

SILICIUM ALS REDUKTIONSMITTEL FÜR DIE OXYDE SCHWER SCHMELZBARER METALLE.

Von *Bernhard Neumann*, Darmstadt.

(Mitteilung aus dem Chemisch-Technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule.)

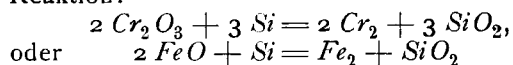


ur Reduktion von Metalloxyden zu Metall stehen der Chemie mancherlei Mittel zu Gebote. Handelt es sich hierbei aber darum, das reduzierte Metall gleichzeitig in geschmolzenem Zustande zu erhalten, so schrumpft die Auswahl sehr zusammen, und für technische Zwecke bleiben eigentlich nur Kohle und Aluminium übrig. Namentlich letzteres liefert uns infolge seiner großen Energiedichte ein sehr bequemes Mittel, schwer schmelzbare Metalle zu reduzieren und zu verflüssigen.

Betrachtet man nun die Verbrennungswärme des Aluminiums und vergleicht diese mit derjenigen anderer Körper, so ergibt sich, daß auch andere Körper für diesen Zweck technisch sehr gut noch in Frage kommen könnten:

$Mg \cdot O$	143400 Kal. ¹⁾	} Bezogen auf 16 kg Sauer- stoff.
$Ca \cdot O$	131500 "	
$\frac{1}{3} (Al_2 \cdot O_3)$	130870 "	
$Na_2 \cdot O$	100900 "	
$\frac{1}{2} (Si \cdot O_2)$	98000 "	
$Mn \cdot O$	90900 "	
$Zn \cdot O$	84800 "	
$\frac{1}{2} (Sn \cdot O)$	70650 "	
$Fe \cdot O$	65700 "	
$\frac{1}{3} (Fe_2 \cdot O_3)$	65200 "	}
$Ni \cdot O$	61500 "	

Nachstehend sollen einige Versuche mit Silicium als Reduktionsmittel beschrieben werden. Silicium und sehr hochhaltiges Ferrosilicium ist jetzt in großer Reinheit im Handel, so daß deren technischer Verwendung nichts mehr im Wege steht. Läßt sich also z. B. die Reaktion:



gangbar machen, so wäre, wie ich an anderer Stelle auseinander gesetzt habe, ein neuer Weg gefunden, um kohlenstoffarme Metalle oder Ferrolegierungen herzustellen²⁾.

Goldschmidt hatte schon versucht, ein Siliciumthermit zu verwenden, um leichtflüssige Schlacken zu bekommen³⁾, aber schon eine Beimengung von 10 % Silicium wirkte hemmend auf die Verbrennung. In dieser Weise war also

die Verbrennungswärme des Siliciums nicht auszunutzen. Ich habe deshalb einen anderen Weg eingeschlagen, die Reaktion einzuleiten. In einem elektrischen Ofen mit zwei vertikalen Elektroden (Héroult-Ofen) bringe ich ein indifferentes Oxyd (Kalk, Tonerde) oder ein Gemisch solcher Oxyde zum Schmelzen und trage in dieses stark erhitzte Bad (Schmelzpunkt 1400 bis 1450°) das Gemisch des zu reduzierenden Oxydes mit der berechneten Menge Silicium oder Ferrosilicium ein; die Reaktion tritt sofort ein, die entstandene Kieselsäure wird von dem Bade aufgenommen und gebunden, die reduzierten Metallkügelchen vereinigen sich und sinken zu Boden, wo sie sich bei genügender Hitze zu einem Regulus vereinigen.

In der Regel wurde mit Wechselstrom von etwa 100 Amp. bei 30 bis 35 Volt gearbeitet; das Bad bestand aus 150 Tonerde und 100 Kalk, oder aus gleichen Teilen beider Oxyde; die Basen waren stets im Ueberschuß, um alle Kieselsäure zu binden. Da das Schmelzbad beim Eintragen des Reduktionsgemisches immer ganz dünnflüssig war und auch nach Aufnahme der Kieselsäure flüssig blieb (Schmelzpunkt derartiger Kalk-Tonerde-Kieselsäuremischungen 1450 bis 1500°¹⁾), so muß die Temperatur im Ofen wenigstens 1600° betragen haben, sie wird aber durch die Verbrennungswärme des Siliciums noch weiter gesteigert, so daß Metalle wie Chrom und die meisten Ferrolegierungen leicht zusammenfließen. Für schwerer schmelzbare Metalle, wie Wolfram, würde es sich vielleicht empfehlen, Tonerde allein bzw. Tonerdesilikat (Schmelzpunkt $Al_2 O_3 \cdot SiO_2$ 1850°) als Schmelzbad zu wählen. — Der Schmelzpunkt des reinen Siliciums wird von Parker²⁾ zu 1400° angegeben.

