

Benetzung durch geschmolzene Salze

Von Prof. Dr. H. v. WARTENBERG

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die in der Technik (Emaille, Schmelzflußelektrolyse z. B. Al, Metall-Gläseinschmelzungen z. B. Glühlampen, metallurgische Schlacken) eine große Rolle spielende Benetzung der Wände durch die Salzschnmelze hängt erfahrungsgemäß entscheidend von der Anwesenheit von Sauerstoff ab. Dies läßt sich so erklären, daß Benetzung erfolgt, wenn die praktisch sämtliche in Betracht kommenden Unterlagen bedeckenden O^{2-} -Ionen mit im Salz vorhandenen O^{2-} -Ionen in Austausch treten. Die dazu nötigen O^{2-} -Konzentrationen brauchen nur äußerst klein zu sein, da die oberste Wandschicht entscheidet, so daß die Benetzung eine höchst empfindliche Reaktion auf O^{2-} -Ionen ist. Die einzige von O^{2-} frei zu machende Unterlage ist Graphit, während Gold unerwarteter Weise noch bis $900^\circ C$ labil oxydabel ist. Die Salze können die O^{2-} -Ionen aufnehmen entweder durch chemische Reaktionen beim Schmelzen an der Luft wie z. B. Chloride, oder bei dagegen unempfindlichen Salzen wie Sulfaten, Silicaten durch spurenweisen Zusatz von Na_2O , Al_2O_3 usw., oder durch Lösen von die Unterlagen bedeckenden größeren Oxyd-Mengen wie bei den Emailen.

Oberflächenreaktion und Adhäsion

Die Benetzung fester Unterlagen durch geschmolzene Salze wird von der Gasatmosphäre beeinflusst. In O_2 breiten sich die Schmelztropfen von Chloriden bis zum Randwinkel $\vartheta = 0^\circ$ aus, in HCl ziehen sie sich zusammen wie Wasser auf Paraffin. Diese Benetzungsfähigkeit spielt eine entscheidende Rolle in Groß-Industrien, wie der Blechemaillefabrikation, der Metallurgie bei den Schlacken, der Schmelzflußelektrolyse bei der Al-Fabrikation. Bei letzterer tritt bei Sauerstoff-Mangel der sog. Anodeneffekt auf, bei dem der Strom nur unter großer Spannungserhöhung durch Lichtbögen übergeht. Dieser Anodeneffekt hat, wie ich in einigen Arbeiten^{1, 2)} zeigen konnte, nichts mit elektrischen Phänomenen zu tun, sondern ist ein lediglich von der Sauerstoff-Atmosphäre abhängiger Benetzungseffekt, der auch bei anderen Metallgewinnungen, z. B. von Ti, auftritt, wie auch jetzt technisch anerkannt wird³⁾. Die der O_2 -Wirkung entgegengesetzte HCl -Wirkung ist noch weiter verfolgt⁴⁾, eine Erklärung für diese ganz groben Effekte aber bis jetzt nicht gegeben worden. Es hat sich nun herausgestellt, daß es sich dabei um einfache chemische Reaktionen handelt: ein Haften des Salzes findet nur bei Reaktion mit der Unterlage statt, und der Sauerstoff ist so auffällig wirksam, weil er mit allen höhere Temperaturen aushaltenden Unterlagen, oder mit den Salzen selbst reagiert, wobei Spuren genügen. HCl verhindert die Oxydierung und bringt die „physikalische“ Anziehung der Unterlage zur Geltung. Bekanntlich gilt für die Haftspannung oder Grenzflächenspannung oder Adhäsionsspannung die Gleichung (vgl. Bild 2a):

$$\sigma_{\text{fest-flüssig}} = \sigma_{\text{flüssig-Gas}} \cdot \cos\theta$$

Die Teilchen eines mit $\vartheta = 90^\circ$ auf der Unterlage ruhenden Tropfens werden gleich stark von ihren Nachbarn und der Unterlage angezogen, bei $\vartheta < 90^\circ$ ziehen die Partikel der Unterlage stärker, bei $\vartheta > 90^\circ$ schwächer an. Es kommt dabei lediglich auf die oberste Molekellage an. Sind O^{2-} -Ionen (auch chemisch aus O_2 erzeugt) zugegen, so treten sie mit den auf den Unterlagen wie SiO_2 , SiC , Metalloxyden vorhandenen O^{2-} -Ionen in Austausch, „reagieren“ und so breitet sich der Tropfen aus. Werden die O^{2-} -Ionen durch HCl ⁵⁾ beseitigt, so bleiben nur die abstoßenden Kräfte der

verschiedenartigen Ionen von Tropfen und Unterlage, der Tropfen zieht sich zusammen. Wirken O_2 und HCl auf das Salz nicht ein wie bei Na_2SO_4 , so bleibt der Effekt aus. In der Grundgleichung steht auch noch die den Zusammenhalt der Flüssigkeit charakterisierende Oberflächenspannung $\sigma_{\text{flüssig-Gas}}$. Wie nachweisbar ist, wird diese durch die kleinen Änderungen der O^{2-} -Ionen-Konzentration, die über Haften und Nichthaften entscheidet, nicht meßbar verändert.

Untersuchung der Randwinkel

Es wurden bei 500 – $600^\circ C$ schmelzende Salze oder eutektische Mischungen auf verschiedenen Unterlagen untersucht, die vorher, um H_2O -Spuren zu beseitigen, in einem Reagenrohr aus Jenaer Geräteglas 20 in HCl geschmolzen und in N_2 erstarren gelassen wurden. Es empfahl sich, nur 2–3 mm große Stücke von 0,1 bis 0,3 g zu verwenden, da sonst die Kontraktion der Tropfen mit unregelmäßigem Rande erfolgen kann. Um schnell die Atmosphäre ändern zu können, wurde ein Quarzglasapparat (Bild 1) verwandt.

