im Falle der Reduktionserleichterung wie in dem der Reduktionserschwerung sind nur solche Systeme hier besprochen, bei denen für die Mischphase vollständige Mischbarkeit vorliegt. [Fälle mit Mischungslücken siehe bei¹⁹⁾.]

¹⁶⁾ S. bei H. Schenck¹⁰⁾, S. 241.

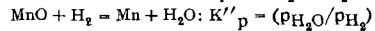
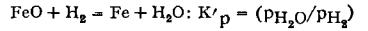
¹⁷⁾ R. Schenck, H. Franz u. H. Willecke, Z. anorg. allg. Chem. 184, 6 [1929].

4) Abgrenzung von Reduktionserleichterung und -erschwerung sowie Übergänge

Bei der Behandlung der Reduktionserleichterung wurde angenommen, daß neben der Legierung reines Oxyd, Sulfid usw. vorlag, bei der Reduktionserschwerung das gleiche für den oxydischen, sulfidischen usw. Mischkristall neben reinem Metall. Wie weit nun die jeweilige Reinheit von Metall bzw. Metalloxyd usw. geht, läßt sich mit Hilfe der Austauschgleichgewichte ermitteln, z. B.



Zur Kennzeichnung solcher Austauschgleichgewichte dienen die von H. Schenck¹⁸⁾ eingeführten Gleichgewichtskennzahlen. Diese charakterisieren ein System auch dann weitgehend, wenn durch nichtideales Verhalten der Gleichgewichtsteilnehmer das wirkliche Verhalten von dem durch die Kennzahl beschriebenen abweicht. Eine besonders bequeme Methode zur Herleitung dieser Kennzahlen besteht in der Benutzung der heterogenen Randsysteme z. B.:



wie dies von Körber und Oelsen¹⁹⁾ im vorliegenden Falle geschehen ist:

$$K_{\text{Mn}} = \frac{K' p}{K'' p} = \frac{(\text{MnO}) \cdot [\text{Fe}]}{(\text{FeO}) \cdot [\text{Mn}]}$$

Mit den Werten: $K' = 0,54$ und $K'' = 1,25 \cdot 10^{-6}$ erhielten sie für 800°C den Wert: $K_{\text{Mn}} = 4,3 \cdot 10^5$. (Die runden Klammern beziehen sich hier auf die Oxydphase („Schlackenphase“), die eckigen Klammern auf die Metallphase („Badphase“).) Mit Hilfe von K_{Mn} läßt sich nun durch Einsetzen eines beliebigen Mischungsverhältnisses $\text{MnO}: \text{FeO}$ das Verhältnis $\text{Fe}: \text{Mn}$ bestimmen, das mit diesem im Gleichgewicht steht z. B. für 90% MnO und 10% FeO erhält man, da die Atomgewichte von Mangan und Eisen sehr ähnlich sind, $[\text{Fe}]/[\text{Mn}] = \frac{10}{90} \cdot 4,3 \cdot 10^5 = 4,8 \cdot 10^4$. Das entspricht einem Mangan-Gehalt von 0,002%. Man hat es also tatsächlich mit weitgehend reinem Eisen zu tun¹⁹⁾.

Von C. Wagner ist in seiner grundlegenden „Thermodynamik der Legierungen“¹⁸⁾ ein Diagramm angegeben worden, Bild 14, in welchem für verschiedene K -Werte die Zusammensetzung der Metallphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der „Salzphase“ dargestellt ist. Dabei sind gleiche Koeffizienten der Metalle A und B und der Metallverbindungen AX und BX sowie ideales Verhalten von Legierungsphase und Salzphase angenommen. Es

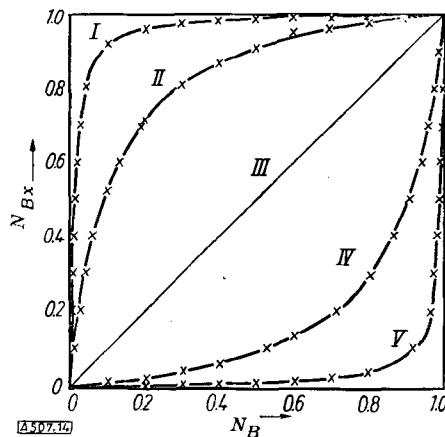


Bild 14

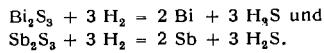
Einfluß der Gleichgewichtskennzahl auf die Zusammensetzung der Phasen I: $K = 10^{-2}$; II: $K = 10^{-1}$; III: $K = 10^0$; IV: $K = 10^{-1}$; V: $K = 10^2$. Nach C. Wagner.

