

## 137. Über die Kinetik der Reduktion von Kobalt(II)-oxid mit Wasserstoff

von **Herbert Karl Kohl** und **Borut Marinček**

(2. III. 66)

Die Geschwindigkeit der Reduktionsreaktion von festen Metalloxiden mit Gasen ( $H_2$ , CO) ist bei konstanten Reaktionsbedingungen (Gasdruck, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur) von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Oxidproben (Sauerstoffgehalt, Reinheitsgrad, äussere Form und Grösse, Makro- und Mikroporigkeit, innere Oberfläche, Kristallitgrösse) abhängig, wobei die Reduktionsgeschwindigkeit bestimmt wird durch die Heterogenreaktion an der Phasengrenze Oxid/Gas, Transportvorgänge im Gas (Porendiffusion), Transportvorgänge im Oxid sowie – bei Bildung einer Metalldeckschicht auf dem Oxid – durch den Diffusionsvorgang durch die Metallschicht.

In der vorliegenden Arbeit soll die Phasengrenzreaktion Oxid/Gas in  $g\text{-At O/cm}^2\cdot s$  erfasst werden. Die Untersuchungen wurden deshalb an dichten Oxidplatten ausgeführt und nicht an porösen Proben [1] mit grosser innerer Oberfläche ( $0,6 \text{ m}^2/g$ ) [2], wie sie durch Erhitzen von Nitrat oder Carbonat erhalten werden.

### *Probenherstellung und Versuchsdurchführung*

Die Kobalt(II)-oxidproben wurden durch Oxydation von Reinkobalt (99,9%) in Form von Blechstreifen von  $100 \times 15 \times 0,6 \text{ mm}^3$  in Sauerstoff von 730 Torr bei  $1350^\circ\text{C}$  hergestellt.

Nach vollständiger Oxydation wurden Oxidproben von rund  $20 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$  abgetrennt. Die Oxydation war in weniger als 8 Std. beendet und lieferte Proben der Zusammensetzung  $\text{Co}_{0,99}\text{O}$ . Das Verhältnis Co/O wurde durch Bestimmung sowohl der Gewichtszunahme der Metallstreifen bei der Oxydation als auch der Gewichtsabnahme der Oxidproben bei vollständiger Reduktion mit Wasserstoff ermittelt. Bei längerer Oxydationsdauer (über einige Tage) wurde eine geringe Gewichtsabnahme der Oxidproben, wahrscheinlich durch Verdampfen von Kobaltoxid, beobachtet. Die Kristallitgrösse der Proben lag bei 1 mm. Einige Reduktionsversuche wurden auch an plattenförmigen Einkristallen ausgeführt, die durch Rekristallisation hergestellt wurden.

Die Oxidplatten waren an der Oberfläche vollständig dicht. Die mittlere Zone enthielt Poren, die während der Oxydation durch Abdiffusion von Kobaltionen über Kobaltionen-Leerstellen gebildet wurden (Fig. 2 und 5). Kobalt(II)-oxid bildet neben einer Reihe anderer Metalloxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) einen Defektmischkristall [3] mit statistisch verteilten Metallionen-Leerstellen ( $\text{Co}^{2+} \square''$ ) und einer äquivalenten Menge von positiv dreiwertigen Metallionen. Die positiven Überschussladungen werden als «Defektelektronen» ( $\oplus$ ) bezeichnet. Die atomare Zusammensetzung des Kobalt(II)-oxides wird durch die Formel  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  wiedergegeben, wobei  $y$  den Molenbruch der Kobaltionen-Leerstellen  $y = n_{\text{Co}^{2+}\square''} / n_{\text{Co}^{2+}\square''} + n'_{\text{Co}^{2+}\bullet}$  darstellt ( $\text{Co}^{2+}\bullet =$  zweiwertiges Co-Ion auf Gitterplatz).