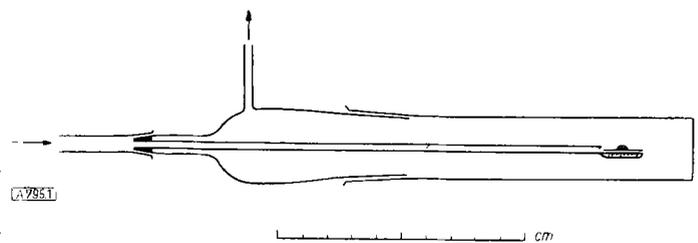


Bild 1
Quarzglasapparat zum Schmelzen von Salzen
in verschiedenen Gasen

Das Gaseinleitungs-Quarzrohr trug einen Quarzteller, auf den die Unterlagen und darauf die Salzstückchen gelegt werden konnten. Es war mit einem geschlossenen Quarzhohlkörper umschmolzen, um den schädlichen Raum zu verkleinern und in einem Glasschliff mit Picein eingekittet, durch den die Abgase entwichen. Nach Auflegen der Stückchen wurde ein 2,5 cm weites Quarzrohr mit ebendem Fenster auf den Glasschliff geschoben, das mit einem Bunsenbrenner oder kleinen elektrischen Ofen bis etwas über den Schmelzpunkt der Salze erhitzt wurde. Die Gase wurden (alles durch Schlitze verbunden) durch eine Glasleitung eingeleitet, an der mehrere Abzweigungen mit Hähnen saßen, um abwechselnd verschiedene trockene Gase einzuleiten. Das Hauptgas war mit $550^\circ C$ heißen Kupferdrähten gereinigter Bombenstickstoff, über einen Strömungsmesser zugeleitet und mit H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet, der durch einen H_2SO_4 -Blasenzähler und P_2O_5 -Rohr in das Glasleitungssystem einströmte. HCl wurde einem alten luftfreien NH_4Cl - H_2SO_4 -Kipp entnommen, O_2 wurde mit KOH und H_2SO_4 getrocknet und CO_2 -freigemacht. CO_2 wurde trocken über $550^\circ C$ heißes Cu geleitet, wobei es noch nicht reduziert wird.

¹⁾ H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. 32, 330 [1926].

²⁾ H. v. Wartenberg, ebenda 41, 448 [1935].

³⁾ W. Kroll, Metall 9, 371 [1955].

⁴⁾ H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 273, 257 [1953].

⁵⁾ Nach den Erfahrungen des I. Physikal. Institutes in Göttingen kann der Sauerstoff gelöster Oxyde auch durch Cl_2 oder Br_2 anstatt HCl beseitigt werden, z. B. aus K_2O in KCl mit 126 kcal/Mol Wärmenentwicklung, was auch ausreicht, wenn man berücksichtigt, daß es sich um Lösungen handelt.

Während der Versuche wurde ab und zu der N_2 auf O_2 -Freiheit (0,002 Vol.%) geprüft mit einem kleinen handlichen Apparat, der P-Nebel anzeigt⁶⁾.

Die Tropfen konnten durch ein 5fach vergrößerndes kleines Fernrohr beobachtet werden, das ein Fadenkreuz mit einem drehbaren Faden hatte, der Winkelmessungen an einem kleinen Teilkreis erlaubte, so daß der Randwinkel ϑ des etwa halbkugeligen Tropfens gegen die Unterlage gemessen werden konnte, bei vielen Wiederholungen der Versuche auf wenige Grad genau. Oft wurde bei den Effekten auf die Winkelmessung verzichtet, da der bloße Anblick des Tropfens, die mehr oder weniger starke Ausbreitung völlig genügte. Wenn es irgend anging, wurde reversibel beobachtet, z. B. erst in HCl, dann in N_2 , dann in O_2 , dann HCl usw. Bei HCl und O_2 geschahen die Änderungen meist ruckartig und jedenfalls genügten ca. 5 min, um die endgültige Form des Tropfens zu erzielen.

Unterlagen

Als Unterlagen dienten etwa $1,5 \times 2$ cm große Plättchen aus Quarzglas, SiC (in schönen hellgrünen Kristallen, dankenswerterweise zur Verfügung gestellt von Elektrowerke Kempten, Gefahrt), Pt, Graphit und Gold. Bis auf C und Gold sind die entscheidenden obersten Lagen unzweifelhaft mit O^{2-} -Ionen bedeckt. Pt ist erfahrungsgemäß⁷⁾ nur durch besondere Maßnahmen von einer auch bei hohen Temperaturen festsitzenden Oxyd-Schicht zu befreien. SiC wurde zuerst gewählt, weil es zu 90% kovalent nach Pauling gebunden ist⁸⁾, also nur wenig gerichtete Kraftlinien nach außen entsendet. Es ist aber klar, daß es sich auch nach frischer Ätzung mit HF sofort wieder mit einer unsichtbaren, aber entscheidenden SiO_2 -Haut überzieht, erst recht bei hohen Temperaturen und Gegenwart von Oxyden in den Schmelzen. Wie bei allen Oberflächenspannungsversuchen kommt es theoretisch nur auf die oberste Molekellage an und diese ist eben SiO_2 oder Pt-Oxyd. Graphit adsorbiert bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur durch seinen Paramagnetismus nachweisbaren O_2 , der bei höheren Temperaturen adsorbiertem CO_2 und schließlich CO Platz macht. Jeder, der geschmolzene Chloride oder Fluoride elektrolysiert hat, weiß aber, daß die Elektrolyse zuerst einige Zeit schön vor sich geht und erst später plötzlich der Anodeneffekt, d. h. die Nichtbenetzung der Graphitanode einsetzt, wenn eben der adsorbierte Sauerstoff, der die Schmelze mit Oxyd beliefert, herauselektrolysiert ist. Für eine Dauerelektrolyse ist unbedingt Auflösen von Oxyd nötig. Alle diese Unterlagen zeigten keine merklichen Unterschiede. Abnorm erwies sich im Anfang nur Gold, das deshalb erst am Schluß besprochen werden soll.