Wäre es möglich, ganz reines Silicium zu verwenden, so müßte man auch nach obiger Gleichung ganz reine Metalle erhalten können. Das im elektrischen Ofen gewonnene technische Silicium ist jedoch kein reines Produkt, es enthält stets etwas Eisen und Kohlenstoff; die besten Sorten des Handels enthalten 96 bis 98 % Silicium und 0,3 bis 0,6 % Kohlenstoff. Auch mit einem solchen Material müssen sich so kohlenstoffarme Metalle bzw. Legierungen

1) Richards, Elektroch. Ind. 1908, 8.

2) Stahl und Eisen 1908, 356.

3) V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie, Berlin 1903.

1) Rieke, Stahl und Eisen 1908, 16.

2) Parker, Electroch. Ind. 1907, 230.

erzielen lassen, wie sie die Industrie auf anderem Wege nur mit erheblichen Kosten herstellen kann. Das gilt besonders von den für die Stahlindustrie jetzt unentbehrlichen Ferrolegierungen.

Mir stand zwar nur ein Ferrosilicium mit 91,65 % Silicium und 1,03 % Kohlenstoff zur Verfügung; die hiermit ausgeführten Versuche geben aber immerhin ein Bild davon, was man technisch von dieser neuen Art der Metallreduktion zu erwarten hat.

Es wurden zunächst einige Versuche angestellt, Chromeisenstein direkt auf **Ferrochrom** zu verarbeiten. Zur Verwendung kam ein armer Chromeisenstein mit 31 % *Cr* und 13 % *Fe*; der Siliciumgehalt wurde nach der Formel $2Cr_2O_3 + 3Si$ und $2FeO + Si$ berechnet. Der Ofen bestand aus Chromziegeln. Es wurden zuerst 250 g Kalk-Tonerdemischung eingeschmolzen, dann etwa 700 g Chromeisenstein-Siliciumgemisch eingetragen und noch etwa 5 Minuten erhitzt. Unter der Schlacke fand sich ein gut zusammengeflüssener Regulus von 140 g, welcher bei der Analyse 38,05 % Chrom aufwies, daneben aber noch 1,56 % Kohlenstoff und 3,09 % Silicium.

Der Kohlenstoffgehalt konnte durch das verwendete Silicium allein nicht so hoch ausfallen, es ist deshalb wohl beim Eintragen Material mit den Kohlenelektroden in Berührung gekommen und hat dabei Kohlenstoff von diesen aufgenommen. Auffällig ist dabei der Siliciumgehalt. Derselbe ist aber nicht durch Zufall hier hineingeraten, sondern er tritt, wie sich zeigen wird, bei allen Versuchen auf, ganz gleich, ob man einen großen Basenüberschuß wählt oder nicht.

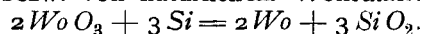
Da beobachtet wurde, daß Chromeisenstein im elektrischen Ofen ebenfalls schmilzt, wenn auch schwerer wie das vorher genannte Oxydgemisch, so wurde versucht, Chromeisenstein als Schmelzbad zu verwenden und in die Schmelze das Gemisch von Chromeisenstein-Silicium eingetragen. Der Verlauf war der gleiche wie vorher, die Legierung war äußerst dünnflüssig, sie hatte folgende Zusammensetzung: 43,16 % *Cr*, 2,53 % *Si*, 0,87 % *C*. Bei dem nächsten Versuche wurde die unreduzierte Chromeisensteinschmelze des vorhergehenden Versuches wieder eingeschmolzen und hierin das Erz-Siliciumgemisch eingetragen. Die Ausbeute war fast die gleiche wie beim ersten Versuch. Der Regulus wies 35,55 % *Cr*, 3,71 % *Si*, 1,46 % *C* auf. Alle diese Ferrochromstücke waren außerordentlich zäh und ließen sich kaum zerkleinern. Die Schwankungen im Chromgehalte stehen vielleicht nicht direkt mit dem Reduktionsvorgange im Zusammenhange, denn es wurde bei früheren Raffinationsversuchen von Ferrochrom, die im hiesigen Institute ausgeführt wurden, auch schon beobachtet, daß bei längerer Dauer Chrommetall und Eisenoxyde in der Weise auf-

