

Zusammenfassung.

Salzaure Lösungen von RbCl und KCl wurden durch Zusatz von Alkohol und durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung partiell gefällt und die Bildung praktisch homogener Mischkristalle abgewartet. Die Zusammensetzung der Bodenkörper und ihrer zugehörigen Lösungen wurde bestimmt.

Aus der Zusammensetzung der Mischkristalle und den Löslichkeitsprodukten der reinen Salze wurden die entsprechenden Löslichkeitsprodukte in den Lösungen der Mischkristalle nach der Theorie von *K. F. Herzfeld* berechnet und mit den Beobachtungen verglichen.

Es wurde hierbei die grosse Neigung zur Bildung von übersättigten Lösungen in bezug auf RbCl beobachtet. Diese Eigenschaft scheint die weitgehende, verlustarme Anreicherung von RbCl neben einem sehr grossen Überschuss von KCl durch partielle Fällung des letzteren mit alkoholischer Salzsäure zu ermöglichen.

Herrn P.-D. Dr. *W. Epprecht* danken wir herzlich für die Ausführung der Röntgenaufnahmen und seine wertvollen Ratschläge bei der Auswertung derselben. Herrn Dr. *W. Scheller* danken wir für seine Mithilfe bei der Berechnung der Gitterkonstanten, Herrn Prof. *P. Niggli* für die freundliche Erlaubnis zur Benützung seiner Röntgenanlage.

An der Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen haben die Herren cand. ing. chem. *Antonio Merz* und *Erwin Kováts* mitgewirkt.

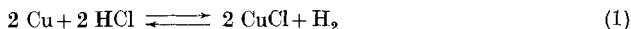
Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

206. Zur Kinetik des Abbaus von Kupfer-Zinn-Legierungen im Chlorwasserstoffstrom

von Peter Trautzl und W. D. Treadwell.

(19. VI. 51.)

Von den Gleichgewichten:



und



ist (1) bereits von verschiedenen Autoren nach der Strömungsmethode und nach dem statischen Verfahren untersucht worden, während neuere, direkte Bestimmungen des Gleichgewichtes (2) noch zu fehlen scheinen.

Reaktion (1) ist erstmals von *Ribalquine*¹⁾ im Temperaturgebiet von 230—440° C untersucht worden. In neuerer Zeit wurde das Gleichgewicht, ebenfalls nach der statischen Methode und unter Einstellung von beiden Seiten, von *Parravano & Malquori*²⁾ bestimmt. Zwei weit von diesen Daten abweichende Bestimmungen nach der Strömungsmethode, mit Einstellung von der Wasserstoffseite her, sind von *Jellinek & Uloth*³⁾ mitgeteilt worden. *Bagdasarian*⁴⁾ hat Bestimmungen des Gleichgewichts im Temperaturgebiet von 470—900° C ausgeführt, unter Verwendung der Strömungsmethode und Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten. Es handelt sich durchwegs um relativ hochliegende Gleichgewichtskonstanten. Weitere Bestimmungen nach der statischen Methode liegen von *Watanabe*⁵⁾ vor, dessen Apparatur dann von *Kapustinsky*⁶⁾ verbessert worden ist.

Zumal bei den tieferen Temperaturen weisen die vorhandenen Messungen noch beträchtliche Streuungen auf, so dass wegen der höher liegenden Werte von *Ribalquine* und *Bagdasarian* sich die Gleichgewichtskonstante als Temperaturfunktion noch nicht sehr sicher ausdrücken lässt.

Wir haben daher einige weitere Bestimmungen nach der Strömungsmethode ausgeführt.

Über Kupferpulver wurde bei konstant gehaltener Temperatur reines, trockenes HCl-Gas geleitet und im Endgas der Gehalt an HCl massanalytisch bestimmt. Aus einer Reihe von Versuchen mit abnehmender Geschwindigkeit des HCl-Stromes wurde dann auf die nur wenig verschiedene Zusammensetzung des Endgases bei der Stromgeschwindigkeit = 0 extrapoliert. In Tabelle 1 sind unsere Resultate mit Werten der vorerwähnten Autoren aus dem gleichen Temperaturgebiet zusammengestellt und in Figur 1 graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

Gleichgewichtskonstanten zu $2 \text{ Cu} + 2 \text{ HCl} \rightleftharpoons 2 \text{ CuCl} + \text{H}_2$.