Messung der Oberflächenspannung gegen verschiedene Gase

Zur Beurteilung der Haftspannung $\sigma_{fest-flüssig}$ in verschiedenen Atmosphären ist nach der Grundgleichung noch festzustellen, ob die Oberflächenspannung $\sigma_{flüssig-Gas}$ der Flüssigkeit in verschiedenen Atmosphären konstant bleibt. Es ist schon nachgewiesen¹⁾, mit der Jägerschen Blasen-druckmethode⁹⁾, daß bei NaCl und $CaCl_2$ Zusätze von einigen Prozenten Na_2CO_3 oder CaO, also O^{2-} -Ionen, die Jägersche $\sigma_{flüssig-Gas}$ sich nicht ändert. Es muß aber auch gezeigt werden, daß die Verringerung der Haftspannung oder die Kuppenbildung in einer HCl-Atmosphäre unter Bildung von 10^{-3} Mol/l $KHCl_2$ ⁴⁾ sie auch nicht ändert. In einer früheren Veröffentlichung⁴⁾ ist leider die Kuppenbildung

⁶⁾ H. v. Wartenberg, Chem.-Ing.-Technik 26, 418 [1954].

⁷⁾ Gmelin-Handbuch VIII. Aufl. Bd. Pt, Abt. C, S. 30 ff.

⁸⁾ Vgl. E. G. Rochow: Einführung in die Chemie der Silikone; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1952, S. 31.

⁹⁾ F. M. Jäger, Z. anorg. allg. Chem. 101, 1 [1917].

einfach einer veränderten $\sigma_{flüssig-Gas}$ zugeschrieben, was falsch ist. Da scharfkantige Platinkapillaren für die Ausbildung der Blasen nach Jäger wegen des Angriffs durch HCl bei Gegenwart von KCl⁴⁾ nicht benutzt werden konnten, mußten weniger scharfkantige Quarzkapillaren, ca. 1 mm weit, verwandt werden und damit auf Messungen von Jägerscher Präzision verzichtet werden. Die Kapillaren wurden mit einem Hg-Manometer verbunden, das sich durch Überschieben von Schwarzpapierhüllen mit 1 mm breiten Schlitzen als Blenden mit Hilfe eines Mikroskopes leicht auf 0,01 mm ablesen ließ. Die Kapillarenöffnung konnte in das in einem kleinen Quarztiegel im elektrischen Ofen geschmolzene Salz getaucht werden, indem der Tiegel an einen Quarzstab geschmolzen war, der mit einer Schraubvorrichtung langsam so weit in dem gasdurchströmten Quarzrohr gehoben wurde, daß die Kapillare eben eintauchte, was am plötzlichen Druckanstieg erkennbar war. Von oben konnten in die Kapillaren abwechselnd N_2 und HCl eingeleitet und der zur Blasenbildung erforderliche Druck gemessen werden. Immerhin wurden so für KCl 97 dyn/cm gemessen statt der Jägerschen 90. Es ergab sich, daß der erforderliche Druck bei beiden Gasen auf 0,01 mm genau derselbe war, die kleine an KCl gebundene HCl-Menge also $\sigma_{flüssig-Gas}$ gar nicht änderte. Die auffällige Kuppenbildung des in HCl geschmolzenen KCl war also lediglich der veränderten Haftspannung zuzuschreiben.

Änderung des Randwinkels

Um eine Vorstellung von der Größenordnung der Änderung des Randwinkels ϑ und der durch $\cos\vartheta$ damit gemessenen Änderung der Haftspannung zu geben, seien vorweg solche Randwinkelmessungen bei der eutektischen Mischung von CsCl, NaCl (500 °C) in verschiedenen Gasen auf SiC und SiO_2 nach zahlreichen Messungsreihen wiedergegeben: N_2 30°, Cl_2 35°, CO_2 30°, HBr 40°, HCl 70–80°, O_2 0°, HF (bei Na_3AlF_6 auf Graphit) (vgl. Bild in⁴⁾, Seite 259) 100°. Die Haftspannung sinkt also z. B. in HCl auf 0,2 der Oberflächenspannung $\sigma_{flüssig-Gas}$, in HF wird sie negativ, in O_2 gleich; oder in HF ziehen sich die Ionen der Schmelze gegenseitig mehr an, als sie von der Unterlage angezogen werden, in O_2 überwiegt die Anziehung der Unterlage vollständig. Im indifferenten N_2 dürfte die normale Haftspannung wirken. Wichtig sind aber nicht die Feinheiten des Einflusses aller möglichen Gase, sondern nur die groben entgegengesetzten Änderungen durch O_2 und HCl.