¹⁸⁾ H. Schenck¹⁰⁾, 2, S. 6/7.

¹⁹⁾ F. Körber u. W. Oelsen, Z. Elektrochem. 46, 188 [1940].

zeigt, daß schon bei den Kennzahlen 0,01 bzw. 100 nennenswerte Mengen des Metalles B in A bzw. des „Salzes“ BX in AX enthalten sein können. Andererseits sieht man, daß für die Gleichgewichtskennzahl 1 und ihre Nachbarschaft die im Gleichgewicht befindlichen Legierungs- und „Salz“-phasen beide von der Zusammensetzung reiner Phasen weit entfernt sind.

Auch ein Fall, wo K nahe bei 1 liegt, ist experimentell untersucht²⁰⁾, es ist das System Bi—Sb—S—H. Für 456 °C ergibt sich: $K = K_{\text{Sb}}/K_{\text{Bi}} = 0,730$ aus:



Die theoretische Behandlung solcher Fälle mit einer Kennzahl um 1 ist wesentlich schwieriger als die Behandlung der früheren. Zwar kann man die Verschiebung der einzelnen Gleichgewichte formal angeben:

$$\begin{aligned}(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) \text{ (versch. Syst.)} &= (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) \text{ (Sb-Grundsyst.)} \cdot \sqrt[3]{\frac{a_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{a_{\text{Sb}}^2}} \\ (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) \text{ (versch. Syst.)} &= (p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) \text{ (Bi-Grundsyst.)} \cdot \sqrt[3]{\frac{a_{\text{Bi}_2\text{S}_3}}{a_{\text{Bi}}^2}}\end{aligned}$$

doch stößt man hier auf einen Ausdruck, der als Aktivitätsquotient nicht ohne weiteres auflösbar ist. Denn alle auftretenden Aktivitäten sind von 1 verschieden. Aus dem zugrunde zu legenden isothermen Abbau²⁰⁾ ist wohl die der Mischung von Bi_2S_3 und Sb_2S_3 entzogene Schwefel-Menge in Abhängigkeit von der Gleichgewichtslage zu entnehmen, aber nicht das Metallverhältnis in der Legierungs- oder der Sulfid-Phase. Der Rechnung zugänglich sind aber die Aktivitätsquotienten unter dem Wurzelzeichen, und diese spielen für die Reduzierbarkeit die entscheidende Rolle. Da man häufiger auf sie stößt, ist es zweckmäßig, sie besonders als „scheinbare Aktivität“ zu kennzeichnen. Formal bedeutet das hier, daß man die Aktivität des Metalls gleich 1 setzt:

$$a_{\text{Sb}_2\text{S}_3}^* = \frac{a_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{\sqrt[3]{2}} = \left(\frac{(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) \text{ (versch. Syst.)}}{(p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}) \text{ (Sb-Grundsyst.)}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Solche scheinbare Aktivitäten sind in Bild 15 für Sb_2S_3 und Bi_2S_3 in Abhängigkeit vom Äquivalentbruch des Schwefels aufgetragen*). Dieser Äquivalentbruch des Schwefels errechnet sich unter Zugrundelegung eines mittleren Mole-

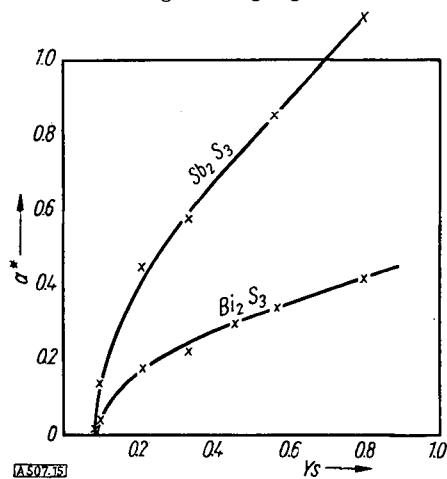


Bild 15

Scheinbare Aktivitäten des Sb_2S_3 und des Bi_2S_3 in Abhängigkeit vom Gesamtäquivalentbruch des Schwefels. Y_S = Äquivalente Schwefel, $t = 456$ °C

²⁰⁾ R. Schenck, I. Hofmann, W. Knepper u. H. Vögler, Z. anorg. allg. Chem. 240, 183 [1939].

