

DIE CHEMIE

(Angew. Chemie, neue Folge)

56. Jahrgang, Nr. 7/8, Seiten 45—54, 20. Februar 194

Über die Bedeutung der Oberflächenart für die Geschwindigkeit von Oxydationsprozessen und thermischen Zerfallsprozessen fester Stoffe

Von Prof. Dr. J. ARVID HEDVALL und R. HEDIN

Chalmers Techn. Hochschule, Inst. f. Chem. Technologie, Göteborg

Wir wissen heute, daß die Oberflächen wegen ihrer äußerlich gelegenen, chemisch ungesättigten Partikeln sich sowohl in struktureller als auch in chemischer Hinsicht vom Kristallinnern mehr oder weniger unterscheiden und daß die spezifische Oberflächenchemie der Feststoffe von außerordentlich großer, auch praktischer Bedeutung ist, weil alle Angriffe, Zerfallsprozesse oder sorptionsartigen Prozesse mit der Umgebung an der Oberfläche beginnen oder sich dort abspielen. Die ungestörte Oberflächenstruktur existiert natürlich nur bei niedrigeren Temperaturen, wo die charakteristischen Besetzungsichten verschiedener Flächen noch bestehen und nicht von Diffusionsvorgängen beeinflußt werden. Ferner müssen solche Studien an — auch vom Aktivitätsgesichtspunkt betrachtet — möglichst homogenen Flächen ausgeführt werden.

Von wichtigen chemischen Untersuchungen in neuerer Zeit über Oberflächenbeziehungen bei niedrigeren Temperaturen seien folgende Arbeiten beispielsweise erwähnt. Tammann¹⁾ u. Mitarb. studierten in allgemein bekannten Arbeiten die Einwirkungsgrenzen und die Schutzwirkung unangreifbarer Komponenten bei Legierungen. Goetz²⁾, Traube³⁾ u. Mitarb. untersuchten die Einwirkung der für die Oberflächen charakteristischen Blockeinteilung und wiesen die Rolle solcher Einheiten beim Angriff von Lösungsmitteln an Metallen nach. Wichtig sind in diesem Zusammenhang auch die Arbeiten in neuester Zeit von Stranski⁴⁾ über den Mechanismus des Kristallwachstums und von Bernal⁵⁾ über die Bedeutung geometrischer Faktoren bei dem Reaktionsablauf in Systemen mit festen Stoffen.

Auch die Arbeiten von Bugakow und von Aminoff besitzen hier Interesse. Bugakow u. Breschnewa⁶⁾ studierten die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit in Metallen von der kristallographischen Orientierung und stellten einen Mindestwert der Diffusionsgeschwindigkeit des Hg in Cd- und Zn-Einkristallen senkrecht zur Basisfläche fest. Die maximale Geschwindigkeit wurde parallel zu dieser Fläche beobachtet. Mit steigender Temperatur nahm aber wie erwartet der Einfluß verschiedener Richtungen ab. Aminoff⁷⁾ konnte an verschiedenen Substanzen nachweisen, daß auch die Verdampfung eine Vektoreigenschaft ist. Er erhitzte z. B. aus rhombischem Schwefel geschliffene Kugeln im Vakuum bei 100° und stellte fest, daß sich allmählich die stabilsten Flächen ausbilden, und daß somit Reziprozität zwischen Verdampfungs- und Wachstumserscheinungen an Kristallen besteht.

In der Praxis, sei es bei katalytischen Vorgängen oder bei Umsetzungsprozessen verschiedener Art, haben wir es in der Regel mit Stoffen und Reaktionsbedingungen zu tun, bei denen die Beziehungen meistens nicht mehr so durchsichtig sind, weil die Substanzen entweder aus natürlichen Gründen oder absichtlich fehlgebaut vorliegen, oder aber, weil die ursprünglichen Unterschiede der kristallographisch ungleichen Oberflächen durch Diffusionsvorgänge mehr oder weniger ausgeglichen werden. Wir begegnen in solchen Fällen sehr verwickelten Verhältnissen, u. zw. auch deshalb, weil der Fortlauf einer Reaktion in solchen Systemen auch von Keimbildungsprozessen und sonstigen von der Aktivität an neugebildeten Phasengrenzen abhängigen Erscheinungen abhängt. Die Rolle solcher bei thermischen Zerfallsvorgängen (z. B. bei $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$) erzeugter Phasengrenzen ($\text{CaCO}_3 - \text{CaO}$) ist von vielen Forschern hervorgehoben und studiert worden⁸⁾, ebenso wie der Einfluß verschiedener Oberflächen auf die Geschwindigkeit additiver Reaktionen⁹⁾.