Wirkung der O^{2-} -Ionen

Untersucht wurden folgende Salze (Gewichtsprozent):

50 BaCl₂, 21 NaCl, 29 KCl, 600 °C

81 CsCl, 19 NaCl, 500 °C

54 Li₂SO₄, 46 Na₂SO₄, 600 °C

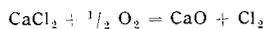
Beim letzten Salz wurde $\vartheta \sim 50^\circ$ gar nicht von O_2 und HCl beeinflußt. Es reagiert nicht mit den Gasen. Der Sauerstoff ist nicht als solcher wirksam, sondern nur wenn er mit dem Salz reagiert, wie er es mit den Chloriden tut. Dies folgt schon aus dem Umstand, daß beim Wechsel von N_2 auf O_2 sofort Ausbreitung eintritt, aber rückwärts von O_2 auf N_2 die Ausbreitung bestehen bleibt, weil N_2 die Reaktion nicht rückgängig macht. Für den chemischen O_2 -Effekt genügen sehr kleine O_2 -Konzentrationen. In den N_2 -Strom wurde hinter das glühende Cu-Rohr ein kleiner Blasenähler eingeschaltet mit $CuSO_4$ -Lösung und etwas Hg als Kathode. In das Einströmungsrohr war als Anode ein Platindraht eingeschmolzen, so daß dem N_2 -Strom (40 ml/min) mit einem Amperemeter meßbare O_2 -Mengen

beigemischt werden konnten (0,1 A = 0,35 ml/min). Bei 0,1% breitete sich der Salztropfen sofort aus. Man konnte auch auf anderem Wege nachweisen, daß es nur auf O²⁻-Ionen, nicht auf O₂ ankam. Da dieser mit Chloriden reagiert¹⁾ wurden 0,4 g schwere CsNaCl₂-Tropfen erst in HCl, dann in N₂ klargeschmolzen und erstarren gelassen. Dann wurde eine Messerspitze, 0,5 mg (Mikrowaage) CaCO₃ daraufgeschüttet und wieder in N₂ geschmolzen. Das CaCO₃ löste sich mit sichtbarer CO₂-Bläschenbildung im Salz und sofort breitete sich der Tropfen aus, obgleich kein O₂ mit dem geschmolzenen Salz in Berührung gekommen war. Bei solchen relativ hohen Oxydkonzentrationen war übrigens die Quarz- oder SiC-Unterlage sichtbar angeätzt, hatte also mit dem Salz reagiert. Dasselbe wird bei kleineren Sauerstoff-Konzentrationen unsichtbar erfolgen. Diese Methode der O²⁻-Ionen-Zuführung war auch bei LiNaSO₄ wirksam. CaCO₃-Zusatz breitete den Tropfen aus, O₂ wie gesagt, nicht.

Der Einfluß von O²⁻-Ionen wird gut bestätigt durch Beobachtungen von Stasiw und Teltow¹⁰⁾, die AgCl und AgBr bei 600 °C durch O₂ oder durch Zufügen von sich ungespalten lösendem Ag₂O auf den Randwinkel 0° bringen konnten, während sich in N₂ Kuppen bildeten. Dabei erreicht die bei Einleiten von O₂ in AgBr zu erhaltende Ag₂O-Konzentration erst nach Stunden die optisch nachweisbare Größe von 0,01%, während die Benetzungsfähigkeit nach ganz kurzem Einleiten entstand, die wirksame O²⁻-Ionenkonzentration bleibt also unter 0,01%. Die größere Haftspannung von mit O₂ geschmolzenem AgCl ist nach Mitteilung von Physikern auch praktisch bedeutsam, wenn man Glas- oder Quarzfenster auf Glasröhren kitten will. Reines AgCl springt ab, O²⁻-Ionen enthaltendes haftet. Diese praktische Erfahrung wird ausführlich bestätigt durch Clark und Mitchell¹¹⁾.

Nachweis der Oxyde

Daß die Chloride im Gegensatz z. B. zu LiNaSO₄ mit trockenem O₂ reagieren, O²⁻-Ionen bilden, z. B. nach dem Schema



beim Schmelzen ist bereits nachgewiesen¹⁾. Beim Durchleiten reiner trockener Luft durch BaCl₂ bzw. CaCl₂ bei 1000 °C entstehen im Gleichgewicht 0,3 bzw. 3,9 ml Cl₂/l, also die äquivalenten Mengen BaO bzw. CaO gelöst in der Schmelze. Bei NaCl/CsCl bei nur 500 °C ist ein solcher Umsatz theoretisch wohl denkbar, aber ein evtl. Cl₂-Gehalt ist mit KJ-Stärke nicht einwandfrei nachzuweisen. Es wurden deshalb 15 g des Salzgemisches in einem Reagensglas aus Jenaer Geräteglas 20 mit Schliffkappe und bis beinahe zum Boden reichendem Einleitungsrohr auf einer Flamme in HCl geschmolzen, um sie sicher wasserfrei zu machen, dann 1/2 h in N₂, um den HCl zu vertreiben und dann 5 l trockener O₂ in 2 h durchgeleitet. Dabei kroch das Salz einige Zentimeter an der Wand hoch, was es in N₂ nicht tat. Der Benetzungseffekt war also vorhanden. Nach dem Abfüllen wurden 30 ml ausgekochtes Wasser mit 2 Tropfen Bromthymolblau zugegeben, die gelb blieben. Erst auf Zusatz von 0,5 ml NaOH-Lösung mit 0,03 mg/ml trat Bläuung ein. Die 15 g Salz enthielten also weniger als 10⁻⁴% NaOH. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt. Es wäre noch möglich, die O₂-Konzentration durch das O₂-Potential eines Golddrahtes in der Schmelze zu messen¹²⁾. Die mit 5·10⁻⁴% Na₂O als Grenze angegebene Empfindlichkeit ist aber nicht besser als die Indikatorermethode. Die Bildung von Na₂O durch den eingeleiteten O₂ ließ sich aber doch dadurch nach-

weisen, daß das Glasrohr nach den vielen Schmelzversuchen nach dem Auswischen und Trocknen einen deutlichen zarten weißen Belag aufwies oberhalb des Schmelzvolumens, in der Kriechzone. Er änderte sich nicht in 2 Tagen in HCl, verschwand aber in 1/2 h in sehr verd. HF, so daß das Glas ganz blank wurde. Er bestand also aus den addierten Resten von SiO₂, die aus dem Na₂SiO₃ stammten, das durch den in Summa vielstündigen Angriff des Glases aus dem in der Schmelze gebildeten Na₂O entstanden war. Die kleine, unter 10⁻⁴% liegende O₂-Ionen-Konzentration hatte also schon zur Erzwingung der Benetzung genügt.