In Fig. 1 sind die Sauerstoffdrucke der Gleichgewichte  $\text{Co}/\text{CoO}$  und  $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$  [4] sowie Linien mit konstanten  $y$ -Werten [5], die vom Sauerstoffdruck der umge-

benden Gasphase und der Temperatur abhängen, dargestellt. Die Zusammensetzung der durch Oxydation erhaltenen Proben stimmt mit den Literaturwerten gut überein.

Während der Reduktion wurde der zeitliche Sauerstoffabbau thermogravimetrisch verfolgt [6].

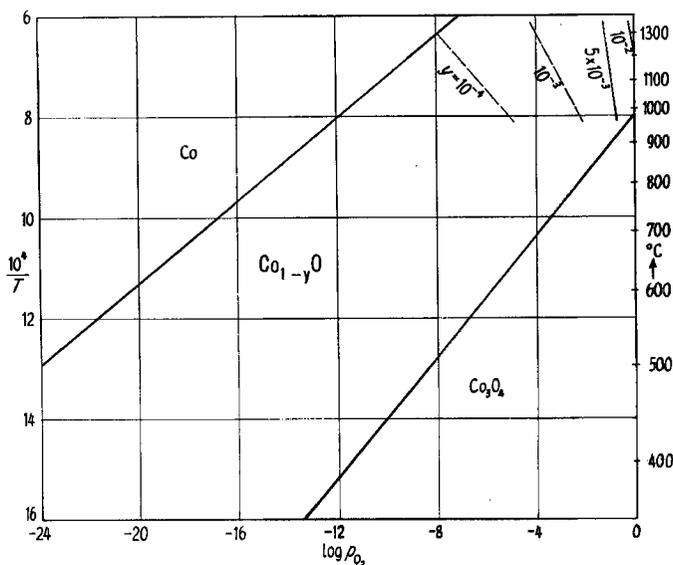
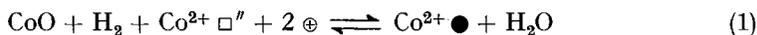


Fig. 1. Sauerstoffdrücke (at) der Gleichgewichte  $\text{Co}/\text{Co}_{1-y}\text{O}$  und  $\text{Co}_{1-y}\text{O}/\text{Co}_3\text{O}_4$  und Linien mit konstantem Molenbruch der Kobaltionen-Leerstellen,  $y = n_{\text{Co}^{2+}} \square'' / n_{\text{Co}^{2+}} \square'' + n'_{\text{Co}^{2+}} \bullet$

Die gewünschten Wasserstoffpartialdrücke wurden durch Zumischung von nachgereinigtem Stickstoff erzielt, was mittels einer Gasmischpumpe mit einer Förderleistung von 36 l/h und einer Fehlertoleranz des Mischungsverhältnisses von 0,2% geschah. So konnten Wasserstoffpartialdrücke von 70 bis 730 Torr eingestellt werden.

**Struktur der durch Reduktion entstehenden Metallphase.** Die Reduktionskinetik der Metalloxide wird bei Reduktion bis zum Metall durch die Struktur der Metallphase bestimmt. Je nach den Reduktionsbedingungen und der Zusammensetzung des Metalloxides entsteht entweder ein poröser Metallschwamm oder eine Metallschicht, die wenn porenfrei das Oxid vollständig abdeckt. Da in diesem Fall die Reduktionskinetik bestimmt wird durch die Diffusion von Sauerstoff durch die Metalldeckschicht von der Phasengrenze Oxid/Metall zur Phasengrenze Metall/Gas, wird für den Sauerstoffabbau ein parabolisches Zeitgesetz gefunden [7]. Bei porigem Gefüge der Metallphase wird die Oxidoberfläche nur zum Teil abgedeckt. An der freien Oxidoberfläche kann die Phasengrenzreaktion Oxid/Gas ablaufen, und solange diese geschwindigkeitsbestimmend bleibt, verlaufen die Sauerstoffabbaukurven linear.

