

# Über die Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium

Von

**H. Balduin**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Juni 1957)

Die Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium kann im Existenzbereich des Aluminiumtrichlorides oder -subchlorides durchgeführt werden. In der folgenden Untersuchung werden Überlegungen angestellt, welche Möglichkeiten sich insbesondere im zweiten Fall ergeben. Als Beispiel wird eine Titandarstellung nach einem solchen Verfahren gegeben.

Eine große Anzahl von Untersuchungen, die bis in das vorige Jahrhundert zurückgehen, galt der Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium. In einigen technisch interessanten Fällen sollen nach einem derartigen Verfahren zwar nicht die Metalle, aber die entsprechenden Aluminium-Legierungen erhalten werden, so bei Titan, Chrom und Mangan. Andere Metallchloride konnten dagegen leicht bis zum reinen Metall reduziert werden<sup>1</sup>. Die Entdeckung des Aluminiumsubchlorides  $AlCl$  und Fortschritte in der Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften zahlreicher Metallchloride erlauben eine zusammenfassende Betrachtung; die dabei auftretenden Gleichgewichtsreaktionen sollen mit Hilfe von thermodynamischen Näherungsrechnungen ermittelt werden.  $AlCl$  ist unter Normalbedingungen instabil und tritt in der Gasphase erst bei hoher Temperatur auf. Mit Hilfe derartiger Subverbindungen lassen sich gewissermaßen nichtflüchtige Metalle vergasen<sup>2, 3</sup>.

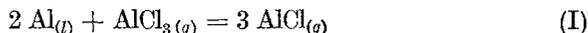
Bereits 1930 wurde von *L. Frommer* und *M. Polanyi* auf Grund spektralanalytischer Untersuchungen die Existenz eines Aluminium-

<sup>1</sup> *Gmelin*, Bd. Aluminium.

<sup>2</sup> *E. J. Kohlmeyer*, *Z. Erzbergbau, Metallhüttenwesen* **3**, 202 (1950).

<sup>3</sup> *P. Groß*, *U. S. P.* 2470306 v. 17. 5. 1949.

subhalogenides vermutet<sup>4</sup>. Etwas später fand *C. B. Willmore*, daß Aluminium mit  $\text{AlF}_3$  verflüchtigt werden kann<sup>5</sup> und *W. Klemm* und *E. Voß* wiesen erstmals das Subfluorid des Aluminiums nach<sup>6</sup>. Weitere Untersuchungen galten in der Folge den Verbindungen  $\text{AlCl}$ ,  $\text{AlBr}$  und  $\text{AlJ}$ <sup>7, 8, 9</sup>. Die Bildung von  $\text{AlCl}$  wurde vor allem in Hinblick auf die thermische Herstellung des Metalles studiert<sup>10</sup>, die Grundreaktion von *P. Groß*<sup>11</sup>, dann auch von *P. Weiß*<sup>12</sup> eingehend untersucht. Die Änderung der freien Bildungsenthalpie für die Reaktion (I)

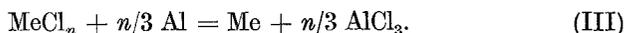
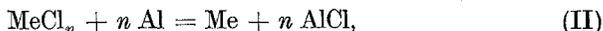


hat in der Form

$$\Delta G_T^\circ = 86300 + 9,24 T \log T - 97,65 T \text{ (cal)}$$

in zusammenfassenden Darstellungen bereits Aufnahme gefunden<sup>13, 14</sup>. Im Falle der Raffination von Aluminiumschrott läßt sich der Vorgang als Reduktion eines Metallchlorides ( $\text{AlCl}_3$ ) durch Aluminium zum Monochlorid ( $\text{AlCl}$ ) auffassen.