Temp. °C und Beobachter	10 + log ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{HCl}}^2$) beob.	Temp. °C und Beobachter	10 + log ($p_{\text{H}_2}/p_{\text{HCl}}^2$) beob.
	ber.		ber.
360 ⁷⁾	11,02	10,77	465 ¹⁰⁾
366 ⁸⁾	10,767	10,72	470 ¹⁰⁾
390 ⁸⁾	10,554	10,52	500 ⁷⁾
400 ⁷⁾	10,790	10,44	505 ¹⁰⁾
400 ¹⁰⁾	10,44	10,44	507 ⁹⁾
401 ⁹⁾	10,294	10,43	552 ⁹⁾
415 ¹⁰⁾	10,339	10,33	590 ¹⁰⁾
436 ⁹⁾	10,066	10,18	595 ⁹⁾
445 ⁷⁾	10,47	10,12	665 ⁹⁾

¹⁾ Bl. Acad. St. Petersbourg **33**, 279 (1889).

²⁾ G. **56**, 3 (1926).

³⁾ Z. physikal. Ch. **119**, 161 (1926).

⁴⁾ Trans. Am. Electrochem. Soc. **51**, 409 (1927).

⁵⁾ Bl. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **9**, 94 (1930).

⁶⁾ Am. Soc. **58**, 460 (1936).

⁷⁾ *Parravano & Malquori*, G. **56**, 3 (1926).

⁸⁾ *Kapustinsky*, Am. Soc. **58**, 460 (1936).

⁹⁾ *Watanabe*, Bl. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) **9**, 94 (1930).

¹⁰⁾ Eigene Messungen.

Unter Berücksichtigung der eigenen Messungen wurde der folgende Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante abgeleitet:

$$\log K_p = \log (p_{H_2}/p_{HCl}^2) = 3489/T - 4,74. \quad (3)$$

Zum Vergleich mit den Beobachtungswerten von *Parravano & Malquori*, *Kapustinsky* und *Watanabe* im Temperaturbereich von 360—665° C sind in der letzten Spalte der Tabelle 1, die mit Gl. (3) berechneten K_p -Werte aufgeführt.

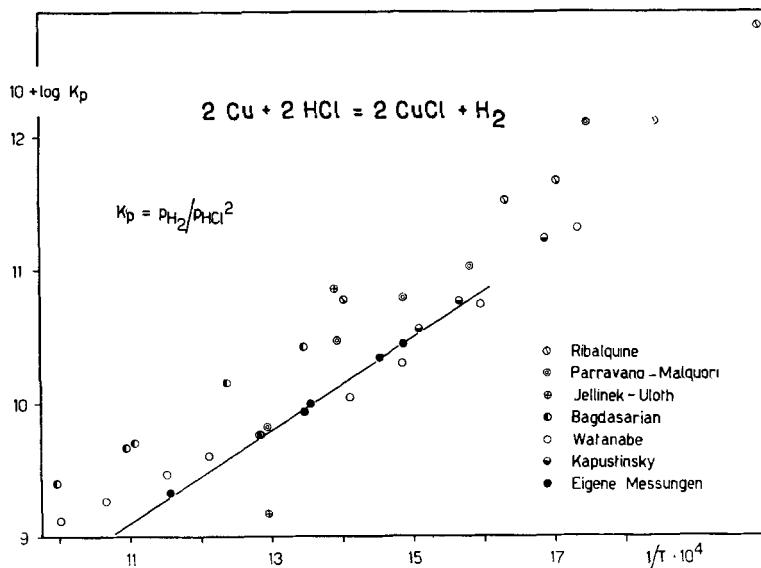
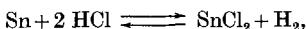


Fig. 1.