einander einwirken, daß Chrom oxydiert und Eisen in die Legierung tritt, also etwa nach der Formel: $2Cr + 3FeO = Cr_2O_3 + 3Fe$. Die betreffende Verbrennungswärme von Chrom ist zwar nicht bekannt, wir können aber aus den Potentialmessungen an Chrom¹⁾ und Eisen²⁾ schließen, daß Chrom wesentlich unedler ist (Stellung zwischen Zink und Kadmium in der Spannungsreihe), daß also auch seine Verbrennungswärme bedeutend größer ist, und daß der Verlauf der Reaktion zwischen Chrom und Eisenoxyden sehr wahrscheinlich der oben angegebene ist³⁾.

Die gewöhnlichen Ferrochromsorten des Handels haben 4 bis 10 % Kohlenstoff, die raffinierten 0,4 bis 1,5 und 1,5 bis 2,5 % *C*. Das Siliciumverfahren liefert also direkt so kohlenstoffarme Legierungen, wie nur die raffinierten Sorten aufweisen.

Man hätte nun erwarten sollen, daß die Reduktion reinen Chromoxyds nach der Formel: $2Cr_2O_3 + 3Si = 3SiO_2 + 4Cr$ ein relativ reines Chrom ergeben würde. Der Versuch bestätigte das allerdings nicht. Aus 400 g Gemisch wurden 152 g Chrom erhalten; das Metall war sehr hart, ritzte Glas, war aber außerordentlich spröde. Neben 7,42 % Eisen und 1,06 % Kohlenstoff fanden sich 8,6 % Silicium. Da der hohe Siliciumgehalt auffallen mußte, wurde der Versuch wiederholt, der zweite Regulus hatte 5,72 % *Fe*, 1,62 % *C* und 6,9 % *Si* trotz der doppelten angewandten Basenmenge. Chrom scheint sich demnach durch eine besondere Neigung zur Verbindung mit Silicium auszuzeichnen; eine ähnliche Beobachtung hat auch schon Moissan gemacht. Bei der Reduktion von Chromoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen entsteht stark gekohltes Chrom mit 6 bis 12 % *C*.

Weitere Versuche betrafen die Erzeugung von **Wolfram** durch Reduktion von Wolframsäure bzw. von natürlichem Wolframit:



Bei der ersten Probe wurde Wolframsäure mit Siliciumpulver vermischt und in der angegebenen Weise reduziert. Die Oxyde des Schmelzades reichten für die doppelte Menge Kieselsäure aus. Die Reaktion ging glatt von statten; in der erkalteten Schlacke fand sich das reduzierte Wolfram in Kugeln verteilt; um diese herum zeigten sich die bekannten blauen Anlauf-

1) Neumann, Z. f. Elektroch. 7, 656.

2) Neumann, Zeitschr. f. physik. Chemie 14, 193.

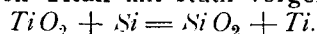
3) Richards setzt bei seinen Metallurg. Calculations die Verbrennungswärme des Chroms zu rund 3000 Kal. pro Kilogramm an, eine Zahl, die zweifellos etwas zu hoch ist, denn sie wäre höher wie die des Siliciums. In diesem Falle wäre die Reduktion des Chromoxyds durch Silicium unmöglich. Die Verbrennungswärme des Chroms kann nicht gut größer wie 2750 Kal. pro Kilogramm sein.

farben des Wolframs. Das spröde Metall enthielt 4,97 % *Fe*, 0,93 % *C* und 2,26 % *Si*. Da nach von Wartenberg¹⁾ reines Wolfram einen Schmelzpunkt von 2800° hat, so muß derselbe durch den Eisen- und Siliciumgehalt offenbar stark heruntergedrückt worden sein.