¹⁾ Lehrbuch d. Metallographie (Voß, Leipzig 1923), 348—353; G. Tammann u. W. Krings, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 420 [1925].

²⁾ Vgl. z. B. Physic. Rev. [2] **35**, 193 [1930].

³⁾ I. Traube, P. Klein u. W. v. Behren, Kolloid-Z. **29**, 236 [1921], u. Z. physik. Chem. Abt. A, **138**, 85 [1928].

⁴⁾ Vgl. z. B. Österr. Chemiker-Ztg. **45**, 145 [1942]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 105 [1942]; Z. physik. Chem. Abt. B **51**, 319 [1942].

⁵⁾ Trans. Faraday Soc. **34**, 834 [1938]. ⁶⁾ Techn. Physics USSR **2**, 435 [1935].

⁶⁾ Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A **65**, 632 [1927]; vgl. a. **61**, 373 [1925], **65**, 23 [1927].

⁷⁾ Vgl. z. B. W. E. Garner, Trans. Faraday Soc. **34**, 940 [1938]; J. Zawadski u. S. Breschnewa, ebenda **34**, 951 [1938]; J. Hume, J. Colvin u. Mitarb. Philos. Mag. J. Sci. **1929**, 589; **1932**, 1102; Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **137**, 531 [1932]; Trans. Faraday Soc. **29**, 576 [1933]; M. L. Smith u. B. Topley, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A, **134**, 224 [1931].

⁸⁾ H. R. Thirsk u. E. J. Whitmore, Trans. Faraday Soc. **36**, 565 [1940].

Die Probleme der Einwirkung von Form- und Richtungsfaktoren auf Reaktionsverlauf und Produkteigenschaft sind auch von anderen Seiten angegriffen worden. Dabei sind an erster Stelle die topochemischen Untersuchungen über Zerfallsvorgänge, z. B. von Salzhydraten, von V. und H. W. Kohlschütter¹⁰⁾ zu nennen. Ähnliche Probleme wurden auch von Schwab und Pietsch¹¹⁾ und ihren Mitarbeitern behandelt. Dabei beobachteten sie sowohl an katalytischen Prozessen als auch an gewöhnlichen chemischen Umsetzungen von Kristallen mit Flüssigkeiten einen Einfluß auf den Verlauf nicht nur von unsymmetrisch gelegenen Kanten und Ecken, sondern auch von der kristallographischen Art der Oberfläche.

Die vorliegenden Versuche hatten vor allem den Zweck, festzustellen, ob einige in der Praxis lange beobachtete, offenbar mit ungleicher Herkunft oder Kornform zusammenhängende Unterschiede in der Einwirkungsart ein und denselben Verbindung eine kristallographisch bedingte Ursache haben könnten. Vor allem liegen derartige Erfahrungen vor auf solchen Gebieten, wo enge und konstant gehaltene Temperaturgebiete bei der Reaktion vorgeschrieben sind, z. B. bei der Herstellung chemischer Reagentien, Pigmente usw. Da es von Interesse ist, zu erforschen, ob ein solcher Oberflächeneinfluß auch bei Substanzen besteht, die erst bei höheren Temperaturen reagieren oder zersetzt werden — was man wohl vermuten könnte, da der Begriff „höhere Temperatur“ substanziell abhängig und somit relativ ist —, wurden als Beispiele die thermischen Zersetzungsvorgänge von CaCO_3 und FeS_2 gewählt.

