

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Rostock

## Die Abbrandreaktionen

Von **Max Trautz** und **Joh. Detlev Holtz**

(Eingegangen am 19. April 1937)

**Inhalt:** Einleitung und Historisches. I. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Abbrandvorgänge. A. Was kann man als Abbrandvorgänge zusammenfassen? B. Wozu lassen sich Abbrandreaktionen verwenden? C. Die Abbrandmethoden im engsten Sinne. 1. Bedeutung der Dampfdrucke. 2. Bedeutung der Korngröße. 3. Transportfragen. Versuchsmaßstab. 4. Bestimmung der Höchsttemperatur. 5. Gleichgewichte bei den hohen Temperaturen. 6. Hochtemperatur-Spannungsreihe. — II. Eigene Versuche mit Anwendungen der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten darauf. A. Experimentelle Anordnung. B. Allgemeine und qualitative Ergebnisse. C. Chemische quantitative Ergebnisse. 1. Die Analysenmethoden. 2. Ergebnisse zur Hochtemperatur-Spannungsreihe. 3. Gleichgewichte zwischen Si und Al. — III. Zusammenfassung. Anhang. Quellenverzeichnis.

### Einleitung und Historisches

Feuerwerksreaktionen zur Metallgewinnung auszunützen, ist zuerst im Thermitverfahren erfolgreich unternommen worden. Viele Metalle lassen sich so gewinnen, und zwar größtenteils in sehr reinem Zustand. Das belegt, daß sich hier sehr einseitige, quantitative Reaktionen vollziehen.

Schon vor dem Thermitverfahren ließ man Abbrandreaktionen unter Bildung einer Zweckphase (meist eines Metalles) ablaufen. So wurde Al seit seiner Entdeckung durch Wöhler (1827) mehr als 50 Jahre hindurch sogar in technischem Maßstabe durch Umsetzung von Na mit  $\text{AlCl}_3$  gewonnen. Ähnlich stellte man auch Mg zuerst dar.

Billige Gewinnung größerer Mengen von Al wurde aber erst durch die Elektrolyse nach Hall, Héroult und anderen möglich. Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts reduzierten

verschiedene Forscher Metalle mit Hilfe des Al und Mg; da man zur Umsetzung stets die gesamte Menge erhitzte, verliefen die Reaktionen oft so heftig, daß Gefäß und Inhalt zum großen Teil verloren gingen. So konnten die Versuche über den Laboratoriumsmaßstab nicht hinausgehen. Auch Hans Goldschmidt<sup>1)</sup> arbeitete längere Zeit in derselben Richtung, suchte und fand dann aber die Abbrandreaktion, d. h. daß es ausreicht, an einer Stelle auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen, von wo sich dann die Reaktion ausbreitet. So konnte sich das Verfahren zu einem neuen metallurgischen Prozeß, der Aluminothermie auswachsen.

Bei einer Thermitreaktion verbrennt reduzierend wirkendes Metall („Brenner“) nach Zündung an einer Stelle auf Kosten der vorhandenen Metallverbindung (des „Erzeugers“, z. B. eines Oxydes, Sulfides, Chlorides, sauerstoffhaltigen Salzes), wobei es eine flüssige Schlacke bildet, unter der sich ein einheitlicher Regulus des reduzierten Metalles abscheidet. Er soll keine wesentlichen Mengen des Reduktionsmetalles enthalten.

Um 1900 hatte Goldschmidt<sup>1)</sup> als einheitliche Reguli erhalten: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Pb, Nb, Ta; als Legierungen: Na, K, Ca, Ba, B, Ti, Ce, Th, Sn, Pb, V, Mo, W. In der Folgezeit wurde das Verfahren infolge der großen Energiedichte zur Schweißung und vor allem dazu verwendet, Reinelemente oder Legierungen darzustellen, die sich auf anderem Wege nicht kohlefrei gewinnen ließen. Auch heute noch stellt man Chrom, Mangan, sowie eine Reihe von Legierungen (Chrommangan, Ferrobor, Manganbor, Titankupfer, Mangan- und Ferrotitan usw.) auf diese Weise her<sup>2)</sup>.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, sowohl die Metalle zu erhalten, bei denen selbst die höchsten Oxydationsstufen keinen Regulus lieferten, als auch das Aluminium durch andere Metalle oder Verbindungen zu ersetzen, nicht zuletzt aus Gründen der Wirtschaftlichkeit. Zu den damals schon von Goldschmidt rein abgeschiedenen Metallen kam im Laufe der Zeit außer dem Vanadium, dessen Herstellung allerdings nur unter Einhaltung schwieriger Versuchsbedingungen gelang, das Molybdän<sup>3)</sup>. Gemeinsame Reduktion von Metall- und Nichtmetalloxyden führte auch zu Verbindungen von Metall

und Nichtmetall (Silicide, Phosphide, Arsenide). Explosionsartige Reaktionen (mit Oxyden des Bi, Zn, Hg, Pb, Mo, Cu) ließen sich durch Flußspat, der als Verzögerer wirkt, mäßigen<sup>4)</sup>.

Auch andere Reduktionsmetalle verlockten zu Versuchen. Goldschmidt<sup>1)</sup> selbst erprobte z. B. das Calcium, doch seine Verwendung scheiterte, abgesehen vom Preise, an dem hohen Schmelzpunkt des CaO. Derselbe Grund machte die Verwendung von Magnesium allein unmöglich. Von den weiteren Versuchen mit Legierungen des Ca mit Al oder Si<sup>5)</sup> hat keiner Eingang in die Praxis gefunden. Ebenso hatten die Muthmannschen Arbeiten mit Ceritmischmetall<sup>3)</sup> nur wissenschaftliches Interesse. Auch Versuche mit Calciumcarbid liegen vor.

Da sich das Thermitverfahren der Unedelkeit des Aluminiums bedient, sind unedlere Metalle damit nicht zu gewinnen. An der Grenze stehen die beiden Metalloide Silicium und Bor<sup>6)</sup>, deren Abbrand in einem bekannten Vorlesungsversuch sich laboratoriumsmäßig zwar noch mit Aluminium vollzieht, aber doch nur unter Beiziehung eines sonst in der Aluminothermie nicht gebräuchlichen Helfers, des Schwefels. Es ist eigentümlich, daß diese interessante Reaktion, so oft sie auch ausgeführt wurde, unseres Wissens bisher nur auf die reproduzierbaren Grenzen des Abbrandes<sup>7)</sup>, sonst aber nicht weiter untersucht worden ist. Dabei arbeitet sie nicht nach Art der sonstigen Thermitreaktionen quantitativ, sondern recht unvollständig, während die erreichte Temperatur knapp in die Größenordnung der Thermittemperaturen fällt. Es ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung, unser Wissen von solchen Reaktionen und ihren Gesetzmäßigkeiten zu bereichern.

Von hier aus ließ sich auch der Gedanke verfolgen, man könnte vielleicht damit von Silicaten (etwa von Beryll) ausgehend, die sonst schwer und teuer aufzuschließen sind, einen Regulus (z. B. mit Be-Gehalt) oder wahrscheinlicher noch (bei Unedelmetallen) eine leichter auflösbare Schlacke erhalten. Vermutlich wäre aus dem Beryll mit Aluminium kein Be zu erhalten (was aber wegen des Schwefelgehaltes zu prüfen wäre), so daß man sich wegen der Chlorid-Hochtemperaturspannungsreihe von Gustav Tammann<sup>8)</sup>, die wohl auch in fast derselben Reihenfolge für Oxyde gilt, schon statt des Al des Ca

bedienen müßte, bei Oxyden vielleicht auch noch mit Mg Erfolg hätte.

Während man über die qualitativen Ergebnisse und auch über die erreichten Temperaturen bei Abbrandreaktionen dank wertvoller Arbeiten, auch aus neuester Zeit, in der Hauptsache Bescheid weiß, blieb noch ganz offen, ob und welche Gleichgewichte sich wohl bei diesen hohen Temperaturen feststellen und thermodynamisch berechnen ließen, wo die Reaktion ausgesprochen unvollständig bleibt, wie das bei der  $\text{SiO}_2$ - oder Silicatreduktion mit Leichtmetallen der Fall ist.

Daran ließ sich eine allgemeine Betrachtung der Abbrandvorgänge anschließen, mit der wir im folgenden beginnen.

## I. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Abbrandvorgänge

### A. Was kann man als Abbrandvorgänge zusammenfassen?

Entwickelt eine Reaktion hinreichend viel Wärme und verläuft sie rasch genug, so daß sie sich adiabatischem Verlauf nähert, dann kommt das Reaktionsgut zum Glühen. Damit kann man von einem Brande oder einer Abbrandreaktion im weitesten Sinne sprechen. Hierfür genügt also hinreichende Exothermie bei hinreichender Reaktionsgeschwindigkeit. Diese beiden Faktoren sind an sich voneinander unabhängig. Sie werden beim Brande dadurch verknüpft, daß hier ein erheblicher Teil der Reaktionswärme zur Temperatursteigerung des Reaktionsgutes und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit dient, also eine Selbstbeschleunigung hervorruft.

Diese tritt um so stärker hervor, je größer die Wärmetönung, aber weit mehr noch, je größer der Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Nun ist letzterer im allgemeinen um so größer, je kleiner die absolute Reaktionsgeschwindigkeit ist. Man kann also die Abbrandreaktionen in eine Reihe ordnen, an deren einem Ende diejenigen stehen, deren Selbstbeschleunigung sehr groß ist. Diese bedürfen einer „Zündung“, das heißt Temperatursteigerung des Reaktionsgutes von außen, da sie bei tiefer, sagen wir bei Zimmertemperatur, praktisch noch unmerklich sind. Am

anderen Ende haben wir solche Reaktionen, die beim Zusammengeben der Ausgangsstoffe sogleich mit großer Geschwindigkeit (und Wärmeentwicklung) losgehen, dafür aber längst keine so große Selbstbeschleunigung erfahren. Sie haben daher keine Zündung nötig. Das drückt man meist so aus, daß man ihnen keine „chemische Trägheit“ zuschreibt. Während diese letzteren wenig trägen Vorgänge noch kaum untersucht sind, haben die trägen und darum aufbewahrungsfähigen Reaktionsgemische oder Reinstoffe, die Abbrandreaktionen geben, schon reiche Behandlung und Anwendung erfahren.

Auch diese können wir wieder in einer Reihe anordnen, an deren eines Ende wir jene Stoffe stellen, deren Abbrand unter merklicher oder sogar bedeutender (und wegen der bereits vorausgesetzten hohen Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich auftretender) Drucksteigerung verläuft: Die Explosivstoffe. Auf der anderen Seite kommen wir zu jenen Stoffen, bei denen dieser Druckeffekt nur unbedeutend ist oder fehlt. Diese Gruppe endlich ist es, die man meint, wenn man von Abbrandreaktionen im engeren Sinne<sup>9)</sup> spricht. Übrigens rechnet man zu ihnen aus praktischen Gründen auch solche Vorgänge, bei denen zwar eine mitunter sogar bedeutende Drucksteigerung eintritt, die aber für das von uns beabsichtigte Ergebnis der Reaktion gegenstandslos oder sogar schädlich ist.

Streifen wir endlich noch die allgemeine Vorbedingung dafür, daß eine Reaktion in merklichem Umfang — ob langsam oder schnell ist hier einerlei — sich abwickeln kann, nämlich das hinreichende chemische Nichtgleichgewicht, so haben wir die für unsere Abbrandreaktionen (im engeren Sinne genommen) begriffsbestimmenden Bedingungen beisammen:

1. Nichtgleichgewicht (damit überhaupt etwas geschieht).
2. Exothermie (damit Wärme entsteht).
3. Erheblich temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeit (damit stärkere Selbsterhitzung eintritt).

Alle drei müssen in hinreichendem Maße vorliegen, damit man von Brand sprechen kann; im besonderen hat hinreichende Erfüllung von Nr. 3 die Trägheit bei Zimmertemperatur und die Zündbarkeit durch Temperatursteigerung zur Folge.

### **B. Wozu lassen sich Abbrandreaktionen verwenden?**

Da sie Energie liefern, so kann es auf diese abgesehen sein, wie bei den Heizmassen für Konserven, den Schienenschweißungen mit Thermit u. dgl. Hier ließe sich auch jede chemische Heizung anführen. Auf die erzeugte Strahlung kommt es in der Pyrotechnik an. In der Technik der Explosivstoffe ganz allgemein wirken Zünd-, Treib- und Sprengmittel vermöge der bei ihnen erzeugten Energie, die beiden letzteren vermöge des Druckes.

Oder man hat es auf die Reaktionsprodukte abgesehen. Hierher gehören vor allem die aluminothermischen Prozesse und ihre Analoga (außer den allgemeinen Abbrandreaktionen von Pyrit, Phosphor, der Wasser- und Generatorgasbildung, der Chlorverbrennung in Wasserstoff und tausend anderen Vorgängen in Wissenschaft und Industrie).

In der im weiteren behandelten Untergruppe der Abbrandreaktionen im engeren Sinne liegt es wesentlich an der Größe der Wärmetönung und der bequemen Handhabung, daß wir weitaus am häufigsten Oxyde (oder allenfalls noch die homologen Sulfide) verwenden etwa gegenüber Halogeniden, Phosphaten und anderen Verbindungen. Mit anderen Worten die wichtigsten Produkte dieser Abbrandreaktionen sind in der Hauptsache solche der Oxydation oder Reduktion.