) Die Erreichung des Wertes $a^ = 0$ bei $Y_S \approx 0,1$ röhrt her von der erheblichen Menge an nicht abbaufähigem Schwefel in den genannten Versuchen. Dieser aber ist sehr wahrscheinlich weitgehend auf Sublimationsverluste an Sb_2S_3 bzw. Bi_2S_3 zurückzuführen.

kulargewichtes für die verwendete Mischung aus Sb_2S_3 und Bi_2S_3 . Auf die weitere Deutung der Kurven kann hier nicht eingegangen werden. Einen gewissen Überblick über das System Sb_2S_3 — Bi_2S_3 —Sb—Bi erhält man, wenn man aus der Gleichgewichtskennzahl die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Sulfid-Phase von der Metall-Phase errechnet. Diese Abhängigkeit ist in Bild 16 dargestellt. Die

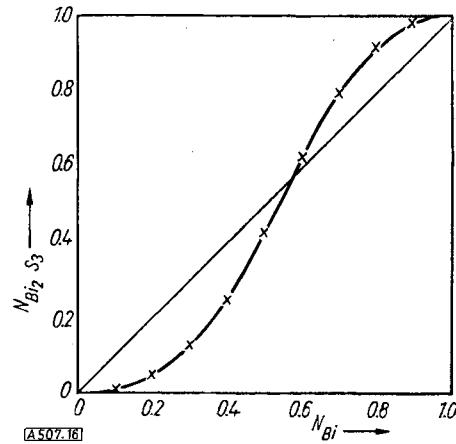


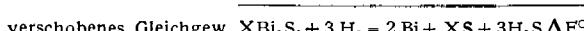
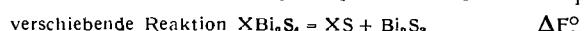
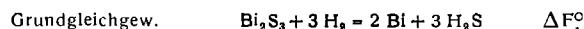
Bild 16

Zusammensetzung der Sulfidphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Metallphase im System Sb—Bi—S bei Annahme idealen Verhaltens

Abweichung von den Wagnerschen Kurventypen in Bild 14 führt her von dem Auftreten der Exponenten in der Gleichgewichtskennzahl. Soweit wäre über die Beeinflussung der Reduzierbarkeit durch Mischkristallbildung zu sprechen. Sicher darf dieses Gebiet als wesentlicher Bestandteil metall-chemischer und metallurgischer Überlegungen betrachtet werden.

5) Veränderung der Reduzierbarkeit durch Verbindigungsbildung

Nicht weniger wichtig als die Beeinflussung der Reduzierbarkeit durch Mischkristallbildung ist die Beeinflussung durch Verbindigungsbildung. Auch hier liegt umfangreiches Material vor von R. Schenck u. Mitarb., aus welchem nur wenige Beispiele erwähnt seien: die Bildung von Thiobismutiden^{21a)} und Thioantimoniden^{21b)}, von Verbindungen des Typs: $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{X}_2\text{O}_3$,^{21c)} sowie $\text{XO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$,^{21d)} oder von Fe_2SiO_4 , Fe_2TiO_4 , Fe_2TiO_3 ,^{21e)} und die durch das Auftreten dieser Verbindungen verursachte Beeinflussung der Reduzierbarkeit. Dabei tritt, wie ja schon aus dem Gesagten hervorgeht, Erleichterung der Reduzierbarkeit (höhere p_{O_2} usw.) ein, wenn der chemische Angriff an dem Zerfallsprodukt des Grundgleichgewichtes einsetzt, Erschwerung der Reduzierbarkeit, wenn er an dem zerfallenden Oxyd usw. angreift^{9, 1b)}. Die quantitativen Beziehungen dabei lassen sich unter Benutzung der Gibbschen freien Energien an folgendem Beispiel darlegen:



$$\Delta F_3^\circ = \Delta F_1^\circ + \Delta F_2^\circ$$

Aus

$$\Delta F_1^\circ = -RT \cdot \ln K_{p1}$$

$$\Delta F_2^\circ = -RT \cdot \ln K_{p2}$$

$$\Delta F_3^\circ = \Delta F_1^\circ + \Delta F_2^\circ = -RT \cdot (\ln K_{p1} + \ln K_{p2})$$

²¹⁾ a) R. Schenck u. H. Pardun, Z. anorg. allg. Chem. 211, 209 [1933]. — R. Schenck, W. Kroos u. W. Knepper, Z. anorg. allg. Chem. 236, 271 [1938]. — c) R. Schenck u. F. Kurzen, Z. anorg. allg. Chem. 235, 97 [1937]. — d) R. Schenck u. F. Finkener, wie ^{21b)}. e) R. Schenck, H. Franz u. A. Laymann, Z. anorg. allg. Chem. 206, 129 [1932].