Metallchloride können demnach durch Aluminium nach folgenden Reaktionstypen reduziert werden:



Welches Aluminiumchlorid bzw. in welchem Verhältnis diese im Gleichgewicht auftreten, hängt vom Umsetzungsgrad der Reaktion (I) ab. Untersuchungen über den Bildungsgrad  $\alpha$  von  $\text{AlCl}$  wurden z. B. von *P. Weiß* angestellt<sup>12</sup>.  $\alpha$  ergibt sich nach Gl. (I) aus:

$$K_p = \frac{27 \cdot \alpha^3 \cdot P^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 + 2\alpha)^2 \cdot a^2} \quad {}^{12, 15}.$$

<sup>4</sup> *L. Frommer* und *M. Polanyi*, Z. physik. Chem., Abt. B **6**, 371 (1930).

<sup>5</sup> *C. B. Willmore*, D. R. P. 853 823 v. 10. 11. 1939.

<sup>6</sup> *W. Klemm* und *E. Voß*, Z. anorg. Chem. **251**, 233 (1943).

<sup>7</sup> *W. C. Schumb* und *H. H. Rogers*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5806 (1951).

<sup>8</sup> *W. Klemm*, *E. Voß* und *K. Geiersberger*, Z. anorg. Chem. **256**, 15 (1948).

<sup>9</sup> *M. Heise* und *K. Wieland*, Helv. Chim. Acta **34**, 2282 (1951).

<sup>10</sup> *Ullmann*, Bd. 3, S. 353. 1953.

<sup>11</sup> *P. Groß* und Mitarbeiter, Disc. Faraday Soc. Nr. 4, 206 (1948). — *P. Groß*, Inst. Mining and Met. London, Symposium on Refining Non Ferrous Metals 1949, 461 und 1950, 670.

<sup>12</sup> *P. Weiß*, Z. Erzbergbau, Metallhüttenwesen **3**, 241 (1950).

<sup>13</sup> *R. Fichte*, Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride. Berlin. 1953.

<sup>14</sup> *O. Kubaschewski* und *E. U. Evans*, Metallurgical Thermochemistry. New York und London. 1956.

<sup>15</sup> Der Bildungsgrad wurde von *P. Weiß* für verschiedene Aktivitäten des Aluminiums berechnet.

Daraus errechnen sich bei Normaldruck ( $P = 1$ ) und bei Annahme der Aktivität des Aluminiums mit  $a = 1$  folgende Temperaturen für bestimmte Bildungsgrade:

$\alpha$	°K
0,95	1425
0,97	1455
0,99	1520

Daher wird für den Fall, daß die Aktivität des Aluminiums von 1 wenig abweicht, bei Temperaturen oberhalb 1500° K das Subchlorid als beständiges Chlorid angenommen.

Tabelle 1 gibt die freie Enthalpieänderung verschiedener Metallchloride mit Aluminium unter Verwendung bekannter thermodynamischer Daten<sup>13, 14, 16</sup> wieder, wenn das Aluminium in  $\text{AlCl}_3$  übergeführt wird.