Während der Reduktion wird an der Oxidoberfläche Sauerstoff durch Wasserstoff nach Gleichung (1) ausgebaut, wobei Kationen-Leerstellen durch Kobalt-Ionen aufgefüllt und eine entsprechende Menge dreiwertiger Kobalt-Ionen in den zweiwertigen



Zustand überführt werden. Dadurch sinkt der Leerstellengehalt an der Oberfläche ab. Zur Metallausscheidung ist es erforderlich, den Leerstellengehalt über den Gleichgewichtswert  $n_{gl}$  bis zum kritischen Wert  $n_k$  abzusenken. Bei  $n_k$  beginnt Metallkeimbildung und Metallausscheidung nach Gleichung (2), wodurch der Leerstellengehalt unmittelbar an den Metallamellen wieder bis zum Gleichgewichtswert  $n_{gl}$  ansteigt.



Der Lamellenabstand  $\lambda$  stellt sich so ein, dass in der Zeiteinheit gleichviele Leerstellen nach Gleichung (1) erzeugt und nach Gleichung (2) sowie durch den anschliessenden Diffusionsvorgang wieder aufgefüllt werden. Daraus kann die Beziehung (3) abgeleitet werden [8], mittels welcher man den Lamellenabstand  $\lambda$  aus dem Diffusionskoeffizienten der Leerstellen in  $[\text{cm}^2/\text{s}]$ , der Übersättigung des Oxidkristalles an Kationen ( $n_{gl} - n_k$ ) in  $[\text{Mol}]$ , dem Molvolumen des Oxides und der Sauerstoffabbaugeschwindigkeit in  $[\text{g-At O}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}]$  abschätzen kann. Die bei Reduktion im Oxidkristall

$$\lambda \approx 4 D_{\square} \cdot \frac{n_{gl} - n_k}{V \cdot k} \quad [\text{cm}]. \quad (3)$$

an der Oberfläche vorliegende Metallübersättigung ( $n_{gl} - n_k$ ) kann durch die Keimbildungsgeschwindigkeit für die Metallphase vom Oxid aus beeinflusst werden, während  $D_{\square}$  von der Temperatur und  $k$  von der Temperatur und dem Reduktionspotential der Gasphase abhängen.

Die Oxidplatten waren an der Oberfläche vollständig dicht, so dass der Reduktionsangriff auch nur von der äusseren Oberfläche ausgehend erfolgen konnte.

Fig. 2 zeigt den Querschliff einer vielkristallinen, bei 650°C und 291 Torr Wasserstoffdruck zur Hälfte reduzierten Oxidplatte.

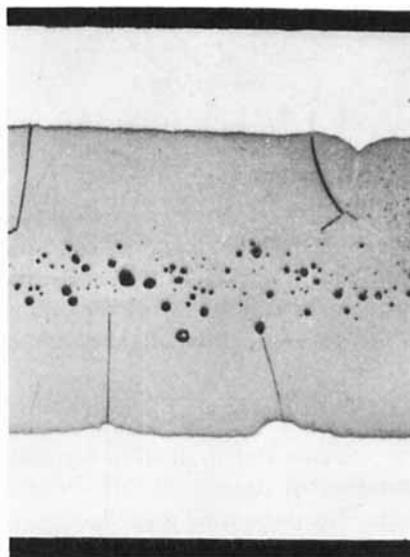


Fig. 2. Teilreduzierte vielkristalline Oxidplatte

Red.-Temperatur = 650°C, Red.-Zeit = 5 min,  $p_{\text{H}_2}$  = 291 Torr, Red.-Grad 50%  
(Probe ungeätzt, 58:1)

Die Metallschicht erscheint kompakt, und auch bei hoher Vergrößerung sind Poren in der Metallschicht nicht mit Sicherheit zu sehen. Die Phasengrenze Oxid/Metall verläuft bei Reduktionsgraden bis rund 50% fast vollständig parallel zur äusseren Oberfläche. An den Korngrenzen erfolgt ein verstärkter Reduktionsangriff, der bei hohen Reduktionsgraden zur Ausbildung einer zackigen Phasengrenze Oxid/Metall führt.