Nun wurde ein ganz ähnlicher Versuch mit einem 75prozentigen Wolframit, $FeO \cdot WoO_3$, ausgeführt. Nach der Reduktion fand sich das Wolfram in der erkalteten Schlacke, diesmal aber mehr in Adern wie in Kugeln. Die Hitze der Schmelze war also für eine gute Verflüssigung des Metalles nicht ausreichend gewesen. Das Metall enthielt nur 0,84 % *Fe*, 0,62 % *C* und 0,996 % *Si*, war also ein 97,5prozentiges Wolfram. Dieses Resultat ist sehr merkwürdig. Man hätte ein ziemlich stark eisenhaltiges Ferrowolfram erwarten sollen, statt dessen ist fast alles Eisen des Wolframites und des zur Reduktion verwendeten Siliciums verschlackt. Vergleicht man die Verbrennungswärmen $Fe \cdot O$ 65700 und $Wo \cdot O_3$ 65400 Kal., so hat zwar in diesem Falle Wolfram die kleinere, die Differenz ist aber nicht erheblich genug, um hieraus einen wahrscheinlichen Schluß abzuleiten.

Girod stellt Fluorwolfram²⁾ mit 61 bis 85,5 % Wolfram her, welches 0,35 bis 2,97 % Kohlenstoff enthält. Haber teilt folgende Analyse eines amerikanischen Ferrowolframs mit: 60,92 % *Wo*, 28,38 % *Fe*, 0,566 % *Si*, 2,36 % *C*. Rossi reduzierte Wolframit mit Aluminium im elektrischen Ofen und erzielte ein Ferrowolfram mit 75,9 % *Wo*, 21,5 % *Fe*, 1,61 % *Si*, 0,9 % *C*. Moissan³⁾ erhielt durch Reduktion von Wolframsäure mit Kohle im elektrischen Ofen ein Rohwolfram mit 0,64 bis 6,33 % Kohlenstoff.

Ein ähnlicher Versuch wurde auch zur Gewinnung von Titan mit Rutil vorgenommen.

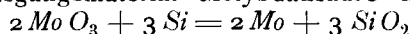


Metallisches Titan ist nun ein sehr merkwürdiger Körper, dessen Reinherstellung außerordentliche Schwierigkeiten bietet. Moissan⁴⁾ berichtet ausführlich, wie bei der Reduktion von Titansäure oder Rutil mit Kohle je nach der angewandten Hitze blaues Titanmonoxyd, Titanitrid, Titancarbid oder (mit 1200 Amp.) Titan entsteht. Das erhaltene Rohtitan hatte aber 7,7 bis 15,3 % Kohlenstoff, der auch durch weitere Raffination nicht unter 2 % zu bringen war. Auf aluminothermischem Wege scheint die Darstellung auch nicht glatt zu gehen, denn Goldschmidt bringt nur Ferrotitan mit 20 bis 25 % *Ti* in den Handel. Rossi⁵⁾ hat vielfach mit Titanerzen experimentiert und zur Herstel-

lung kohlenstoffarmer Legierungen im elektrischen Ofen ein Schmelzbad von Aluminium angewandt und die zu reduzierenden Oxyde eingetragen, die Legierungen enthielten bis zu 60 % Titan, 0,43 bis 0,75 % Kohlenstoff 1,03 bis 1,25 % Silicium, aber 6 bis 10 % Aluminium. Girod stellt Ferrotitan mit 52 % *Ti*, 1,21 % *Si* und 3,20 % *C* her. In jüngerer Zeit hat Huppertz¹⁾ sich große Mühe gegeben, Titanoxycide zu reduzieren. Die Reduktion mit Kohle im elektrischen Ofen bei Verwendung von Oxydgemischen oder Titanaten ergab Produkte mit 5,7 bis 18 % Kohlenstoff, die Reduktion mit Aluminium gab Legierungen, welche größere Mengen Aluminium und Aluminiumoxyd (6 % *Al* bezw. 2,8 % *Al* + 16,6 *Al_2O_3*) und Stickstoff enthielten.