### **C. Die Abbrand-Methoden (ohne an Menge wesentliche Beteiligung von Gasphasen) im engsten Sinne zur Stoffgewinnung**

Ihr wesentlichster Zug, dessen wir bisher kaum gedachten, ist die von selbst eintretende Abtrennung einer festen oder flüssigen Phase, eben des Reaktionsproduktes. (Belanglosigkeit oder Fehlen von Gasen dabei ist schon oben besprochen.)

Wie es zu dieser kommt, wie man die Reaktion lenken kann und muß, um die Zweckphase rasch, reichlich und rein zu erhalten, darüber lehrt uns heute Experiment und Theorie schon eine ganze Menge.

Die heutige Chemie ist mehr erst eine der Stoffe als eine der Reaktionen. Die Zahl der Reaktionen ist der der Stoffe ungeheuer überlegen, weil sie sich aus einer Kombination der Stoffe ergibt; in

einem Mehrstoffsystem liegen die Verhältnisse naturgemäß verwickelter als in dem Einstoffsystem eines reinen Stoffes; endlich und vor allem streift die Lehre von den Stoffen den Zeitfaktor kaum, während die von den Reaktionen gänzlich von diesem experimentell wie theoretisch schwer zugänglichen Faktor beherrscht wird. Alles in allem kann man sagen, daß der großen Ionenreaktionsgeschwindigkeiten wegen die anorganische Chemie bislang noch in viel höherem Grade eine Chemie der Stoffe ist als die organische, deren wundervolles Formelgerüst eine Riesentafel relativer Ungefähr-Geschwindigkeiten von Reaktionen enthält.

Um im weiteren Beschreibung und Formulierung zu vereinfachen, wollen wir (ganz unverbindlich) ein paar allgemeine Bezeichnungen für die Reaktionsteilnehmer benutzen:

Den reduzierenden Stoff, dessen Reaktion (mit O, S, Halogen usw.) die große Wärmetönung entspringt, die vor allem die starke Temperatursteigerung bringt, nennen wir, analog seinem Prototyp der Kohle, den Brenner. Den oxydierenden Stoff, der ihn verbrennt, den Heizer; den Stoff, dessen Reaktionsprodukt das Erzeugnis (Zweckprodukt) darstellt, den Erzeuger (beim Arbeiten auf Korund identisch mit dem Brenner, beim Arbeiten etwa auf Chrom identisch mit dem Heizer, in anderen Fällen nur teilweise mit einem der beiden identisch). Hinzu kommen endlich noch Begleiter, die teils als Verzögerer (sonst zu heftiger Vorgänge), teils als Flußmittel (Beschleuniger der Zweckphasenbildung), teils noch anders wirken.

Als Teilfaktoren bei der Reaktion fassen wir ins Auge: Den Dampfdruck der Teilnehmer, ihre Korngröße und Oberflächenentwicklung. Die Bedeutung der Zündung, hiernach die der Wärmetönung. Den Verlauf der Vorgänge im Schmelzzustand, die dabei auftretenden Phasentrennungen und Verteilungsgleichgewichte. Endlich die Wärmeverluste, Reibungs- und Diffusionsfragen.

## 1. Die Bedeutung der Dampfdrucke (und Gasphasen)

Bei Abbrandreaktionen geht man gewöhnlich von festen Stoffen aus. An der Zündstelle erhitzt, werden sie schon im festen Zustand zum Teil zur Reaktion kommen [vgl. z. B. bei G. Tammann<sup>10)</sup>]. Dann schmilzt das Reaktionsgut ganz oder teilweise, was schon an sich die Gesamtreaktion beschleunigt. Zugleich steigen die Dampfdrucke, wenn sie auch meist

absolut genommen sehr klein bleiben. Jedenfalls kommt es dann bei der hohen Temperatur auch zur Reaktion der Dämpfe, womit neben die Dampfbildung die Dampftilgung tritt, die der ersteren die Wage halten oder die Dampfmenge wenigstens klein halten soll. Sonst kommt es, rein praktisch gesprochen, zu Sprühverlusten, und mindestens besteht dann Gefahr, daß das Zweckerzeugnis nicht in dichter Form erhalten wird.

Grundsätzlich hat die Verfolgung der Dampfdrucke der Reaktionsteilnehmer größere Bedeutung, weil die Dampfdrucke ein Ungefährmaß der Konzentration (der Dämpfe und allgemeiner) bei der Massenwirkung bilden. Die Konzentration ist aber für die Teilnahme an der Reaktion hier, bei den hohen Temperaturen, weitgehend entscheidend; denn bei diesen sind die Aktivierungsglieder der Reaktionsgeschwindigkeit vermutlich bereits nicht mehr so fern der Eins, und damit tritt eben nicht mehr wie sonst die Aktivierung, sondern die Konzentration als maßgebendster Faktor hervor.

Soweit gute Kenntnis der Dampfdrucke uns fehlt, können wir wegen genäherter Geltung des Übereinstimmungssatzes aus den Schmelzpunkten auf die Siedepunkte, aus diesen an Hand von Regeln analog der Troutonschen auf die Dampfdruckkurven schließen. Und wir können die Reaktionsteilnehmer in Reihen ordnen nach ihren Dampfdrucken und sehen, ob und welche Beziehungen diese Reihen zu Verlauf und Ergebnis, beziehungsweise Erzeugnis der Abbrandreaktionen haben, und z. B. von welcher Größenordnung des Dampfdruckes ab wegen Sprühens keine befriedigende Ausbeute mehr erzielt wird.

Bei den als Heizer dienenden Stoffen (Oxyden, Sulfiden, Sulfaten, Halogeniden usw.) wird meist der Zerfallsdruck bei Temperatursteigerung eher merklich werden als der Dampfdruck; er ist wie dieser bekanntlich von der Clausiusschen Gleichung beherrscht. Die Daten für Schmelz- und Siedepunkte (alle Angaben erfolgten in absoluter Temperatur) entnahmen wir den Tabellen des Landolt-Börnstein, ebenfalls einen Teil der Angaben über Zersetzungsdrucke. Der Rest wurde nach der Nernstschen Näherungsformel:

$$\log p = - (Q/4,57 T) + \sum \nu 1,75 \log T + C$$

berechnet. Darin ist  $Q$  die Wärmetönung bei Raumtemperatur und  $C$  die Integrationskonstante. Sie beträgt für Sauerstoff 2,8 (bei Messung in Atmosphären). Die Kurven für den Zersetzungsdruck sind natur-



gemäß nur soweit darstellbar, wie noch keine Vergasung der Metalle oder Schmelzen merklich teilnimmt. \*)

## a) Dampfdrucke der Brenner

	Schmp. in ° abs.	Sdp. in ° abs.	Verdampfungs- wärme in kcal
Schwefel . . . . .	391	717	11,6
Kalium . . . . .	336	1035	21,7
Natrium . . . . .	371	1156	26,0
Zink . . . . .	692	1180	31,1
Magnesium . . . . .	923	1375	34,9
Calcium . . . . .	1121	1970	45,5
Aluminium . . . . .	931	2770	77,1

## b) Zersetzungsdrucke von Heizern

Bariumsuperoxyd . . .	$2\text{BaO}_2 \rightleftharpoons 2\text{BaO} + \text{O}_2$	bei 1113°, 760 mm
Pyrit . . . . .	$\text{FeS}_2 \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{S}$	bei 970°, 760 mm
Kaliumchlorat . . . . .	$2\text{KClO}_3 \rightleftharpoons 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$	oberhalb 700°

(ist leicht katalysierbar und geht dann schon bei 420° los)

## c) Zersetzungsdrucke von Erzeugern

$2\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ag} + \text{O}_2$	bei 420°, 760 mm	$\text{O}_2$
$2\text{HgO} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{O}_2$	„ 770°, 985 mm	
$2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cu} + \text{O}_2$	„ 2030°, 760 mm	
$2\text{PbO} \rightleftharpoons 2\text{Pb} + \text{O}_2$	„ 2530°, 760 mm	
$2\text{CdO} \rightleftharpoons 2\text{Cd} + \text{O}_2$	„ 2800°, 790 mm	
$\text{SnO}_2 \rightleftharpoons 1\text{Sn} + \text{O}_2$	„ 3000°, 71 mm	

\*) Cu: 1890°, 1 mm; Pb: 2025°, 760 mm; Cd: 1040°, 760 mm; Sn: 2700°, 760 mm.

Die aufgeführten Metalloxyde geben eine explosionsartige Reaktion mit Aluminium. Die Reaktionen sind um so heftiger, je geringer die spezifische Wärme des betreffenden Metalles und je niedriger die Zersetzungstemperatur des Erzeugers (Oxydes) ist. Dasselbe zeigt sich auch noch bei Molybdän (das sehr flüchtige  $\text{MoO}_3$  + Al geben stürmische Reaktion) und Wolfram ( $\text{WO}_3$  + Al reagieren sogar explosiv).

Nickeloxyd . . .	$\text{NiO}$	bei 2900°, 725 mm	$\text{O}_2$ ; Ni: 2180°, 1 mm
Eisenoxyd . . .	$\text{FeO}$	„ 3000°, 250 mm	Fe: 2140°, 1 mm
Molybdänoxyd . . .	$\text{MoO}_2$	„ 3000°, 22 mm	
Manganoxyd . . .	$\text{MnO}$	„ 3000°, 0,005 mm	Mn: 2300°, 760 mm
Chromoxyd . . .	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	„ 3000°, 0,005 mm	Cr: 2600°, 760 mm
Vanadinoxyd . . .	$\text{V}_2\text{O}_3$	„ 3000°, 0,0015 mm	$\text{O}_2$
Titanoxyd . . .	$\text{TiO}_2$	„ 3000°, 0,047 mm	
Zirkonoxyd . . .	$\text{ZrO}_2$	„ 3000°, 0,063 mm	
Thoroxyd . . .	$\text{ThO}_2$	„ 3000°, 0,0121 mm	

V, Ti, Zr, Th lassen sich nur zusammen mit anderen leichter reduzierbaren Metallen abscheiden (z. B. mit Eisen). Das dürfte vor

allem an dem geringen Zersetzungsdruck des bei hoher Temperatur beständigen Oxydes liegen, wie es sich in obiger Tabelle darstellt.

Aluminothermisch reduzierbar sind:

Li	<i>Be</i>											<i>B</i>			
Na	Mg												<i>Si</i>	<i>P</i>	
K	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	Ga	<b>Ge</b>	<i>As</i>		
Rb	<i>Sr</i>	<i>Zr</i>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>						<b>Ag</b>	<b>Cd</b>		<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	
Cs	<i>Ba</i>			<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>								<b>Pb</b>	<b>Bi</b>
		<i>Th</i>			<b>U</b>										

Type **halbfett** bedeutet: Kann nur als Legierung abgeschieden werden.

Type *kursiv* bedeutet: Darstellung als reines Metall ist möglich.

#### d) Dampfdrucke des Produktes

##### 1. Metalle

	$c_m$	Schmp. in ° abs.	Sdp. in ° abs.	Bildungswärme a/10 in kcal
Quecksilber . . . . .	0,033	234	630	HgO 21,5
Cadmium . . . . .	0,055	594	1040	CdO 62,3
Wismut . . . . .	0,033	544	1833	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 94
Antimon . . . . .	0,050	903	1908	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 54,3
Blei . . . . .	0,032	600	2025	PbO 51,3
Mangan . . . . .	0,110	1523	2300	MnO <sub>2</sub> 63,0
Silber . . . . .	0,056	1234	2450	Ag <sub>2</sub> O 5,9
Zinn . . . . .	0,053	505	2700	SnO <sub>2</sub> 68,0
Kupfer. . . . .	0,091	1356	2830	CuO 38,7
Silicium . . . . .	0,170	1682	2900	SiO <sub>2</sub> 101,2
Chrom . . . . .	0,110	2193	2933	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96,3
Beryllium. . . . .	0,440	1558	3240	BeO 135,9
Nickel . . . . .	0,109	1728	3350	NiO 58,9
Kobalt. . . . .	0,106	1763	3460	CoO 57,5
Eisen . . . . .	0,110	1803	3500	FeO 64,3
Uran . . . . .	0,028	1960		UO <sub>3</sub> 98
Vanadin . . . . .	0,115	1988		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 100
Titan . . . . .	0,112	2070		TiO <sub>2</sub> 109
Thor . . . . .	0,027	2100		ThO <sub>2</sub> 163
Zirkon . . . . .	0,066	2120		ZrO <sub>2</sub> 132
Niob . . . . .	0,071	2220		
Bor . . . . .	0,300	2570		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 96
Molybdän. . . . .	0,062	2650	5000	MoO <sub>3</sub> 72
Tantal . . . . .	0,036	3100		Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 100
Wolfram . . . . .	0,034	3400	5070	WO <sub>2</sub> 65,7

Eine Übersicht der Verbindungen, Mischkristalle usw. findet sich in Gmelin, Al, Teil A, S. 334. Sie ist wichtig, da wir für unsere späteren Berechnungen der Gleichgewichtskonstanten wissen müssen, welche Vorgänge sich in der Metallphase abspielen.

##### 2. Schlacken.

Wenn im folgenden die Schmelzpunkte bestimmter Verbindungen angegeben sind, so werden sie bei den Abbrand-

vorgängen grobenteils doch tiefer liegen, da das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so begierig Oxyde löst.

	Schmp. in ° abs.	Sdp. in ° abs.	Molare Bildungs- wärme in kcal
Kieselsäure . . . . .	1973	2860	204
Aluminiumoxyd . . . . .	2323	$3250 \pm 60$	393
Calciumoxyd . . . . .	2840		152
Magnesiumoxyd . . . . .	3070		145
Bariumoxyd . . . . .			126
Calciumsulfid . . . . .			111
Magnesiumsulfid . . . . .			79
Aluminiumsulfid . . . . .	1370		126
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$ . . . . .	1280		

Aus der Zusammensetzung der Schlacke und aus den bekannten Schmelzdiagrammen erhält man einen gewissen Anhalt für die Komponenten der Schlackenphase, was für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wichtig ist. (Eine Verbindungsbildung zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{S}_3$  wurde bisher nicht beobachtet. Beim Erkalten scheidet sich das Al-Oxyd stets getrennt aus.)