Die Metallschicht wächst bei konstanten Reduktionsbedingungen mit konstanter Geschwindigkeit (s. Fig. 3). Die Metallschichtdicke erreicht bei vollständiger Reduktion an beiden Seiten rund  $500 \mu$ , bei einer Probendicke von rund 1 mm. Eine zeitlich konstante Schichtdickenzunahme ist bei vollständig dichter Metallschicht nicht zu erwarten, da der Diffusionsvorgang durch die Metallschicht die Reduktionsgeschwindigkeit bestimmt. Es wurde deshalb versucht, die Porengrösse durch Bestimmung der adsorbierenden Oberfläche auf der Basis der BET-Methode an vollständig reduzierten Platten zu ermitteln [9].

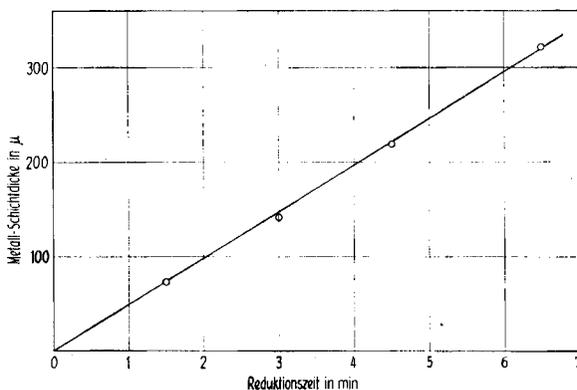


Fig. 3. *Abhängigkeit der Metallschichtdicke von der Reduktionszeit*  
Red.-Temp.  $500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 728$  Torr

Wird die Metallphase als von parallelen zylindrischen Poren durchzogene Schicht aufgefasst, so besteht zwischen der BET-Oberfläche  $O_{\text{BET}}$  und dem mittleren Porenradius  $r$  in [cm] die Beziehung (4). Darin stellt  $\epsilon$  die Porosität des Metallschwammes dar und errechnet sich aus dem Verhältnis der Molenvolumina des Metalls und des Oxides zu 0,5,  $\rho$  ist die Dichte des kompakten Metalles, die hier gleich  $8,9 \text{ g/cm}^3$  ist.

$$O_{\text{BET}} = \frac{2\epsilon}{r \cdot \rho (1 - \epsilon)} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right] \quad (4)$$

In Fig. 4 sind die so errechneten Porenradien in der Metallschicht, in Abhängigkeit von der Reduktionstemperatur dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt der Porenradius  $r$  zu; seine Temperaturabhängigkeit entspricht der Temperaturabhängigkeit, die für  $\lambda$  nach Gleichung (3) zu erwarten ist.

Da eine Porenweite in der Grössenordnung von  $10^8 \text{ \AA}$  unter dem lichteoptischen Auflösungsvermögen liegt, scheint die reduzierte Metallschicht in Fig. 2 kompakt zu sein. Um die Porosität der Metallschicht auch im Schlibfbild beobachten zu können,

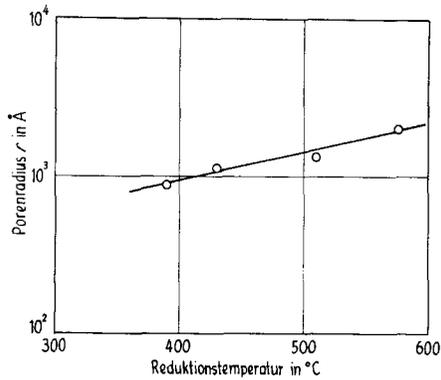


Fig. 4. Mittlerer Porenradius  $r$  des Metallschwammes bei vollständiger Reduktion in Abhängigkeit von der Red.-Temperatur

Red.-Zeit = 15 bis 50 min,  $p_{H_2} = 730$  Torr

wurde versucht, durch eine nachträgliche Vakuumglühbehandlung die Poren und Metallamellen zu vergrößern, was auch gelang.