Für die Wärmetönung der Reaktion (1) erhält man aus Gl. (3) $\Delta H = -16,0$ kcal und für die freie Energie, $A = R \cdot T \ln K_p$, $A_{20^\circ\text{C}} = 9,7$ kcal und bei der für die Trennung der Komponenten wichtigen Temperatur von 400° C: $A_{400^\circ\text{C}} = 1,35$ kcal.

Nun wurde auch am flüssigen Zinn die Einwirkung von HCl-Gas nach der Strömungsmethode gemessen und ferner im zirkulierenden Gasstrom das Gleichgewicht:



mit Einstellung von beiden Seiten im Temperaturgebiet von 210—605° C bestimmt.

Zur Einstellung des Gleichgewichtes diente das in Figur 2 dargestellte Reaktionsgefäß, das mit 15—20 g Metallgries, resp. Metallchlorid beschickt wurde. Mit Hilfe des kapillaren Ableitungsrohres wurde das mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht befindliche Gasgemisch rasch aus der Reaktionszone weggeleitet und abgeschreckt. Das Reaktionsgas wurde mit Hilfe einer vollständig aus Glas gebauten, elektromagnetisch betrie-

benen Pumpe — mit einer Geschwindigkeit von 0,5—1 Blase pro Sekunde — in Umlauf gesetzt. Durch Abzweigung des Umlaufweges konnte das Gasgemisch durch 0,1-n. NaOH geleitet werden zur Messung des HCl-Gehaltes. Das Gasvolumen der Apparatur wurde mit Hilfe einer CO₂-Füllung ausgemessen, wobei der Kohlendioxyd-Gehalt in analoger Weise titriert wurde.

Die erhaltenen Gleichgewichtsdaten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Sie lassen sich für das untersuchte Temperaturgebiet durch:

$$\log K_p = \log (p_{H_2}/p_{HCl}) = 7359/T - 7,60 \quad (4)$$

darstellen, wenn auch die von der HCl-Seite her gewonnenen Gleichgewichtswerte nach der Strömungsmethode bei tieferen Temperaturen etwas grössere Schwankungen aufweisen. Zum Vergleich mit den Beobachtungswerten sind in der Spalte 4 von Tabelle 2 die aus Gl. (4) berechneten K_p-Werte angeführt.

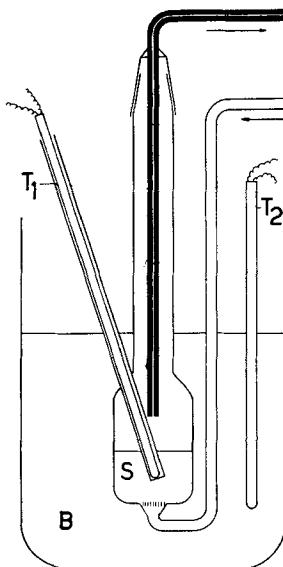


Fig. 2.

Das Reaktionsgefäß.

T₁ und T₂ = Thermometer,B = NaNO₃—KNO₃-Bad,

S = Füllung von Metallgries, resp. Metallchlorid.

Tabelle 2.

Gleichgewichtskonstanten zu Sn + 2 HCl \rightleftharpoons SnCl₂ + H₂.

Temperatur °C	1/T · 10 ⁴	10 + log K _p beobachtet	10 + log K _p berechnet	Methode
210	20,70	(16,943)*)	17,64	Zirkulation, von der H ₂ -Seite her eingestellt
242	19,42	16,726	16,69	
285	17,92	15,435	15,59	
300	17,54	15,529	15,25	
315	17,01	14,777	14,91	
354	15,95	14,177	14,14	
360	15,80	14,109	14,03	
340	16,31	14,293	14,40	Strömung, von der H ₂ -Seite her eingestellt
390	15,08	13,989	13,50	
475	13,77	12,611	12,24	
408	14,68	(11,744)*)	13,21	Strömung, von der HCl-Seite her eingestellt
435	14,12	12,057	12,79	
515	12,69	11,459	11,74	
580	11,72	11,044	11,03	
605	11,39	10,894	10,78	

*) Unsicherer Wert.