#### e) Dampfdruck des Begleiters

	Sdp. in °, abs.
Kaliumchlorid . . . . .	1670
Magnesiumchlorid . . . . .	1670
Natriumchlorid . . . . .	1720
Kaliumfluorid . . . . .	1770
Calciumfluorid . . . . .	2720

Die Flußmittel haben den Zweck, Schmelzpunkte herabzusetzen und Häute auf der Zweckphase oder anderen Phasen zu beseitigen, so das Zusammenfließen zu fördern, also im Sinne der Lötlösung zu wirken. Daneben können sie auch wohl katalytisch als Reaktionslenker tätig sein; man wird dies aber unwahrscheinlich finden, weil die Temperatur so hoch und die Aktivierungsglieder deshalb wohl schon der Eins nahe, also von kleinem Einfluß sind auf das, was geschieht.

## 2. Die Bedeutung der Korngröße

Je kleiner das Korn der Mischung, desto besser kann die Vermischung sein, desto größer also die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, weil die gegenseitige Gesamtberührungsfläche der Reaktionsteilnehmer um so größer ist; damit können sie, schon im festen, rascher im flüssigen Zustand miteinander

reagierend, um so mehr Umsatz in gleicher Zeit liefern. Allerdings wächst aber damit auch die Verdampfungsgeschwindigkeit, weil die Verdampfungsoberfläche gewachsen ist, und damit steigt unter Umständen die Dampfmenge so sehr, daß die Tilgung vermöge Reaktion nicht mehr nachkommt; diese Gefahr ist dann besonders groß, wenn das feingepochte Reaktionsgut stark Gase adsorbiert. Endlich kann zu feine Körnung und Vermischung auch den Umsatz an sich so sehr beschleunigen, daß die Temperatursteigerung es ist, die dann zu Sprühen infolge Übererzeugung an Dampf führt.

Nur günstig wirkt voraussichtlich extrem feine Körnung bei den Flußmitteln, überhaupt bei den nichtheizenden und nichtbrennenden Begleitern.

Ganz allgemein begünstigt Kornfeinheit die Packungsdichte des Reaktionsgutes und damit die in ihm stattfindenden Transportvorgänge. (Wärmeleitung, Strömung und Diffusion.)

### 3. Transportfragen bei Zündung und Verlauf; Versuchsmaßstab

Die Ausgangsstoffe der Abbrandreaktionen haben Zimmertemperatur. Während im allgemeinen feste Explosiva schon bei etwa  $200^{\circ}\text{C}$  gezündet werden, gasförmige bei rund  $600^{\circ}\text{C}$ , muß zur Einleitung von Thermitreaktionen die Temperatur meistens noch weiter gesteigert werden, damit Zündung erfolgt. Sie besteht im selbsttätigen, räumlichen Fortschreiten der Reaktion von der Zündungsstelle aus, wo man die Reaktion erzwang. Das Fortschreiten ist dadurch bedingt, daß die erzeugte Reaktionswärme 1. der die Zündstelle umgebenden Stoffmenge durch Zuführung von Aktivierungswärme solche Reaktionsgeschwindigkeit verleiht, daß ihre Wärmeentbindung zur gesteigerten Fortleitung desselben Prozesses in die Umgebung und damit zuletzt durch das ganze Reaktionsgut hindurch genügt; 2. darüber hinaus die durch Leitung, Strömung und Strahlung erfolgenden Verluste an Energie deckt.

Könnte man nach der Zündung das gesamte Reaktionsgut thermisch ideal isolieren, so daß die Reaktion im weiteren streng adiabatisch verlief, dann stiege die Temperatur bis zum Aufhören des exothermischen Vorgangs, um so weiter, je kleiner die Wärmekapazität des Ganzen, und bliebe dann auf dieser

Höhe, so daß sich das Gleichgewicht für eben diese Temperatur einstellen müßte. Alle gasfreien Abbrandreaktionen kommen diesem Idealfall mehr oder minder nahe, um so näher, in je größerem Maßstab man sie ausführt, weil dann (bei der üblichen Anstellung in Tiegeln, die dem Reaktionsgut kleine Außenfläche bei großem Volumen geben) die Wärmeverluste klein bleiben, solange die Reaktion im Verhältnis zum Wärmeabströmen rasch geht.

Die Größenordnung des Verlustes durch Leitung innerhalb der wenigen Sekunden, deren die Reaktion zum Durchlaufen des Reaktionsgutes bedarf, ist leicht, der Strahlungsverlust sogar an Hand besonderer Messungen einigermaßen genau berechenbar. Ein Strömungsverlust an Wärme kommt nur bei merklicher Gasabgabe in Betracht und ist dann (zwar meist klein, aber) im allgemeinen nur ganz roh angebbar.

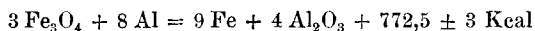
Zur Berechnung der Strahlungsverluste wird das für die schwarze Strahlung geltende Stefan-Boltzmannsche Gesetz bei silikathaltigen<sup>11)</sup> (und damit wahrscheinlich auch oxydischen) Schmelzen im Tiegel genähert ersetzt durch:  $s = \sigma \cdot T^{3,5-3,9}$  „Graue Strahlung“. Eine kürzlich erfolgte Messung des zeitlichen Ablaufes der Wärmestrahlung<sup>12)</sup> eines Thermit (300 g Al und 900 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) läßt sich nur roh zum Vergleich der Zahlen heranziehen, da ausdrückliche Angaben über die Größe der strahlenden Oberfläche fehlen.

Die Zähigkeit kommt störend für die Metallphase, wo man es auf solche absieht, wenig in Frage, weil die geschmolzenen Metalle alle dünnflüssig sind; wohl aber unter Umständen für die Schlacken und hier in 3-facher Weise: Als Hindernis für das Zusammenfließen der Metallphase, für die Diffusion aus den in die Schlacke eingebetteten festen und flüssigen nicht gelösten Teilchen und endlich für die echte Reaktionsgeschwindigkeit, die Gleichgewichtseinstellung also innerhalb der Schlacke selbst. Es kann das unter Umständen für die Praxis von Vorteil sein, weil das Optimum nicht immer bei voll erreichtem Gleichgewicht liegt, aber für die rechnerische Bewältigung der hier sich erhebenden Fragen, insbesondere für die Vorausberechnung der Gleichgewichte ist es oft verhängnisvoll, weil eben diese Gleichgewichte dann gar nicht erreicht, und also die Zustände unter ihrer Voraussetzung nicht richtig berechnet werden.

#### 4. Die Bestimmung der Höchsttemperatur aus Wärmetönung und Wärmekapazität bei Annahme der Adiabatie

wäre einfach, wenn unsere Kenntnis des Verlaufs der Molwärmen der Reaktionsteilnehmer im reinen und namentlich auch im gemischten Zustand für diese hohen Temperaturen, die zwischen etwa 2000 und 3000° C zu liegen pflegen, noch vollständiger wäre.

Goldschmidt<sup>3)</sup> gab an, daß bei einer Thermitreaktion die Temperatur auf etwa 3000° C steigt. Durch photographische Messung eines ausfließenden Thermitstrahls und Vergleich mit bekannten Lichtmarken ergab sich eine Temperatur von  $2400 \pm 50^\circ \text{C}$ . [v. Wartenberg und Wehner, 1936<sup>13)</sup>], während sich für die Reaktionsgleichung:



eine Höchsttemperatur von  $3200 \pm 200^\circ \text{C}$  berechnen ließ.

Um wieviel diese berechnete Temperatur die wirklich erreichte überschreitet, ergibt sich genähert aus den Strahlungsverlusten, die schon während der Reaktion 10—20% der Wärme verbrauchen und aus den Verlusten durch die hohe Verdampfungswärme der Oxyde und bei Metallüberschuß auch der Metalle, die schwer abschätzbar sind, aber roh denselben Ungefährbetrag haben mögen. Zu beachten ist, daß sich infolge von Verbindungsbildung sowohl in der Schlacken- als auch in der Metallphase die Wärmetönung und damit die Höchsttemperatur noch ändern kann.

#### 5. Die Gleichgewichte bei den hohen Temperaturen

A. Die wesentlichen Tatsachen liegen in der Zweiphasentrennung der Abbrandschmelze, in unserer Kenntnis wenigstens einiger für diese Abbrandphasen wichtiger Schmelzdiagramme, endlich darin, daß wir bei unseren Arbeiten eine ganz leidliche, auf etwa 10—15% gehende Reproduzierbarkeit der Zusammensetzung der beiden Phasen festgestellt haben. Im weiteren haben wir daher zahlreiche Analysen von Abbrandphasen durchgeführt.

B. Diese Tatsachen, die mit solchen Methoden gewonnen wurden, können aber nicht ohne Annahmen zu thermodyna-

mischen Rechnungen dienen. Als Annahmen bezeichnen wir folgendes:

Zunächst, daß überhaupt Gleichgewicht zwischen Metall- und Schlackenphase erreicht wird; denn eine Erreichung von beiden Seiten ist mangels geeigneter Tiegelmaterien immerhin schwierig. Diese erste Annahme ist aber wegen der Reproduzierbarkeit der Versuche, der hohen Temperaturen und der im allgemeinen dünnflüssigen Schmelzen wahrscheinlich doch genähert erfüllt; auch unsere später angeführten Zahlen sprechen dafür.

Zur thermodynamischen Benutzung der Analysenzahlen sind chemische Annahmen über die Molekelarten in den beiden Phasen nötig. Nehmen wir den einfachsten und deshalb bevorzugten Fall:  $\text{SiO}_2$  bildet mit Al das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Si, die sich wechselseitig zu je einer Phase zusammenfinden, für deren Zusammensetzung im flüssigen Zustand bei rund  $1200^\circ \text{C}$  die Molekelarten anzugeben wären. Das ist aber nur durch Rückschluß aus dem Analysenbefund bei Zimmertemperatur, zuzüglich unserer Kenntnis der Schmelzdiagramme abzuleiten. Im Hinblick auf die hohe Temperatur ist die Annahme, daß alle 4 genannten Molekelarten frei vorlägen, vermutlich nahezu richtig; aber man kann natürlich auch mit gewissen Silikaten, z. B. dem  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  rechnen, müßte aber dann eine Gleichung mehr haben, um die nicht zu diesem Silikat verbundenen Anteile der beiden Oxyde anzugeben. Sonst muß man neue Annahmen einführen, die diesen Punkt betreffen.

Weitere chemische Annahmen sind stets nötig, wenn noch sonstige Stoffe ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ) oder andere, leichter reduzierbare Metalle etwa oder unreduzierbare Oxyde (wie  $\text{BeO}$ ) zugegen sind. Wir benutzen, um rechnen zu können, nur die einfachste Annahme, daß diese Stoffe alle nur „Raum in der Phase“ beanspruchen, also keine neuen Gleichgewichtsteilnehmer hinzubringen. Bei  $\text{Al}_2\text{S}_3$  liegen Anzeichen zugunsten dieser Annahme vor, für  $\text{MgO}$  und  $\text{CaO}$  oder  $\text{BaO}$  wird sie auch nicht weit von der Wirklichkeit fallen, obschon hier die Silikatbildung wohl wahrscheinlicher ist, so daß man es auch mit Subtraktion des „durch das Oxyd gebundenen  $\text{SiO}_2$ “ versuchen wird. Endlich ist für Zusatz von Schwermetallen, bzw. gleichzeitige Erzeugung von Schwermetallen stets festzustellen, welche allenfalls hochtempe-

raturbeständigen Metallverbindungen in der Metallphase dann auftreten könnten.

Diese rohen Annahmen lassen sich allenfalls durch Versuche mit gestuften Zusammensetzungen einigermaßen prüfen.

Neben der Gleichgewichts- und den nötigen chemischen Annahmen spielt die Annahme des „idealen“ Massenwirkungsgesetzes kondensierter Phasen mehr nur die Rolle einer wegen der Größe der unvermeidlichen Versuchsfehler erlaubten Vereinfachung.

Als letzte Annahme kann man noch anführen, daß gewiß bei Stufung der Konzentrationen, bzw. Mischungsverhältnisse der Ausgangsstoffe auch etwas verschiedene Höchst- (und mithin auch Gleichgewichts-)Temperaturen erreicht werden und dann allenfalls berechenbare Gleichgewichtskonstanten insofern nicht einer und derselben Temperatur zuzuordnen wären. Hierüber gewinnt man näherungsweise ein Urteil, wenn man die Reaktion als adiabatisch annimmt und aus der Analyse der Produkte auf die insgesamt freiwerdende Wärmemenge schließt, mit der die Temperatur dann steigt. (Das kann durch die wirkliche Abweichung von der Adiabatie bei gleichzeitiger Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten einigermaßen ausgeglichen werden, oder auch eine Steigerung erfahren.) Schließlich gewinnt man bei Kenntnis der Wärmetönung der zugrundegelegten Reaktionsgleichung aus der Reaktionsisochore eine Angabe darüber, in welchem Sinn und Betrag die Konstante sich ungefähr mit der Temperatur verschieben muß.