Versuche mit Kalkspat. Drei Arten von Probekörperchen (Kantenlänge 3—4 mm) wurden hergestellt: 1. Spaltrhomboeder, 2. dünne Scheiben, parallel zur Basis geschliffen, und 3. dünne Scheiben, parallel zur Prismafläche geschliffen. Bei den Präparaten 2 und 3 bildeten Rhomboederflächen die anderen, im Vergleich mit den Hauptflächen, Basis bzw. Prisma, weit kleineren Begrenzungsfächen. Die bei den verschiedenen Versuchskörperchen vorkommenden Oberflächen wurden genau gemessen, und in den Fällen 2 und 3, bei welchen zwei ungleichwertige Kristallflächen auftreten (Basis + Rhomboeder bzw. Prisma + Rhomboeder), die Größe beider Arten bestimmt. Dann wurden die Körperchen in einem Ofen mit guter Temperaturkonstanz im trockenen N_2 -Strom ($35 \text{ cm}^3/\text{min}$) entweder bei konstanter Versuchsdauer (5 min) und steigender Temperatur (710, 740, 760, 785, 820°) (Abb. 1) oder bei konstanter Temperatur (760°) und wachsender Versuchsdauer (5, 8, 15 min) (Abb. 2) erhitzt und die Gewichtsverluste zufolge der Reaktion $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ (Dissoziationssteineratur etwa 900°) durch Wägung vor und nach dem Versuch in neutraler Atmosphäre ermittelt und auf die Einheitsoberfläche (1 cm^2) umgerechnet. Bei Präparat 1 ist dies direkt möglich, weil diese Kristalle nur von Rhomboederflächen begrenzt sind; bei den Präparaten 2 und 3 mußte für den Teil, der aus Rhomboederflächen besteht, eine aus den Versuchen mit den Spaltrhomboedern berechenbare Korrektion angebracht werden, um den Wert für den Dissoziationsanteil der Hauptflächen (Basis und Prisma) gesondert zu erhalten. Die Ergebnisse gehen aus Abb. 1 und 2 hervor.

Da es bei solchen Versuchen unmöglich ist, die Kristalloberfläche als eine völlig einheitliche Gitterebene zu erhalten — eine Verschiebung nach unten um nur eine Atomschicht kann ja die Art oder Verteilung der Bausteine völlig verändern —, überlagern sich naturgemäß auch beim genauesten Schleifen die Dissoziationseigenschaften verschieden aufgebauter Netzebenen. Dazu kommt noch die Einwirkung von Rissen und anderen Störungen. Infolgedessen sind keine sehr

¹⁰⁾ V. Kohlschütter, Helv. chim. Acta **13**, 931 [1930]; **14**, 1 [1931]; H. W. Kohlschütter, Kolloidchem. Beih. **24**, 315 [1927].

¹¹⁾ Vgl. z. B. Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. **35**, 573, 582 [1929].

großen Unterschiede zwischen den mit verschiedenen Kristallflächen erhaltenen Ergebnissen zu erwarten; man muß sich vielmehr wundern, daß sie trotz allem so deutlich hervortreten, wie aus den in Abb. 1 und 2 dargestellten Befunden mit Kalk-

abnahme zufolge der Reaktion $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$ je Quadratzentimeter Oberfläche angegeben.

Über die Dissoziations temperatur des Pyrits liegen sehr verschiedene Angaben vor. Unter den hier benutzten Bedingungen¹²⁾ verläuft der Zerfall unter etwa 590° sehr langsam. Die Versuchstemperaturen lagen zwischen 590 und 620° ; bei etwa 600° tritt aber ein plötzlicher Anstieg ein. Wie bei den Versuchen mit CaCO_3 wurden Versuchsreihen sowohl bei konstanter Erhitzungsdauer (5 und 10 min) und verschiedenen Temperaturen (Abb. 3 und 4) als auch bei konstanter Temperatur und wachsender Erhitzungszeit (Abb. 5) ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind kurvenmäßig in Abb. 3, 4 und 5 dargestellt.