äßt sich die Veränderung der Gleichgewichtslage berechnen, wenn sich der chemische Angriff, wie angenommen, nur auf einer Gleichungsseite auswirkt. Häufig wird man auch die Aufgabe haben, aus den Messungen für das Grundgleichgewicht 1 und das verschobene Gleichgewicht 3 die kalorischen Daten des Vorgangs 2 zu ermitteln. In diesen Fällen ist es am besten, aus den Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Vorgänge ($\log K_p = -\frac{\Delta H}{2,3 RT} + \frac{\Delta S}{2,3 R}$) durch geeignete Subtraktion die entsprechende Gleichung für den Vorgang 2 zu ermitteln und daraus die gesuchten Daten zu entnehmen.

$$\text{Gleichungsform: } \log K_p = \frac{-\Delta H}{2,3 RT} + \frac{\Delta S}{2,3 R}.$$

Über zwei extreme Fälle von Reduktionserschwerung, nämlich die Verschlackung von Gold und von Platin durch Bariumperoxyd bzw. durch Bariumcarbonat bei 950 bzw. bei 1200 °C wird demnächst berichtet werden [Schmahl und Bartholomäus²²⁾].

6) Änderung der Reduzierbarkeit durch Feinverteilung²⁴⁾

Die Reduzierbarkeit von Metallverbindungen hat noch eine andere Seite. Reduziert man Eisenoxyd bei niedrigen Temperaturen, dann treten Eisen-Präparate auf, deren Feinteiligkeit von der angewandten Reduktions temperatur abhängt. Während die Sinterung des größten Teiles der Eisen-Masse bei 700 bis 1000 °C recht schnell verläuft, braucht ein geringer Anteil des Eisens dazu lange Zeit. So wird es möglich, an diesem weniger gesinterten Anteil durch gleichgewichtsmäßige Oxydation mit CO₂/CO-Gemischen Abweichungen des Sauerstoff-Druckes von der Normallage des FeO/Fe-Gleichgewichtes zu messen. Derartige Messungen sind (ursprünglich zu anderen Zwecken) von R. Schenck und Mitarb.²³⁾ vor längerer Zeit ausgeführt worden. Sie lassen sich heute mit Hilfe des Aktivitätsbegriffes auswerten. Man kann zunächst unter Zugrundelegung der „stabilen Einstellungen“ [vgl. bei²³⁾] (CO₂/CO-Verhältnis) und der Gleichgewichtslage für das normale FeO/Fe-Gleichgewicht in der beschriebenen Weise die „scheinbare Aktivität“ des Eisens berechnen. Diese Werte liegen in den vorliegenden Fällen etwa zwischen 1 und 1,1. Nun ist zu prüfen, wieweit diese scheinbaren Aktivitäten mit den wahren Aktivitäten übereinstimmen. Da das bei der Oxydation des aktiven Eisenanteils entstehende Eisenoxyd möglicherweise feinteiliger ist als kompaktes FeO, wäre es nicht ausgeschlossen, daß es eine Aktivität besitzt, die etwas oberhalb von 1 liegt. Werte unterhalb von 1 sind unwahrscheinlich, da solche eine Adsorption von FeO an Fe bedeuten würden. In dem Ausdruck für die scheinbare Aktivität $a_{Fe}^* = a_{Fe}/a_{FeO}$ würde ein Wert für $a_{FeO} > 1$ ein Kleinerwerden von a_{Fe}^* bewirken. Damit werden die Werte für die scheinbare Aktivität im Falle von feinteiligem FeO nur zu klein, aber nicht zu groß sein können. Nach den tatsächlich gewonnenen Ergebnissen scheint es aber, als wenn wahre und scheinbare Aktivität im vorliegenden Falle sich sehr nahekommen oder gleich sind. Mit Hilfe der Eisen-Aktivitäten wird es möglich, die Thomsonsche Formel anzuwenden, welche die relative Änderung des Dampfdrucks von kleinen Teilchen in Abhängigkeit vom Radius und der Oberflächenspannung dieser Teilchen angibt. Die Formel nimmt hier folgende Gestalt an:

$$r = \frac{2 \sigma M}{(a - a^*) \rho RT}$$

²²⁾ N. G. Schmahl u. E. Bartholomäus, Dissert. Bartholomäus, Marburg 1952.

²³⁾ R. Schenck u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 182, 103/105 [1929].

