

UB FREIBERG

57. | 4.

1447/3

Dissertation

G. Fischer



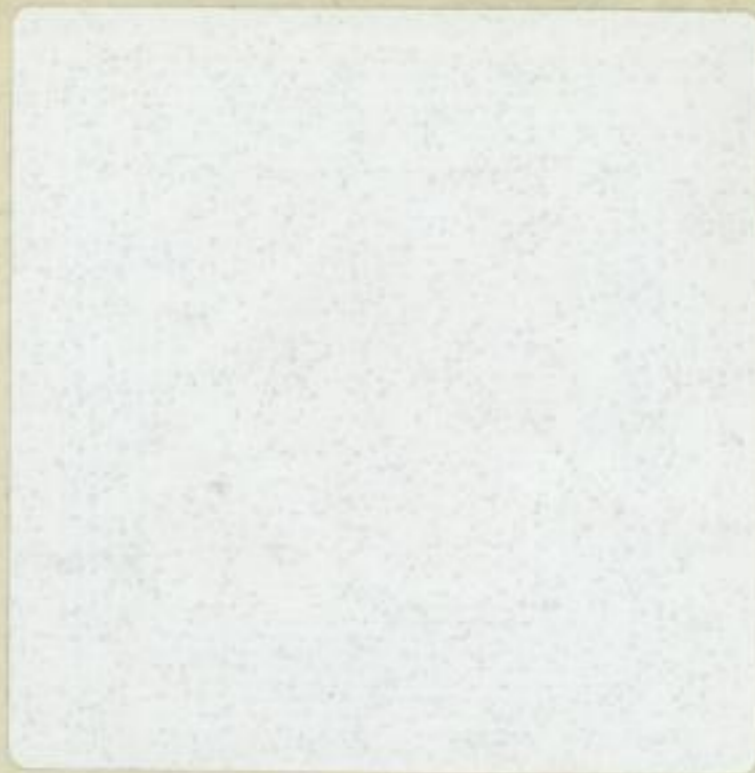
SLUB

Wir führen Wissen.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
FREIBERG



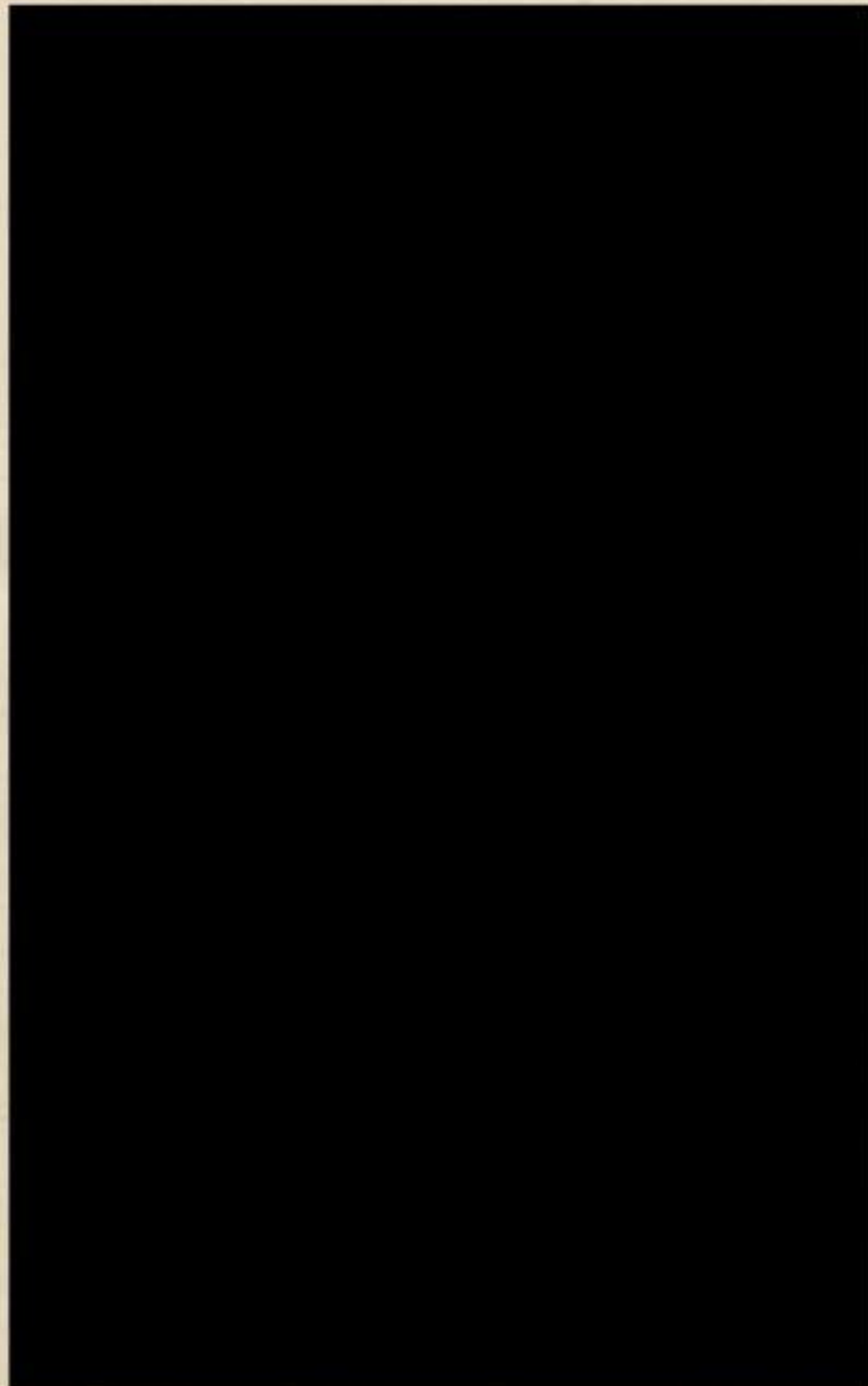
57.1447 ^d_C mtl



TU BERGAKADEMIE FREIBERG



57 1447/34



Die heterogenen Gleichgewichte im System Zink -
Schwefel - Sauerstoff und deren Bedeutung für
das Schwebeschmelzen nach A. Lange und Barthel

D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Würde eines Doktor - Ingenieurs
vorgelegt

an der Bergakademie Freiberg am 7.5.1957 von

Dipl.-Ing. Gerhard F i s c h e r

Referent: Prof. Dipl.-Ing. A. Lange

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. W. Mannchen

Tag der mündlichen Prüfung: 15.7.1957

Bücherei
* Bergakademie *
Freiberg i. Sa.

57.1447 c mtl.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.) Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.) Die Dampfdruckmessungen	5
2.1 Wahl des Verfahrens	5
2.2 Die Kondensationsmethode	7
2.2,1 Die Apparatur	7
2.2,2 Die Ausführung der Messungen	10
3.) Die Bestimmung der Verflüchtigungsreaktionen durch Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode	11
3.1 Die Apparatur	12
3.2 Die Ausführung der Messungen	16
3.3 Die Auswertung der Meßergebnisse	17
4.) Die Untersuchung der bei den Messungen nach Abschnitt 2.) und 3.) angefallenen Produkte	17
5.) Das Verhalten von Wurtzit beim Erhitzen unter Stickstoff	18
5.1 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode	18
5.2 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode	20
5.3 Der Verflüchtigungsvorgang	22
5.4 Vergleich der Ergebnisse von Abschnitt 5.1 - 5.3 mit den in der Literatur angegebenen Gesamtdrücken über festem ZnS	22

Handwritten title or header text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

1858

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

Handwritten text line, likely bleed-through.

	Seite
5.5 Thermodynamische Auswertung der Ergebnisse von Abschnitt 5.1 - 5.3	25
5.6 Vergleich der in Abschnitt 5.5 und 14.2 ermittelten freien Enthalpie der ZnS-Dissoziation mit den Angaben der Literatur	26
6.) Das Verhalten von ZnO beim Erhitzen	27
7.) Das Verhalten von Mischungen aus Wurzit und ZnO beim Erhitzen unter Stickstoff	28
7.1 Dampfdruckmessungen an einem Gemisch aus 36 Gew.-% ZnS und 64 Gew.-% ZnO	28
7.1,1 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode	28
7.1,2 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode	30
7.1,3 Der Verflüchtigungsvorgang	32
7.1,4 Thermodynamische Auswertung der Ergebnisse von Abschnitt 7.1,1 - 7.1,3	32
7.2 Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode an verschiedenen Ausgangsgemischen aus Wurzit und ZnO	35
7.2,1 Messungen an wurzitreichen Ausgangsgemischen	35
7.2,2 Messungen an ZnO-reichen Ausgangsgemischen	38
7.2,3 Die Auswertung der Ergebnisse von Abschnitt 7.2,1 und 7.2,2	39
8.) Die heterogenen Gleichgewichte von festem ZnS und festem ZnO mit der Gasphase (Schnitt ZnS-ZnO des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff)	40

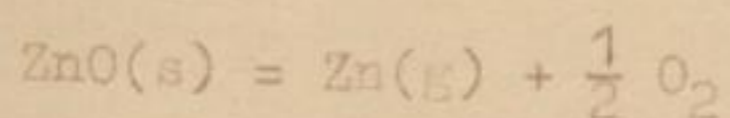
	Seite
9.) Die Dampfdrucke von Reaktionen im System Zink-Schwefel-Sauerstoff, an denen festes $ZnSO_4$ beteiligt ist	42
9.1 Das Gleichgewicht von festem $ZnSO_4$ und ZnS mit festem ZnO und der Gasphase	43
9.2 Die thermische Dissoziation von $ZnSO_4$	45
10.) Die heterogenen Gleichgewichte im Gebiet $ZnS-ZnO-ZnSO_4-SO_3-SO_2$ des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff	47
10.1 Die Gleichgewichte, die vom System $ZnS-ZnO-ZnSO_4-SO_3-SO_2$ beim Erhitzen bzw. Evakuieren durchlaufen werden	51
10.2 Die isothermen und isobaren Reaktionen von $ZnS(s)$ mit O_2	56
10.3 Experimentelle Prüfung der Ergebnisse von Abschnitt 10.2	61
10.4 Die ZnS -Verflüchtigung bei verschiedenem Sauerstoffangebot	64
10.4,1 Die ZnS -Verflüchtigung bei Abwesenheit von Sauerstoff	65
10.4,2 Die ZnS -Verflüchtigung beim theoretischen Sauerstoffangebot für die Reaktion :	
$ZnS(s) + O_2 = Zn(g) + SO_2$	66
10.4,3 Die ZnS -Verflüchtigung beim theoretischen Sauerstoffangebot für das verflüchtigende Rösten nach	
primär: $ZnS(s) + O_2 = Zn(g) + SO_2$	
sekundär: $Zn(g) + \frac{1}{2} O_2 = ZnO(s)$	
Summe : $ZnS(s) + \frac{3}{2} O_2 = ZnO(s) + SO_2$	67

1. Die Bedeutung der ...
2. Die ...
3. Die ...
4. Die ...
5. Die ...
6. Die ...
7. Die ...
8. Die ...
9. Die ...
10. Die ...
11. Die ...
12. Die ...
13. Die ...
14. Die ...
15. Die ...
16. Die ...
17. Die ...
18. Die ...
19. Die ...
20. Die ...