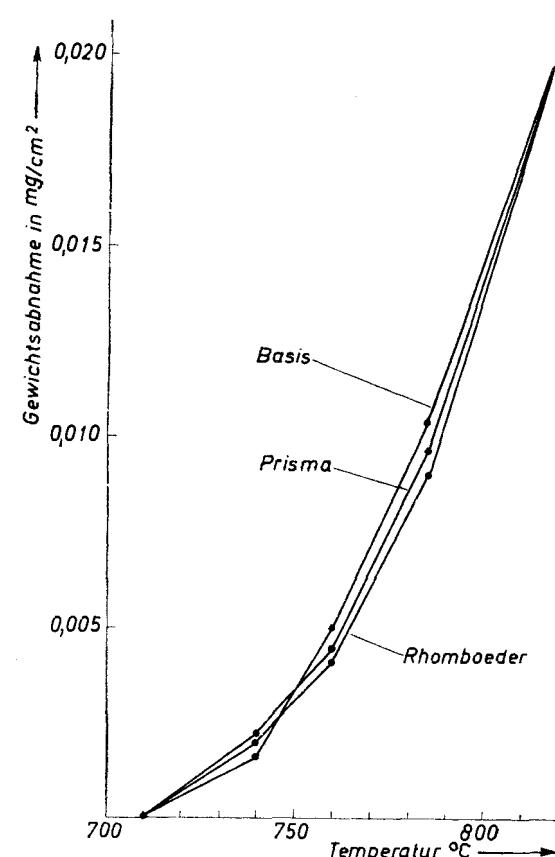
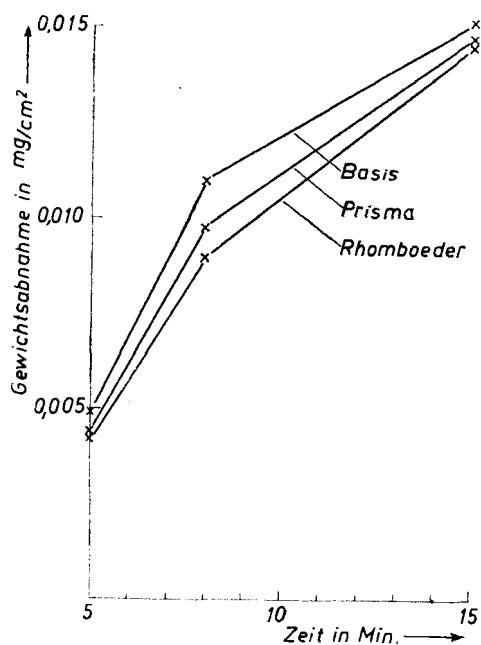


Abb. 1. Einfluß verschiedener Kristallflächen auf die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von CaCO_3 bei verschiedenen Temperaturen, Versuchsdauer 5 min.

Abb. 2. Einfluß verschiedener Kristallflächen auf die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von CaCO_3 bei verschiedenen Versuchszeiten, Temperatur = 760° .



spat erhielt. In Abb. 1 ist der Einfluß der Temperatur auf die Gewichtsabnahmen der verschiedenen Kristalle nach einer Versuchsdauer von 5 min wiedergegeben. Wie zu erwarten, nehmen die Unterschiede wegen erhöhter Diffusion mit steigenden Versuchstemperaturen ab. In gleicher Weise wirkt, wie aus Abb. 2 hervorgeht, Verlängern der Versuchsdauer. Unter 750° sind die Zerfalls geschwindigkeiten jedoch so gering, daß individuelle Unterschiede unter diesen Versuchsbedingungen nicht hervortreten.

Aus sämtlichen Diagrammen erhellt, daß die Zersetzung an den Würfelflächen schneller verläuft als an den Oktaederflächen. Es ist auch ersichtlich, daß die Unterschiede zwischen den verschiedenen Flächen bei den angewendeten Versuchszeiten mit steigender Versuchstemperatur zuerst steigen und dann (etwa über 610°) wieder fallen, genau wie bei den Versuchen mit CaCO_3 .

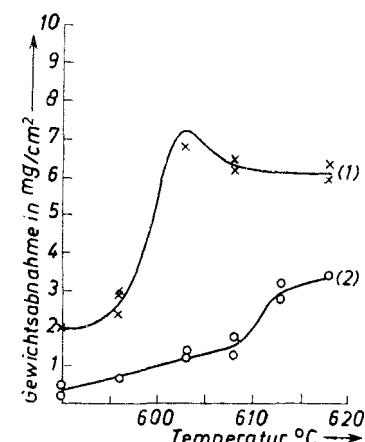


Abb. 3. Erhitzungen von FeS_2 , Würfel (1) und Oktaeder (2), in N_2 bei verschiedenen Temperaturen während 10 min.