Fig. 5 zeigt Schliffbilder von teilreduzierten Proben, die nach der Reduktion 90 min im Hochvakuum bei  $1000^\circ\text{C}$  gegläht wurden. Die dadurch erfolgte Vergrößerung der Poren und Metallamellen lässt die Porenstruktur gut erkennen.

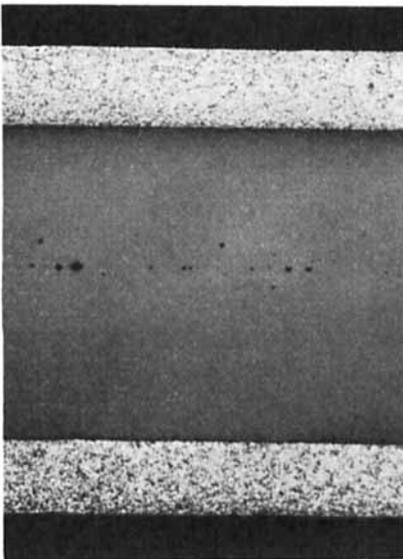


Fig. 5a. Teilreduzierte einkristalline Oxidplatte

Red.-Temp. =  $510^\circ\text{C}$ , Red.-Zeit = 5 min,  
 $p_{H_2} = 730$  Torr, Red.-Grad = 46%  
 (Probe ungeätzt, 58:1)

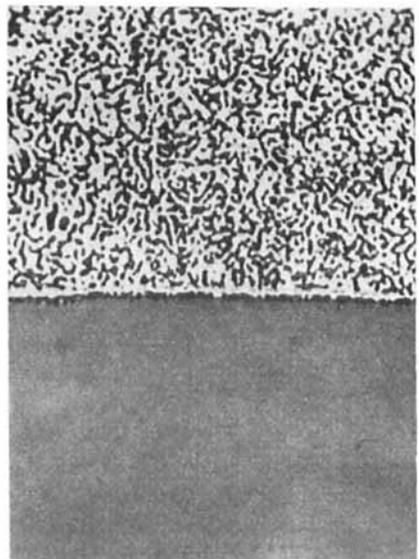


Fig. 5b. Teilreduzierte vielkristalline Oxidplatte

Red.-Temp. =  $550^\circ\text{C}$ , Red.-Zeit = 4 min,  
 $p_{H_2} = 723$  Torr, Red.-Grad = 59%  
 (Probe ungeätzt, 250:1)

In Fig. 5a ist eine bei 510°C teilreduzierte einkristalline Oxidplatte dargestellt und in Fig. 5b eine bei 550°C teilreduzierte vielkristalline Probe in stärkerer Vergrößerung. Die mittleren Porenweiten und Lamellenstärken liegen in der Größenordnung von  $\mu$ . Aus den Schlibfbildern kann eine Porosität von 50% abgeschätzt werden, die der errechneten entspricht.

**Konzentrationsabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit.** Das lineare Wachstumsgesetz der Metallschicht (Fig. 3) entspricht einer konstanten Sauerstoffabbau- geschwindigkeit. In Fig. 6 sind Sauerstoffabbaukurven in Abhängigkeit von der Re-