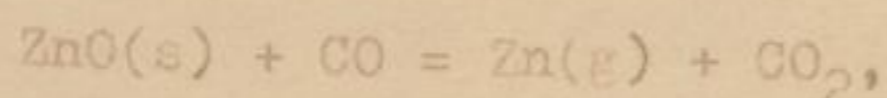
	Seite
11.) Die ZnS-Verflüchtigung beim Schwebeschmelzen nach A. Lange und Barthel	69
12.) Schlußbetrachtungen	71
13.) Zusammenfassung	73
14.) Tabellen und Berechnungen	75
14.1 Die in der Literatur angegebenen Dampfdrucke von ZnS	75
14.2 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode an Wurtzit	77
14.3 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode an Wurtzit	78
14.4 Die Gesamtdrucke und Dissoziationsgrade von ZnS nach Pogoreli (7;19)	79
14.5 Die freie Enthalpie der Reaktion $2 \text{ZnS}(s) = 2 \text{Zn}(g) + \text{S}_2(g)$	79
14.6 Die Dampfdrucke von ZnO(s) nach Feiser (23;19)	80
14.7 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode an einem Gemisch aus 35,91 % ZnS und 64,01 % ZnO	81
14.8 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode an einem Gemisch aus 35,91 % ZnS und 64,01% ZnO	84
14.9 Die Ermittlung der freien Enthalpie der Reaktion : $\text{ZnO}(s) = \text{Zn}(g) + \frac{1}{2} \text{O}_2$ aus den Ergebnissen der Dampfdruckmessungen.	84

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

14.10 Die Berechnung der freien Enthalpie
der Reaktion :



aus dem Gleichgewicht :



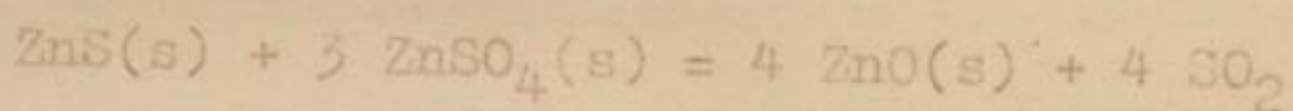
gemessen von Bodenstein und Falken-
berg (25)

85

14.11 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessun-
gen nach der Kondensationsmethode
an verschiedenen Mischungen von ZnS
und ZnO

87

14.12 Die Dampfdrucke der Reaktion :



nach Trautz und Pakschwer (28)

87

14.13 Die Berechnung der Dissoziations-
drucke von $\text{ZnSO}_4(\text{s})$

88

14.14 Die Enthalpien-Werte der zu einer
ZnS-Verflüchtigung führenden Reaktio-
nen

94

14.15 Die Berechnung der Gaszusammensetzung
beim Schwebeschmelzen nach A.Lange und
Barthel

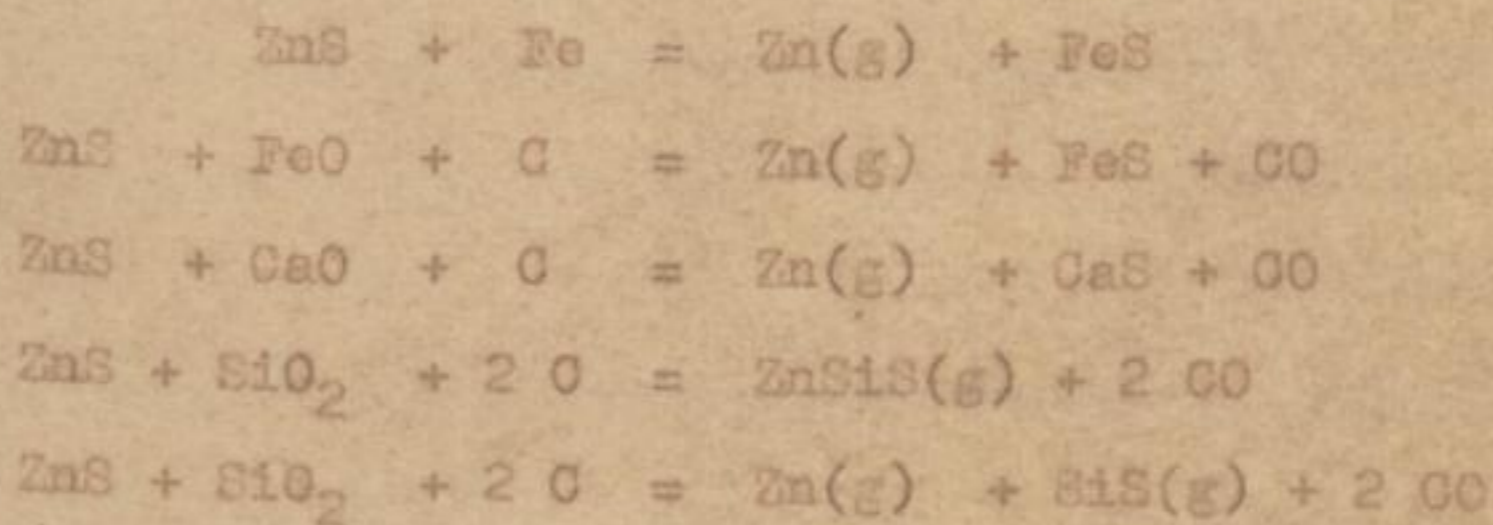
95

Verzeichnis der verwendeten Literatur

98

1.) Einleitung und Aufgabenstellung

Am Metallhütteninstitut der Bergakademie Freiberg wurde in den letzten Jahren von A. Lange und Barthel ein neues Metallanreicherungsverfahren entwickelt (1). In einem gasbeheizten Schwebeschmelzofen, der im Prinzip dem der Outokumpu AG. (2) entsprach, konnte aus sulfidischen und oxydischen Erzen und Zwischenprodukten Zink, Blei, Zinn und Germanium mit hohem Ausbringen verflüchtigt werden. Hierbei gelang nicht nur die Reduktion des im Ausgangsmaterial als Oxyd vorliegenden Zinks, sondern es war auch eine nahezu vollständige Überführung des sulfidischen Zinks in den Flugstaub zu erreichen. Dies steht im Widerspruch zur in der Metallurgie üblichen Auffassung, nach der eine ZnS-Verflüchtigung bei in der Technik erreichbaren Bedingungen nicht eintritt. Sonderfälle der Praxis werden durch die Reaktionen :



erklärt (3,4). Diese Umsetzungen können naturgemäß nur stattfinden, wenn im Ausgangsmaterial neben ZnS genügende Mengen an FeO, CaO und SiO₂ vorliegen.

Da beim Schwebeschmelzen eine nahezu vollständige ZnS-Verflüchtigung auch aus einem Zinkkonzentrat mit

45,8 % Zn, 12,3 % Fe, 0,9 % SiO₂ und 2,1 % CaO

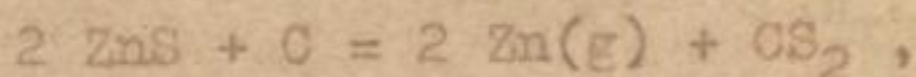
1. Die Entwicklung der deutschen Literatur

Die Entwicklung der deutschen Literatur ist ein Prozess, der sich über Jahrhunderte erstreckt. Sie beginnt im Mittelalter mit der Minne- und Nibelungenepik, führt über die Renaissance zur Barockliteratur und schließlich zur Aufklärung. In der Romantik wird die Natur wieder stärker in den Vordergrund gerückt, während die Realisten des 19. Jahrhunderts die soziale Wirklichkeit kritisch darstellen. Die Moderne des 20. Jahrhunderts bricht mit den traditionellen Formen und experimentiert mit neuen Stilen und Themen. Die Nachkriegsliteratur beschäftigt sich mit den Folgen des Zweiten Weltkriegs, während die Gegenwartsliteratur vielfältige Themen und Stile umfasst.

und einem Molverhältnis :



gelang, können die oben genannten Reaktionen hier nicht von Bedeutung sein. Das Gleiche gilt für



da diese Reaktionen zwischen zwei festen Stoffen nur bei enger Berührung der Oberflächen ablaufen können. Diese Bedingung ist jedoch beim Schwebeschmelzen nicht erfüllt.

Weitere Anhaltspunkte für eine Deutung des neuen Verfahrens ergeben sich aus Untersuchungen von Graumann (5) und Wagenmann (6). Graumann (5) leitete bei Temperaturen von 1100 - 1400°C Gasgemische aus CO und CO₂ über Lautenthaler Blende mit 95,7 % ZnS; Wagenmann (6) führte analoge Versuche unter Verwendung von Gasgemischen aus H₂ und H₂O aus. Diese Arbeiten brachten das überraschende Ergebnis, daß die ZnS-Verflüchtigung durch die oxydierenden Gase CO₂ und H₂O begünstigt wird und daß im Verdampfungsrückstand kein entstandenes ZnO enthalten ist. Das Kondensat enthält dagegen ZnS und ZnO. A.Lange (1), Graumann (5) und Wagenmann (6) schließen aus diesen Ergebnissen, daß beim Schwebeschmelzen primär ZnS verdampft oder dissoziiert und der ZnS- bzw. Zn- und S₂-Dampf sekundär durch CO₂ und H₂O zu ZnO und SO₂ oxydiert wird. Dieser Reaktionsablauf bedingt naturgemäß, daß festes ZnS bei den Bedingungen des Schwebeschmelzens nicht beständig ist, also bereits einen hohen Dampf- oder Dissoziationsdruck aufweist.