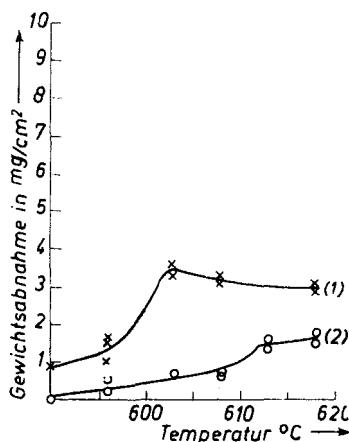


Abb. 4. Erhitzungen von FeS_2 , Würfel (1) und Oktaeder (2), in N_2 bei verschiedenen Temperaturen während 5 min.

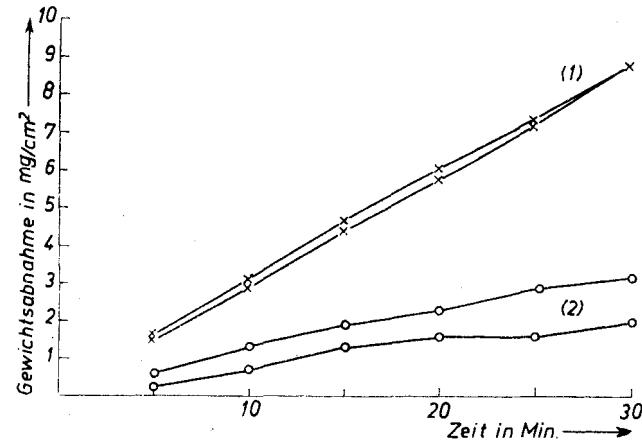


Abb. 5. Erhitzungen von FeS_2 , Würfel (1) und Oktaeder (2), in N_2 bei 596° bei verschiedenen Zeiten. Die doppelten Kurven entsprechen ausgeführten Parallelversuchen.

Versuche mit Pyrit. Zwei Arten von geschliffenen Probekörperchen wurden benutzt: 1. Würfel, 2. Oktaeder. Größere Kristalle als von etwa 3—4 mm Kantenlänge konnten auch bei diesen Versuchen nicht verwendet werden, da sonst während des Erhitzens meistens Sprünge entstehen. Die Kristalloberfläche wurde wie vorher genau gemessen. Korrekturen waren hier natürlich nicht erforderlich, weil die Probekörperchen nicht von ungleichwertigen Kristallflächen begrenzt sind. Erhitzung und Abkühlung wurden wie bei den Versuchen mit CaCO_3 im trockenen N_2 -Strom ausgeführt und die Gewichts-

S-Druck, und in der Tat findet die schnelle thermische Zersetzung bei einem S-Druck = 1 at erst über 675° statt.

Zusammenfassung. Die erhaltenen Ergebnisse bilden neue Beispiele von der erst in neuester Zeit studierten Einwirkung der Form und der Oberflächenart auf die chemische Aktivität der festen Stoffe. Man begegnet immer noch in Theorie und Praxis der Ansicht, daß das chemische Verhalten

¹²⁾ vgl. Doelter: Handbuch d. Mineralogie 4, 1, 519, 542, und Louis d'Or, J. Chim. physique 28, 377 [1931].

¹³⁾ E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston u. E. S. Larsen, vgl. Doelters Handbuch d. Mineralogie 4, 1, 519.

einer festen Verbindung durch ihre Formel und ihre Gleichgewichtsdaten gegeben ist. Dabei wird vergessen, daß die Technik in vielen und wichtigen Fällen ihr Hauptinteresse auf Geschwindigkeitsfaktoren legt und legen muß. Es kann daher nicht genügend oft betont werden, daß dabei die Oberflächenart und ihre Aktivität eine grundlegende Rolle spielen. Wir wissen heute, daß physikalische und chemische Vorgänge an Oberflächen anders verlaufen als im Innern, und daß die Aktivierungsenergien solcher Vorgänge an irgendwie unsymmetrischen Stellen erniedrigt sind. Schmelzen, Umwandlung, Diffusion und Reaktion finden an Oberflächen oder sonstigen Strukturunstetigkeiten daher leichter (bei niedrigerer