C. Man scheidet zur Berechnung die Abbrandreaktionen in Unterfälle:

Der erste Fall liegt bei praktisch quantitativ ablaufender Reaktion vor, so daß man keiner Gleichgewichtsformeln bedarf. Entweder erzeugt man neben einem Gleichgewicht noch durch eine quantitative Thermitreaktion ein (edleres) Metall. Dann nimmt es im einfachsten Fall als „Zusatz“ zur Metallphase nur „Raum in ihr“ ein. Oder man erzeugt z. B.  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , um das Gebilde aufzuheizen. Das Sulfid ist dann ein Zusatz gleicher Art wie das soeben besprochene Metall, aber diesmal zur Schlackenphase. Oder endlich hat man  $\text{BeO}$  oder einen anderen „quantitativ entstandenen Stoff“, der nicht angegriffen wird; dann ist er auch „Zusatz“.



Die zweite Gruppe der Reaktionen wären dann die echten Gleichgewichte, als welche wir vor allem die oben genannten zwischen  $\text{SiO}_2$  und Al und ihren Umsetzungsprodukten näher betrachtet haben.

D. Die Ansätze zur Berechnung der Gleichgewichte solcher Art verdankt man der vor allem von der J. J. van Laar<sup>14)</sup> seit vielen Jahren überzeugend empfohlenen Anwendung des thermodynamischen Potentials, wie sie von Richard Lorenz<sup>15)</sup> theoretisch durchgeführt und praktisch durch zahlreiche Messungsreihen belegt worden ist. Diese Messungen nun erstrecken sich aus begreiflichen Gründen auf viel tiefere Temperaturgebiete als die unseren, von denen hier die Rede ist.

Die Grundzüge der noch zu wenig verwendeten und nicht allzu bekannten R. Lorenzschen Massenwirkungs-Betrachtungen sind etwa folgende:

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ergibt, daß die stöchiometrische Summe der thermodynamischen Potentiale der Reaktionsteilnehmer für das Gleichgewicht gleich Null ist. Keine andere thermodynamische Funktion schließt formal so einfach und eng an die Formulierung der chemischen Umsatzgleichung, deren Molekularkoeffizienten jetzt als Faktoren vor den betreffenden Potentialen erscheinen. Jedes von diesen ist dargestellt durch  $U - T.S + p.v$ , worin  $U$  die Energie,  $S$  die Entropie,  $p$  den Druck und  $v$  das Volum bedeuten. Setzt man für  $U$  und  $S$  ihre Werte ein (in denen noch Stofffunktionen enthalten sind), dann ist die Frage nach der Gleichgewichtslage soweit beantwortet, wie der 2. Hauptsatz dies vermag. Liegen alle Gleichgewichtsteilnehmer als ideale Gase oder ideal verdünnt gelöste Stoffe vor, und ist ferner auch nur eine Phase gegeben, so läßt sich die erhaltene Gleichgewichtsgleichung auf das bekannte Massenwirkungsgesetz kürzen.

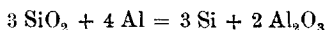
In unserem Falle liegen aber 2 Phasen vor und nur kondensierte Stoffe. Am grundsätzlichen Ansatz ändert das gar nichts, aber das Ergebnis wird notwendig von dem bekannten Massenwirkungsgesetz abweichen.

Einmal muß sich eine (für den Fall ideal verdünnter Stoffe auf den „Verteilungssatz“ mündende) Gleichgewichtsbedingung zwischen beiden Phasen ergeben, zweitens eine

für die Zustände in den beiden Phasen. Beides ergibt sich grundsätzlich ohne weiteres aus dem genannten allgemeinen Ansatz. Praktisch hätte man zur strengen Rechnung die strenge Zustandsgleichung aller Teilnehmer nötig; sie fehlt natürlich und muß durch Näherungsangaben ersetzt werden. Das ist um so mehr zulässig, als ohnehin unsere Fehlergrenzen bei 2000—3000° C ziemlich weite sind.

Passende Näherungsannahmen, die bereits bei Temperaturen in der Gegend von 500—600° C brauchbar sind, hat R. Lorenz<sup>15)</sup> aufgesucht und ihre Verwendbarkeit erwiesen. Dennoch wäre schon ihre Benutzung für unsere Aufgabe kaum durchführbar, weil uns die Kenntnis der betreffenden Eigenschaftsgrößen mangelt.

Daher ist die von verschiedener Seite<sup>16), 16a)</sup> gemachte Erfahrung besonders willkommen, wonach man nicht selten ganz ohne die Näherungsgrößen auskommt, indem man sich des „idealen“ Näherungssatzes bedient. Der Form nach gleicht er dem bekannten Massenwirkungsgesetz (das sich aber auf homogene Systeme, und nicht auf zwei- oder mehrphasige bezieht). So kann etwa für die Reaktion:



die allgemeine Gleichung aus der stöchiometrischen Summe der thermodynamischen Potentiale, die aber immerhin schon durch gewisse Näherungen vereinfacht ist, berechnet werden:

$$\frac{[\text{SiO}_2]^3 \cdot [\text{Al}]^4}{[\text{Si}]^3 \cdot [\text{Al}_2\text{O}_3]^2} = K \cdot e^u$$

(die Klammern bedeuten Molenbrüche je einer Phase)

$u$  ist noch eine Funktion der Molenbrüche, doch kann man mit von diesen unabhängigem, also konstantem  $u$  und mithin mit  $K \cdot e^u = K'$  rechnen.

Wir haben daher das R. Lorenzsche Massenwirkungsgesetz in der von ihm als „ideal“ bezeichneten Form benutzt, weil die Streuung unserer Versuchsergebnisse ohnehin groß ist, und nicht anders sein kann.

R. Lorenz hat sein „reales“ Massenwirkungsgesetz aus der Summe der thermodynamischen Potentiale abgeleitet, von denen das auf 1 Mol des ersten Metalles bezogene auf

$$K_1 + \frac{ax^3}{(1+rx)^2} + RT \cdot \ln(1-x),$$

das für ein Mol des zweiten auf

$$K_2 + \frac{a(x-1)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + RT \cdot \ln x$$

vereinfacht; ist entsprechend sind mit  $r'$  die beiden molaren Schlackenpotentiale anzusetzen.  $\Sigma \log K$  ist die  $\log K$  des Massenwirkungsgesetzes analoge Größe,  $r$  und  $r'$  sind von vornherein festgelegt. Sie hängen mit der Veränderlichen  $b$  der van der Waals-Gleichung zusammen. In erster Annäherung lassen sich für  $b$  die Atom- und Molvolumina bei der Gleichgewichtstemperatur setzen:

$$r = \frac{b_2 - b_1}{b_1} \sim \frac{v_2 - v_1}{v_1}$$

Das gilt allerdings nur für einigermaßen „übereinstimmende“ Temperaturen. Weiter ist:

$$a = (a_1 b_2^2 - 2a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2) : b_1^3,$$

worin die van der Waals-van Laarschen  $a$  einzusetzen sind. Für einige wenige Metalle sind die  $a$ -Werte von van Laar schon berechnet.

Die Lorenzschen Untersuchungen über Metalle im Gleichgewicht mit ihren Chloriden im mittleren Temperaturbereich (500–800° C) werden in ihren Ergebnissen durch obiges „reales“ Massenwirkungsgesetz sehr gut wiedergegeben. Eine (einzige bei 1500° C ausgeführte) Arbeit über das Gleichgewicht zwischen Fe, Ni und ihren Silikaten im Schmelzfluß ergab, daß das „ideale“ Massenwirkungsgesetz in allen Konzentrationsbereichen vollständig zur Beschreibung des Gleichgewichtes ausreichte<sup>16a</sup>).

Anhangsweise mag noch bemerkt sein, daß die im allgemeinen Massenwirkungsgesetz erscheinenden Molenbrüche nur bei idealer Verdünnung (hier ist dann das Wort ideal anders benützt als in der Definition von R. Lorenz „idealem“ MWG.) durch die Konzentrationen zu ersetzen sind, daß also nur dann das Gesamtvolumen der Phase in die einfache Form eingeht.

Soviel über das Grundsätzliche. Nur noch einige Bemerkungen über das Praktische der Berechnung für bemerkenswerte Unterfälle:

1. Eine Gleichgewichtsreaktion ohne „Zusätze“. Bereits besprochen. Bei Zusätzen, wie etwa  $\text{BeO}$  (das nicht teilnimmt), fallen die Molenbrüche der Schlackenphase um den vom  $\text{BeO}$  beanspruchten Teil kleiner aus. Dasselbe gilt natürlich, wenn eine nicht teilnehmende Komponente in der Metallphase dazu kommt. Unter Nichtteilnehmen wird verstanden, daß sie an den Mengen der Teilnehmer an sich nichts ändert, also keinen Umsatz mit ihnen macht und streng genommen auch, daß sie als „Lösungsmittel“ keinen Einfluß ausübt — welches letzteres natürlich nie genau richtig sein kann.

2. Mehrere Gleichgewichte. Etwa neben dem oben genannten noch eines, das auf die Verbindung  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  oder auf eine andere zwischen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  führt, oder auf eine Verbindung in der Metallphase. Dann darf selbstverständlich nicht die bei bloßen Reaktionsbilanzen in chemischen Lehrbüchern erlaubte Addition der Gleichungen stattfinden und auf die Summengleichung das Massenwirkungsgesetz angewendet werden; denn dies entspräche der Behauptung eines ganz-zahligen einfachen Kopplungsverhältnisses der Umsatzgleichungen. Sondern man hat ebensoviele Einzel-Massenwirkungsgleichungen mit ebensovielen untereinander verschiedenen  $K'$  anzusetzen, wie Reaktionsgleichungsfreiheiten da sind. Für diesen Fall fehlen uns dann im allgemeinen deshalb die nötigen Angaben, weil wir die Molenbrüche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Verbindungen in der Schmelze bei der Höchsttemperatur neben den Molenbrüchen der beiden Komponenten festzustellen derzeit noch kein sauberes Mittel haben. Ist doch bereits der Ansatz, daß es sich nur um die beiden Bruchstücke handele, deren Molenbrüche wir aus der Analyse der kalten Schmelze ermitteln, eine, wenn auch einleuchtende Annahme, wie wir das bereits oben ausgeführt haben.

Wünschen wir endlich über den möglichen Temperaturgang der berechneten Konstanten ein Urteil zu gewinnen, so nehmen wir die thermodynamische Isochore  $d \ln K / dT = U / RT^2$  und setzen für zwei etwa in Betracht kommende  $T$ , eine Höchst- und eine Tiefst-Temperatur, die Gleichung an, in der wir  $U$  im allgemeinen leidlich gut angeben können.

$$\log K_2 / K_1 = U(1/T_1 - 1/T_2) : 2,3 R .$$

Die Temperaturlage läßt sich entweder analog den v. Wartenbergschen Messungen<sup>13)</sup> abschätzen oder man subtrahiert von der adiabatisch berechneten Höchsttemperatur ein passendes Verlustglied. Die zwischen verschiedenen Mischungsansätzen verschiedenen Höchsttemperaturen lassen sich dabei unter Berücksichtigung der bei diesen Mischungsverhältnissen erzielten Umsätze leidlich miteinander vergleichen; man rechnet hier natürlich nur mit dem erzielten Umsatzbruchteil der Wärmetönung.

In dieser Weise sind nun die weiter unten folgenden Zahlenergebnisse erhalten worden.

### 6. Hochtemperatur-Spannungsreihe

Während das Reaktionsgemisch schmilzt, setzt schon ein anderer Vorgang ein, der mit der verschiedenen Löslichkeit der einzelnen Bestandteile für einander eng zusammenhängt. Wird das betreffende Löslichkeitsprodukt (bei Eisenthermit z. B. das für Eisen in Aluminiumoxyd) überschritten, so beginnt eine Phasentrennung. Während derselben spielen sich nun in der Hauptsache all die Vorgänge ab, die zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Metall und Schlacke führen. Es sind schon viele Einzelheiten der Verteilungsgesetze bekannt, doch läßt sich noch keine eindeutige Voraussage über die Verteilung der einzelnen Bestandteile in dem sich bildenden Mehrphasensystem machen. Allgemein ist anzunehmen, wie auch experimentell festgestellt werden konnte, daß bei der Wechselwirkung zwischen Metallbad und Schlacke ein Metall mit größerer Bildungswärme seines Oxydes oder Sulfides aus dem Metallbad in die Schlacke geht. Sind die Unterschiede der Bildungswärmen aber gering, so erfolgt eine gleichmäßigere Verteilung auf beide Schichten. Besonders G. Tammann<sup>\*)</sup> hat zur Erforschung dieses Gebietes viel beigetragen. Er konnte<sup>\*)</sup> z. B. aus FeS oder Cu<sub>2</sub>S mit Aluminium bei starkem Umrühren in kurzer Zeit Eisen und Kupfer fast quantitativ fällen ( $\frac{1}{3}$  Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> = 42,1 kcal; FeS = 18 kcal; Cu<sub>2</sub>S = 18,3 kcal). Er stellte folgende Spannungsreihe auf für die Reaktion zwischen

---

<sup>\*)</sup> Metalle, die nach der Spannungsreihe edler sind als Fe, gehen in das Metallbad, unedlere aus dem Metallbad in die Schlacke (vgl. G. Tammann in Arch. Eisenhüttenwesen 5, 71—74).

dem unedleren Metall und dem Chlorid des edleren, die exotherm verläuft: K, Na, Li, Ca, Sr, Ba, Be, Al, Mg, Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, Sn, Bi, Sb, H, V, Cu, Ag, Au, Pt. Ordnet man die Oxyde in derselben Weise entsprechend der Exothermie ihrer Bildungswärmen an, so bekommt man: Ca, Mg, Li, Sr, Be, Ba, Al, Na, K, Mn, Cr, Zn, Fe, Sn, Cd, Ni, Co, Bi, Sb, Pb, Cu, Hg, Ag, Au; also eine etwas andere Reihenfolge, bei der allerdings (wie G. Tammann selbst schreibt) erst noch zu prüfen ist, ob die Metalle sich auch entsprechend den Bildungswärmen des Oxydes in Silicat- und Metallschicht — die uns vor allem interessierende Umsetzung — so verteilen. Matignon<sup>17)</sup> stellte 1927 Versuche über die Reduktionswirkung verschiedener Leichtmetalle auf BeO an und erhielt folgendes Ergebnis: Überschüssiges Ca reduzierte unter den günstigsten Bedingungen bei 1000° C in 2 Stunden 33 % des BeO; Mg 14 % und Al entsprechend der negativen Wärmetönung der Reaktion nur etwa 0,8 %. Umgekehrt kann sogar Be aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das Al fast quantitativ reduzieren. Er schließt daraus: „Das Be kann sich in allen aluminothermischen Reaktionen an Stelle des Al setzen, da es eine größere chemische Aktivität zeigt.“ Wir konnten bei unseren Abbrandversuchen die Befunde von Matignon bestätigen.