Deutung des O²⁻-Ioneneffektes

Als bisheriges Resultat kann man also feststellen, daß eine O²⁻-Ionen enthaltende Schmelze eine O²⁻-Ionen enthaltende Unterlage benetzt. Der Vorgang besteht nach Bild 2b darin, daß die O²⁻-Ionen von Unterlage und Salz

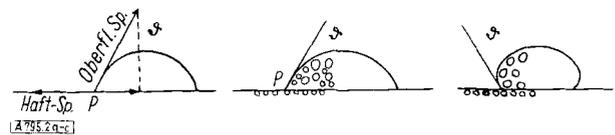


Bild 2

a) Ein Randpunkt der Flüssigkeit P wird nach links durch die Haftspannung der Unterlagen-Molekeln, nach rechts durch eine Komponente der Oberflächenspannung der Flüssigkeit gezogen. b) Bei P können die O²⁻-Ionen (kleine Kreise) der Flüssigkeitsoberfläche mit denen der Unterlagenoberfläche platzwechseln. c) Bei P stoßen die Cl⁻-Ionen (große Kreise) der Flüssigkeit die O²⁻-Ionen (kleine Kreise) der Unterlagenoberfläche ab

bei P an der entscheidenden Spitze des Randwinkels sich austauschen und dabei die Spitze wandert. Die Unterlage ist von O²⁻-Ionen bedeckt und die Schmelze auch. Also sollte die Schmelze abgestoßen werden. Die beweglichen O²⁻-Ionen in der Schmelze und die festen in der Unterlage sind aber gleichartig, haben atomaren Abstand und passen in beide Lagen, so, daß sie als Anfang einer chemischen Reaktion die Plätze wechseln können. Der Bruttoeffekt ist dann, daß sich an der Grenzfläche Na₂SiO₃ aus SiO₂ der Unterlage und Na₂O der Schmelze bildet. Kurz ausgedrückt: Benetzung erfolgt nur bei Reaktion zwischen Unterlage und Schmelze oder „saure“ Unterlagen werden nur von „Basen“ (O²⁻-haltige benetzt und umgekehrt. Wenn ein solcher chemischer Platzwechsel nicht möglich ist, lassen sich die O²⁻-Ionen nicht etwa durch andere Ionen, z. B. S²⁻ ersetzen. Um dies zu prüfen, wurde im Apparat (Bild 1) reinweißes AgCl in N₂ auf SiO₂ geschmolzen: $\theta = 80^\circ$. Nach dem Erkalten wurde eine Messerspitze chemisch gefälltes (also vermutlich O-Spuren enthaltendes) Ag₂S aufgeschüttet und wieder geschmolzen, wobei sich Ag₂S löst unter Schwärzung des Tropfens: N₂ 65°, Luft 50° (Oxydation des S), HCl 95°, N₂ 80° (der alte Wert). Die ersten etwas verkleinerten Werte für N₂ und Luft beruhen vermutlich auf Sauerstoff-Spuren im Ag₂S, nach deren Verbrauch die Ausbreitung zum Stillstand kommt. Jedenfalls ist der S²⁻-Effekt minimal.

Wenn aber eine chemische Reaktion mit der Wand möglich ist, wird S²⁻ sehr benetzungsfähig, z. B. bei metallurgischen Schlacken. Nach Ol' shanskii (vgl. W. Eitel: Physic. Chemistry of Silicates, Chicago 1954, S. 191) kriecht FeS mit großer Geschwindigkeit in einigen μ dicken Schichten über weite Strecken von Fe- und Silicat-Wänden. Es kann natürlich mit Fe reagieren, aber auch mit Silicaten, indem sich Fe₂SiO₄ bildet, in welchem FeS beträchtlich löslich ist.

Wenn keine O²⁻-Ionen in der Schmelze vorhanden sind, hat man das Schema Bild 2c. Die Cl⁻-Ionen der Schmelze treten nicht in Platzwechsel mit den O²⁻-Ionen der Unterlage und stoßen sie ab. Der Tropfen nimmt seine durch

¹⁰⁾ O. Stasiw u. I. Teltow, Z. anorg. allg. Chem. 257, 109 [1948].

¹¹⁾ P. V. Med. Clark u. S. W. Mitchell, J. Photograph. Sci. 4, 3 [1956].

¹²⁾ H. Lux, Z. Elektrochem. 45, 309 [1939].

Schwerkraft und Oberflächenspannung bedingte Form an. Die Beobachtung lehrt, daß dies um so energischer stattfindet, je kleiner das Anion ist. Die Randwinkel sinken nach der Reihenfolge F^- , Cl^- , Br^- (vgl. S. 259). Es sieht also so aus, als ob die äußerste Grenzschicht der Schmelze aus diesen Anionen besteht. Dasselbe gilt für „basische“ Schmelzen, da die O^{2-} -Ionen so ruckartig wirken, trotz minimaler Konzentration im Salz, also an der Oberfläche konzentriert sind.