Temperatur) statt als im Innern. Bei Reaktionen spielen dabei die Keimbildung und die an Keimen erzeugten Phasengrenzen eine wichtige Rolle. Ähnliche Verhältnisse treten an Stellen auf, an denen Fremdatome eingelagert oder Verunreinigungen eingeschlossen sind. An Hand von Erhitzungsversuchen von CaCO_3 und FeS_2 wird gezeigt, daß ähnliche Einflüsse auf die thermische Zerfallsgeschwindigkeit sehr leicht nachzuweisen sind.

* * *

Die Untersuchungen wurden ermöglicht durch Unterstützung des Chalmersschen Forschungsfonds.

Eingeg. 6. November 1942. [A. 56].

Analytisch-technische Untersuchungen

Beitrag zur photometrischen Kobalt-Bestimmung in Stählen*)

Von Dipl.-Ing. ERICH STENGEL, Fried. Krupp A.-G., Essen

Die kriegsbedingte schärfere analytische Überwachung der Stahlerzeugung machte auch für die Kobalt-Bestimmung die Einführung eines möglichst schnellen und allgemein anwendbaren Verfahrens notwendig. Hierfür schienen die photometrischen Verfahren besonders geeignet. Daher wurden zunächst die bisher bekanntgewordenen photometrischen Methoden im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit für das vielseitige Programm eines Edelstahlwerkes mit Hilfe eines Polarisationsphotometers überprüft.

Bei Anwendung des Verfahrens von Bischof u. Geuer¹⁾, die die rosafarbene Kobaltammin-Verbindung zur Messung mit

Tabelle 1.
Eichfaktoren für
Co-Gehalte von 0,1—5%.
Küvette 50 mm.

Kobalt %	Extinktion E	Eichfaktor f = % Co E
0,1	0,033	3,0
0,3	0,076	4,0
0,5	0,106	4,7
0,7	0,137	5,1
0,9	0,165	5,5
1,1	0,190	6,0
1,5	0,252	6,0
2,0	0,330	6,0
3,0	0,495	6,1
5,0	0,810	6,2

Hilfe des Pulfrich-Photometers benutzen, fallen die Ergebnisse im Bereich von 1% Co und darunter erheblich zu hoch aus. Der von Vff. ermittelte „Eichfaktor 6,0“ stützt sich auf eine Versuchsreihe, die Co-Gehalte von 0,8—8,9% einschließt. Dabei steigt dieser Faktor aber von 5,5 bis 6,2 an. Es lag daher die Vermutung nahe, daß der Faktor für die niedrigen Gehalte kleiner sein müßte. An reinen Kobaltchloridlösungen wurden diese Verhältnisse weiter überprüft (Tab. 1).

Die Ergebnisse zeigen, daß erst bei Gehalten über etwa 1% Co der Faktor 6,0—6,1 benutzt werden kann, während die niedrigeren Gehalte kleinere Faktoren erfordern. Die Eich-

Nickelammonium-Salzes stört; dieser Einfluß macht sich schon ab 1% Ni geltend und muß durch Aufstellung einer Eichkurve festgelegt werden. Die dem Ni-Gehalt entsprechende Extinktion ist aus der Eichkurve zu entnehmen und in Abzug zu bringen. Mangan, das sich bei der Oxydation als Braunstein ausscheiden würde, wird durch den NH_4Cl -Zusatz in Lösung gehalten. Der Mn-Gehalt darf aber nicht sehr hoch sein: bei 2% Mn tritt eine leichte Trübung auf, die das Messen unmöglich macht; bei Zugabe der doppelten Menge NH_4Cl ist bei 2% Mn noch eine klare Lösung zu erhalten. Höhere Gehalte machen die Bestimmung unsicher. In reinen Co-Stählen kommen

Mn-Gehalte dieser Höhe nicht in Frage. Bei einer allgemeinen Anwendung dieses Verfahrens ist dieser Punkt aber zu beachten.