In Figur 3 sind die von uns beobachteten Gleichgewichte gegen $1/T$ graphisch dargestellt.

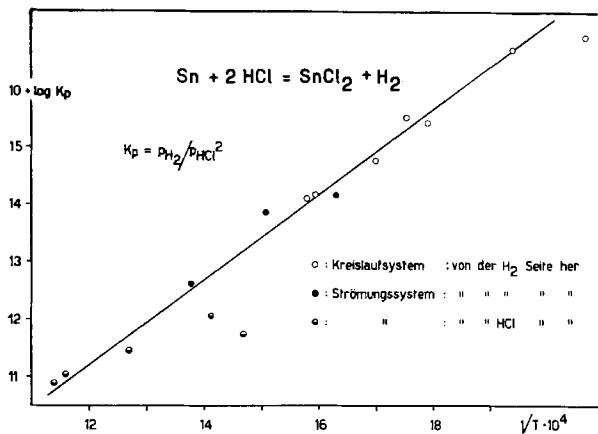


Fig. 3.

Für die Wärmetönung der Reaktion (2) erhält man aus Gleichung (4) $\Delta H = -33,65$ kcal, für die freie Energie, $A = RT \ln K_p$, $A_{20^\circ C} = 23,5$ kcal und bei der für die Trennung der Komponenten wichtigen Temperatur von $400^\circ C$: $A_{400^\circ C} = 10,3$ kcal.

Wird nun im Temperaturbereich von 200—700° C der Abbau von grobpulvigen Bronzen (Cu—Sn-Legierungen) mit Chlorwasserstoffgas, mit einer Stromgeschwindigkeit von ca. 30 cm³ pro Min. durchgeführt, so treten, wie wir gefunden haben, im Verlauf des Abbaus scharf ausgeprägte Maxima der Wasserstoffbildung auf, welche maximalen Geschwindigkeiten der SnCl₂-Bildung entsprechen, während das Kupfer bei diesem Abbau noch nicht merklich angegriffen wird.

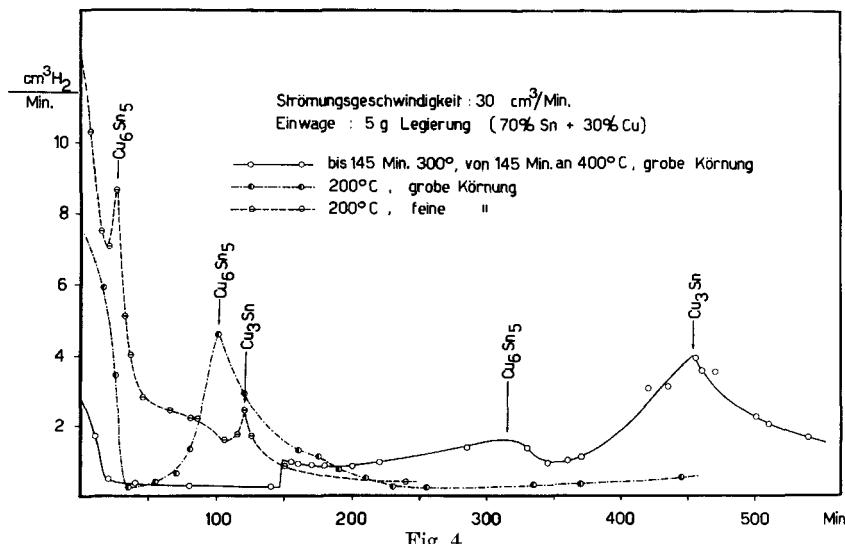
In Figur 4 sind die beobachteten Geschwindigkeiten der Wasserstoffbildung beim Abbau mit konstantem Chlorwasserstoffstrom an drei Bronzen im festen Zustand aus 70% Sn und 30% Cu dargestellt. Im Verlauf der Zinnextraktion sinterten die Pulverkörner unter Beibehaltung ihrer Form zu mehr oder weniger kompakten Aggregaten zusammen, wobei eine Aufhellung schliesslich bis zur reinen Kupferfarbe eintrat.