Oxyd-Bildung auf Metalloberflächen

Bisher ist nur die Notwendigkeit der O^{2-} -Ionen in der Schmelze und ihre Entstehung betrachtet. Ebenso wichtig ist die Bedeckung der Wand damit. Ohne solche werden z. B. Metalle nicht von gegenüber Sauerstoff indifferenten Silicaten oder Boraten benetzt. Um Emailen oder Glas auf Glühlampeneinschmelzungen auszubreiten, muß erst eine Oxydschicht auf den Metallen erzeugt werden, die mit den Silicaten reagieren kann. Die Blechemaille muß auf das Eisen unbedingt bei O_2 -Zutritt in Muffelöfen aufgebrannt werden. Die stark saure bei rund $600^\circ C$ erweichende Masse breitet sich dabei unter Aufnahme von bis 25% FeO an der zähflüssigen Grenzfläche aus¹³⁾ und benetzt das Metall. Wohl von diesem ersten Überfließen zu unterscheiden ist die spätere Aufrauhung des Eisens und „Verankerung“ der Emaille z. B. durch die Reaktion der Co^{2+} und Co^{3+} in der Grundemaille¹⁴⁾. Das gleiche gilt für Metalleinschmelzungen in Glas¹⁵⁾: „Das Haften des Glases ist um so besser, je leichter die während des Verschmelzungs Vorganges auf der Metalloberfläche gebildete Oxyd-Häute vom hochoverhitzten Glas aufgenommen werden („gelöst“). Es bildet sich demnach an der Grenzfläche ein „Zwischenglas“ mit allmählich abnehmendem Gehalt vom Oxyd des Einschmelzmetalles. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung des Haftmechanismus steht die Beobachtung, daß bei völligem Fehlen der Oxyd-Schicht auf der Metalloberfläche elektrischer Einschmelzungen in H_2 , N_2 , CO_2 kein oder ungenügendes Haften stattfindet. Dagegen ist die Haftfestigkeit auch in N_2 und CO_2 gut, sobald die Metalloberfläche vorher oxydiert wurde“. Bei aus älteren Zeiten stammenden Glühlampen kann man geradezu die rote Cu_2O -Glasschicht sehen, die von den mit oxydierbarem Cu überzogenen „Manteldrähten“ herrührt. Das saure Silicat wird also an der oxyd-haltigen Unterlage basisch und bei der großen Zähigkeit bleibt die dem Metall anliegende entscheidende dünne Schicht auch basisch.

Randwinkelmessung von Silicaten liegen vor von *Ellefson* und *Taylor*¹⁶⁾. Sie untersuchten 0,3 bis 0,5 g schwere Tropfen auf Unterlagen von Pt, Graphit, Au im elektrischen Ofen bei $1000^\circ C$ im Vakuum, in N_2 oder O_2 , wobei sie aber offenbar der großen Viscosität halber Erhitzungsdauer bis 70 h anwandten. Als Substanzen dienten Na_2SiO_3 mit 42% Na_2O (also Mischung von gleichen Teilen Na_2SiO_3 und $Na_2Si_2O_5$), stark verdampfendes $LiBO_2$, also variabler Zusammensetzung, und eine stark saure Emaille mit $SiO_2 + B_2O_3$. Die Randwinkel waren:

Na_2SiO_3 auf Pt:	N_2 und Vakuum $61-64^\circ$, O_2 in min nach 0° strebend. Nach erneutem Vakuum nach 12 h wieder 57° .
auf Au:	N_2 und Vakuum $54-57^\circ$, O_2 $54-56^\circ$.
auf Graphit:	140° .
$LiBO_2$ auf Pt:	N_2 85° , O_2 0° in sec.
Emaille auf Pt:	N_2 60° , O_2 0° in min.
auf Graphit:	150° .

¹³⁾ A. Dietzel, Naturwissenschaften 25, 440 [1937].

¹⁴⁾ Zusammenstellung: W. Eitel: Physic. Chemistry of the Silicates. Chicago 1954, S. 1391.

¹⁵⁾ W. Espe u. M. Knoll: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Springer 1936, S. 328.

¹⁶⁾ B. Ellefson u. N. Taylor, J. Amer. ceram. Soc. 21, 193 u. 205 [1938].

Bemerkenswert sind der stets eintretende O_2 -Effekt und die unterstrichenen Zahlen (Au wird später behandelt). Bei Pt und Na_2SiO_3 ist der Effekt reversibel (nur für dieses Beispiel untersucht), der Randwinkel nimmt praktisch den ursprünglichen Wert an, wenn nach der Oxydation einige Dutzend Stunden evakuiert wird. Dies ist leicht damit zu erklären, daß das die Ausbreitung erzeugende Pt-Oxyd im Vakuum bei $1000^\circ C$ dissoziiert. Bekanntlich verlieren Pt-Tiegel nur in O_2 -haltiger Atmosphäre an Gewicht, weil Pt-Oxyd unter Dissoziation verdampft. Auf Graphit tritt bei $1000^\circ C$ infolge des Mangels jeder Spur O_2 das Überwiegen der Oberflächenspannung gegen die Haftspannung zutage.