In einer russischen Arbeit<sup>18)</sup>, die sich mit der Theorie der aluminothermischen Methode befaßt, konnte ihr Verfasser durch Versuche bestätigen, daß eine Verringerung der Aluminiummenge in einem Manganthermit eine Verringerung der Verunreinigungen mit höherer Bildungswärme ( $\frac{1}{2}$  SiO<sub>2</sub> = 101 kcal) als das zu reduzierende Oxyd (MnO<sub>2</sub> = 63 kcal) bewirkte, während Beimengungen mit geringerer Bildungswärme sich vermehrten (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 66,2 kcal).

Gleichzeitig mit der Phasentrennung beginnt nun auch die Differenzierung der Schmelze infolge des Dichteunterschiedes mit Anreicherung der spezifisch schwereren Phase am Boden des Reaktionsgefäßes, wenn das Metall einen genügend tiefen Schmelzpunkt hat, um unter der Schlacke einheitlich zum Fließen zu kommen (das ist z. B. beim Rhenium, vom Schmp. 3000° C, nicht der Fall). Für diesen Vorgang ist es also besonders wichtig, daß die Schlacke nicht zu zäh ist, denn die zuerst abgeschiedenen Metallteilchen sind gerade

bei Verwendung feingepulverter Gemische sehr klein und müssen sich im weiteren Verlauf zusammenballen. Metalle, die leichter als die sich bildende Schlacke sind, wie Alkalien, alkalische Erden, Be, können sogar an die Oberfläche steigen und dort in Berührung mit der Luft verbrennen. Daher müssen, wie schon Goldschmidt<sup>1)</sup> angab, stets Schwermetalle zugesetzt werden, die das abgeschiedene Leichtmetall aufnehmen können und sich unter der schützenden Schlackenschicht abscheiden. Das läßt sich sofort am spezifischen Gewicht übersehen, ist aber gerade bei gewissen Arbeiten zur aluminothermischen Reduktion von  $\text{BeO}$ <sup>19)</sup> nicht beobachtet worden, soweit bekannt ist. Übrigens soll, damit die Schlacke ihre volle Schutzwirkung auf das darunter befindliche Metall ausüben kann, der Schlackenschmelzpunkt nicht erheblich über dem der betreffenden Metalle liegen, um eine unnötige Verdampfung derselben zu verhindern.

## II. Eigene Versuche mit Anwendungen der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten darauf

Wir wollen an Hand eigener Experimente zu zeigen versuchen, wie weit die im I. Teil gegebene Bewertung der verschiedenen Einflüsse auf das Ergebnis von Abbrandreaktionen zutrifft.

### A. Experimentelle Anordnung

#### Die wichtigsten Rohstoffe

Beryll. Dieser wurde bei Erstversuchen zum Teil durch andere Silicate ersetzt, besonders durch Mehl von gebrannten Ziegelsteinen, das 60%  $\text{SiO}_2$  enthielt (Beryll: 67%  $\text{SiO}_2$ ), aber auch durch reinen Quarzsand.

Reduktionsmetall. Im allgemeinen wurde Aluminiumgries verwendet, in Einzelfällen auch in Gemisch mit Al-Pulver, wenn der Brand sich vom Zündgemisch aus nicht fortpflanzen wollte. Es wurden Versuche angestellt, das Al ganz oder zum Teil durch Elektronabfälle (90% Mg) zu ersetzen, die in manchen Betrieben anfallen.

Kiese und sonstige Produkte wurden in technischer Reinheit verwendet, die Salze naturgemäß wasserfrei.

## Abbrand-Anordnung

Die Versuche wurden teilweise in Chamottetiegeln, teils im Flußspatschacht ausgeführt (nach Angaben von W. Prandtl<sup>20)</sup>. Die Zündung erfolgte mit einem Zündgemisch aus 10 Teilen Al-Pulver, 7 Teilen  $\text{KClO}_3$  und 40 Teilen  $\text{BaO}_2$ . Das Zündgemisch wurde mit einem Magnesiumband in Brand gesetzt. Bei den Silicatversuchen mit Schwefel als zusätzlichem Brenner verpuffte das Zündgemisch wirkungslos. Deshalb wurden diese Versuche mit wenigen Gramm einer Mischung von Mg und S mit der Bunsenflamme gezündet. Nach beendeter Reaktion läßt man erkalten und zerschlägt den Tiegel oder klopft das anhaftende Flußspatmehl ab, das gesiebt wieder verwendbar ist.

Unsere Schamottetiegel wurden nur von der sulfidhaltigen Schlacke angegriffen und zersprangen bei völliger Einbettung in Sand nur am oberen Rande. Der Regulus war am Boden meist noch von einer dünnen Schlackenschicht umgeben, so daß die glühende Legierung mit dem Tiegelboden nicht in Wechselwirkung treten konnte. Sulfidhaltige Schlacke wird durch Wasser unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt. Die Reguli lassen sich dann auslesen. Schwieriger ist eine quantitative Erfassung des Metalls, wenn dieses überall in der Schlacke verstreut sitzt. Das war bei unseren Versuchen stets der Fall, wenn nicht überschüssiges Al oder Schwermetalle das Zusammenfließen begünstigten (Verschiedenheit der spezifischen Gewichte).

## B. Allgemeine und qualitative Ergebnisse

1. Zur Frage der Dampfdrucke. Daß gerade das Aluminium bei den Thermitreaktionen die Hauptrolle spielt, ist aus den Tabellen des allgemeinen Abschnittes ohne weiteres ersichtlich. Sein Dampfdruck nimmt erst in dem Bereich hohe Werte an, in dem die Zersetzungsdrucke der Erzeuger schon einen merklichen Betrag haben. Infolgedessen geht die Hauptreaktion im festen und flüssigen Zustand vor sich, und es erfolgt keine Übererzeugung an Dampf des Brenners, wie das beispielsweise der Fall ist beim Magnesium.

In einer Versuchsreihe ersetzen wir  $\frac{1}{5}$ — $\frac{3}{5}$  des zur Reduktion benötigten Aluminiums in einem Eisenthermit durch Mg. Die gesamte reagierende Menge betrug 100 g. Die Reaktion verlief mit wachsender Heftigkeit, und bei Ersatz von  $\frac{3}{5}$  durch Mg trat durch Spritzen (infolge



Übererzeugung von Mg-Dampf) trotz Zusatz von 10% Flußspat als Verzögerer ein Metallverlust von 10% ein. Ein noch größerer Ersatz hatte wegen der Heftigkeit der Reaktion keinen Sinn.

Als Abbrandreaktion kann man etwa auch die folgende bezeichnen. Nach der Gleichung:  $\text{Zn} + \text{CuO} = \text{Cu} + \text{ZnO}$  beträgt die Wärmetönung 44 kcal.

Infolgedessen ließ sich eine Mischung von 20 g Zinkpulver und 24 g CuO durch ein Zündgemisch zur Reaktion bringen. Dabei lag es nur an der Unschmelzbarkeit des ZnO, daß das reduzierte Kupfer schichtenweise im Oxyd lag. Wegen der Nichtschmelzbarkeit der Schlacke kann man deshalb auch nicht von einer Thermitreaktion sprechen.

Abbrand erhält man nach Zündung an einer Stelle auch mit einer Mischung von 7 g FeO, 16 g FeCl<sub>3</sub> und 20 g CaC<sub>2</sub> oder 11 g FeCl<sub>3</sub> und 6 g CaC<sub>2</sub>.

Typisch für die überaus schädliche Gasentwicklung war auch der folgende Versuch, bei dem wir ein Gemisch von 200 g Eisenthermit mit 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Zusatz reagieren ließen. Abgesehen von einem Spritzverlust von 24% der Gesamtsubstanz entsprach die Metallmenge im Regulus nur einer Ausbeute von 67% der theoretischen.

Wie wir in den Tabellen schon sahen, gibt eine Reihe von Oxyden explosionsartige Reaktionen. Es sind das insbesondere solche Metalle, die einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt haben, der zum Teil noch erheblich unter dem des Brenners (Al) liegt.

So verlief die äußerst heftige Reaktion von 72 g PbO<sub>2</sub>, 11 g Al-Gries und 11 g CaF<sub>2</sub> mit einem explosionsartigen Knall unter Ausstoßen von weißen und gelben Wolken. Im Tiegel verblieben 10 g Metall und 10 g PbO-haltige Schlacke.

Wir versuchten diese an sich heftigen Reaktionen z. B. von CuO auszunutzen, da in den Silicaten das vorhandene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schon als inerte Beimengung (Verzögerer) wirkt. Diese Versuche wurden deshalb auch nie zu heftig.

Ein Zinnsteinkonzentrat mit 36% Beimengungen ließen wir mit der theoretischen Al-Menge abbrennen. Trotzdem entwickelten sich dicke weiße Wolken von verbrennendem Zindampf, und eine Flamme stieg aus dem Tiegel hoch. Das Metall war nicht einheitlich zusammengeflossen, obwohl die Schlacke geschmolzen war (25% des Metalles waren im Regulus).

Um gleichzeitig die Wirkung von CaF<sub>2</sub> als Verzögerer zu untersuchen, stellten wir denselben Versuch mit 20% des Gemisches zugesetztem Flußspat an. Die Bildung von Wolken war weniger stark, außerdem verlief die Reaktion völlig ruhig. An der Oberfläche der geschmolzenen Schlacke saßen noch geschmolzene Zinnkügelchen. Diesmal

betrug die Ausbeute etwa 45%. Bei Zusatz von 40%  $\text{CaF}_2$  sinterte die Schlacke nur noch zusammen, das Metall blieb fein verteilt und floß nirgends zusammen.

Ganz allgemein können durch genügenden Zusatz von Flußmitteln, wie z. B.  $\text{CaF}_2$  oder  $\text{NaCl} + \text{KCl}$  usw., die Reaktionen soweit gemildert werden, daß kein Spritzen mehr erfolgt.

Außer dem oben genannten hat die Verwendung von Al für die Thermitreaktionen noch den weiteren Vorteil, daß sein Oxyd tief genug schmilzt ( $2320^\circ \text{C}$  absolut), um noch eine zusammenhängende Schlacke zu geben, was bekanntlich für die Bildung des Regulus wichtig ist. Mit Mg läßt sich das z. B. nicht mehr erreichen. Das vom Mg reduzierte Metall bleibt in der Schlacke fein verteilt, weil das  $\text{MgO}$  nicht mehr schmilzt (Schmp.  $3070^\circ \text{C}$  absolut).

Läßt man dagegen  $\text{MgS}$  entstehen, so ist die Schlacke geschmolzen, wie ein Versuch mit 30 g Pyrit und 12 g Mg zeigte, das sich mit dem Gebläse zünden ließ und unter Funkenregen abließ.

Pyrit ließ sich mit Al allerdings nicht zünden, und wir mußten erst Thermitgemisch zugeben. Dann reagierte die Masse (72 g Pyrit, 21 g Al, 50 g Thermit) langsam durch. Die Schlacke blieb sehr lange flüssig, was der Vorteil der Sulfidreaktionen ist, obwohl die Verbindungswärme des Al mit S geringer ist als die mit Sauerstoff. Die gelblichgrüne Schlacke enthielt einen Regulus mit einer Eisenausbeute von 87%.

Dieselbe Wirkung wie mit Sulfidbildung (der Schmelzpunkt von  $\text{Al}_2\text{S}_3$  liegt um etwa  $1000^\circ \text{C}$  tiefer als der des Oxydes) kann man auch durch Verwendung von Brennergemischen oder Legierungen erzielen. Dann ist besonders auch bei den kleinen von uns angewendeten Versuchsmaßstab eine bedeutend längere Austausch- und Diffusionszeit möglich als bei der sehr schnell erstarrenden reinen Oxydschmelze.

2. Eine erhebliche Rolle spielte bei unseren Versuchen die Korngröße der Reaktionsteilnehmer für die Zündung. War letztere doch zum großen Teil nur möglich, wenn zu ihrer Einleitung mindestens ein Teil des Reaktionsgutes (Brenner wie Erzeuger) in feiner Verteilung vorhanden war, doch ist anzunehmen, daß mit einem stärkeren Zündgemisch auch im anderen Falle der Reaktionsbeginn möglich ist.

Es gelang uns beispielsweise nicht, eine richtige Reaktion bei dem vorhin genannten Zinnsteinkonzentrat zu erzielen, wenn die Hälfte des Al-Pulvers durch Gries ersetzt war. Es trat eine Art Durchglimmen ein, das sich aber nur auf die obersten Schichten erstreckte.