Tabelle 1

Reaktion	$\Delta G^\circ$ je Atom Chlor des reduzierten Chlorids, kcal bei °K				
	1000	1100	1200	1300	1400
$3 \text{ NaCl} + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + 3 \text{ Na} \dots$	+ 33,4	+ 31,6	+ 29,9	+ 26,6	+ 23,9
$3 \text{ MgCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Mg}$	+ 15,9	+ 14,6	+ 13,9	+ 13,1	+ 12,9
$3 \text{ CaCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Ca} \dots$	+ 35,9	+ 35,3	+ 34,2	+ 32,6	+ 32,7
$3 \text{ ZnCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Zn} \dots$	- 8,7	- 8,9	- 5,8	- 8,6	- 9,2
$\text{LaCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + \text{La} \dots$	+ 27,0	+ 26,9	+ 26,1	+ 25,3	+ 24,5
$\text{CeCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + \text{Ce} \dots$	+ 26,7	+ 25,9	+ 24,8	+ 24,4	+ 23,6
$3 \text{ ZrCl}_4 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + 3 \text{ ZrCl}_3 \dots$	- 44,5	- 46,4	- 48,5	- 47,7	- 52,3
$3 \text{ ZrCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + 3 \text{ ZrCl}_2 \dots$	+ 11,4	+ 7,3	+ 6,5	+ 5,7	+ 5,0
$3 \text{ ZrCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Zr} \dots$	+ 14,2	+ 12,9	+ 11,8	+ 10,6	+ 9,7
$3 \text{ VCl}_4 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + 3 \text{ VCl}_3 \dots$	- 37,0	- 36,1	- 36,3	- 35,5	- 34,6
$3 \text{ VCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + 3 \text{ VCl}_2 \dots$	- 39,0	- 40,3	- 41,7	- 43,1	- 44,4
$3 \text{ VCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ V} \dots$	- 0,8	- 1,8	- 3,4	- 4,7	- 5,8
$3 \text{ CrCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + 3 \text{ CrCl}_2 \dots$	- 40,6	- 37,8	- 34,7	- 33,8	- 31,8
$3 \text{ CrCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Cr} \dots$	- 9,5	- 10,0	- 10,9	- 10,5	- 10,9
$3 \text{ MnCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Mn} \dots$	- 1,3	- 2,2	- 2,1	- 3,0	- 3,0
$3 \text{ FeCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Fe} \dots$	- 15,3	- 15,5	- 16,3	- 16,0	- 20,1
$3 \text{ CoCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Co} \dots$	- 20,1	- 20,7	- 21,6	- 22,0	- 22,3
$3 \text{ NiCl}_2 + 2 \text{ Al} = 2 \text{ AlCl}_3 + 3 \text{ Ni} \dots$	- 21,1	- 22,3	- 23,1	- 23,2	- 22,3

Unsicherheiten in der Rechnung ergeben sich in der Hauptsache durch Extrapolation auf höhere Temperaturen. Soweit der Zustand der Reaktionspartner für die betreffenden Reaktionstemperaturen bekannt ist, wurde derselbe natürlich berücksichtigt. Die Reduzierbarkeit der verschiedenen Chloride läßt sich aus den  $\Delta G^\circ$ -Werten, bezogen auf ein Atom Chlor, unmittelbar ablesen.

<sup>16</sup> L. L. Quill, The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics. 1950. Mc Graw. Hill Book Company Inc. London.

Tabelle 2 stellt in analoger Weise die Reduktion der Chloride unter Bildung von  $\text{AlCl}$  dar. Die Bildung von niederen Chloriden, wie etwa  $\text{CoCl}$ ,  $\text{NiCl}$ ,  $\text{TiCl}$ , welche in der Literatur angeführt werden<sup>17</sup>, mußte hier außer acht bleiben, da keinerlei Daten vorliegen.