Eine Prüfung der Hypothese (1) von Lange (1), Graumann (5)

Das 1. Buch 1. Tit. 1. §. 1. v. 1570 u. 1. v. 1571 u. 1. v. 1572

Es ist die Sache dieses Berggesetzes, die Rechte der Bergbau-
besitzer zu bestimmen.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

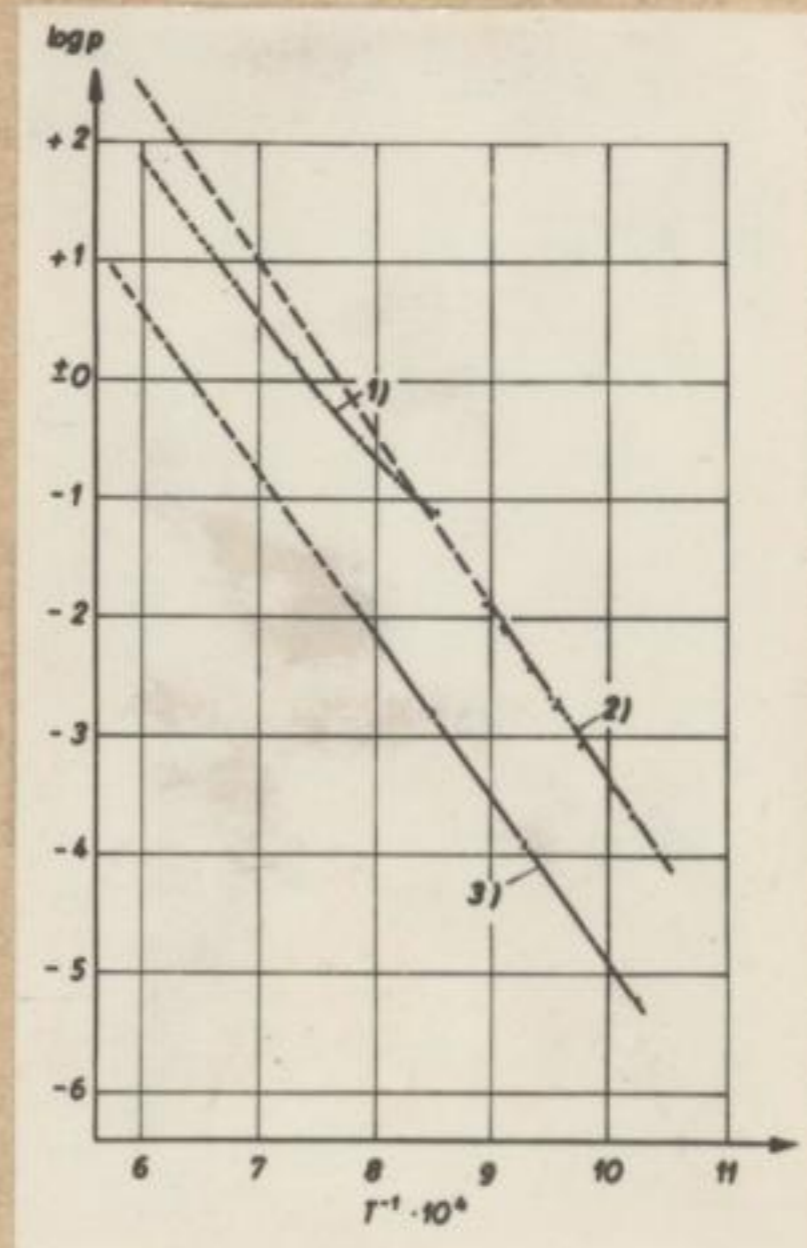
Das Berggesetz ist ein Recht, das den Bergbau-
besitzern zufließt.

und Wagenmann (6) setzt daher die Kenntnis der Gleichgewichtsdrücke über ZnS voraus.

Abb. 1

Die Dampfdrücke von ZnS unter der Voraussetzung einer ZnS-Sublimation. (p [mm Hg])

1. Nach Pogoreli (7)
2. Nach Mc.Cabe (8)
3. Nach Hsiao und Schlechten (9)



Leider führten, wie Abb. 1 und Abschnitt 14, 1 zeigen, die in der Literatur (7; 8; 9) beschriebenen Dampfdruckmessungen zu keiner Übereinstimmung der Ergebnisse. Auch über den Verflüchtigungsvorgang bestehen unterschiedliche Meinungen. Während nach Pogoreli (7) der Dissoziationsgrad von gasförmigen ZnS mit steigender Temperatur zunimmt (bei 800°C : 16,4 %; bei 1200°C : 92 %), liegen nach Mc.Cabe (8) bereits bei Temperaturen um 700°C praktisch nur noch Zink- und Schwefeldampf vor.

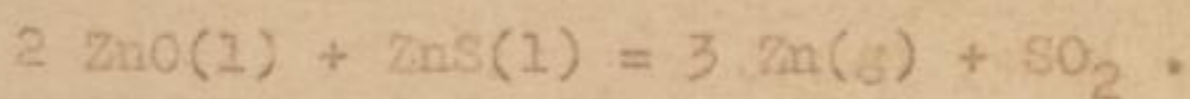
Nach Hsiao und Schlechten (9) sublimiert ZnS dagegen im gleichen Temperaturbereich vollständig. Bedenkt man ferner, daß die oben genannten Dampfdruckmessungen bei Temperaturen

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

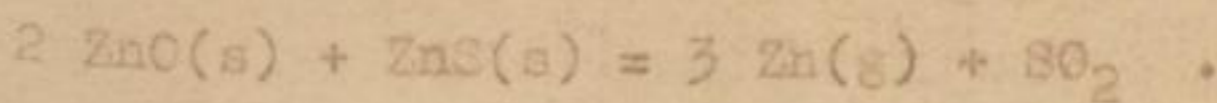
Second section of faint, illegible text, also appearing to be bleed-through.

Faint text at the bottom center of the page, possibly a signature or date.

durchgeführt wurden, die wesentlich tiefer als die Arbeitstemperaturen des Schwebeschmelzens liegen und daß ein Extrapolieren der Meßergebnisse auf 1200 - 1450°C wegen der nach Kubaschewski (10) bei 1020°C erfolgenden Umwandlung von kubischem ZnS in die hexagonale Modifikation auch theoretisch unexakt ist, so ergibt sich, daß die in der Literatur vorliegenden Dampfdruckmessungen nicht ausgewertet werden können. Damit muß die Frage nach der Richtigkeit der von A. Lenge (1), Graumann (5) und Wagenmann (6) aufgestellten Hypothese der Grundlagen des Schwebeschmelzens zunächst offen bleiben. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der ZnS-Verflüchtigung ergibt sich aus Arbeiten von Okunew und Popowkina (11) und von Kohlmeier und Goldschmidt (12). Letztere stellten fest, daß bei ca. 1500°C unter Stickstoff von 1 at ZnO-ZnS-Schmelzen sieden. Das hierbei angefallene Kondensat entsprach in seiner Zusammensetzung etwa dem stöchiometrischen Verhältnis von 2 ZnO : 1 ZnS. Kohlmeier und Goldschmidt (12) schließen hieraus auf den Verlauf einer Röstreaktion nach :



Okunew und Popowkina (11) fanden bereits beim Erhitzen einer Mischung aus ZnO und ZnS unter strömendem Stickstoff auf 1000° - 1200°C eine erhebliche Verflüchtigung und begründen diese an Hand thermodynamischer Berechnungen durch die Reaktion



Sollte diese Reaktion bei den Bedingungen des Schwebeschmelzens bereits zu so hohen Dampfdrücken führen, daß ZnO neben

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

ZnS unbeständig ist, so könnte sich bei der Oxydation von ZnS gebildetes ZnO sofort mit weiterem ZnS nach der Röstreaktion umsetzen und verflüchtigen. Damit wären die experimentellen Ergebnisse von Graumann (5) und Wagenmann (6) erklärt. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese setzt die Kenntnis der heterogenen Gleichgewichte im gesamten Schnitt ZnO - ZnS des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff voraus. Diesbezügliche Angaben der Literatur sind jedoch nicht bekannt.

Aus dem bisher Gesagten ergibt sich, daß an den Reaktionen der ZnS-Verflüchtigung beim Schwebeschmelzen Sauerstoff in noch unbekannter Weise beteiligt ist. Der Beweis aller weitergehenden Erklärungsversuche scheitert an der Unkenntnis der heterogenen Gleichgewichte im System Zink-Schwefel-Sauerstoff, so daß deren experimentelle Bestimmung Voraussetzung für die Festlegung der Grundlagen des neuen Verfahrens ist. Daher soll in der vorliegenden Arbeit zunächst dieses System untersucht werden. An Hand der Ergebnisse ist dann der Reaktionsmechanismus beim Schwebeschmelzen zu klären, um hieraus Schlußfolgerungen für den praktischen Betrieb zu ziehen.

2.) Die Dampfdruckmessungen

2.1 Wahl des Verfahrens

Eine Zusammenstellung der Möglichkeiten zur Messung von Dampfdrücken gibt Kubaschewski (10). Von allgemeinen

Das unvollständige ist, es könnte sein bei der Oxidation von
 dem geschlossenen Ring sei weiter zu sein das ist
 Reaktion zwischen und verhaltenen, nicht nur als
 normalen Ergebnisse von Oxidation (2) und Oxidation (3) er-
 kläre. Ein Beweis für die Existenz dieser Verbindung
 die Kenntnis der bestimmten Gleichgewichte in Gegenwart
 der Luft und die Systeme sind die Oxidation-Produkte vor-
 aus. Die Oxidation des Ammoniums ist jedoch nicht
 bekannt.

Aus dem obigen Ergebnis ergibt sich, dass es bei Oxidation
 der Nitro-Verbindungen eine bestimmte Oxidation in
 hoch unvollständiger Weise erfolgt. Ein Beweis für die
 Existenz dieser Verbindung ergibt sich aus der Kenntnis
 der bestimmten Gleichgewichte in Gegenwart der Luft
 und die Systeme sind die Oxidation-Produkte vor-
 aus. Die Oxidation des Ammoniums ist jedoch nicht
 bekannt.

Die Oxidation des Ammoniums ist jedoch nicht
 bekannt.

Erörterungen kann daher hier abgesehen werden.

Nach Abschnitt 1 sollen die Dampfdrucke über festem ZnS und Gemischen aus festem ZnS und ZnO bei den Temperaturen eines technischen Verflüchtigungsverfahrens gemessen werden. Hieraus folgt, daß mit dem Auftreten hoher Drucke gerechnet werden muß. Damit scheidet die an hohe Vakua gebundene Arbeitsweise nach allen Effusionsmethoden hier aus. Die Verfahren der Siedepunktbestimmung können zur Ermittlung von Dampfdrucken über festen Substanzen wegen deren leichter Überhitzung kaum herangezogen werden.

Die Ermittlung von Dampfdrucken aus den experimentellen Ergebnissen der Mitführungsmethode setzt die Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes der gasförmigen Verbindungen und damit des hier unbekanntes Verflüchtigungsvorganges voraus. Von der Anwendung dieser gebräuchlichsten Arbeitsweise muß daher hier ebenfalls abgesehen werden.

Damit stehen nur noch 2 Verfahren der Dampfdruckmessung zur Wahl :

Die statisch - manometrische Arbeitsweise und die Kondensationsmethode.

Beide Methoden sind für die Lösung der Aufgabe prinzipiell anwendbar. Da der Erfolg statisch-manometrischer Messungen von der schnellen und vollständigen Einstellung der Gleichgewichte in beiden Richtungen abhängig ist und das hier wegen der Unkenntnis der Verflüchtigungsvorgänge nicht vorausgesagt werden konnte, fiel die Entscheidung zugunsten der Kondensationsmethode.