²⁴⁾ N. G. Schmahl u. F. Oeters, unveröffentl.

a^* gleich Aktivität des Normalzustandes (= 1), a Aktivität des aktiven Zustandes, M Molekulargewicht, r Teilchenradius, ρ Dichte der betrachteten Phase, σ Oberflächenarbeit, welche gleich der freien Oberflächenergie bei der betreffenden Temperatur ist, R Gaskonstante, T absol. Temperatur.

Die Oberflächenenergien wurden einer Arbeit von Fricke²⁵⁾ entnommen und nur auf die Temperaturen 700, 800 und 1000 °C umgerechnet. Die benutzten Werte sind folgende: für 700 °C: 3419 erg·cm⁻², für 800 °C: 3409 erg·cm⁻², für 1000 °C: 3389 erg·cm⁻² [vgl. auch Auerbach²⁶⁾]. Die Rechnungen, die Oeters ausführte, liefern Bild 17. In Bild 17 sind Teilchenradien der kugelig gerechneten Teilchen aufgetragen gegen den „Sauerstoff-Gehalt“ des jeweiligen Eisens in Gewichtsprozent. Da dem FeO ein Sauerstoff-Gehalt von 23,10% (als Wüstit in diesem

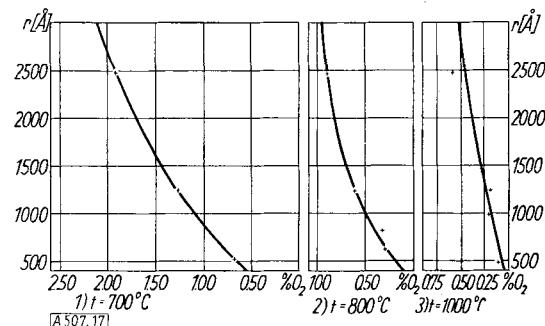


Bild 17

Teilchenradien von reinem Eisen in Abhängigkeit vom Grade der Aufoxidation bei 700, 800 und 1000 °C

Temperaturbereich nach Darken und Gurry 1946) zukommt, so entspricht der in den 3 Teildiagrammen erfaßte aktive Eisen-Anteil bei 700 °C: $(2,12/23,10) \cdot 100 = 9,18\%$, bei 800 °C: $(0,94/23,10) \cdot 100 = 4,07\%$, bei 1000 °C: $(0,54/23,10) \cdot 100 = 2,37\%$, also rund 9, 4 bzw. 2 Prozent des anwesenden Eisens haben Teilchengrößen unter 3000 Å. Das Wichtige an derartigen Diagrammen ist, daß sie nicht einen Mittelwert der Teilchengröße angeben, sondern gewissermaßen ein „Spektrum“ der Teilchengrößen. Das Vorstehende berücksichtigt nicht die geringe Sauerstoff-Löslichkeit im Eisen, welche für 800 bis 1000 °C nach Dünnwald und Wagner kleiner als 0,01% ist. Die aus Bild 17 ersichtlichen Werte mögen noch verbessert sein, doch ist die angewandte Methode sicherlich von prinzipieller Bedeutung. Gewisse Vergleichsmöglichkeiten mit den angegebenen Werten sind in einer Arbeit von Fricke, Walter und Lohrer²⁷⁾ gegeben, welche für „aktives Material“, das bei 665 °C hergestellt war, eine mittlere Teilchengröße von 470 Å angegeben haben, während es sich bei dem hier behandelten Material um dessen „stabile Einstellungen“ mit CO₂/CO-Gemischen handelt.

Auf die Einwirkung der Adsorption von Metallen an indifferenten Trägern kann hier nicht eingegangen werden (vgl. dazu z. B. R. Schenck und I. Rabes²⁸⁾, R. Schenck und F. Kurzen²⁹⁾).

Teile der Abschnitte 3 und 4 der vorliegenden Arbeit sind der Diplomarbeit Oeters entnommen, welche mit Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Schenck gemeinsam vom Verfasser geleitet wurde.

Eingeg. am 9. Mai 1953 [A 507]

²⁵⁾ R. Fricke, Naturwiss. 29 [1941]. R. Fricke, Z. physik. Chem., Abt. B, 52, 284/294 [1942].

²⁶⁾ R. Auerbach, Kolloid-Z. 113, 97 [1949].

²⁷⁾ R. Fricke, K. Walter u. W. Lohrer, Z. Elektrochem. 47, 487 [1941].

²⁸⁾ I. Rabes u. R. Schenck, Z. Elektrochem. 51, 37 [1948].