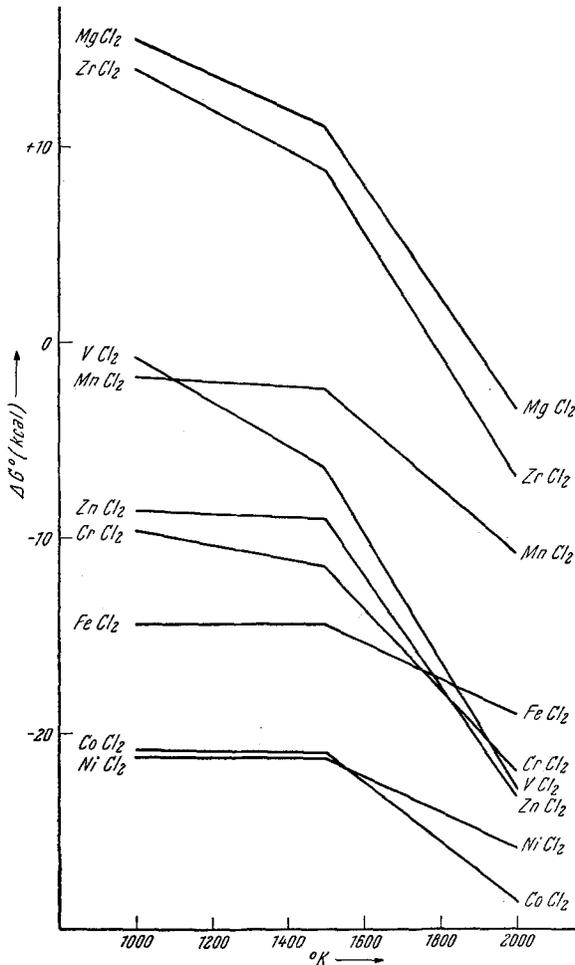


Abb. 1.  $\Delta G^\circ$  je Atom Chlor des reduzierten Chlorids

In Tabelle 3 sind die entsprechenden Verhältnisse für Titan unter Zugrundelegung der verschiedenen Zustände der Reaktanten zusammengefaßt. Dazu wurde ausschließlich das von *O. Kubaschewski*<sup>14</sup> veröffentlichte Zahlenmaterial herangezogen.

<sup>17</sup> Ö. P. 167106 v. 30. 9. 1949.

Abb. 1 gibt Auskunft über die Reduzierbarkeit einiger Chloride gemäß Tabellen 1 und 2, Abb. 2 der Chloride des Titans. Bei Normaldruck kann angenommen werden, daß ab  $1500^{\circ}\text{K}$   $\text{AlCl}_3$  nicht mehr auftritt. Dies macht sich in einem Knick in den Kurven bemerkbar,

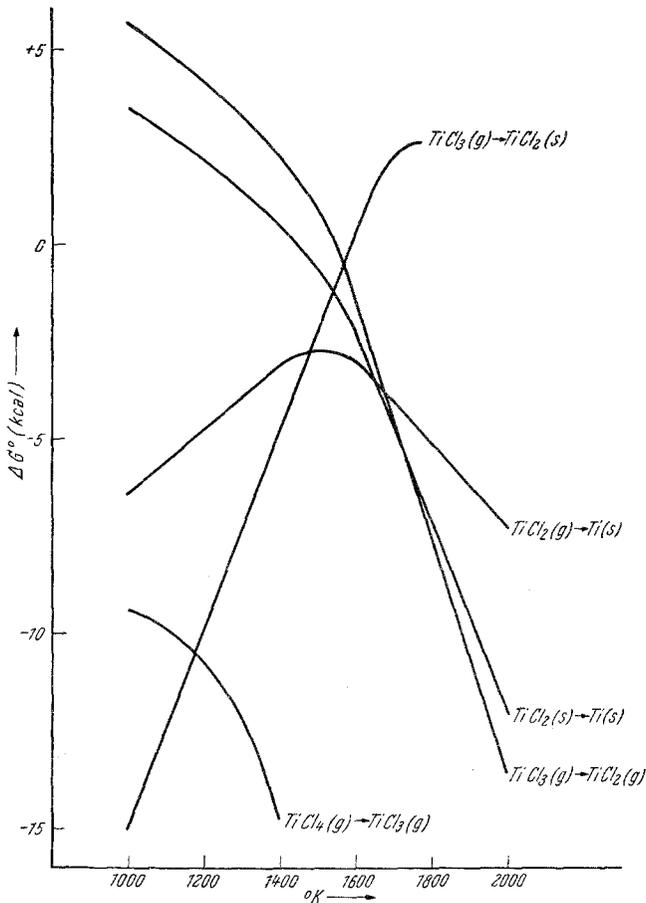


Abb. 2.  $\Delta G^{\circ}$  je Atom Chlor des reduzierten Chlorids

der gewissermaßen eine gesteigerte Reduzierbarkeit auf Grund der Subchloridbildung zum Ausdruck bringt. Daraus können folgende Überlegungen abgeleitet werden:

### 1. Reduzierbarkeit niederer Chloride

$\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{ZrCl}_2$  werden durch metallisches Aluminium nicht reduziert. Im Bereich der Aluminiumsubchloridbildung