Durch Integration der von den Geschwindigkeitskurven in Figur 4 eingeschlossenen Flächenstücke bis zu den Maxima der Geschwindigkeiten, können die bis zu diesen Stellen abgebauten Zinnmengen leicht und genau bestimmt werden.

Es zeigte sich nun, dass die Maxima der Bildungsgeschwindigkeiten des SnCl_2 jeweils dann auftraten, wenn die im Abbau begriffene Legierung die Zusammensetzung der bekannten Intermetallverbindungen Cu_6Sn_5 und Cu_3Sn erreichte.

Bemerkenswerterweise zeigte sich auch beim Abbau der flüssigen Bronze bei 623° C ein deutlich erkennbares Maximum der

Bildungsgeschwindigkeit von SnCl_2 , sowie in der Zusammensetzung des Bodenkörpers die Liquiduslinie bei einem Gehalt von 43% Kupfer erreicht wurde, also bei beginnender Bildung der festen Phase.



Um zu prüfen, ob auch im Verlauf des Abbaus der Intermetallverbindung $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ein Maximum der Geschwindigkeit auftritt, wurden Versuche mit einer Bronze von der anfänglichen Zusammensetzung 40% Sn + 60% Cu ausgeführt, wobei die Legierung in der Form eines kleinkörnigen Pulvers zur Anwendung kam. Hierbei wurde in gleicher Weise, wie bei den früheren Versuchen, beim Erreichen der Zusammensetzung der Intermetallverbindung, nämlich bei $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, ein deutliches Maximum des Zinnangriffes beobachtet, wie aus Figur 5 zu ersehen ist. Auch bei diesen Versuchen blieb der Bodenkörper als zusammengebacktes Pulver, ohne merklichen Angriff des Kupfers, zurück, während das gebildete SnCl_2 im kalten Teil des Reaktionsrohres kondensiert wurde.

Beim Angriff einer binären Metallverbindung durch ein Reagens, welches nur die eine Komponente anzugreifen vermag, wie z. B. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine mehr als 14karätige Gold-Silberlegierung, ist das Auftreten einer Resistenzgrenze zu erwarten¹⁾. Beim Abbau eines grobkörnigen Kristallhydrates im Vakuum, wobei ein Teil des Kristallwassers abgespalten wird, kann der Einbruch in das Gitter die Reaktionszone ständig vergrössern, wobei eine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit resultiert unter Ausbildung eines flachen Maximums²⁾. In dem Maße, wie sich die rea-

¹⁾ Siehe z. B. G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie, S. 358 (1923).

²⁾ Siehe z. B. E. M. Crowther & J. R. H. Coutts, Proc. Roy. Soc. (London) **106 A**, 215 (1924).

gierende Fläche schliesslich bei Erschöpfung des Präparates wieder verkleinert, sinkt dann auch die Reaktionsgeschwindigkeit symmetrisch zu ihrem Anstieg wieder gegen Null ab. Die Geschwindigkeitskurven verlaufen dabei konkav gegen die Zeitachse.

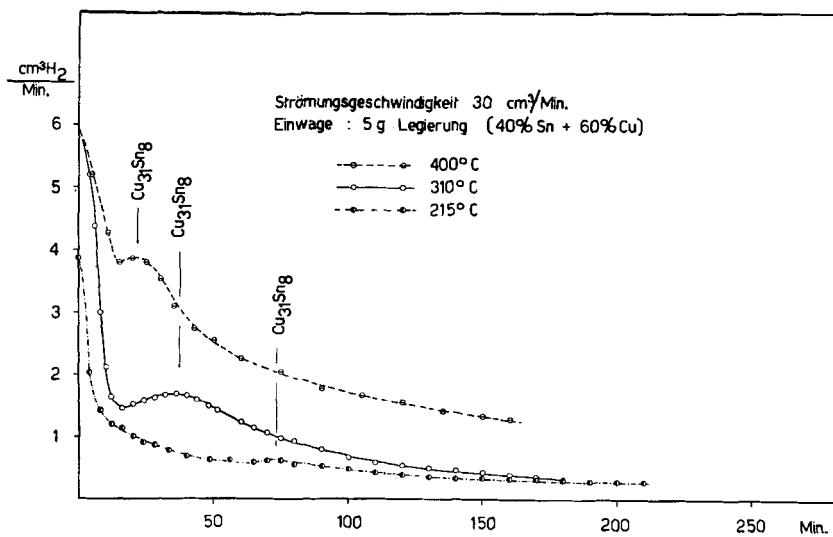


Fig. 5.