Die Betrachtungen der letzten zwei Abschnitte beziehen sich auf mit O^{2-} -Ionen bedeckte Unterlagen von Siliciumdioxid oder Metall- (z. B. Pt) oxyd. Grundsätzlich genießen die O^{2-} -Ionen keinen Vorrang vor anderen Ionen, da es für die Benetzung nur darauf ankommt, daß Schmelze und Wand dieselbe austauschbare Ionensorte enthält. Bei der Allgegenwart von O^{2-} -Ionen in Natur und Technik spielen diese aber gegenüber anderen eine überwältigende Rolle. Man kann einfach keine etwas höheren Temperaturen aushaltende Unterlagen finden, die nicht O^{2-} -Ionen, wenigstens an der Oberfläche, enthielten, oder durch O_2 verändert würden (z. B. etwa CaF_2 , BN). Das einzige Material, an dem sich in der Hitze keine absorbierten O^{2-} -Ionen halten können, ist Graphit. Und dieser wird in der Tat nicht benetzt, wenn die Salze keine O^{2-} -Ionen enthalten, wie bei den Silicaten oder den Chloriden und Fluoriden beim Anodeneffekt, wenn darin befindliche O^{2-} -Ionen herauselektrolysiert sind. Wie Graphit müßte sich nach den bisherigen Kenntnissen auch Gold verhalten, das als einzig wahres Edelmetall bei höheren Temperaturen gilt. Das ist aber nicht so unbedingt der Fall, vielmehr erlaubt gerade der so empfindliche Benetzungseffekt von Salzschnmelzen nachzuweisen, daß Au bis ca. $900^\circ C$ sich merklich oxydiert.

Verhalten von Gold

Tropfen von CsCl, NaCl verhielten sich auf mit Seesand poliertem Feingoldblech bei $500^\circ C$ zuerst ganz unregelmäßig. Erst als das Blech 5 min in verd. HCl gebadet war, bildeten sich regelmäßig Tropfen mit großem Randwinkel in N_2 . Wurde das Blech ohne Salz in Luft etwas geglüht und nun in N_2 ein Salztropfen darauf geschmolzen, so zerlang er sofort. Massives Gold schien sich also bei $500^\circ C$ mit einer Oxyd-Haut zu überziehen. Bei fein verteiltem Au hatten schon *Thiessen* und *Schütza*¹⁷⁾ gezeigt, daß nach längerem Erhitzen bei $450^\circ C$ sich mit HCl ausziehbares Oxyd gebildet hatte. Bei $500^\circ C$ war also auch auf massivem Gold die Bildung einer ausreichenden monomolekularen Schicht verständlich. Um zu sehen, bis zu welchen Temperaturen sich Oxyd bildet, sind aber Chloride nicht empfehlenswert, da sie nicht in Luft geschmolzen werden können, ohne O^{2-} -Ionen zu bilden. Es muß das in Luft geglühte Blech erst abgekühlt und dann in Stickstoff erhitzt werden. Bei der zwischenliegenden Abkühlung kann aber bei irgendeiner zwischenliegenden Temperatur eine Oxydation stattgefunden haben. Man muß also den Ausbreitungseffekt mit O_2 -unempfindlichen sauren Salzen untersuchen, die sich bei genügenden Oxyd-Mengen auf der Wand ausbreiten. Die oben beschriebenen Versuche von *Ellefson* mit saurem $Na_2SiO_3 + Na_2Si_2O_5$ bei $1000^\circ C$ zeigen, daß dieses Salz in N_2 , Vakuum und O_2 denselben Randwinkel 55° zeigt, daß also bei $1000^\circ C$ sich kein Goldoxyd mehr bildet, das durch seine Lösung im Silicat den Tropfen zerfließen läßt.

¹⁷⁾ P. A. Thiessen u. H. Schütza, Z. anorg. allg. Chem. 243, 32 [1939].

Dieser Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß in eine frei in der Luft glühende, senkrecht stehende, 2,7 cm lange, 0,6 cm weite Wendel aus 0,75 mm dickem Pt-Draht von oben ein 2,5 mm breites Goldblech eingehängt wurde, das unten rechtwinklig umgebogen war. Auf diese waagerechte Fläche wurde eine Perle aus selbsterschmolzenem $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit 42% Na_2O wie bei *Ellefson* gelegt und durch die Zwischenräume der Pt-Windungen mit einem Binokularmikroskop (Vergrößerung 10fach) mit 13 cm Objektabstand betrachtet. Die Wendel wurde elektrisch so stark erhitzt, daß das Au-Blech am Rande beinahe schmolz. In Übereinstimmung mit *Ellefson* zerfloß auch bei 4-stündigem Erhitzen der Tropfen nicht im mindesten und zeigte nach dem Erkalten einen Randwinkel von 52°. Auf einem eingehängten Pt-Streifen dagegen breitete sich das Silicat alsbald aus und kroch in 1 h einige Millimeter hoch auf den senkrechten Teil des Streifens.

In dem Temperaturintervall von 500 bis 1000°C (bei 500°C sicher Goldoxyd, bei 1000°C sicher nicht) wurden eine große Zahl Versuche angestellt, in der Hauptsache mit Na_2SO_4 , das in einem kleinen, 3×9 cm elektrischen Ofen auf einem etwa 2 cm breiten Feinstgoldblech auf Quarzunterlage geschmolzen wurde. Dann wurde mit einem Binokular-Mikroskop (10fach) mit Meßokular der Basisdurchmesser der kuppenförmigen Tropfen messend verfolgt, auf 0,05 mm genau. Dies war wesentlich genauer als die nur zur flüchtigen Kontrolle benutzten Randwinkelmessungen, zumal das Goniometerobjektiv zu heiß wurde. Das Au-Blech wurde stets in HCl gebadet, ein Körnchen Na_2SO_4 geschmolzen (884°C) und nach dem Erstarren B_2O_3 in winzigen Mengen daraufgelegt und wieder geschmolzen. Die Resultate bei einem blank gewalzten Goldblech von Heraeus waren:

1.) Reines Na_2SO_4 schmolz stets zur Kuppe $\vartheta = 47^\circ$, die ihren Durchmesser bis 1020°C hin und zurück nicht änderte, gleichgültig, ob das Au-Blech vor dem Schmelzen längere Zeit bei 800°C geglüht war. Der Tropfen sprang nach dem Erkalten von selbst ab.