Sehr störend wirkt überall die große Affinität zum Stickstoff und Kohlenstoff. Es war deshalb sehr wünschenswert, zu wissen, wie sich Silicium diesem Metall gegenüber verhalten würde. Rutilpulver und Silicium wurden in berechneter Menge gemischt und in das Schmelzbad eingetragen. Die Reaktion verlief wie bei den anderen Metallen. Beim Zerschlagen der Schlacke fanden sich überall größere Stücke eines grauweißen, sehr brüchigen Metalles, welches sich nur schlecht von der Schlacke trennen ließ. Das Analysenresultat war überraschend, Eisen fand sich nur 2,99 %, Silicium dagegen 20,37 %. Titan scheint also eine ähnlich starke Affinität wie zum Kohlenstoff auch zum Silicium zu haben, dem es sich ja in seinen Eigenschaften stark nähert. Nach Moissans Andeutung müßte bei stärkstem Erhitzen dieses Produktes mit Titanoxyd alles Silicium sich herausbringen lassen²⁾.

Weiter wurden noch einige Versuche mit Molybdän gemacht. Molybdän nimmt ebenfalls sehr leicht Kohlenstoff auf und sättigt sich damit. Moissan erhielt bei der Reduktion mit Kohle Rohmolybdän mit 3 bis 5,5 % Kohlenstoff; Girods Ferromolybdän enthält 2,27 und 3,27 % *C*. Die Siliciumreduktion müßte also auch hier vielleicht vorteilhaft verwendbar sein. Man kann als Ausgangsmaterial Molybdänsäure nehmen:



oder man kann auch Molybdänglanz MoS_2 abrüsten und das Röstopprodukt verwenden. Mir stand ein ausgezeichnet reiner Molybdänglanz von Glenn Innes (Australien) zur Verfügung³⁾,

1) Metallurgie 1904, 363.

2) Richards (Electroch. Ind. 1907, 14) schätzt die Verbrennungswärme des Titans zu 5000 Kal. pro Kilogramm, eine Zahl, die jedenfalls auch zu hoch ist, denn dieselbe wäre ebenfalls größer, wie die des Siliciums. Bei einer Annahme von 4000 Kal. rückt Titan ganz nahe an Silicium heran (*Ti* 96000, *Si* 98000 Kal.). Diese Zahl hat wohl die größere Wahrscheinlichkeit für sich.

3) Neumann, Chem.-Ztg. 1905, 1187.

1) Ber. 1907, 3287.

2) Neumann, „Elektrom. d. Eisens“, S. 162.

3) „Der elektrische Ofen“, S. 214.

4) Ebenda, S. 237.

5) Transact. amer. Inst. of Min. Eng. 1902.

welcher abgeröstet wurde. Nach Vermischung des Oxydes mit der berechneten Menge Silicium wurde das Gemisch in das Reaktionsbad eingetragen. Nach dem Zerschlagen des Schmelzproduktes zeigte sich, daß das entstandene spröde Metall nicht gut zusammengefließen war. Es enthielt 6,41 % Eisen, nur 0,64 % Kohlenstoff, aber 3,24 % Silicium. Nach Tammann¹⁾ liegt der Schmelzpunkt des Molybdäns über 2100°, die 10 % Fremdstoffe haben denselben im vorliegenden Falle aber sicher heruntergedrückt.

Für Molybdän würde es natürlich weit vorteilhafter sein, wenn man als Ausgangsmaterial nicht das Röstprodukt, sondern den Molybdänglanz selbst verwenden könnte. Nun läßt sich auch für Silicium eine Formel aufstellen, nach welcher direkt Sulfide reduziert werden können. Wieweit das praktisch möglich ist, soll nächstens in einer weiteren Mitteilung gezeigt werden.

1) Tammann, Centralbl. 2, 1730 (1907).

Die Versuche zeigen also, daß Silicium als Reduktionsmittel für Metalloxyde auch schwer schmelzbarer Metalle zu verwenden ist. Bei Benutzung kohlenstoffarmen Siliciums oder Ferrosiliciums lassen sich in einfacher Weise kohlenstoffarme Metalle bzw. Ferrolegierungen herstellen. Dabei läßt sich jedoch nicht vermeiden, daß ein geringer Gehalt an Silicium, der fast gleichmäßig 2 % beträgt, in das Metall eintritt (bei größerer Körnung des Siliciums etwas mehr), dieser Gehalt wird aber wohl die Verwendbarkeit der Legierungen in der Stahlindustrie kaum beeinflussen, da ja alle Ferrolegierungen kleine Siliciummengen enthalten, und man bei den Abstichen meist noch Ferrosilicium zusetzt.