2.2 Die Kondensationsmethode

Die Bestimmung von Dampfdrücken nach der Kondensationsmethode beruht auf der Messung der thermischen Effekte bei der Kondensation der verflüchtigten Substanzen.

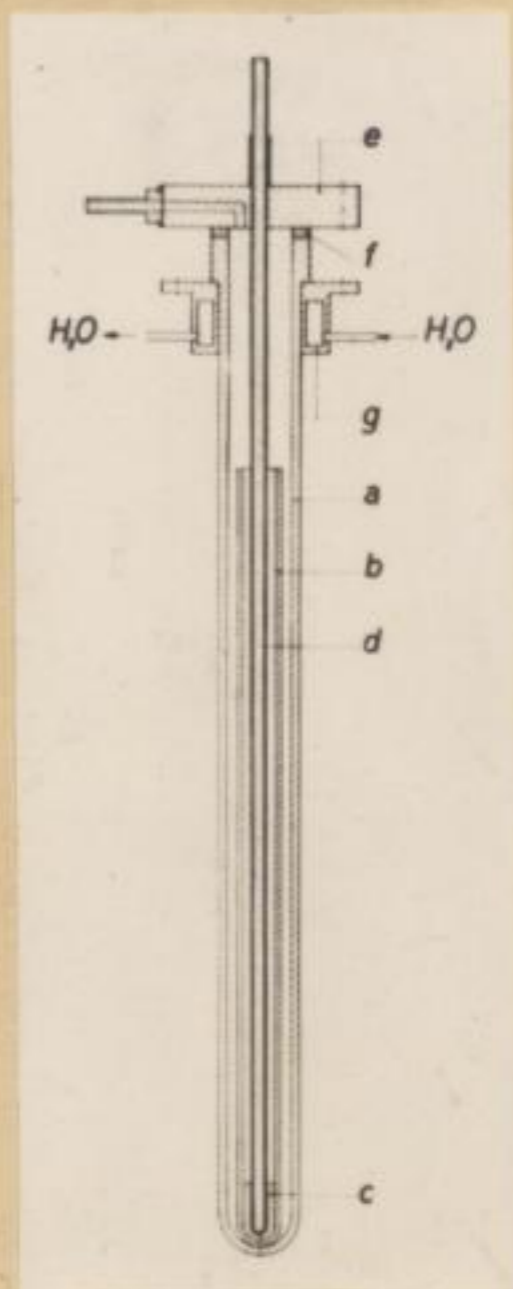
2.2,1 Die Apparatur

Der in Abb.2 dargestellte Rezipient bestand aus 2 ineinander gestellten Tiegeln, dem Thermoelementschutzrohr und einem Deckel zum vakuumdichten Verschließen des äußeren Tiegels mit Ansatzrohren zum Gasentzug und zur Aufnahme des Thermoelementschutzrohres.

Abb. 2

Der Rezipient bei den Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode

- a) äußerer Tiegel
- b) innerer Tiegel
- c) zu untersuchende Substanz
- d) Thermoelementschutzrohr
- e) Verschlussdeckel
- f) Gummidichtung
- g) wassergekühlter Ring



Die keramischen Teile des Rezipienten stellte der VVB Porzellanwerk Neuhaus aus dem Werkstoff "Pyrolan" her. Der Verschlussdeckel bestand aus Aluminium und wurde durch

Schrauben gegen einen wassergekühlten Ring und damit gegen den mit einer Gummidichtung versehenen Flansch des äußeren Tiegels gezogen. Im inneren Tiegel befand sich die zu untersuchende Substanz.

Das Erhitzen des Rezipienten erfolgte durch einen Silitrohröfen. Das Thermoelement konnte im Schutzrohr mittels Elektromotor bei konstanter Geschwindigkeit (1 cm/Min.) nach oben gezogen werden. Die Temperaturen wurden mit Hilfe des von Hunsinger (13) eingehend beschriebenen Photozellenkompensators der Firma Hartmann & Braun AG, Frankfurt a. Main registriert.

Vakuumanlage und Stickstoffreinigung sind in Abb. 3 gezeigt. Zur Erzeugung des Vakuums diente eine Quecksilber-Hubpumpe nach Töppler. Beim Ansaugen der Gase aus dem Rezipienten floss das Quecksilber aus der oberen in die untere Kugel. Hierbei wurde an die untere Kugel das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe gelegt. Das Ausdrücken der Gase erfolgte mit Druckluft. Diese Anordnung wurde gewählt, da sie die Entnahme kleiner Gasmengen auch bei geringen Vakua im Rezipienten gestattete. Außerdem bestand die Möglichkeit einer Untersuchung der aus dem Rezipient entnommenen Gase. Hiervon wurde zu deren jodometrischer Prüfung auf SO_2 Gebrauch gemacht.

Die Reinigung des einer Stahlflasche entnommenen Stickstoffes geschah in üblicher Weise durch Entfernung des Sauerstoffes mit oberflächenaktiven Kupfer(14) mit anschließender

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Trocknung an Blaugel und P_2O_5 . Da beim Füllen der Stahlflaschen oft geringe Ölmenigen in den Stickstoff kommen, wurde dieser außerdem durch Aktivkohle geleitet.

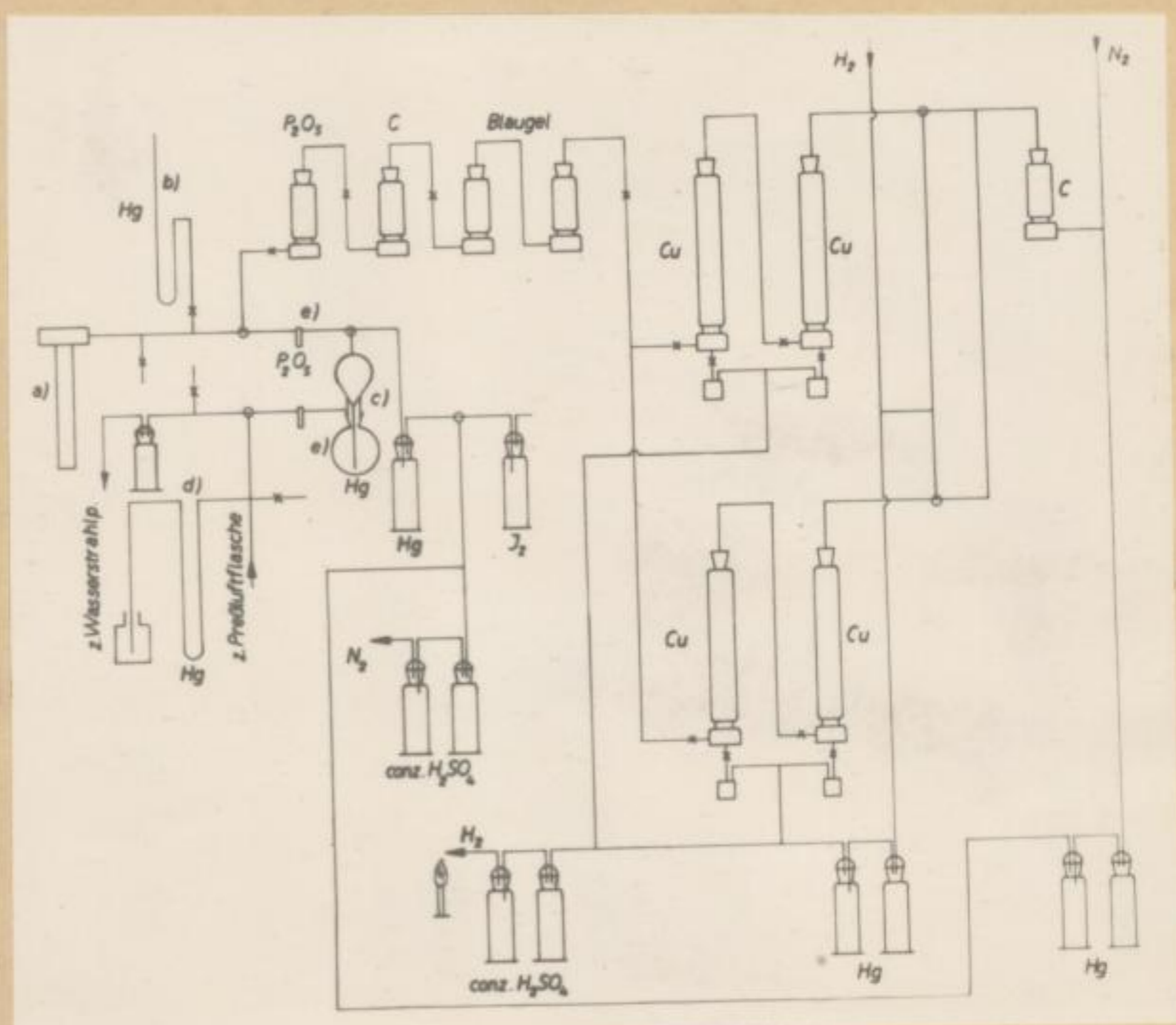


Abb. 3 Apparatur für die Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode

- a) Rezipient
- b) geschlossenes Hg-Menometer
- c) Töppler-Pumpe
- d) Hg-Überdruckventil
- e) Hg-Auffanggefäße