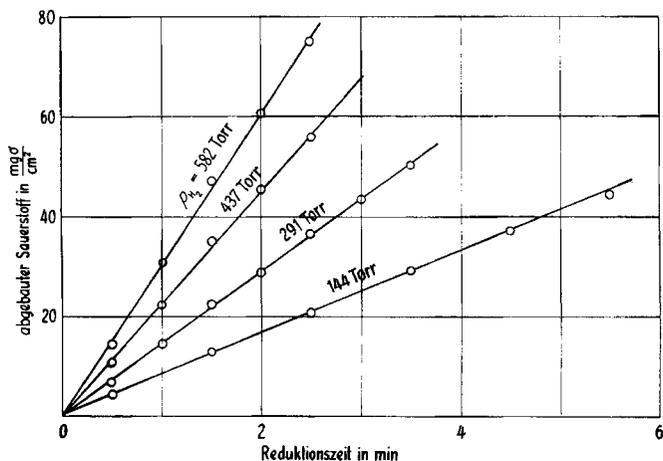


Fig. 6. Sauerstoffabbau in Abhängigkeit von Zeit und Wasserstoffdruck bei 650°C

duktionszeit und vom Wasserstoffdruck dargestellt. Die Ordinate enthält den abgebauten Sauerstoff in  $[\text{mg O}/\text{cm}^2]$ . Die Reaktionsfläche wurde der halben geometrischen Oberfläche gleichgesetzt, unter der Annahme, dass die halbe Oberfläche durch

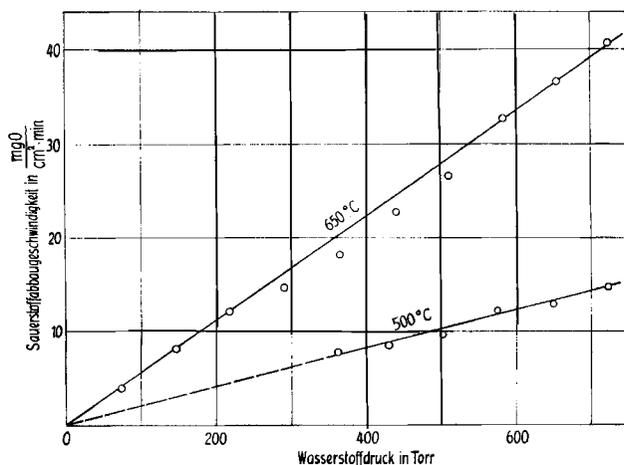


Fig. 7. Sauerstoffabbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von Wasserstoffdruck und Temperatur

Metall abgedeckt wird. Ein Sauerstoffabbau von 50 mg O/cm<sup>2</sup> entspricht einem Reduktionsgrad von rund 40%. Bei Verdoppelung der Strömungsgeschwindigkeit des Reduktionsgases wird die Reduktionsgeschwindigkeit nur unwesentlich geändert, so dass die Wasserdampfanreicherung in der Gasphase vernachlässigt werden kann.

Die Sauerstoffabbaugeschwindigkeit ist proportional dem Wasserstoffdruck (Fig. 7). Die Reduktionsreaktion (Gleichungen 1 und 2) kann in einfacher Weise als Heterogenreaktion 1. Ordnung bezüglich des Reduktionsgases nach Gleichung (5) formuliert werden, wonach  $-j$  – der auf die Flächeneinheit bezogene Sauerstoffabbau in [g-At O/cm<sup>2</sup> s] – gleich ist dem Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in [cm/s] und der Gaskonzentration  $c$  in [Mol/cm<sup>3</sup>].

$$-j = k \cdot c \left[ \frac{\text{g-At O}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]. \tag{5}$$