In der Industrie ist die Frage der Korngröße weniger wichtig, da dort die Reaktion nicht sofort mit der Gesamtmenge durchgeführt wird, sondern nach Zündung eines Teiles des Reaktionsgutes das weitere je nach Fortschreiten der Reaktion zugegeben und dadurch geregelt wird, ebenso wie das durch Auswahl der geeigneten Oxyde geschieht<sup>3)</sup>.

Wir mußten fast durchweg mit feinkörnigem Material arbeiten, was sich besonders bei den oben erwähnten Versuchen mit Pb, Sn und anderen leicht verdampfenden Substanzen bemerkbar machte, da die große Oberfläche die Dampferzeugung noch beschleunigte.

3. Transportfragen und Maßstab. Bezüglich der Wärmeverluste ist zu sagen, daß bei ihnen die größte Rolle der Strahlungsverlust, vom Beginn der Reaktion an gerechnet, spielt, da weder die Schamottetiegel noch der teilweise von uns verwendete Flußspatschacht eine große Wärmeleitfähigkeit haben. Das ist also in der Hauptsache eine Frage nach der Oberflächengröße. Da sie nun bei einem Tiegel mit steigendem Volumen unverhältnismäßig langsamer zunimmt, bedeutet das einen geringeren Abstrahlungsverlust in der ersten Zeit nach der Reaktion, so daß sich die Einstellung eines Gleichgewichtes mit steigender Größe des Versuchsmaßstabes immer günstiger gestaltet.

Von Interesse ist folgende Beobachtung, die allerdings nur bei wenigen Versuchen ausgeprägt war, insbesondere bei Gegenwart von Schwermetallen: In der Nähe des Regulus war die Tonerdeschlacke hellgrau, während sie sonst infolge von beigemengtem Oxyd farbig war. Wir können bei Abbrandreaktionen nur von einer Seite her das Gleichgewicht erreichen. Wenn also nach erfolgter Phasentrennung noch derart sichtbare Diffusion bestand, wie nach obigem Befund aus einzelnen Versuchen zu entnehmen ist, so kann bei diesen Versuchen unvollständige Gleichgewichtseinstellung bei der Höchsttemperatur, oder Abrutschen des Gleichgewichts beim Sinken der Temperatur als Deutung versucht werden.

4. Die Höchsttemperatur. Wir hatten in einem Versuch mit Nickelthermit überschüssiges Aluminium genommen (10%). Es wurde also mehr Aluminiumdampf erzeugt als verbraucht wurde, und zwar in sehr kurzer Zeit. Infolgedessen verlief die Reaktion unter so starkem Spritzen, daß Schlacken-

und Metallteilchen mehrere Meter fortgeschleudert wurden. Danach hätte die Temperatur oberhalb des Aluminiumsiedepunktes  $2770^{\circ}$  absolut liegen müssen. Bei Versuchen mit  $\text{CuO}$  und  $\text{SnO}_2$  verdampfte Kupfer und Zinn gleichfalls zum Teil außerordentlich heftig. Der Kupfersiedepunkt liegt bei  $2830^{\circ}$ , der vom Zinn bei  $2700^{\circ}$  absolut. Die hohe Verdampfungswärme der Metalle senkt dann die erreichbare Grenztemperatur naturgemäß sehr. Es ist also anzunehmen, daß auch bei anderen als Eisen-Thermitreaktionen, an denen Herr von Wartenberg seine Temperaturmessungen ausführte ( $2670 \pm 50^{\circ}$  absolut) die Temperaturen doch in derselben Größenordnung etwa bleiben können.

### C. Chemische quantitative Ergebnisse

Diese Versuche liefen praktisch darauf hinaus, die Metall- und Schlackenphase zu analysieren, um die entsprechenden Gleichgewichte zu untersuchen, und damit Belege zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes kondensierter Systeme bei hohen Temperaturen und einen über die da herrschende Edelkeitsfolge von Metallen zu liefern.

#### 1. Die Analysenmethoden

Hier ist nur von siliziumhaltigem Reaktionsgut die Rede. Bei Auflösung der Legierungen (die eisen- und nickelhaltigen Reguli waren sehr hart und trotzten einfacher mechanischer Bearbeitung) hinterblieb entweder Silizium in schuppenartigen Kristallen oder bei Anwesenheit von Schwermetallen  $\text{SiO}_2$ , das durch Abrauchen mit  $\text{HCl}$  unlöslich gemacht wurde. Im übrigen wurde nach folgendem Schema verfahren: Hydrolyse der 3-wertigen Metalle zusammen mit dem Be und Trennung derselben vom Be mit Hilfe des o-Oxychinolins. Genaue Vorschriften über die Verfahren der Oxychinolintrennung findet man bei R. Berg<sup>21)</sup>.

#### 2. Ergebnisse zur Hochtemperatur-Spannungsreihe

Eine Herstellung reinen Berylliummetalles auf aluminothermischem Wege mittels Al liegt nach unseren Kenntnissen nicht im Bereich der Möglichkeit. Bei allen früheren Thermitversuchen wurde stets unreines Metall in sehr schlechter Ausbeute erhalten. Dennoch sind solche Versuche nicht unwichtig, da auch die Gewinnung von Be-Legierungen von Bedeutung ist. Man kennt die wertvollen Eigenschaften solcher Legierungen,

und der Bedarf würde bei genügend billiger Herstellung derselben sicher bald anwachsen<sup>22)</sup>.

Es gelang uns bei den Versuchen nicht, durch Abbrandreaktionen mit Aluminium allein als Brenner Berylliumlegierungen zu erhalten. Das bestätigt also das früher genannte Ergebnis von Matignon<sup>17)</sup>. Um zu erfahren, ob eine Reduktion von BeO gemeinsam mit Schwermetalloxyden auf aluminothermischem Wege möglich ist, stellten wir in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen an. Möglicherweise könnten dabei intermetallische Verbindungen entstehen, die das Gleichgewicht im günstigen Sinne verschieben.

Ausgangsmischung . . 47 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 5 g BeO, 19 g Al,  
Erhaltener Regulus . . 31 g,  
Regulusanalyse . . . 84,5% Fe, 15,5% Al, kein Be,  
Ausbeute an Eisen . . etwa 80% des verwendeten Oxydes.

Ausgangsmischung . . 95 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 30 g Al, 12 g BeO, 11 g Mg,  
Erhaltener Regulus . . 60 g,  
Regulusanalyse . . . 95% Fe, 4,9% Si, kaum Al, Spuren Be,  
Ausbeute an Eisen . . 84%.

Ausgangsmischung . . 16,5 g  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , 10,8 g Al, 7,5 g BeO,  
Erhaltener Regulus . . 7,5 g,  
Regulusanalyse . . . 65% Ni, 35% Al,  
Ausbeute an Nickel . . 42%.

Ausgangsmischung . . 24,75 g  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , 10,8 g Al, 3,7 g BeO,  
Erhaltener Regulus . . 19 g,  
Regulusanalyse . . . 72,7% Ni, 27% Al, kein Be,  
Ausbeute an Nickel . . 79%.

Ausgangsmischung . . 65 g  $\text{MnO}_2$ , 7,5 g BeO, 33 g Al,  
Erhaltener Regulus . . 23 g (nur 70% der Substanz war umgesetzt,  
Regulusanalyse . . . 59,2% Mn, 40% Al, kein Be,  
Ausbeute an Mangan. 66%.

Die Reaktionen verliefen normal. Bei dem dritten Versuch hatten wir keine geschmolzene Schlacke erhalten. Der zweite Versuch war in einem Tiegel vorgenommen worden, dessen Boden trotz Bedeckung mit  $\text{CaF}_2$  durchschmolz und dabei teilweise zu Si reduziert wurde. Bei Lösung des Metalles in Königswasser schieden sich weiße Flocken von BeO ab. Das bestätigt die Versuche von Kroll<sup>23)</sup>, der im Funkenstreckenofen aus BeO, Al und Fe mit 0,3% Nutzeffekt eine Legierung (0,063% Be) erhielt. Auch bei seinen Versuchen mit Calcium war das Gleichgewicht noch sehr zugunsten des BeO verschoben.

Wenn wir nach oben mitgeteilten Versuchsergebnissen (und auch den später genannten) keine quantitativen Ausbeuten an Schwermetall erhielten, so liegt das erstens daran, daß selbst in der Technik die höchsten Ausbeuten nur 97—98% des Metalloxydes als Metall liefern, der Durchschnitt aber bei 85—90% liegt<sup>3)</sup> und zweitens daran, daß sich die Ausbeute mit wachsendem Versuchsmaßstab im allgemeinen vergrößert.

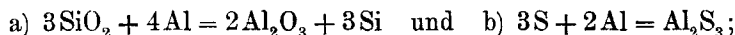
Aus unseren Versuchen mit Beryll geht hervor, daß Al hier auch bei hohen Temperaturen edler ist als Be, dieses mithin nicht freimacht. Nach unseren Analysenergebnissen sieht die Spannungsreihe nach abnehmender Edelkeit folgendermaßen aus: Al—Ba—Ca—Mg. Das Aluminium machte bei den Versuchen, die BaO<sub>2</sub> enthielten, stets mehr oder weniger große Mengen von Ba frei (Versuch: 20, 21, 22) Calcium, entstand aus Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit Al (Versuch: 64). Bei Reduktion von Beryll gemeinsam mit CuO durch Al, Ca und Mg waren die Brennermetalle in abnehmendem Maße von Al nach Mg im Regulus zu finden. Ob eine wirkliche Verschiebung der Unedelkeit von Ca und Mg bei der hohen Temperatur eingetreten ist oder nur die verschieden starke Verdampfung dieses Ergebnis hervorruft, bleibt zunächst offen.

### 3. Gleichgewichte zwischen Si und Al

R. Lorenz<sup>5)</sup> konnte bei seinen Versuchen mit Metallen und ihren Salzen die Einstellung bei den entsprechend tiefen Temperaturen durch Schütteln erreichen. Die Herren Jander<sup>24)</sup> und Tammann<sup>25)</sup> arbeiteten in offenen Tiegeln bei Temperaturen über 1000°C und rührten mit Magnesiastäbchen bzw. Eisendraht. Zur Strassen<sup>16a)</sup> schließlich verzichtete auf jedes Rühren und erhielt trotzdem eine echte Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten. Auch wir sorgten nur für möglichst gute Mischung vor dem Versuch. Bei nicht allzu zähen Schlacken konnte immerhin nach der Phasentrennung die Gleichgewichtseinstellung beendet sein. Da bei unserem Versuchsmaßstab im allgemeinen die Temperatur durch Strahlungsverluste und Verdampfen von Schwefel sehr schnell abfiel, war eine weitgehende nachträgliche Verschiebung während der Abkühlung nicht anzunehmen.

Für die Bewertung der nachfolgend berechneten Gleichgewichtskonstanten ist einschränkend zu sagen, daß ihre Konstanz nur mäßig sein kann; denn nur bei schwermetallhaltigen Reguli erhielten wir eine gute Trennung von Metall und Schlacke. In den anderen Fällen, besonders bei  $\text{BaO}_2$  als Heizer, war ein völliges Zusammenfließen aller Metallteilchen infolge der zähen Schlacke überhaupt erst möglich bei Gegenwart von überschüssigem (nicht zur Reduktion benötigtem) Aluminium.

Bei einer Versuchsreihe bezogen wir uns nur auf die Reaktionen



letzteres als Heizgemisch verwendend. Es brennt lebhaft ab und bildet eine dünnflüssige Schlacke, während ein Teil des Schwefels zu  $\text{SO}_2$  verbrennt. Das Al muß als Gries verwendet werden, da sonst die Reaktion zu heftig verläuft und größere Mengen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Schlacke zu finden sind [vgl. auch Biltz<sup>26</sup>]. Da Al mit  $\text{SiO}_2$  allein nicht brennt, stellten wir die Grenzen der Brennbarkeit beider stöchiometrischer Gemische fest. Diese läßt sich zwar in weiten Grenzen verändern, doch verwendeten wir in der Hauptsache eine Mischung von ein Teil a) mit drei Teilen b), weil dann eine besonders leichtflüssige Schlacke entstand, und veränderten dann im einzelnen das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$ :Al bei a). Die Reproduzierbarkeit der aus den Versuchsergebnissen berechneten Gleichgewichtskonstantenschwankt meist um etwa 10%. In Versuch 7 (Reproduktion von 2) hatten wir 5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Mischung hinzugesetzt. Die kleinere Konstante konnte durch die tiefere Temperatur veranlaßt sein (vgl. die Tabelle auf S. 256).