Tabelle 2

Reaktion	$\Delta G^\circ$ je Atom Chlor des reduzierten Chlorids, kcal bei $^\circ\text{K}$					
	1500	1600	1700	1800	1900	2000
$\text{NaCl} + \text{Al} = \text{AlCl} + \text{Na} \dots$	+ 21,7	+ 16,5	+ 11,5	+ 26,6	+ 25,4	+ 25,4
$\text{MgCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Mg}$	+ 11,7	+ 7,6	+ 4,6	+ 1,9	- 1,0	- 3,7
$\text{CaCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Ca}$	+ 30,8	+ 29,7	+ 27,3	+ 23,7	+ 21,7	+ 19,7
$\text{ZnCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Zn}$	- 9,1	- 12,2	- 15,4	- 17,7	- 20,5	- 23,3
$\text{LaCl}_3 + 3 \text{Al} = 3 \text{AlCl} + \text{La}$	+ 24,2	+ 20,9	+ 17,9	+ 14,8	+ 11,7	+ 8,7
$\text{CeCl}_3 + 3 \text{Al} = 3 \text{AlCl} + \text{Ce}$	+ 23,5	+ 20,2	+ 17,1	+ 14,1	+ 11,0	+ 8,0
$\text{ZrCl}_4 + \text{Al} = \text{AlCl} + \text{ZrCl}_3 \dots$	- 53,5	- 57,5	- 61,4	- 65,4	- 69,2	- 73,1
$\text{ZrCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl} + \text{ZrCl}_2 \dots$	+ 4,7	+ 1,6	- 0,9	- 3,5	- 6,4	- 9,0
$\text{ZrCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Zr}$	+ 9,0	+ 5,7	+ 2,7	- 0,4	- 3,5	- 6,5
$\text{VCl}_4 + \text{Al} = \text{AlCl} + \text{VCl}_3 \dots$	- 32,3	- 33,5	- 34,7	- 35,7	- 36,9	- 38,0
$\text{VCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl} + \text{VCl}_2 \dots$	- 45,3	- 48,8	- 52,0	- 55,4	- 58,6	- 62,0
$\text{VCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{V}$	- 6,5	- 9,9	- 13,0	- 16,2	- 19,4	- 22,5
$\text{CrCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl} + \text{CrCl}_2 \dots$	- 26,7	- 29,8	- 32,7	- 35,7	- 38,6	- 41,5
$\text{CrCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Cr}$	- 13,2	- 14,8	- 16,3	- 17,6	- 19,1	- 20,6
$\text{MnCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Mn}$	- 2,4	- 4,0	- 5,5	- 7,1	- 8,7	- 10,3
$\text{FeCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Fe}$	- 13,8	- 14,9	- 16,1	- 17,3	- 18,5	- 19,5
$\text{CoCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Co}$	- 25,8	- 27,3	- 28,6	- 29,5	- 27,2	- 28,8
$\text{NiCl}_2 + 2 \text{Al} = 2 \text{AlCl} + \text{Ni}$	- 21,0	- 22,0	- 23,1	- 24,1	- 25,2	- 26,2

ist die Reduktion von  $\text{ZrCl}_2$  oberhalb  $1800^\circ\text{K}$  und von  $\text{MgCl}_2$  oberhalb  $1900^\circ\text{K}$  wahrscheinlich. Bei  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{CrCl}_2$  ist im Existenzbereich des  $\text{AlCl}_3$  eine Reduktion zum Metall möglich, allerdings ist die dabei auftretende Legierungsbildung nicht berücksichtigt. Im Bereich der Subchloridreaktion ist dagegen zu erwarten, daß die Affinität ausreicht, um auch Legierungsbildung zu verhindern.  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$  werden im gesamten betrachteten Bereich zu Metallen reduziert.

## 2. Reduzierbarkeit höherer Chloride

Bei Metallen mit mehreren Chloridstufen, wie Zr, Ti, V und Cr, sind die höheren Chloride im allgemeinen leichter reduzierbar. Es genügt demnach, die jeweils niedrigste Chloridstufe zu betrachten, wenn die Möglichkeit der Reduktion zum Metall geprüft werden soll.

## 3. Aufbereitung von Chloridgemischen

Nach den ermittelten Daten ist im allgemeinen bei der Reduktion eines Chloridgemisches zu Metall mit einer Trennung der Gruppe Ca, La, Ce, Na, Mg und Zr von jener mit V, Ti, Zn, Cr, Fe, Co und Ni zu rechnen.