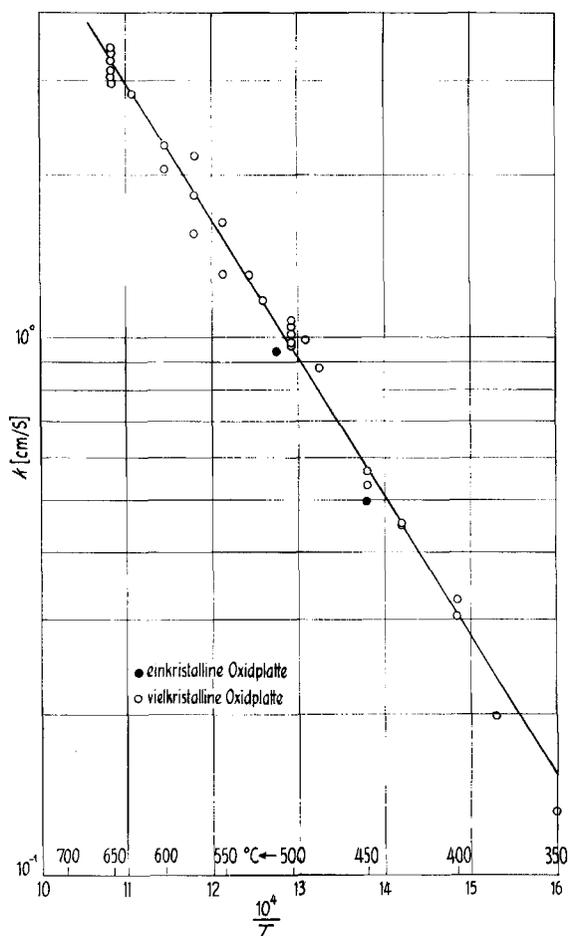


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in [cm/s] bei Reduktion von  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  mit Wasserstoff

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  kann als Temperaturfunktion (6) angesetzt werden, worin  $k_0$  den Häufigkeitsfaktor und  $A$  in [cal/Mol] die Aktivierungsenergie darstellt.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \left[\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right]. \quad (6)$$

*Temperaturabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit.* Die im Gebiet von 350 bis 650°C durchgeführten Reduktionsversuche ergaben die in Fig. 8 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , deren Werte aus Gleichung (5) errechnet wurden. Die Streuung der Punkte ist auf eine jeweils verschieden grosse Reaktionsfläche zurückzuführen. Da an den Korngrenzen ein stärkerer Reduktionsangriff erfolgt, liegen die für einkristalline Proben gefundenen Werte etwas tiefer.

Aus der Steigung der Geraden wurde die Aktivierungsenergie zu  $11,7 \pm 0,5$  kcal/Mol berechnet. Für die Reduktionsreaktion (7) wurde unter Berücksichtigung der



Reaktionsfläche und der Wasserstoffkonzentration folgende Sauerstoffabbaugeschwindigkeit ermittelt:

$$-j = k \cdot c_{\text{H}_2} = 2 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{11700}{R \cdot T}\right) \cdot c_{\text{H}_2} \left[\frac{\text{g-At O}}{\text{cm}^2 \text{s}}\right]. \quad (8)$$

Daraus errechnet sich eine Stossausbeute von rund  $7 \cdot 10^{-6}$  bei 400°C und  $5 \cdot 10^{-5}$  bei 600°C. Bei Reduktion von Wüstit mit Wasserstoff [6] ergab sich vergleichsweise für 1000°C eine Stossausbeute von rund  $2 \cdot 10^{-5}$ .

Die Untersuchungen wurden durchgeführt aus Mitteln des SCHWEIZ. NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

#### ZUSAMMENFASSUNG

An dichten Kobalt(II)-oxidproben wurde die Sauerstoffabbaugeschwindigkeit bei Wasserstoffpartialdrucken von 70 bis 730 Torr im Gebiet von 350 bis 650°C thermogravimetrisch gemessen. Durch metallographische Untersuchung anreduzierter Proben wurde festgestellt, dass die Metallphase einen feinporigen Metallschwamm bildet. Der mittlere Porenradius wurde aus Oberflächenmessungen von vollständig reduzierten Proben auf der Basis des BET-Verfahrens bestimmt. Die Reduktionsreaktion ist 1. Ordnung bezüglich des Reduktionsgases. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit ergibt sich eine Aktivierungsenergie von  $11,7 \pm 0,5$  kcal/Mol.