Die schon von Vff. erwähnte Störungsmöglichkeit durch das Ansetzen von Sauerstoffbläschen an den Küvettenwandungen machte sich oftmals unangenehm bemerkbar.

Tabelle 2.
Auswertung der gemessenen Extinktionen mit Faktor 6,0 und mit der Eichkurve.

Elektrolyteisen g	Co-Zusatz %	Extinktion E	Co ermittelt	
			mit Faktor 6,0 %	mit Eichkurve %
1	0,1	0,030	0,18	0,09
1	0,3	0,070	0,42	0,28
1	0,5	0,104	0,63	0,49
1	0,7	0,142	0,85	0,73
1	0,9	0,168	1,01	0,92
1	1,1	0,192	1,14	1,11
1	1,5	0,255	1,53	1,53
1	3,0	0,497	2,98	3,01
1	5,0	0,818	4,91	5,05

Bei dem Verfahren von Pinsl²⁾ wird die Blaufärbung des Kobaltchlorids in stark salzsaurer Lösung mit Hilfe des Pulfrich-Photometers ausgewertet.

Bei der Verwendung dieses Verfahrens für den laufenden Betrieb zeigte sich im Bereich bis 5% Co, in dem mit gleichbleibendem Filtratanteil von 25 cm³ gearbeitet wird, daß die gemessenen Extinktionen bei Gehalten um 1% Co und darunter schon sehr gering sind. Zur Erreichung einer größeren Genauigkeit wurde deshalb die Einwaage erhöht, u. zw. in der Weise,

Tabelle 3.
Ergebnisse bei Erhöhung der Einwaage für Gehalte unter 2,5% Co.

Einwaage	Extinktion Filter S 66 Küvette 150 mm E	Kobalt	
		vorhanden %	gefunden %
2	0,214	0,20	0,21
2	0,412	0,40	0,41
2	0,608	0,60	0,61
2	0,800	0,80	0,80
1	0,509	1,00	1,02
1	0,753	1,50	1,51
1	0,992	2,00	1,98

wurden. Die auf diese Weise ermittelten Ergebnisse in Elektrolyteisen-Lösungen mit Kobaltchlorid-Zusätzen zeigt Tab. 3.

Zur Verringerung der Extinktionswerte unter Beibehaltung der Küvettenlänge von 150 mm für den Bereich von 5—15% Co schreibt Pinsl eine abnehmende Anteilsmenge des Zinkoxyd-Filtrats zur Weiterverarbeitung vor. Es bestehen aber keine Bedenken, auch kürzere Küvetten zu benutzen, da diese ja mit Deckglässchen verschließbar sind und infolgedessen eine Belästigung durch Salzsäure-Dämpfe während des Photometrierens vermieden werden kann. Dadurch umgeht man aber das Abpipettieren verschiedener Filtratmengen und das notwendige genaue Ergänzen der abgenommenen Filtratmenge auf 25 cm³ mit Wasser. In diesem Bereich wurde daher

Abb. 1. Eichkurve für die Co-Bestimmung nach Bischof u. Geuer.

kurve ist daher auch nicht eine Gerade, sondern zumindest bis 1% eine leicht gekrümmte Linie, wie Abb. 1 zeigt.

Eine Versuchsreihe mit Elektrolyteisen, dem steigende Co-Mengen zugesetzt wurden, wurde mit Hilfe der Eichkurve bzw. dem Faktor 6,0 ausgewertet (Tab. 2).

Diese Gegenüberstellung zeigt nochmals deutlich, daß bei Gehalten unter 1% Co nur die mit der Eichkurve erhaltenen Werte brauchbar sind.

Bezüglich der Begleitelemente ist bei der üblichen Zusammensetzung der legierten Stähle nur mit Mangan und Nickel im Zinkoxyd-Filtrat zu rechnen. Die Färbung des

¹⁾ Vorgetragen auf der gemeinsamen Kriegsarbeitsstagung der Arbeitsgruppe für analytische Chemie des VDCh und der FBBK der Dechema am 23.—24. Oktober 1942 in Frankfurt a. M.

²⁾ Diese Zeitschr. 54, 238 [1942].