Abweichend von diesen beiden Reaktionstypen zeigen unsere Abbaukurven der Bronzen mit HCl-Gas bei der Annäherung der Zusammensetzung an die intermetallischen Verbindungen meist den Charakter von Spitzen mit konvexem Verlauf der Geschwindigkeitskurven gegen die Zeitachse. Es handelt sich also hierbei um einen besonderen Typ von katalytischer Beschleunigung, für den eine Erklärung gesucht werden soll.

Während bei unsren Versuchen deutliche Maxima oder gar Spitzen der Reaktionsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffes mit dem Zinn beobachtet wurden, wenn sich die Zusammensetzung der intermetallischen Verbindung nähert, hat *K. M. Schwab*¹⁾ in umfangreichen Versuchen festgestellt, dass die katalytische Dehydrierung von Ameisensäure an der γ -Phase binärer Legierungen besonders langsam verläuft, d. h. maximale Werte der Aktivierungsenergie beansprucht.

K. M. Schwab erklärt diese Erscheinung durch den hohen Sättigungszustand des Elektronengases in dieser Phase, wodurch der für die katalytische Wirkung wichtige Elektronenaustausch erschwert wird. Auch für andere *Hume-Rothery*-Legierungen muss nach *K. M. Schwab* angenommen werden, dass die katalytische Wirkung derselben durch den Besetzungsgrad der *Brillouin*-Zonen beeinflusst

¹⁾ *K. M. Schwab & Elly Schwab-Agallidis*, B. **76**, 1228 (1943); *K. M. Schwab & G. Holz*, Z. anorg. Ch. **252**, 205 (1944); *K. M. Schwab & G. Petroutsos*, J. Phys. Coll. Chem. **54**, 581 (1950) und die weitere Literatur daselbst.

wird, im Sinne einer notwendigen Steigerung der Aktivierungsenergie in dem Maße, wie die Beweglichkeit der Elektronen in der Legierung durch den Besetzungsgrad der *Brillouin-Zonen* vermindert wird.

Da nun bei unseren Abbauversuchen gerade im Bereich der intermetallischen Verbindungen maximale Geschwindigkeiten beobachtet worden sind, können diese nach den Anschauungen von *K. M. Schwab* nicht durch eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie gedeutet werden. Die Reaktionsmaxima müssen hier offenbar auf einer erhöhten Beweglichkeit der Zinnatome beruhen, welche im Bildungsbereich der geordneten Mischphasen, unter dem Einfluss der Kraftwirkungen des Elektronengases, um so rascher zu ihren geordneten Plätzen und damit auch zur Oberfläche diffundieren.

An elektrolytischen Fällungen von Zinn auf Kupfer kann die grosse Beweglichkeit der Zinnatome bei mässigem Erhitzen an der Änderung der Farbe — entsprechend der Bronzebildung — leicht beobachtet werden. Über die selektive Beweglichkeit von einer Atomsorte in binären, festen Legierungen sind Messungen mit verschiedenen Metallen und Kupfer als Lösungsmittel gemacht worden¹⁾. Dabei hat sich gezeigt, dass die Diffusion des Zinns in der Legierung die Selbstdiffusion des Kupfers um ein Mehrfaches übertrifft. (Aktivierungsenergie für: Selbstdiffusion von Cu = 2,5 e. V., für 10% Sn in Cu = 1,7 e. V.²⁾.) Durch Herbeiführung von besonders günstigen Bedingungen (Zusammensetzung der Legierung) für die Diffusion scheint noch eine merkliche Verminderung der genannten Aktivierungsenergie für die Diffusion des Zinns wohl möglich zu sein. Es dürften daher keine Bedenken bestehen, unsere Maxima der Abbaugeschwindigkeit durch die Annahme einer Steigerung der Diffusion des Zinns in der Bronze, im unmittelbaren Bildungsbereich der Intermetallverbindungen, zu deuten. Ein merklicher Angriff des Kupfers unter Verflüchtigung von CuCl, wurde im Bereich der maximalen Abbaugeschwindigkeiten des Zinns nicht beobachtet.