Institut für Metallurgie, Giessereikunde und metallische Werkstoffe  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. H. TIKKANEN, Chim. & Industrie, Suppl. Génie Chimique 92, 57 (1964).
- [2] F. J. OPREA, Dissertation der Techn. Hochschule Bukarest, 1960; vgl. Studii a Cercetari de Metalurgie 5, 203 (1960).
- [3] C. WAGNER & E. KOCH, Z. physik. Chem. (B) 32, 439 (1936); E. A. GULBRANSEN & E. F. ANDREW, J. electrochem. Soc. 98, 241 (1951); K. HAUFFE, «Reaktionen in und an festen Stoffen», S. 466, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

- [4] Gmelins Handbuch, Kobalt, Bd. 58, Tl A, 475 (1961); Centre d'information du Cobalt, Cobalt Monograph, S. 158, Brüssel 1960.
- [5] B. FISHER & D. S. TANNHAUSER, J. electrochem. Soc. *111*, 1194 (1964).
- [6] H. K. KOHL & B. MARINCEK, Helv. *48*, 1857 (1965).
- [7] H. K. KOHL & H.-J. ENGELL, Arch. Eisenhüttenwes. *34*, 411 (1963).
- [8] B. ILSCHNER, Z. Metallkunde *55*, 153 (1964); H. K. KOHL & B. MARINCEK, Arch. Eisenhüttenwes. *36*, 851 (1965).
- [9] R. HAUL & A. DÜMBGEN, Chem. Ing. Techn. *32*, 349 (1960).

### 138. Ringschlussreaktionen an *Pleiocarpa*-Alkaloiden

von Christl Kump, J. J. Dugan und H. Schmid

(3. III. 66)

Anlässlich der Untersuchung der *Pleiocarpa*-Alkaloide Pleiocarpin (I), Pleiocarpinin (II) und Kopsinin (III) wurde gefunden, dass die von diesen Alkaloiden abgeleiteten Verbindungen N(a)-Methylkopsinyl-mesylat (VII) und Kopsinyljodid (VIII) bei der Pyrolyse u. a. die heptacyclischen Körper N(a)-Methylkopsan (X) bzw. Kopsan (XI) liefern [1] [2].

Die Base XI liess sich auch durch Reduktion des *Kopsia*-Alkaloides Kopsin (XII) mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor erhalten [2]. Die Strukturformel XII für Kopsin ist inzwischen durch einen neuen, übersichtlichen Abbau und die direkte chemische Korrelation mit Minovincin gesichert worden [3].

Eine ähnliche pyrolytische Ringschlussreaktion mit der scheinbar nicht aktivierten Methylengruppe 11 haben wir schon vor längerer Zeit auch bei den *Pleiocarpa*-Alkaloiden selbst, bzw. ihren Säuren, beobachtet [4].

Erwärmen von Pleiocarpin (I) mit KOH in wässrigem Dioxan gab die Säure IV (Smp. 216°; Zers.), die beim Erhitzen auf 200° durch Umesterung und Decarboxylierung zur Hauptsache Kopsinin (III) lieferte. Längeres Erhitzen des Alkaloids mit wässrig-alkoholischer Lauge führte zu einem Gemisch der an C-3 epimeren Kopsininsäuren, das direkt zur Pyrolyse eingesetzt werden kann; durch Kristallisation liess sich reine Kopsininsäure (V), Smp. 150–151°, gewinnen, die mit methanolischer Salzsäure Kopsinin zurücklieferte.

Pyrolyse der Kopsininsäure (V) (15 Min.: 200°; N<sub>2</sub>), gefolgt von präparativer Dünnschichtchromatographie, gab in 45-proz. Ausbeute reines Kopsanon (XIII), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, vom Smp. 159–160° und  $[\alpha]_D = -24^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>). Die als Pikrat charakterisierte Base zeigt im UV. die Absorption eines am N(a) unsubstituierten Indolins, entsprechend eine orange Färbung bei der Cer(IV)-Sulfat-Reaktion (CR.), und im IR. neben der >NH- und der Indolinbande die Absorption eines gesättigten 5-Ring-Ketons bei 1748 cm<sup>-1</sup>.

Reduktion von XIII mit NaBH<sub>4</sub> oder Zn/HCl führte zu zwei an C-16 epimeren Alkoholen (Analysen; keine infrarote Carbonylabsorption), von denen einer kristallisierte. Die Substanz verhält sich in dieser Hinsicht analog zu Decarbomethoxykopsin (XIV) [2] [5].