Bei Berechnung einer adiabatischen Höchsttemperatur käme man für diese Versuche auf annähernd 3000° C abs., ähnlich der für Eisenthermite berechneten. Wenn dort schon eine Diskrepanz zwischen berechneter und gemessener Temperatur von 4:3 sich ergab, so war das erst recht bei diesen Silicathermiten anzunehmen, denn bei diesen Versuchen entweicht ein nicht unbeträchtlicher Teil des Schwefels dampfförmig und außerdem beginnt nach Angaben von Herrn Biltz<sup>26</sup> das entstandene  $\text{Al}_2\text{S}_3$  schon kurz über seinem Schmelzpunkt (1100° C) zu sublimieren. Diese dem Reaktionsgut entzogenen Ver-

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ausgangs- menge in g	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \\ \text{Al} \\ \text{Al+S} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 30 \\ 10 \\ 120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25 \\ 15 \\ 120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \\ 20 \\ 102 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 28 \\ 35 \\ 120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15 \\ 25 \\ 120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15 \\ 25 \\ 120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25 \\ 15 \\ 80 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 50 \\ 30 \\ 68 \end{array} \right.$
Aluminiumüberschuß in g	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \\ 18 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14 \\ 14 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12 \\ 12 \end{array} \right.$
% Ausbeute an Si im Regulus	$\left\{ \begin{array}{l} 39 \\ 47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 57 \\ 50 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 63 \\ 70 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 44 \\ 37 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36 \\ 36 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$
Mol % gefunden im Regulus	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si} \\ \text{Al} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,41 \\ 0,59 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,31 \\ 0,69 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,214 \\ 0,786 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,193 \\ 0,807 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,164 \\ 0,836 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,177 \\ 0,823 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,29 \\ 0,71 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,425 \\ 0,575 \end{array} \right.$
Mol % ber. für die Schlacke	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,265 \\ 0,039 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,206 \\ 0,058 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,15 \\ 0,026 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,224 \\ 0,147 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,097 \\ 0,066 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,08 \\ 0,05 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,205 \\ 0,094 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,376 \\ 0,247 \end{array} \right.$
$\frac{[\text{Al}]^4 \cdot [\text{SiO}_2]^3}{[\text{Al}_2\text{O}_3]^2 \cdot [\text{Si}]^3}$	21,5	19,8	195	30,75	23,2	21,2	10,2	1,23	0,83

dampfungs- bzw. Sublimationswärmen lassen die Temperatur der sich über einige Zeit erstreckenden Reaktion nicht viel über den Sulfidschmelzpunkt ansteigen. Wir fanden bei thermoelektrischen Messungen Temperaturen von 1200—1250° C, die dann nach wenigen Sekunden schnell abfielen.

Von Interesse sind in diesem Zusammenhang die Beträge von Wärme und Arbeit bei der in Rede stehenden Reaktion. Mit Daten, z. T. aus der physikalischen Chemie der Eisenhüttenprozesse (H. Schenck) berechneten wir für die Reaktion  $3 \text{SiO}_2 + 4 \text{Al} = 2 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{Si}$  174,6 kcal. Daraus die Wärmetönung bei 0° abs. berechnet, gibt

$$W_0 = W_{174,6} - \sum_0^{290} n C_p \cdot dT \text{ cal,}$$

also  $W_0 = 172,5$  kcal.  $A$  wird nach

$$A = W_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum n C_p \cdot dT$$

gefunden zu:

$$\begin{array}{ll}
 W_0 = 172,5 \text{ kcal} & A_0 = 172,5 \text{ kcal} \\
 W_R = 174,6 \text{ „} & A_{500} = 165,4 \text{ „} \\
 W_{500} = 174,8 \text{ „} & A_{1000} = 155,5 \text{ „} \\
 W_{1000} = 176,5 \text{ „} & A_{1500} = 145,5 \text{ „}
 \end{array}$$

In einem elektrischen Ofen (Platindraht) untersuchten wir nun dieses Gleichgewicht auf Reproduzierbarkeit. Die An-



ordnung war ähnlich der von zur Strassen<sup>16a)</sup>. Als indifferentes Gas verwendeten wir Wasserstoff. Das Silizium wurde aus der mit Kalilauge entwickelten Menge  $H_2$  bestimmt. Wir gelangten zu folgenden Ergebnissen:

	Mol- ver- hältnis Al:SiO <sub>2</sub>	gefunden Mol.-%		[Al] <sup>4</sup> ·[SiO <sub>2</sub> ] <sup>3</sup>	[Al] <sup>4</sup> ·[SiO <sub>2</sub> ] <sup>5</sup>	[Al] <sup>4</sup> ·[Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> ] <sup>3</sup>	Sili- zium- aus- beute in %
		Al	Si	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> ·[Si] <sup>3</sup>	[Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> ] <sup>2</sup> ·[Si] <sup>3</sup>	[Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>5</sup> ·[Si] <sup>3</sup>	
10	1:2	0,023	0,977	0,6 · 10 <sup>-6</sup>	0,33 · 10 <sup>-7</sup>	—	69
11	1:2	0,021	0,979	0,57 · 10 <sup>-6</sup>	0,30 · 10 <sup>-7</sup>	—	66
12	1:1	0,082	0,918	0,97 · 10 <sup>-6</sup>	—	0,63 · 10 <sup>-5</sup>	82
13	1:1	0,09	0,91	1,66 · 10 <sup>-6</sup>	—	1,04 · 10 <sup>-5</sup>	81
14	2:1	0,416	0,584	4,45 · 10 <sup>-5</sup>	—	7,5 · 10 <sup>-5</sup>	93,5
15	2:1	0,402	0,598	7,2 · 10 <sup>-5</sup>	—	13,8 · 10 <sup>-5</sup>	91,5
16	1:1	0,30	0,70	5,75 · 10 <sup>-3</sup>	—	—	60

Diese Versuche wurden bei 1200° C 1 Stunde im elektrischen Ofen geglüht, dann durch einen Luftstrom zur schnellen Abkühlung gebracht. Bei allen wurde das SiO<sub>2</sub> als feines Pulver verwendet, desgleichen, außer beim letzten Versuch, das Aluminium. Aus dem letzten Versuch ist deutlich zu entnehmen, daß eine Gleichgewichtseinstellung noch nicht erreicht war. Einige Versuche bei 1000° C ergaben folgendes Bild:

	Mol- verhältnis 1:1	1 Stunde	2 Stunden	4 Stunden bei 1000° C
17		$3,36 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$

Alle diese Versuche lassen sich wegen der anderen Zusammensetzung und der fehlenden Trennung von Metall- und Schlackenphase nicht in einen direkten Vergleich mit unseren Abbrandversuchen bringen. Deshalb stellten wir auch noch die Wirkung eines Aluminiumsulfidzusatzes zu obigen Versuchen fest. Es wurde einmal Aluminiumsulfid dadurch hergestellt, daß wir über auf Rotglut erhitztes Aluminiumpulver Schwefelwasserstoff leiteten. Es entstand ein grauschwarzes Pulver mit einem Al-Gehalt von etwa 62%. Das bedeutet auf Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> umgerechnet: In der Substanz waren 60% Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> enthalten,

der Rest freies Al. Zum Versuch verwendeten wir ein Verhältnis von 2,4 g obigen Sulfids mit 0,6 g (Molverhältnis 1:1) Al + SiO<sub>2</sub>. In dem Gesamtgemisch ist die 5-fache Menge des zur Reduktion benötigten Al enthalten. Nur so läßt sich auch wohl erklären, daß einzig in diesem Versuch sich in der geschmolzenen Schlacke Metallreguli fanden im Gesamtgewicht von 0,85 g (97,5% der SiO<sub>2</sub> waren umgesetzt). Es berechnet sich hier eine Konstante von  $2,8 \cdot 10^{-3}$ .

Durch Abbrennen mit äquivalenten Mengen Schwefel und Aluminiumgries im Schamottetiegel entstand ein Sulfid mit einem Al-Überschuß von 7,3% über das der Formel Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> entsprechende. Ein mit diesem im elektrischen Ofen bei 1200° C durchgeführter Versuch mit 3,54 g des Sulfids und 1,2 g Al + SiO<sub>2</sub> (Molverhältnis dem Umsatz entsprechend 1:1): In diesem Versuch war nur die Hälfte mehr Al als zum völligen Umsatz benötigt war, enthalten. Es entstanden aus diesem Grunde auch fast keine Reguli, da das Al zu deren Bildung (Auflösen des Si) nicht ausreichte. Ausbeute an Si war 72%. Die Konstante berechnet sich zu  $1,6 \cdot 10^{-3}$ .

Es wäre von Interesse gewesen, besonders die letzten Versuche bei noch höheren Temperaturen zu wiederholen, was mit unserem Ofen leider nicht möglich war. Immerhin läßt sich soviel sagen, daß eine echte Gleichgewichtseinstellung bei den Thermitversuchen noch nicht eingetreten sein dürfte, da besonders in Betracht zu ziehen ist, daß mit dem dort verwendeten Aluminiumgries in der Kürze der Zeit keine völlige Umsetzung zu erreichen ist.

Bei weiteren Versuchen mit Beryll statt SiO<sub>2</sub> änderten wir nicht nur das Verhältnis der eigentlichen Reduktionsreaktion zur Heizreaktion in gewissen Grenzen, sondern erhielten infolge von Verwendung gewisser Schwermetalloxyde auch einen Einblick in die Art und Weise, wie sich die Konstante des MWG. bei diesen Zusätzen zur Metallphase verhält. Verständlicherweise sind infolge unserer geringen Kenntnisse über die Gleichungen für den Umsatz die Annahmen noch unsicherer. (So tritt z. B. Verbindungsbildung zwischen Al und Si ein bei Gegenwart dritter Komponenten in der Metallphase; auch das Al kann für sich Verbindungen bilden, wie

aus der Übersicht in I.C, 1 ersichtlich ist.) Das dürfte an der kleinen Konstante von V. 27 bis 30 schuld sein.

Nr.	Ausgangssubstanz, außer Beryll + Al	Metallphase in Mol-%		Schlackenphase in Mol-%		$\frac{[Al]^4 \cdot [SiO_2]^3}{[Al_2O_3]^2 \cdot [Si]^3} = K$
		Si	Al	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
18	Schwefel	0,500	0,500	0,328	0,287	0,22
19	S, Elektron	0,465	0,513	0,390	0,300	0,46
20	BaO <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub>	0,360	0,624	0,130	0,300	0,79
21	BaO <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub>	0,347	0,635	0,277	0,357	0,66
22	BaO <sub>2</sub> , KClO <sub>3</sub>	0,372	0,623	0,370	0,450	0,28
23	BaO <sub>2</sub> , S	0,300	0,700	0,200	0,294	0,82
24	CuO	0,163	0,350	0,270	0,450	0,33
25	CuO	0,180	0,375	0,206	0,480	0,13
26	CuO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,160	0,290	0,270	0,480	0,15
27	CuO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,152	0,240	0,263	0,532	0,06
28	CuO, BaO <sub>2</sub>	0,260	0,400	0,117	0,370	0,02
29	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,154	0,163	0,217	0,710	0,004
30	MnO <sub>2</sub>	0,230	0,305	0,110	0,815	0,0017
31	Kein Beryll, sondern Zieglmehl + Al + CuO	0,177	0,347	0,257	0,448	0,25

Es folgt jetzt zu Nachschlagezwecken eine Übersicht reproduzierbarer Versuchsergebnisse, die zur Gleichgewichtsberechnung zum Teil herangezogen werden können, aber nicht alle dazu benutzt wurden.

Wir begannen unsere Versuche mit Aluminiumsilicat (zerkleinerten Ziegelsteinen). Ein Reaktionsgemisch von Zieglmehl mit Al-Gries oder -Pulver ließ sich durch eine Zündkirsche nicht in Brand setzen. Erst nach Zusatz von gepulvertem Schwefel war Abbrand möglich. Das beste Ergebnis brachte eine Mischung aus gleichen Teilen Zieglmehl, Al und Schwefel. Die Reaktion verlief dabei ohne Schlackenauswurf und gab ein dünnflüssiges Reaktionsprodukt. Die harte blaugraue Schlacke enthielt wenig Hohlräume. Außer einem großen Regulus waren in der Schlacke kleinere verteilt, die bei Zersetzung der Schlacke mit Wasser gefunden wurden. Bei der Reaktion trat SO<sub>2</sub>-Geruch auf, so daß der Gesamtgewichtsverlust von 15 g von verbranntem Schwefel herrühren muß.

	Regulusanalyse	Materialausbeute
31. 75 g Zieglmehl ... 21 g Si	54,5% Si	83% Si
75 g Al-Gries	3,3 g Fe	6,3% Fe
75 g Schwefel	39,1% Al	
Regulusgewicht: 32 g.		

Bei Übertragung des erhaltenen Versuchsergebnisses auf Beryll ergab sich gleichfalls erst nach Schwefelzusatz eine Zündung (mit Gebläseflamme). Hier entsprach der Gewichtsverlust sogar 50 g.

	Analyse	Materialausbeute
18. 50 g Beryll ... 15,5 g Si	51,0% Si	27% Si
50 g Al-Gries	48,7% Al	
100 g Schwefel		

Regulusgewicht: 8,5 g.

Ein völliger Ersatz des Aluminiums durch Elektronspäne brachte nicht den gewünschten Erfolg. Es entstanden entweder nur sehr kleine Metallkugeln oder gar nur Flitter, was den Ergebnissen von Cl. Winkler bei seinen Reduktionsversuchen mit Mg entspricht [Ber. 23, 44, 120, 772, 2642 (1890); 24, 873, 1966 (1891)], der nur Sinterkörper erhielt, in denen die Metalle fein verteilt waren.

Bei nur teilweisem Ersatz des Al durch Mg erhielten wir ein wenig flüssiges Reaktionsgut mit einer einheitlichen Schlacke.

	Analyse	Materialausbeute
19. 80 g Beryll ... 25 g Si	47,5% Si	35% Si
52 g Al-Gries	50,4% Al	
33 g Elektron	2,0% Mg	
96 g Schwefel		

Regulusgewicht: 22 g.

Da die Bildung von  $\text{Al}_2\text{S}_3$  durch zusätzlich freiwerdende Wärme die Reaktionstemperatur heraufsetzt, lag es nahe, statt des Schwefels Oxyde oder Superoxyde solcher Metalle zu verwenden, deren Bildungswärme im Verhältnis zu der des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  niedrig ist, so daß sie eine beträchtliche zusätzliche Wärmemenge liefern konnten und außerdem möglichst den Schlackenschmelzpunkt herabsetzten.