2.) Ein B_2O_3 -Zusatz ändert nichts.

3.) Launisch waren die Resultate bei Zusatz von Na_2CO_3 , also mit O^{2-} -Ionen. Die Tropfen breiteten sich meist um

etwa 10% aus und zogen sich bei 1000°C in Bruchteilen einer Stunde auf ihren ursprünglichen Durchmesser zusammen. Das Na_2O verdampfte, der Tropfen bläute nicht mehr Lakmuspapier. In Einzelfällen breiteten sie sich beim Schmelzen beinahe völlig aus und zogen sich dann wieder zusammen, wobei der Rand eigentümlich langsam zuckende Bewegungen machte. Niemals aber breitete er sich so ruckartig wie bei Pt auf $\vartheta = 0^\circ$ aus. Der Tropfen haftete nach dem Erkalten ganz fest auf dem Au.

Es sieht so aus, als ob noch bei 800 bis 900°C auf der Goldoberfläche O^{2-} -Ionen sind, die mit eventuell in der Schmelze vorhandenen in Austausch treten. Nach Analogie von Ag_2O in Silber könnte es sich um verdünnte, durch den Lösungsvorgang stabilisierte gelöste Goldoxyde handeln. Da saure, O^{2-} -Ionen-freie Salze sich nicht ausbreiten, so können nur sehr geringe Mengen Goldoxyde in Au gelöst sein, die bei ihrer Lösung in der Salzsäure zu unbedeutende Mengen O^{2-} -Ionen bilden. Alkalische Schmelzen können durch Aurat-Bildung die Goldoxydation dagegen unterstützen. Ganz neuerdings finden *Carpenter* und *Mair*¹⁸⁾, daß bei 900°C ein Golddraht bei 10^{-3} Torr meßbare O_2 -Mengen verbraucht unter Bildung eines flüchtigen Goldoxydes, das sich an der Glaswand sichtbar niederschlägt, aber bald zerfällt. Ein gasförmiges Goldoxyd muß sich aber auch im festen Gold lösen, was dann zu der eben entwickelten Ansicht paßt. Schließlich ist der von *Lux*¹²⁾ nachgewiesene Umstand, daß ein Golddraht bis 950°C in Salzsäuremelzen als Sauerstoff-Elektrode quantitativ benutzt werden kann, nicht denkbar ohne die Möglichkeit der Oxydation des Goldes bis zu solchen Temperaturen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Firma Knapsack-Griesheim, insbesondere Direktor Dr. Ritter, bin ich für finanzielle Unterstützung bei dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 12. Februar 1957 [A 795]

¹⁸⁾ L. G. Carpenter u. W. N. Mair, Nature [London] 179, 212 [1957].

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur molekülspektroskopischen Gruppenanalyse gesättigter Kohlenwasserstoffe

Von Prof. Dr. H. LUTHER und Dipl.-Chem. H. OELERT

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

Ergänzend zu Intensitätsmessungen an den IR-Banden von Paraffinen wurden die Absorptionskoeffizienten einiger Schlüsselfrequenzen von Fünf- und Sechsring-Naphthenen bestimmt. Mit dem zur Verfügung stehenden Material wurde ein Analysenverfahren für Gemische gesättigter Kohlenwasserstoffe ausgearbeitet, bei dem folgende Gruppen bestimmt wurden: Lang- und kurzkettige Alkyle, Methylgruppen und Naphthene. Die Anwendbarkeit der Methode wurde an Testgemischen und bei der Analyse von Weißölen geprüft. Die Ergebnisse wurden mit Werten anderer Strukturanalysen für Kohlenwasserstoff-Gemische verglichen.

Die grundsätzlichen Bedingungen für eine IR-spektroskopische Gruppenanalyse von Gemischen gesättigter Kohlenwasserstoffe wurden verschiedentlich behandelt. Dabei wurden auch einige Verfahren vorgeschlagen und erprobt. Für das Gebiet des mittleren Infrarot seien die Arbeiten von *Cross*, *Richards* und *Willis*¹⁾, *McMurry* und *Thornton*²⁾, *Hastings*, *Watson*, *Williams* und *Anderson*³⁾ sowie

¹⁾ L. H. Cross, R. B. Richards u. H. A. Willis, Discuss. Faraday Soc. 9, 235 [1950].

²⁾ H. L. McMurry u. V. Thornton, Analytic. Chem. 24, 318 [1952].

³⁾ S. H. Hastings, A. T. Watson, R. S. Williams u. I. A. Anderson, ebenda 24, 612 [1952].

schließlich *Francis*⁴⁾ erwähnt. Auch wir haben uns seit längerer Zeit mit den Grundlagen einer molekülspektroskopischen Analysenmethode beschäftigt⁵⁾.

Dabei bestimmten wir an Paraffinen in verdünnter Lösung für verschiedene Bandenbereiche die aus dem *Lambert-Beerschen* Gesetz in der Form

$$\log \frac{I_0}{I} \equiv E = a \cdot c_g \cdot d$$

⁴⁾ S. A. Francis, J. chem. Physics 18, 861 [1950]; Analytic. Chem. 24, 604 [1952]; 25, 1466 [1953].

⁵⁾ a) H. Luther u. E. Lohrengel, Brennstoff-Chem. 35, 338 [1954]; b) H. Luther u. G. Czerwony, Z. physik. Chem. N. F. 6, 286 [1956].