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

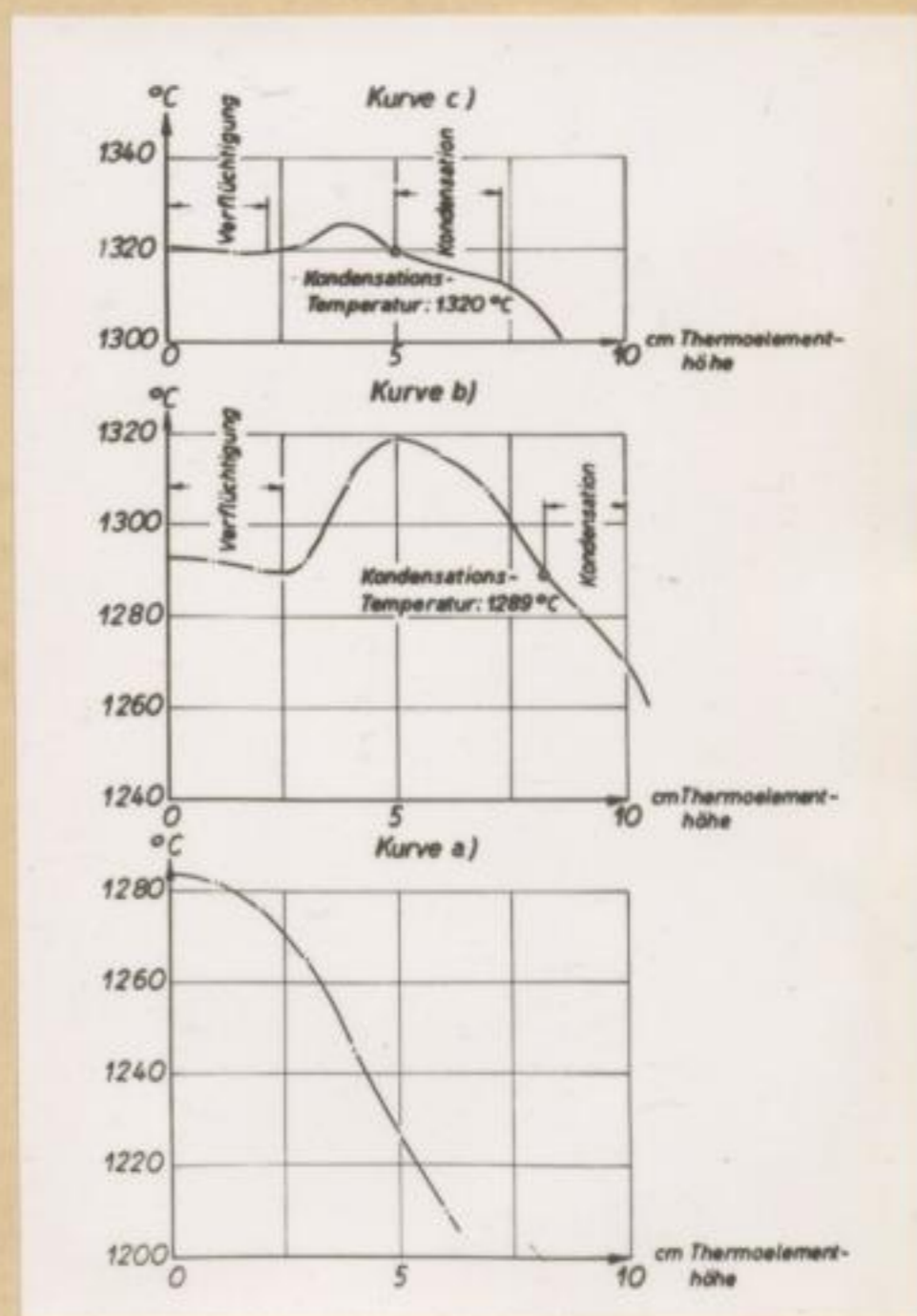
2.2,2 Die Ausführung der Messungen

Nach dem Füllen des Rezipienten mit Stickstoff durch mehrmaliges Evakuieren und Einleiten dieses Gases und nach Einstellen des gewünschten Druckes wurde langsam erhitzt. Durch Heben des Thermoelementes (2.2,1) und Registrieren des Temperaturverlaufes konnte hierbei das Verhalten der Substanz im Rezipient festgestellt werden. Wie Abb.4 zeigt, sinkt die Temperatur vor Eintritt einer Verflüchtigung beim Heben des Thermoelementes schnell ab (Kurve a).

Abb.4

Temperatur-Weg-Kurven beim Heben des Thermoelementes zur Kondensationspunktbestimmung

- Kurve a) : Vor Eintritt der Verflüchtigung
- Kurve b) : Verflüchtigung und Kondensation eines Gemisches aus 39 % ZnS und 61 % ZnO
- Kurve c) : Verflüchtigung und Kondensation von ZnS



Bei Beginn der Verflüchtigung werden die Kurven flacher und erreichen nach dem Überschreiten der dem Druck im Rezipient entsprechenden Gleichgewichtstemperatur je nach Ausgangsmaterial den Verlauf der Kurven b) oder c).

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Large section of faint, illegible text in the middle of the page.

Section of faint, illegible text near the bottom of the page.

Faint text at the bottom center, possibly a signature or date.

Im fast horizontalen Teil dieser Kurven bei tiefen Stellungen des Thermoelementes finden die wärmeverbrauchenden Verflüchtigungsreaktionen der eingesetzten Substanzen statt. Erst außerhalb der Beschickung in der Mitte der Kurven können höhere Temperaturen auftreten. Bei weiterem Heben des Thermoelementes sinkt die angezeigte Temperatur entsprechend der des Ofens, bis die Gleichgewichtstemperatur erreicht wird. Die hier freiwerdende Kondensationswärme bedingt eine Verringerung des Temperaturgefälles und damit einen flacheren Verlauf der Kurven. Der dadurch auftretende Knick zeigt also die dem Druck im Rezipient entsprechende Gleichgewichtstemperatur für die Verflüchtigungsreaktionen der eingesetzten Substanzen an.

3.) Die Bestimmung der Verflüchtigungsreaktionen durch Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode

Die Kondensationsmethode gestattet zwar, die Gesamtdrucke über den eingesetzten Substanzen in Abhängigkeit von der Temperatur festzustellen; sie kann jedoch nichts über die zur Verflüchtigung führenden Vorgänge aussagen. Hierzu waren daher weitere Untersuchungen erforderlich.

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, setzt die Ermittlung von Gesamtdrucken aus den Meßwerten der für Dampfdruckmessungen am häufigsten angewendeten Mitführungsmethode die Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes der gasförmigen Verbindungen und damit die Kenntnis der Verflüchtigungs-

[The text on this page is extremely faint and illegible due to bleed-through from the reverse side of the leaf.]

reaktionen voraus. Man kann daher dieses Verfahren bei bekannten Gesamtdrücken auch zur Bestimmung der Verflüchtigungsvorgänge heranziehen.

Bei Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode wird ein inertes Gas mit verschiedenen Geschwindigkeiten bei konstanter Temperatur über die zu untersuchende Substanz geleitet. Aus den Gasmengen und dem Gewicht der verflüchtigten Substanzen können unter Verwendung der Molekulargewichte der gasförmigen Stoffe deren Molenbrüche errechnet werden. Durch deren Extrapolieren auf die Gasgeschwindigkeit $v = 0$ ergibt sich dann der gewünschte Sättigungsdruck.

3.1 Die Apparatur

Beim Entwurf der Apparatur wurde auf den Vorschlag von Fischer und Gewähr (15) zurückgegriffen, neben dem eigentlichen Reaktionsgas⁺⁾ ein weiteres Trägergas zu verwenden. Allerdings sollte hierdurch nicht eine vollständige Überführung der verflüchtigten Substanz in das Innere eines Kondensationsrohres (15) erreicht werden, sondern es wurde angestrebt, das anfallende Kondensat ohne erhebliche Meßfehler einer visuellen Betrachtung zugänglich zu machen. Dies erschien nötig, da Graumann (5) bei der ZnS-Verflüchtigung unter CO_2 mehrere, in Zusammensetzung und Aussehen verschiedene Kondensate festgestellt hat, so daß dieses Verhalten auch beim Arbeiten in strömendem Stickstoff nicht ausgeschlossen war.

⁺⁾ Der Name Reaktionsgas wurde gewählt, da in diesem die Verflüchtigungsreaktionen der Substanz stattfinden. Der Stickstoff nimmt naturgemäß an den Umsetzungen nicht teil.

Der bei den Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode verwendete Rezipient ist in Abb.5 gezeigt.

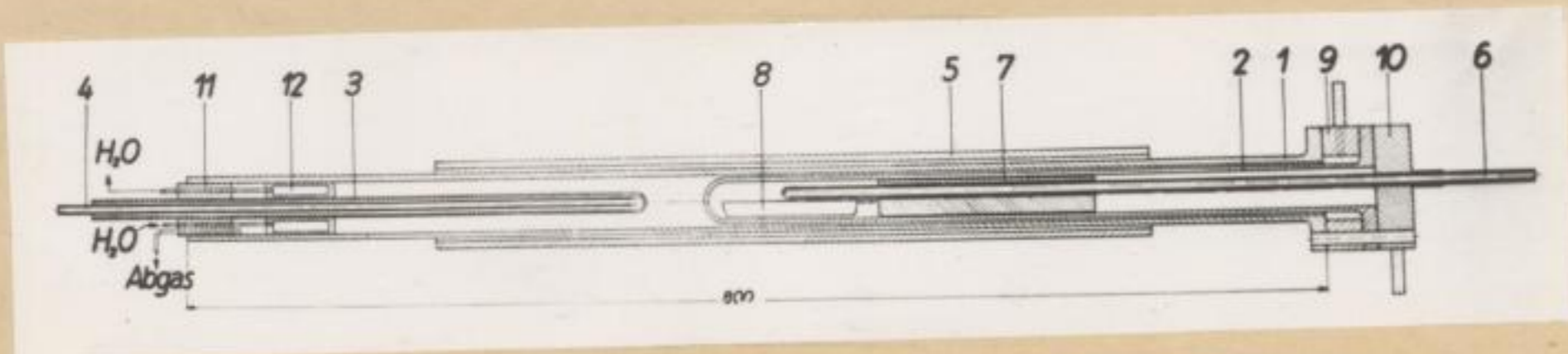


Abb.5 Der Rezipient bei den Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode

- 1) äußeres Rohr
- 2) inneres Rohr
- 3) Kondensator
- 4) Ansaugrohr im Kondensator
- 5) Heizrohr
- 6) Schutzrohr für Thermoelement
- 7) Einsatz
- 8) Schiffchen mit Substanz
- 9) Zwischenring
- 10) Verschlußdeckel
- 11) Stopfen
- 12) Kühler

Das Reaktionsgas trat durch den Verschlußdeckel in das innere Rohr ein, strömte an dem zur Verhinderung einer Rückdiffusion der Gase dienenden Einsatz vorbei, über das mit der zu untersuchenden Substanz gefüllte Schiffchen und verließ das innere Rohr durch dessen hintere Öffnung. Diese war klein, so daß auch hier eine Rückdiffusion der Gase weitgehend vermieden werden konnte. Das Trägergas

wurde durch den Zwischenring in den Raum zwischen innerem und äußerem Rohr geleitet und hier auf höhere Temperaturen gebracht als das Reaktionsgas im inneren Rohr. An dessen Ende vermischten sich das heiße Trägergas und das mit den Verflüchtigungsprodukten beladene Reaktionsgas, so daß eine Kondensation zunächst verhindert wurde. Die Verflüchtigungsprodukte konnten so bis an den luftgekühlten Kondensator gebracht werden und an diesem kristallisieren. Nach Versuchsende war hier eine Betrachtung gut möglich.

Naturgemäß kondensierte ein Teil der Verflüchtigungsprodukte auch an anderen Stellen der Apparatur, so daß für die Bestimmung der Molenbrüche nicht die Kondensatmenge verwendet werden konnte, sondern der Gewichtsverlust des Schiffchens herangezogen werden mußte. Das wäre jedoch auch bei einer anderen Anordnung unvermeidbar gewesen, da bei den Versuchen mit ZnS im Kondensat elementares Zink und elementarer Schwefel auftraten, die sich erst am wasserdurchflossenen Kühler (Abb. 5, Teil 12) an der Gasaustrittsseite des Rezipienten niederschlugen. Es wäre daher sicher kaum möglich gewesen, diese Elemente in einem Kondensationsrohr vollständig abzuschcheiden.