## 4. Aufbereitung von Legierungen

Eine Art Umkehrung der Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium stellt die bekannte Behandlung von Aluminiumlegierungen mit

Tabelle

Reaktion	$\Delta G^\circ$ je Atom	
	1000	1100
IV $3 \text{TiCl}_4 (g) + \text{Al} (l) = \text{AlCl}_3 (g) + 3 \text{TiCl}_3 (g) \dots$	— 8,9	— 10,1
V $3 \text{TiCl}_3 (g) + \text{Al} (l) = \text{AlCl}_3 (g) + 3 \text{TiCl}_2 (s) \dots$	— 14,9	— 12,5
VI $3 \text{TiCl}_2 (s) + 2 \text{Al} (l) = 2 \text{AlCl}_3 (g) + 3 \text{Ti} (s) \dots$	+ 3,6	+ 2,6
VII $3 \text{TiCl}_2 (g) + 2 \text{Al} (l) = 2 \text{AlCl}_3 (g) + 3 \text{Ti} (s) \dots$	— 6,1	— 5,8
VIII $\text{TiCl}_4 (g) + \text{Al} (l) = \text{AlCl} (g) + \text{TiCl}_3 (g) \dots$		
IX $\text{TiCl}_3 (g) + \text{Al} (l) = \text{AlCl} (g) + \text{TiCl}_2 (s) \dots$		
X $\text{TiCl}_3 (g) + \text{Al} (l) = \text{AlCl} (g) + \text{TiCl}_2 (g) \dots$		
XI $\text{TiCl}_2 (s) + 2 \text{Al} (l) = 2 \text{AlCl} (g) + \text{Ti} (s) \dots$	+ 14,4	+ 11,4
XII $\text{TiCl}_2 (g) + 2 \text{Al} (l) = 2 \text{AlCl} (g) + \text{Ti} (s) \dots$	+ 4,0	+ 2,8

$\text{AlCl}_3$  dar. Im Bereich der Subhalogenidbildung könnten aus Al-Legierungen Mangan, Eisen, Titan, Chrom, Vanadin, (Zink), Nickel und Kobalt bzw. Legierungen derselben untereinander hergestellt werden. Eine solche Umsetzung kann zur Aufarbeitung aluminothermisch hergestellter Zwischenprodukte angewendet werden. Im folgenden sei als Beispiel die Titanherstellung durch Vergasen des Aluminiums aus Ti-Al-Legierungen besprochen.

Einen solchen Weg haben bereits *J. Cueille*ron und *C. Pasquard*<sup>18</sup> besprochen. Diese Autoren gelangten jedoch zur Ansicht, daß sich bei den von ihnen gewählten Reaktionsbedingungen ( $10^{-4}$  Atm.,  $1000^\circ \text{C}$ ) kein Titan gewinnen läßt. Indessen konnte durch eigene Versuche gezeigt werden, daß es tatsächlich gelingt, aus einer Ti-Al-Vorlegierung mehr oder weniger reines Titan zu erhalten, sofern man Druck und Temperatur erhöht (z. B. Normaldruck, 1300 bis  $1400^\circ \text{C}$ ).\* Andere Versuche zeigten im Einklang mit der Rechnung, daß dagegen aus einer entsprechenden Zr-Al-Legierung kein Zr-Metall entsteht; vielmehr destilliert Zirkon in Form seiner Chloride ab. Dies steht ferner mit der Tatsache in Übereinstimmung, daß  $\text{ZrCl}_4$  mit Aluminium nur zu  $\text{ZrCl}_3$  reduziert wird. Eine Zr-Darstellung wäre unter Umständen eine anschließende Disproportionierungsreaktion von  $\text{ZrCl}_3$  zu  $\text{ZrCl}_2$  und Zr im Hochvakuum<sup>19</sup>.