Die Reduktion von Oxyden schwer schmelzbarer Metalle durch Siliciummetall dürfte also auch technisch zur Herstellung kohlenstoffarmer Ferrolegierungen in gewissen Fällen mit Vorteil verwendbar sein.

(Eingegangen: 16. März.)

TECHNISCHE ÜBERSICHTEN.

GALVANOSTEGIE UND GALVANOPLASTIK.

1. Dem Zwecke der Vorbereitung der Waren für das Ueberziehen mit galvanischen Niederschlägen dient ein Verfahren von Ch. J. Reed (Amerik. Pat. 855667 [1907]), Eisen und Stahl durch kathodische Reduktion von Hammerschlag zu befreien. Es wird mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,20 und bei 60° gearbeitet; bei der sehr hohen Stromdichte von 430 bis 750 Amp/qm ist in 2 bis 3 Minuten der Hammerschlag von den als Kathode geschalteten Eisenwaren entfernt. Als Anode dient Blei; an ihm soll sich Pyrit oder Markasit befinden, um immer Schwefelsäure zu regenerieren (?). Der Elektrolyt sättigt sich mit Ferrosulfat, wird zeitweise entfernt und läßt beim Abkühlen das Salz auskristallisieren. Ein Verfahren zum Reinigen von Draht oder Rundstangen vor dem Galvanisieren behandelt das D. R. P. 183299 von M. Löwenstein und A. Scharnke.

Um die Oberfläche von Tonwaren zur Aufnahme galvanischer Metallüberzüge leitend zu machen, hält G. Kuntz (D. R. P. 184772) am Schluß des Brandes und beim Abkühlen der Waren eine rußende Atmosphäre im Ofen aufrecht. Der dadurch in der Oberfläche der Geschirre sich niederschlagende Kohlenstoff (nicht Graphit, wie die Patentschrift angibt) macht diese gut leitend. Dasselbe erreichen S. Heller und C. Baumgartl (D. R. P. 189410) dadurch, daß sie das aus 2 g Gold erhaltene Chlorgold mit 10 g Cyankali in 500 ccm Wasser lösen, dies mit 1 kg Graphit mischen und bei 600° brennen. 12 Teile dieses Produktes werden mit

5 Teilen Petroleum, Asphalt usw. auf das Geschirr aufgetragen und bei 200° in seine Oberfläche in der Muffel eingebrannt.

2. Von einzelnen galvanostegischen Verfahren seien zuerst die Bestrebungen, glänzende galvanische Metallüberzüge zu erhalten, erwähnt. Es ist ja aus vielen Beispielen schon bekannt, daß Gegenwart von Kolloiden im Elektrolyten die Ausbildung größerer Kristalle in den kathodischen Metalniederschlägen verhindert. Daß dies so weit gehen kann, daß ein sonst kristallinisch vom Strome abgeschiedenes Metall als glänzender, spiegelnder Ueberzug gewonnen wird, haben E. Müller und Bahntje¹⁾ vor einiger Zeit für das aus gelatinehaltiger Lösung erhaltene Elektrolytkupfer gezeigt. Auf dem gleichen Gebiete liegt ein schon 1905 angemeldetes Patent von A. Classen (D. R. P. 183972). Danach werden glänzende, sehr fest auf Eisen haftende Zinkniederschläge dadurch erzielt, daß dem Bade Glycoside, Phloroglycoside oder Phloroglucide bzw. Pflanzenextrakte, welche solche Stoffe enthalten, zugefügt werden. Als Beispiel wird angegeben: Man kocht 5 kg Süßholzwurzeln dreimal mit je 40 Liter Wasser aus, löst in der erhaltenen Lösung 20 kg kristallisiertes Zinksulfat, 4 kg kristallisiertes Natriumsulfat, 1 kg Zinkchlorid und 0,5 kg Borsäure, kocht auf, filtriert und bringt das Ganze auf 100 Liter. Denselben Gegenstand behandelt das Amerik. Pat. 832024 von J. A. Nußbaum; es werden die mannigfachsten Pflanzenextrakte angeführt,

1) Z. f. Elektroch. 12, 317 (1906).