Die Temperaturen wurden an der hinteren Öffnung des inneren Rohres wie bei der Kondensationsmethode (Abschnitt 2,1) gemessen. Die mittels Regler erreichte Temperaturkonstanz betrug $\pm 5^\circ$. Der Silittrohrofen konnte auf Schienen längs des Rezipienten verschoben werden.

Abb.6 zeigt die Einrichtungen zur Gasmengenmessung und Stickstoffreinigung.

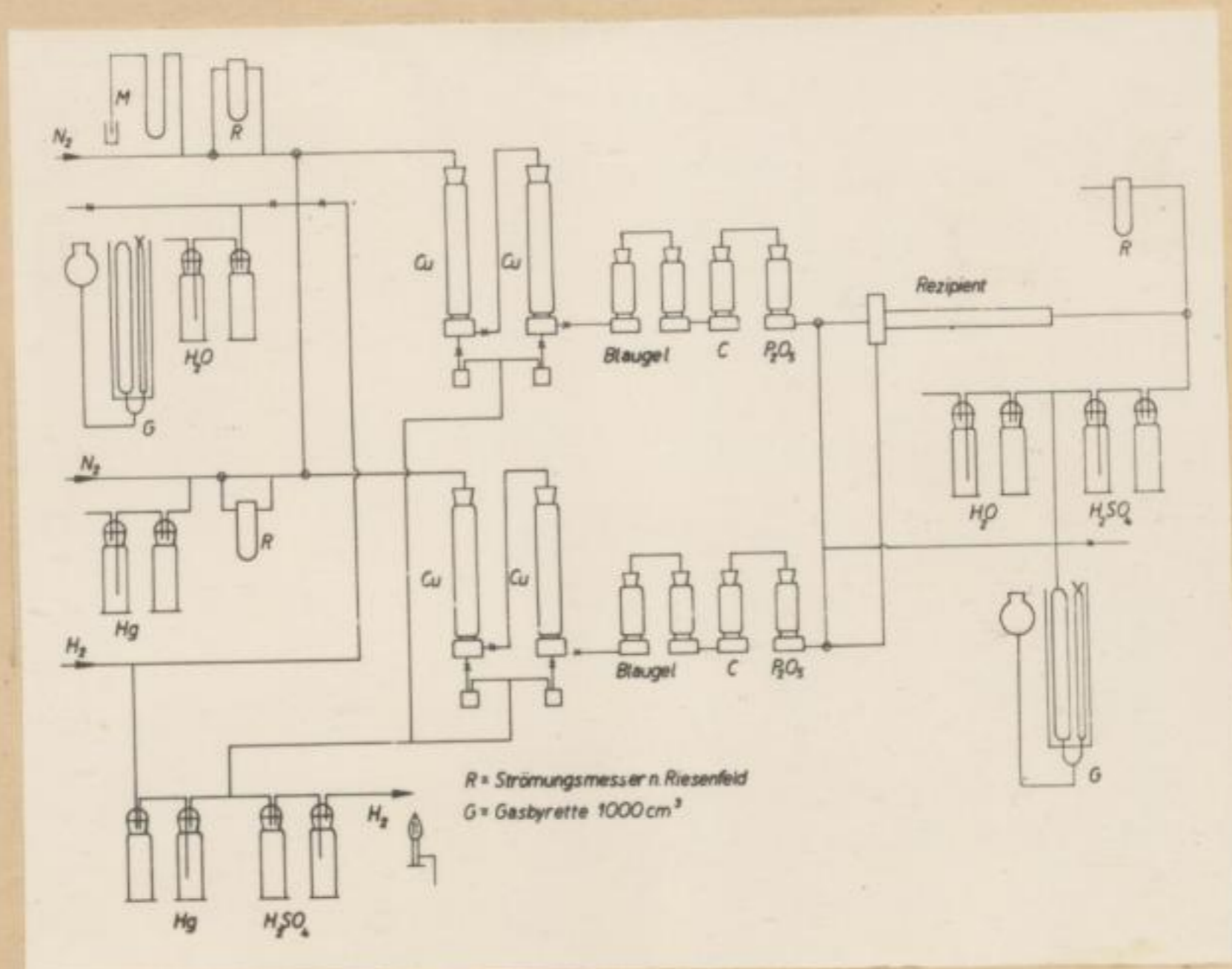


Abb.6 Apparatur für die Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode
 G) Gasbürette
 R) Strömungsmesser nach Riesenfeld

Letztere wurde wie bei der Kondensationsmethode durchgeführt (Abschnitt 2.1). Die Stickstoffgeschwindigkeit von Reaktions- und Trägergas konnte vor und nach den Versuchen mittels Gasbürette bestimmt werden. Während der Versuche erfolgte eine Kontrolle durch Strömungsmesser nach Riesenfeld. Die Verwendung von Gasuhren und eine Messung der dem Rezipient verlassenden Gasmengen in einer Gasbürette bewirkten ungleichmäßige Gasgeschwindigkeiten über dem Schiff-

chen und führten besonders bei geringen Gasgeschwindigkeiten zu Fehlern. Daher wurde hiervon abgesehen.

3.2 Die Ausführung der Messungen

Nach Einstellung und Messung der Stickstoffgeschwindigkeiten mittels Gasburette wurde der Rezipient mit diesem Gas gefüllt und der Ofen angeheizt. Um hierbei hohe Temperaturen der zu untersuchenden Substanz und damit größere Verflüchtungsverluste zu vermeiden, befand sich der Ofen in seiner hintersten Stellung. Aus dem gleichen Grunde wurde das Reaktionsgas nicht in den Rezipient geleitet, so daß das Schiffchen mit der Substanz unter ruhendem Stickstoff lag. Durch den Rezipient strömte also nur das äußere Trägergas. Diese Arbeitsweise hatte auch den Vorteil, daß die spätere Stickstoffgeschwindigkeit über der Substanz auch während des Anheizens mit der Gasburette gemessen werden konnte.

Nach Erreichen der am Regler eingestellten Temperatur wurde der Ofen in Arbeitsstellung gebracht. Dies hatte ein rasches Ansteigen der Substanztemperatur zur Folge, so daß die Temperaturkonstanz schnell erreicht wurde und der eigentliche Versuch durch Einschalten des Reaktionsgases begonnen werden konnte. Die Versuchsdauer betrug stets 150 Minuten. Während dieser Zeit unterlag die Strömungsgeschwindigkeit von Reaktions- und Trägergas einer laufenden Kontrolle durch Strömungsmesser nach Hiesefeld. Am Ende der Versuche wurde der abgeschaltete Ofen in seine

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Anheizstellung zurückgeschoben und das Reaktionsgas nach der Gasbürette geleitet, so daß die Abkühlbedingungen der Substanz denen des Anheizens entsprachen und weitere Gas-mengenmessungen möglich waren. Nach dem Erkalten des Ofens wurde der Gewichtsverlust des Schiffchens bestimmt und die am luftgekühlten Kondensator ankrystallisierten Produkte untersucht.

Die Ermittlung der Substanzverluste außerhalb der Versuchszeit erfolgte durch Anheiz- und Abkühlversuche unter gleichen Bedingungen.

3.3 Die Auswertung der Meßergebnisse

Das Prinzip der Ermittlung von Dampfdrücken aus den Meßergebnissen der Mitführungsmethode ist bereits auf Seite 12 geschildert. Diese Berechnungen wurden für alle denkbaren Verflüchtigungsreaktionen durchgeführt. Durch Vergleich der so erhaltenen Sättigungsdrucke mit den Ergebnissen der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode (Abschnitt 2.2) ergab sich dann die wirklich stattfindende Verflüchtigungsreaktion. Außerdem waren meist auch Rückschlüsse aus Analyse und Aussehen der Kondensate der Mitführungsmethode im Vergleich zu denen der Kondensationsmethode möglich.

4.) Die Untersuchung der bei den Messungen nach Abschnitt 2 und 3 angefallenen Produkte

Die ZnS- und ZnO-Gehalte der Proben wurden aus dem im Laboratorium des Metallhütteninstitutes der Bergakademie Freiberg unter der Leitung von Herrn Flitzko analytisch festge-

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

stellten Zink- und Gesamtschwefelwerten stöchiometrisch berechnet. Die Zinkbestimmungen erfolgten durch potentiometrische Titration (16), und die Gesamtschwefelgehalte wurden nach dem Brom-Salzsäureverfahren (17) ermittelt. Eine Überprüfung der Analysenverfahren an spektralreinem ZnS der Fluka AG. Chemische Fabrik Buchs/SG ergab gute Übereinstimmung mit den theoretischen Gehalten.

Bei einigen Proben wurde vor diesem Analysengang elementarer Schwefel durch Lösen in CS_2 mit dessen anschließender Destillation bestimmt (18).

Die im Kondensat der Mitführungs- und Kondensationsmethode angefallenen ZnS-Kristalle wurden dankenswerterweise von Frau Dipl.-Min. Fabian einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen, die alleiniges Vorliegen der hexagonalen Hochtemperaturmodifikation ergab. Dies entspricht den Versuchstemperaturen, die über der von Kubeschewski (10) mit $1020^\circ C$ angegebenen Umwandlungstemperatur von Zinkblende in Wurtzit liegen.

5.) Das Verhalten von Wurtzit beim Erhitzen unter Stickstoff

Die Untersuchungen wurden an auf ca. $1300^\circ C$ unter Stickstoff vorgeglühtem, spektralreinem ZnS der Fluka AG. Buchs/SG durchgeführt.

5.1 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode

In Abb. 7 und 8 und in Abschnitt 14.2 sind die nach der

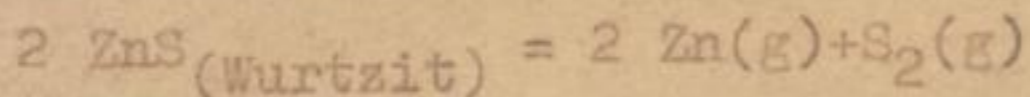
Kondensationsmethode an Wurtzit erhaltenen Gesamtdrucke gegeben.