Aus Tabelle 3 und Abb. 2 läßt sich entnehmen, daß  $\text{TiCl}_4$ -Reduktion mit Aluminium im Existenzbereich des  $\text{AlCl}$  über  $\text{TiCl}_2$  führt. Der geringe Dampfdruck dieser letztgenannten Verbindung im Bereich bis  $1400^\circ \text{K}$  legt die Annahme nahe, daß die Bildung von Ti-Metall verzögert wird. Die Reduktion wird daher bei Temperaturerhöhung um so mehr erleichtert, als gleichzeitig die  $\text{AlCl}$ -Bildung gefördert wird.

<sup>18</sup> *J. Cueille*ron und *C. Pasquard*, C. r. acad. sci., Paris **235**, 1220 (1952).

<sup>19</sup> *H. O. Nicolau*s, Chem. Rdsch. **10**, Nr. 1, 1—4 (1957).

\* Darüber wird gesondert berichtet.

Chlor des reduzierten Chlorids, kcal bei °K									
1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	
- 11,6	- 13,7	- 15,1	- 16,3						
- 8,6	- 7,5	- 5,5	- 3,2						
+ 1,7	+ 1,2	+ 0,7	- 0,1	- 0,9	- 1,5	- 2,1			
- 4,9	- 4,1	- 3,2	- 2,3	- 1,5	- 0,6	+ 0,2			
	- 9,2	- 12,6	- 15,7	- 19,2	- 22,4	- 25,7	- 28,9	- 31,1	
	- 3,0	- 3,0	- 2,6	+ 2,5	+ 2,5	+ 2,5			
	+ 7,9	+ 4,2	+ 1,8	- 1,4	- 4,4	- 7,2	- 10,3	- 13,3	
+ 8,2	+ 5,9	+ 3,3	+ 0,5	- 2,5	- 5,0	- 7,5	- 10,0	- 12,6	
+ 1,6	+ 0,4	- 0,7	- 1,8	- 3,0	- 4,2	- 5,1	- 6,3	- 7,4	

Um nähere Aussagen über ein solches Herstellungsverfahren zu gewinnen, betrachten wir die Reaktionen VIII, X, XII sowie die Sublimation von  $TiCl_2$ . Die Gleichgewichtskonstanten unter Berücksichtigung der Aktivität  $a$  des Aluminiums betragen:

$$K_{p \text{ VIII}} = \frac{p_{TiCl_3} \cdot p_{AlCl}}{p_{TiCl_4} \cdot a} = \frac{p_{TiCl_3} \cdot \sqrt{K_{p \text{ XII}} \cdot p_{TiCl_2} \cdot a}}{p_{TiCl_4} \cdot a}$$

$$K_{p \text{ X}} = \frac{p_{TiCl_2} \cdot p_{AlCl}}{p_{TiCl_3} \cdot a} = \frac{p_{TiCl_2} \cdot \sqrt{K_{p \text{ XII}} \cdot p_{TiCl_2} \cdot a}}{p_{TiCl_3} \cdot a}$$

$$K_{p \text{ XII}} = \frac{(p_{AlCl})^2}{p_{TiCl_2} \cdot a^2}$$

Reaktion	$K_p$ bei °K				
	1300	1400	1500	1600	1700
VIII .....	35,1	76,7	155	412	759
X .....	0,048	0,22	0,55	1,56	3,69
XII .....	0,73	1,60	3,25	6,64	11,35
$p_{TiCl_2}$ in $Atm. \cdot 10^{-2}$ .....	0,184	1,7	4,9	16,6	61,6

Daraus errechnen sich bei Normaldruck und Aktivität  $a = 1$  folgende Partialdrucke:

°K	Atm.			
	$p_{TiCl_2}$	$p_{AlCl}$	$p_{TiCl_3}$	$p_{TiCl_4}$
1300	0,00184	0,0367	0,00143	$0,15 \cdot 10^{-5}$
1400	0,017	0,165	0,0127	$2,73 \cdot 10^{-5}$
1500	0,049	0,399	0,0356	$9,18 \cdot 10^{-5}$
1600	0,166	1,05	0,111	$28,2 \cdot 10^{-5}$
1700	0,616	2,64	0,441	$153,2 \cdot 10^{-5}$