Gemäss dem grossen Unterschied der Dampfdrucke von SnCl_2 und CuCl, nach den Beobachtungen von *Fischer, Gewehr & Wingchen*³⁾ und von *v Wartenberg & Bosse*⁴⁾, nämlich:

$$\log p_{\text{SnCl}_2} \text{ (mm Hg)} = -20500/4,57 T + 7,73$$

und

$$\log p_{\text{CuCl}} \text{ (mm Hg)} = -19258/4,57 T + 5,45,$$

ist die Tension von SnCl_2 bei 400°C 75 mal grösser als diejenige von CuCl. Es gelang daher auch, das Zinn durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas bei Temperaturen zwischen 350 und 400°C praktisch

¹⁾ Vgl. *G. v. Hevesey, W. Seith & A. Keil, Z. El. Ch.* **37**, 528 (1931); *Z. Physik* **79**, 197 (1932).

²⁾ *F. Seitz, The modern theory of solids*, 496 (1940).

³⁾ *Z. anorg. Ch.* **242**, 161 (1939).

⁴⁾ *Z. El. Ch.* **28**, 384 (1922).

vollständig aus der gepulverten Bronze zu extrahieren, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 3.
Abbau von Bronze mit HCl-Gas.

Einwage			Ström.-geschw.	Temp.	Dauer	Sn-Gehalt Sublimat		Cu-Gehalt Rückstand	
Bronze Gew.% Sn	Cu mg	Sn mg	cm ³ HCl pro Min.	°C	Std.	mg	% der Einwage	mg	% der Einwage
100	—	260	70	680	2	259,5	99,8	—	—
47,6	131	119	40	350–400	4	76,2	64,3	131	100*)
47,6	131	119	30	250–300	6	10,8	9,1	131	100*)
47,6	131	119	40–50	350–400	4	95,0	79,8	129	98,4
47,6	131	119	20–30	400	4	116	97,5	128	97,7
47,6	131	119	20–30	450	5	119	100**))	92,5	70,7
47,6	131	119	50–60	400	4,5	116,5	98,0	131	100
8,8	228	22	30–40	350	2,5	13	59,1	228	100*)
8,8	228	22	30–40	350	4	22	100	228	100
8,8	228	22	30–40	350–400	4	22	100**))	221	96,9
8,8	228	22	30–40	350	5	21,5	98	228	100

*) Rückstand enthält noch viel legiertes Zinn.

**) Sublimat ist von mitgeführtem CuCl stark verunreinigt.

Zusammenfassung.

Es wurden die Gleichgewichte der Reaktionen:



und



nach der Strömungsmethode und zum Teil nach einer Zirkulationsmethode bestimmt.

Beim Abbau zinnreicher Bronze im HCl-Strom, wobei SnCl₂ verflüchtigt und das Kupfer nicht merklich angegriffen wird, wurden charakteristische Maxima der Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich der Intermetallverbindungen Cu₆Sn₅, Cu₃Sn und Cu₃₁Sn₈ beobachtet.

Es wird angenommen, dass diese Maximalwerte der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Steigerung der Diffusionsgeschwindigkeit der Zinnatome im Bildungsbereich der genannten Intermetallverbindungen verursacht werden, wodurch die Nachlieferung des Zinns an die reagierende Oberfläche der Bronze im Bildungsbereich der Verbindungen begünstigt wird.

Aus gepulverter Bronze mit 8,8 und 47,6% Zinn konnte das Zinn in einem HCl-Strom als SnCl₂ im Temperaturbereich von 350–400° C, ohne merklichen Angriff des Kupfers, praktisch quantitativ extrahiert werden.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.