Abb. 7

Die nach der Kondensationsmethode gemessenen Gesamtdrucke über Wurtzit im $\log p - T^{-1}$ - Diagramm ($p[\text{at}]; T[^\circ\text{K}]$)

Nach der Mitführungsmethode (siehe Abschnitt 5.3) :

D) Bei Annahme einer Dissoziation nach



S) Bei Annahme einer Sublimation nach :

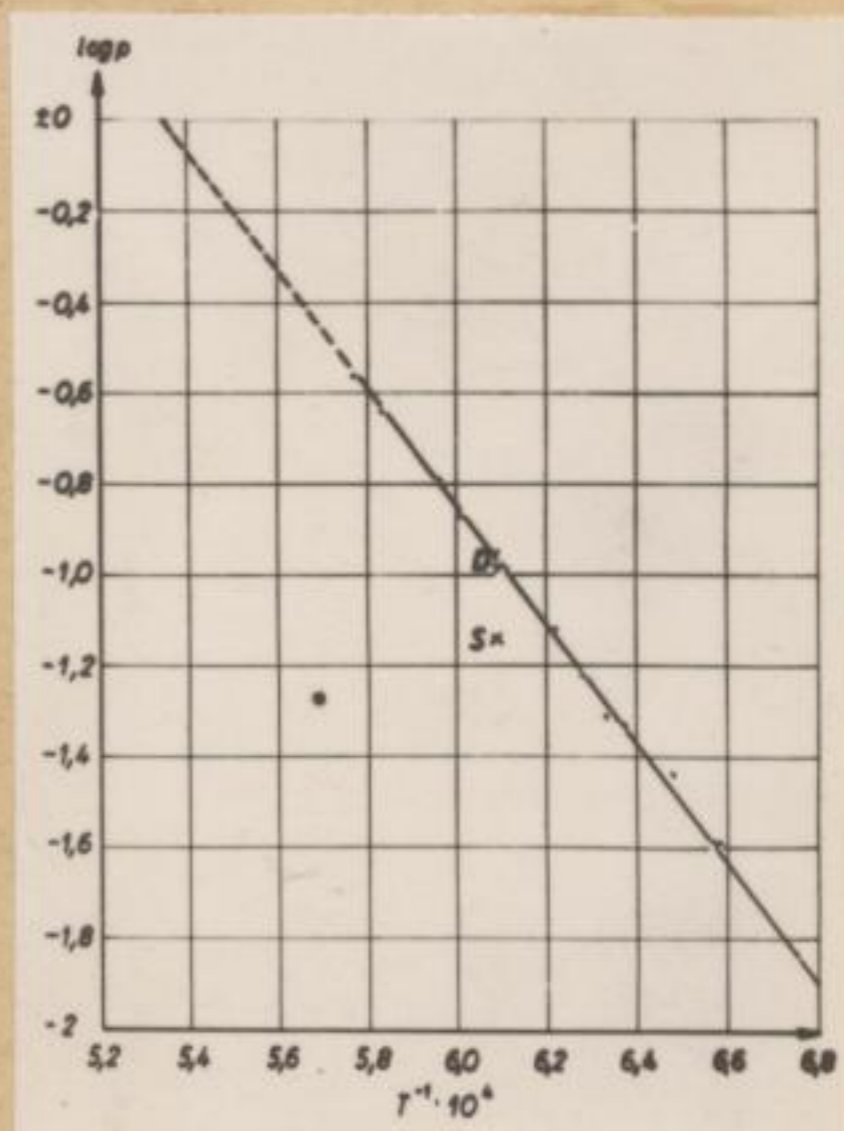
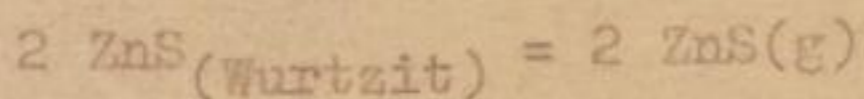
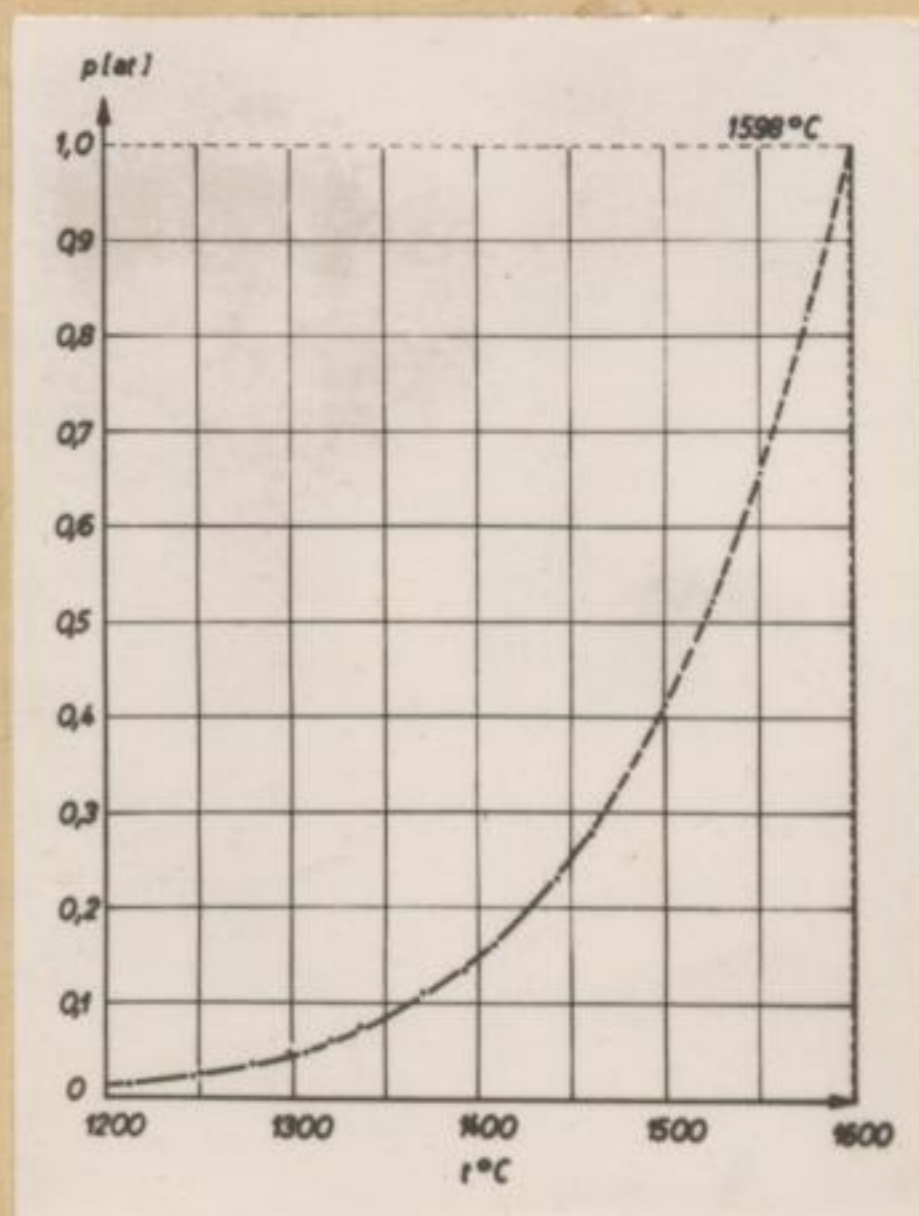


Abb. 8

Die nach der Kondensationsmethode ermittelte $p - t$ - Kurve von Wurtzit ($p[\text{at}]; t[^\circ\text{C}]$) .



Bergakademie
-Bücherei-
Freiberg i. Sa.

Einzelne Blätter des Buches sind durch die

Verfälschung

1842

Die Zahl der Exemplare

ist durch die

Verfälschung

1842

(1842)

Die Zahl der Exemplare

ist durch die

Verfälschung

1842

(1842)

Die Zahl der Exemplare

ist durch die

Verfälschung

1842

1842

Die Zahl der Exemplare

ist durch die

Verfälschung

1842

(1842)

1842

1842

Die durch Ausgleichsrechnung gefundene Gleichung der Geraden im $\log p - T^{-1}$ - Diagramm lautet :

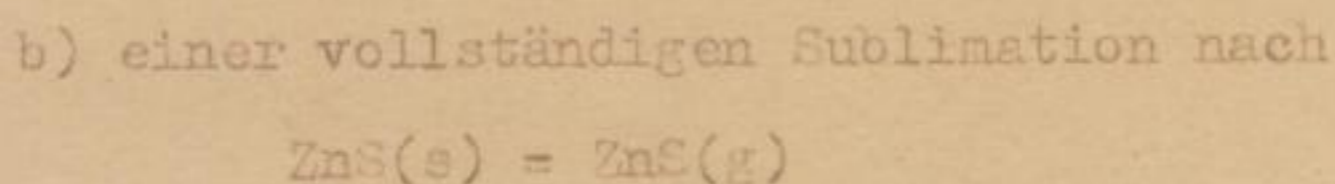
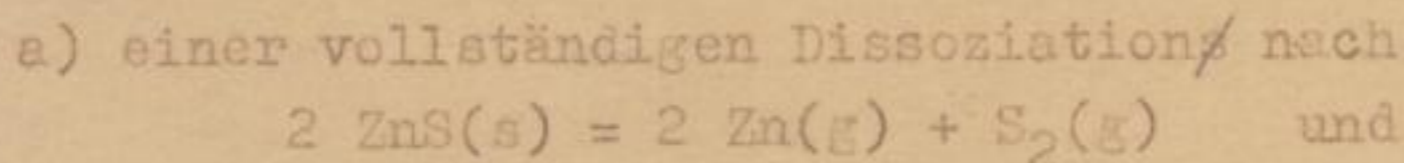
$$\log p = 6,962 - 13\,026 \cdot T^{-1} ; (p [\text{at}]).$$

Das Kondensat am Thermoelementschutzrohr des Rezipienten (Abschnitt 2.2,1; Abb.2; Teil 4) bestand aus feinen Wurtzitkristallen.

5.2 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode

In Abschnitt 14.3 sind die Ergebnisse der Mitführungsmethode bei Einsatz von Wurtzit zusammengestellt.

Abb.9 zeigt die unter der Voraussetzung



errechneten Molenbrüche der Gasphase in Abhängigkeit von der Stickstoffgeschwindigkeit.

Durch Extrapolieren auf die Stickstoffgeschwindigkeit Null ergeben sich die Sättigungsdrucke :

a) bei Annahme einer Dissoziation : $p_{\text{Zn}} + p_{\text{S}_2} = 0,105 \text{ at};$
(Punkt D)

b) bei Annahme einer Sublimation : $p_{\text{ZnS}} = 0,072 \text{ at};$
(Punkt S).

Die Hauptmenge des Kondensates bestand aus locker ineinander verfilzten Wurtzitkristallen von z.T. erheblicher Größe. Am Kondensator des Rezipienten (Abschnitt 5.1; Abb.5; Teil 3) war außerdem ein schwarzer Anflug entstanden, der metallisches Cu aus einer CuSO_4 -Lösung auszemen-

Die durch die ...

Gesetz ...

... $\log p = 0,922 - 19,946 \cdot 10^{-5} \cdot (p-1)$...

Das Verhalten ...

(Abbildung 2.2.1, ...)

Konstante ...

Die ...

von ...

In ...

... (a) ...

... (b) ...

... (c) ...

... (d) ...

... (e) ...

... (f) ...

... (g) ...

... (h) ...

... (i) ...

... (j) ...

... (k) ...

... (l) ...

... (m) ...

... (n) ...

... (o) ...

... (p) ...

... (q) ...

... (r) ...

tierte. Es handelte sich also um metallisches Zink.