Zuerst fiel die Wahl auf das  $\text{BaO}_2$ , mit dem unseres Wissens bisher Abbrandversuche von Silicaten noch nicht ausgeführt wurden. Ein mit Sand unternommener Vorversuch (45 g Sand, 38 g Al-Gries, 51 g  $\text{BaO}_2$ ) lieferte unter lebhafter Reaktion eine zum größten Teil geschmolzene Masse von dunkelbrauner Farbe, darin saßen verteilt einzelne Reguli.

Derselbe Versuch mit Beryll verlief ebenfalls nach Zündung lebhaft und mit etwas Spritzen. Das Metall lag in der erkalteten Schlacke in zusammenhängenden unregelmäßigen Reguli vor (zähe Schlacke).

	Analyse	Materialausbeute
20. 27 g Beryll ... 8,4 g Si	35,0% Si	37,5% Si
130 g $\text{BaO}_2$	6,5% Ba	
27 g Al-Gries	58,2% Al	
10 g Kryolith		

Regulusgewicht: 9 g.

Ein teilweiser Ersatz des Heizers  $\text{BaO}_2$  durch  $\text{KClO}_3$  führte zu einer lebhafteren Reaktion (Spritzen), auch floß das gebildete Metall besser zusammen, aber die Ausbeute verringerte sich.

	Analyse	Materialausbeute
22. 54 g Beryll ... 16,8 g Si	37,6% Si	29% Si
51 g $\text{BaO}_2$	1,8% Ba	
18 g $\text{KClO}_3$	60,8% Al	
46 g Al		

Regulusgewicht: 13 g.

Derselbe Versuch mit  $\text{KClO}_3$  allein verlief sehr unvollständig nach Zündung, während die Reaktion mit Beryll,  $\text{KClO}_3$  und Magnesium lebhaft und unter Bildung einer größtenteils geschmolzenen Schlacke verlief. Wahrscheinlich liegt das daran, daß das gebildete  $\text{AlCl}_3$  sublimieren kann, während  $\text{MgCl}_2$  das kaum tut.

Mit Schwefel und  $\text{BaO}_2$  verlief die Reaktion sehr langsam, gab aber eine einheitliche dünnflüssige Schlacke, die an der Luft nicht zerfiel (durch Zersetzung des  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ).

	Analyse	Materialausbeute
23. 27 g Beryll ... 8,4 g Si	30,5 % Si	36 % Si
45 g $\text{BaO}_2$		
32 g Al-Gries	69,5 % Al	
20 g Schwefel		

Regulusgewicht: 10 g.

Schon bei obigen Versuchen war im allgemeinen ein Al-Überschuß von 15 % über das stöchiometrische Verhältnis zugesetzt worden. Als wir denselben noch erhöhten, erhielten wir einen größeren Regulus und die Schlacke war fast frei von kleineren Metalleinschlüssen. Infolge der Dichteunterschiede war diesmal das Metall an die Oberfläche gestiegen (spez. Gew.: Metall etwa 2,6, Schlacke 3,8). Das Metall entwickelte bei Auflösung in  $\text{HCl}$  heftig Siliziumwasserstoff.

	Analyse	Materialausbeute
21. 27 g Beryll ... 8,4 g Si	33,0 % Si	86,5 % Si
130 g $\text{BaO}_2$	8,5 % Ba	
40 g Al	58,5 % Al	

Regulusgewicht 22 g.

Als Ersatz für den in Versuch 59 verwendeten Schwefel nahmen wir auch Pyrit, der zugleich das spezifisch schwere Eisen liefert, das als Sammler für das reduzierte Metall dienen konnte. Wir erhielten eine völlig flüssige Schlacke, in der ein großer Regulus saß. Die grauschwarze feste Schlacke war um den Regulus herum hellgrau.

	Analyse	Materialausbeute
32. 27 g Beryll ... 8,4 g Si	13,0 % Si	29 % Si
102 g $\text{BaO}_2$	0,8 % Ba	
36 g $\text{FeS}_2$	47,8 % Fe	54 % Fe
35 g Al-Gries		

Regulusgewicht 19 g.

Es war ferner anzunehmen, daß das an sich explosionsartig reagierende  $\text{CuO}$  sich als Zusatz zu schwer reagierenden Thermitgemischen eigne, um sie ohne die  $\text{BaO}_2$ - oder Schwefelzusätze reagieren zu lassen.

Ziegelmehl ließ sich erst mit der angegebenen Menge  $\text{CuO}$  zünden. Die Reaktion verlief dann schnell, ohne Spritzen und gab ein flüssiges Reaktionsprodukt.

		Analyse	Materialausbeute	
33.	45 g Ziegmehl ...	12,6 g Si	9,5% Si	49% Si
	80 g CuO	64 g Si	72,6% Cu	74% Cu
	33 g Al		17,9% Al	
	Regulusgewicht 65 g.			

Das Mischungsverhältnis war auch bei Beryll etwa dasselbe. Nach lebhaftem Verlauf erstarrte die Schlacke schnell, so daß die Reguli nicht völlig zusammenflossen.

		Analyse	Materialausbeute
24.	54 g Beryll . . . 16,8 g Si	10,1% Si	35% Si
	84 g CuO            67,0 g Cu	68,8% Cu	60% Cu
	43 g Al-Gries	20,8% Al	
	Regulusgewicht 50 g.		

Eine Wiederholung desselben Versuches mit einem größeren Al-Überschuß brachte keine leichter flüssige Schlacke.

		Analyse	Materialausbeute
25.	54 g Beryll ... 16,8 g Si	11,5% Si	38% Si
	90 g CuO            72,0 g Cu	64,5% Cu	50% Cu
	60 g Al Überschuß 17 g	23,0% Al	
	Regulusgewicht <b>55 g.</b>		

Als wir dann zur Erzielung einer leichter flüssigen Schlacke ein Brennergemisch benutzten, verlief die Reaktion wiederum zu heftig, so daß Kupfer verdampfte und 45% des Materials verspritzten. Die Schlacke war dann allerdings auch gut flüssig.

		Analyse	Materialausbeute	
34.	27 g Beryll ...	8,4 g Si	18,0 % Si	—
	24 g CuO	19,0 g Cu	68,0 % Cu	—
	12 g Ca		6,8 % Ca	—
	9 g Al		5,8 % Al	—
	7 g Mg		1,5 % Mg	—
	Regulusgewicht 11 g.			

Eine Kombination von BaO<sub>2</sub> und CuO mit Beryll gab mit 54 g Beryll, 102 g BaO<sub>2</sub> und 24 g CuO eine schlechte Zündung. Die Schlacke erstarrte sofort. Andererseits verlief der Versuch mit größeren Mengen wieder sehr heftig.

		Analyse	Materialausbeute
28.	54 g Beryll ... 16,8 g Si	18,5% Si	44% Si
	204 g BaO <sub>2</sub>	27,5% Al	
	48 g CuO      19,1 g Cu	53,5% Cu	56% Cu
	60 g Al		
		Regulusgewicht 40 g.	

Bei gemeinsamer Reduktion des Beryll mit CuO und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> brannte die folgende Mischung schlecht. Die Reguli waren nicht zusammengeflossen.

		Analyse	Materialausbeute
27.	54 g Beryll ... 16,8 g Si	9,4 % Si	24,6 % Si
	24 g CuO      19,2 g Cu	17,7 % Cu	41,0 % Cu
	76 g Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 55,0 g Fe	58,4 % Fe	47,0 % Fe
	56 g Al	14,2 % Al	

Regulusgewicht 44 g.

Ein anderes Mischungsverhältnis gab eine langsame, gleichmäßige Reaktion und flüssige Schlacke.

		Analyse	Materialausbeute
26.	54 g Beryll ... 16,8 g Si	10,0 % Si	27 % Si
	48 g CuO      38,0 g Cu	37,0 % Cu	44 % Cu
	38 g Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 27,5 g Fe	35,5 % Fe	58 % Fe
	50 g Al	17,5 % Al	

Regulusgewicht 45 g.

Kupferkies ließ sich in der Mischung nur zünden, wenn außerdem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zugegen war. Die Reaktion war dann lebhaft.

		Analyse	Materialausbeute
35.	54 g Beryll ... 16,8 g Si	7,6 % Si	26 % Si
	55 g CuFeS <sub>2</sub> 12,0 g Cu	11,5 % Cu	62 % Cu
	76 g Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 73,0 g Fe	71,1 % Fe	63 % Fe
	62 g Al	9,8 % Al	

Regulusgewicht 65 g.

Mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> allein erhielten wir in normaler Reaktion eine gut geschmolzene Schlacke.

		Analyse	Materialausbeute
29.	54 g Beryll ... 16,8 g Si	9,0 % Si	41 % Si
	114 g Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 82,0 g Fe	80,8 % Fe	76 % Fe
	63 g Al-Gries	9,3 % Al	

Regulusgewicht 77 g.

Auch MnO<sub>2</sub> ließ sich als Heizer verwenden.

		Analyse	Materialausbeute
30.	27 g Beryll ... 8,4 g Si	16,2 % Si	73 % Si
	52 g MnO <sub>2</sub> 33,0 g Mn	63,1 % Mn	73 % Mn
	40 g Al	20,8 % Al	

Regulusgewicht 38 g.

Abbrand erhielten wir in Mischung mit Beryll auch mit verschiedenen sauerstoffhaltigen Salzen, wie CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub> und Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

### III. Zusammenfassung

1. Eine Abgrenzung des Begriffes der Abbrandreaktionen und eine kurze geschichtliche Skizze ihrer Entwicklung wird gegeben.

2. Die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Abbrandreaktionen werden aufgesucht, die Bedeutung der Dampfdrucke,

die Bestimmung der Höchsttemperaturen, und die dort eintretende Zweiphasentrennung betrachtet, und vermutet, daß sich hier Gleichgewichte einstellen, die dem allgemeinen, aus den thermodynamischen Potentialen ableitbaren R. Lorenz-schen Massenwirkungsgesetz kondensierter Systeme gehorchen.

3. Eigene Versuche richten sich zunächst auf die Beleuchtung der unter Nr. 2 angeführten Erwägungen über die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten und bestätigen sie.

4. Weitere eigene Versuche liefern neue Beiträge zu der namentlich von Herrn G. Tammann gewonnenen Hochtemperatur-Spannungsreihe; sie bestätigen im wesentlichen den Matignonschen Befund, daß Beryllium mit Aluminium nicht zu reduzieren ist, fügen die Erfahrung hinzu, daß diese Reduktion bei den Bedingungen der Abbrandreaktionen, ausgehend vom Beryll selbst, auch nicht mit solchen Metallen gelingt, die nach ihrer Verbrennungswärme zu urteilen unedler als Be sein müßten.

5. Eine Gruppe von Versuchen betrifft die bisher kaum untersuchten Abbrandreaktionen mit Schwefelzusatz, und zwar jene, die auf Gleichgewichte zwischen Si und Al in der Metallphase und zwischen ihren Oxyden in der Schlackenphase zielen. Die Wahrscheinlichkeit genäherter Erreichung dieser Gleichgewichte wird durch die Reproduzierbarkeit gestützt, und durch das Verhalten der Gleichgewichtskonstanten, die aus der Theorie des thermodynamischen Potentials an Hand der Schmelzphasen-Analysen roh berechnet wurden.

### Quellenverzeichnis

1. H. Goldschmidt, Gesammelte Veröffentlichungen. Essen 1914.
2. Th. Goldschmidt A.-G., Die hauptsächlichsten Anwendungen des aluminothermischen Verfahrens. Essen 1933.
3. K. Goldschmidt, Aluminothermie. Leipzig 1925.
4. A. Stavenhagen u. E. Schuchard, Ber. **35**, 909 (1902).
5. E. Berger, Compt. rend. **170**, 1492 (1920).
6. K.A. Kühne, D.R.P. 147 871; Chem. Zentralbl. I, **1904**, 64; H. Biltz, Ber. **41**, 2635 (1908).
7. W. P. Jorissen, Chemical Reviews **6**, 29 (1929).
8. G. Tammann, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **131**, 96 (1923).
9. M. Trautz, Lehrbuch der Chemie I, 444.
10. G. Tammann, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **149**, 21 (1925).



11. J. H. L. Vogt, Doelter, Handb. d. Mineralchem. Leipzig 1926.
12. W. Shoulejkin u. X. Solowowa, Ztschr. physikal. Chem. **149**, 434 (1930).
13. H. v. Wartenberg u. G. Wehner, Ztschr. Elektrochem. **42**, 293 (1936).
14. J. J. van Laar, Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Leipzig 1924.
15. R. Lorenz, Das Gesetz der chemischen Massenwirkung. Leipzig 1927.
16. W. Krings, Ztschr. angew. Chem. **46**, 25 (1933).
- 16\*. H. zur Strassen, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **191**, 209 (1930).
17. C. Matignon u. G. Marchal, Compt. rend. **184**, 715 (1927); **185**, 812 (1927).
18. W. A. Iwenssew, Chem. Zentralbl. I, **1934**, 3255.
19. A. Moormann, Über Beryllium und Be-Verbindungen. Dissertation München 1913; M. Engelhard, Über Beryllium-Metall und Be-Cr-Verbindungen. Dissertation München 1914.
20. W. Prandtl, Ztschr. anorg. Chem. **64**, 217 (1909).
21. R. Berg, Sammlung: Die chemische Analyse; Das o-Oxychinolin „Oxin“, 34. Band (1935).
22. H. Fischer, Siemens-Konzern VIII, 1 S. 9—20.
23. W. Kroll, Siemens-Konzern XI, 2 S. 88.
24. W. Jander u. K. Rothschild, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **172**, 129 (1928).
25. G. Tammann, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **134**, 269 (1924).
26. W. Biltz, Ztschr. anorg. Chem. **71**, 182 (1911).

Rostock (Mecklbg.), Chem. Inst. d. Univ.