Die Ausbeute an Titan ist bezogen auf ein Äquivalent AlCl und wird daher durch seinen Partialdruck bestimmt. Für diesen gilt allgemein bei der Aktivität  $a$  des Aluminiums:

$$p_{\text{AlCl}}^a = a \cdot p_{\text{AlCl}}^1$$

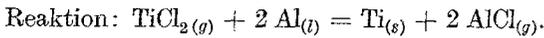
Für die maximale Ausbeute an metallischem Titan bei Reduktion von  $\text{TiCl}_2$  folgt

$$A\% = \frac{1/2 \cdot p_{\text{AlCl}}^{a=1} \cdot a}{p_{\text{TiCl}_2} + p_{\text{TiCl}_3} + p_{\text{TiCl}_4} + 1/2 \cdot p_{\text{AlCl}}^{a=1} \cdot a},$$

welche in Abhängigkeit von Aktivität und Temperatur aus nachstehender Tabelle hervorgehen.

°K	A%, $a =$						
	1	0,7	0,5	0,2	0,1	0,05	0,01
1300	84,5	80,0	73,8	52,7	36,1	22,4	6,1
1400	73,4	66,8	58,4	36,2	22,0	13,0	3,2
1500	70,2	61,9	53,7	32,2	18,7	10,4	2,3
1600	64,3	55,9	47,7	26,7	15,4	8,1	1,8
1700	55,3	46,3	38,1	19,5	11,0	5,8	1,2

In welchem Ausmaß die Legierungsbildung, das heißt die Aktivität des Aluminiums, den Umsatz beeinflusst, sei in folgender Aufstellung gezeigt.



$$K_p^* = K_p \cdot a^2 = \frac{(p_{\text{AlCl}})^2}{p_{\text{TiCl}_2}}$$

Temperatur: 1600° K.

$a =$	1	0,7	0,5	0,2	0,1	0,05	0,01
$K_p^* =$	6,64	3,26	1,67	0,27	0,066	0,0167	0,0007
$\Delta G^* =$	- 6,0	- 3,8	- 1,6	+ 4,2	+ 8,6	+ 13,0	+ 23,0

Das einem bestimmten  $K_p^*$  zuzuordnende  $\Delta G^*$  zeigt, welche freie Enthalpieänderung bei Legierungsbildung (Aktivitätsverminderung) Einfluß nimmt. *P. Groß* gibt z. B. an, daß sich die Aktivität des Aluminiums in flüssigen Si-Al-Legierungen nicht merklich vom Molenbruch unterscheidet<sup>20</sup>. In Al-Fe-Legierungen ist sie dagegen wesentlich kleiner als der Molenbruch, wächst aber stark mit der Temperatur. Auch über Fe-Al-Si-Legierungen liegen Angaben vor.

Unsere Ergebnisse weisen darauf hin, daß im Bereich höherer Temperaturen der Betrag von  $\Delta G^*$  für die Bildung einer Ti-Al-Legierung

<sup>20</sup> *P. Groß*, Berg- u. Hüttenmännische Mh. 101, 267 (1956).

von geringem Ausmaß ist und daher für die Vergasung des Aluminiums aus der Ti-Al-Legierung von untergeordneter Bedeutung.

### 5. Oberflächenbehandlung von Metallen

Die thermochemischen Daten der untersuchten Reaktionen können auch zur Beurteilung über deren Anwendung bei Oberflächenbehandlungen von Metallen und Läuterungsvorgängen in Chloridschmelzen herangezogen werden. Es lassen sich Aussagen treffen, in welchen Fällen über die Gasphase oder den Schmelzfluß eine Grenzflächendiffusion in Aluminium eintreten kann oder wo umgekehrt eine Alitierung zu erwarten ist (siehe z. B. <sup>21</sup>).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Untersuchung der Reduktion von Metallchloriden mit Aluminium im Existenzbereich des Aluminiumsubhalogenides sicher Interesse verdient.

Diese Untersuchung wurde 1954 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien durchgeführt und nunmehr nach Berücksichtigung der neueren Literatur veröffentlicht.

---

<sup>21</sup> A. Schneider und W. Schmidt, Z. Metallkunde **42**, 73 (1951).