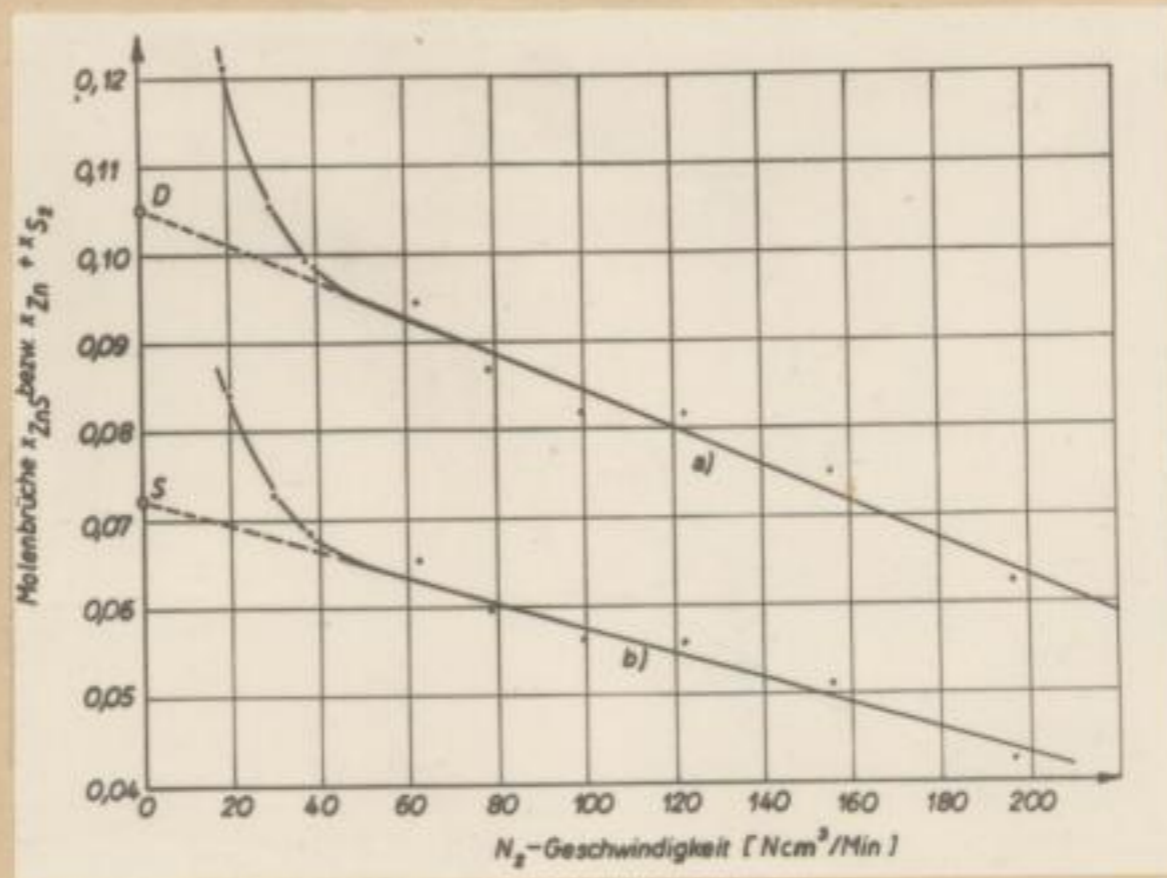
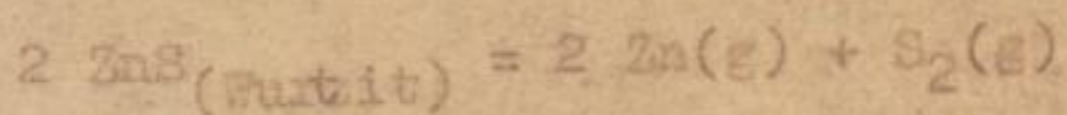


Abb. 9 Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode an Wurtzit bei 1563°C bzw. 1641°K
 a) Kurve bei Annahme einer vollständigen Dissoziation nach
 $2 \text{ ZnS(s)} = 2 \text{ Zn(g)} + \text{ S}_2\text{(g)}$
 $p_{\text{Zn}} + p_{\text{S}_2} = 0,105 \text{ at; (Punkt D)}$
 b) Kurve bei Annahme einer vollständigen Sublimation nach
 $\text{ZnS(s)} = \text{ZnS(g)}$
 $p_{\text{ZnS}} = 0,072 \text{ at ; (Punkt S)}$

Am wasserdurchflossenen Kühler des Rezipienten (Abb. 5; Teil 12) hatte sich ferner ein gelblichgrauer Niederschlag gebildet, in dem analytisch ein Gehalt an elementarem Schwefel von 71 % gefunden wurde.

5.3 Der Verflüchtigungsvorgang

Die in Abschnitt 5.2 nach der Mitführungsmethode unter der Voraussetzung einer vollständigen Dissoziation (Punkt D) sowie einer vollständigen Sublimation (Punkt S) erhaltenen Sättigungsdrucke sind in Abb.7; Abschnitt 5.1 mit den Ergebnissen der Kondensationsmethode verglichen. Punkt D liegt sehr gut auf der hier gefundenen $\log p - T^{-1}$ - Geraden, während Punkt S stark abweicht. Die in Abschnitt 5.1 nach der Kondensationsmethode gemessenen Werte sind also weitgehend der Reaktion :

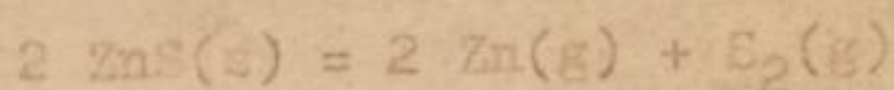


zuzurechnen.

Aus dem in Abschnitt 5.2 geschilderten Befund des Kondensates geht hervor, daß sich bei der Abkühlung der zink- und schwefelhaltigen Gase wieder Wurtzit bildet, obige Reaktion also von rechts nach links verläuft. Nur bei starkem Abschrecken können Zinkstaub und elementarer Schwefel erhalten werden.

5.4 Vergleich der Ergebnisse von Abschnitt 5.1 - 5.3 mit den in der Literatur angegebenen Gesamtdrücken über festem ZnS

Pogoreali (7) ermittelte durch Vergleich der ZnS-Verflüchtigung in strömendem Stickstoff und Wasserstoff Gleichgewichtskonstante und freie Enthalpie der Reaktion



in Temperaturbereich von $800^{\circ} - 1200^{\circ}\text{C}$. In (19) wurden fer-

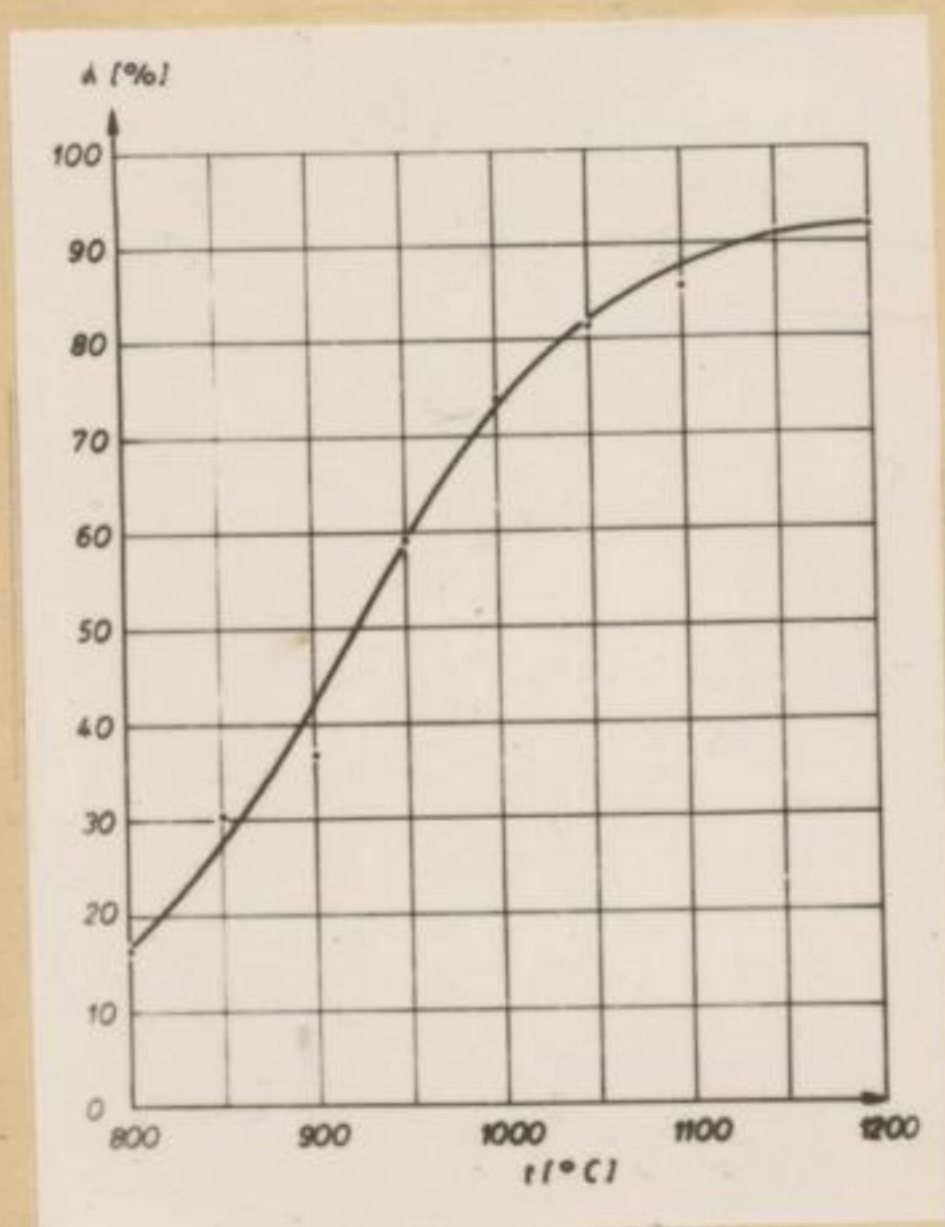
ner aus Pogoreli's Angaben die Dissoziationsgrade von gasförmigen ZnS und die Gesamtdrucke

$$p = p_{\text{ZnS}} + p_{\text{Zn}} + p_{\text{S}_2}$$

errechnet. Die Werte sind in Abschnitt 14.4 angeführt. Den Dissoziationsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb.10.

Abb.10

Der Dissoziationsgrad von gasförmigen ZnS als Funktion der Temperatur nach Pogoreli (7;19)



Dieser wird also mit steigender Temperatur schnell größer und erreicht bei 1200°C ca. 91 %. In Temperaturgebiet der eigenen Messungen (1200° - 1450°C) wird das ZnS also in Übereinstimmung mit Abschnitt 5.3 praktisch vollständig dissoziiert sein.

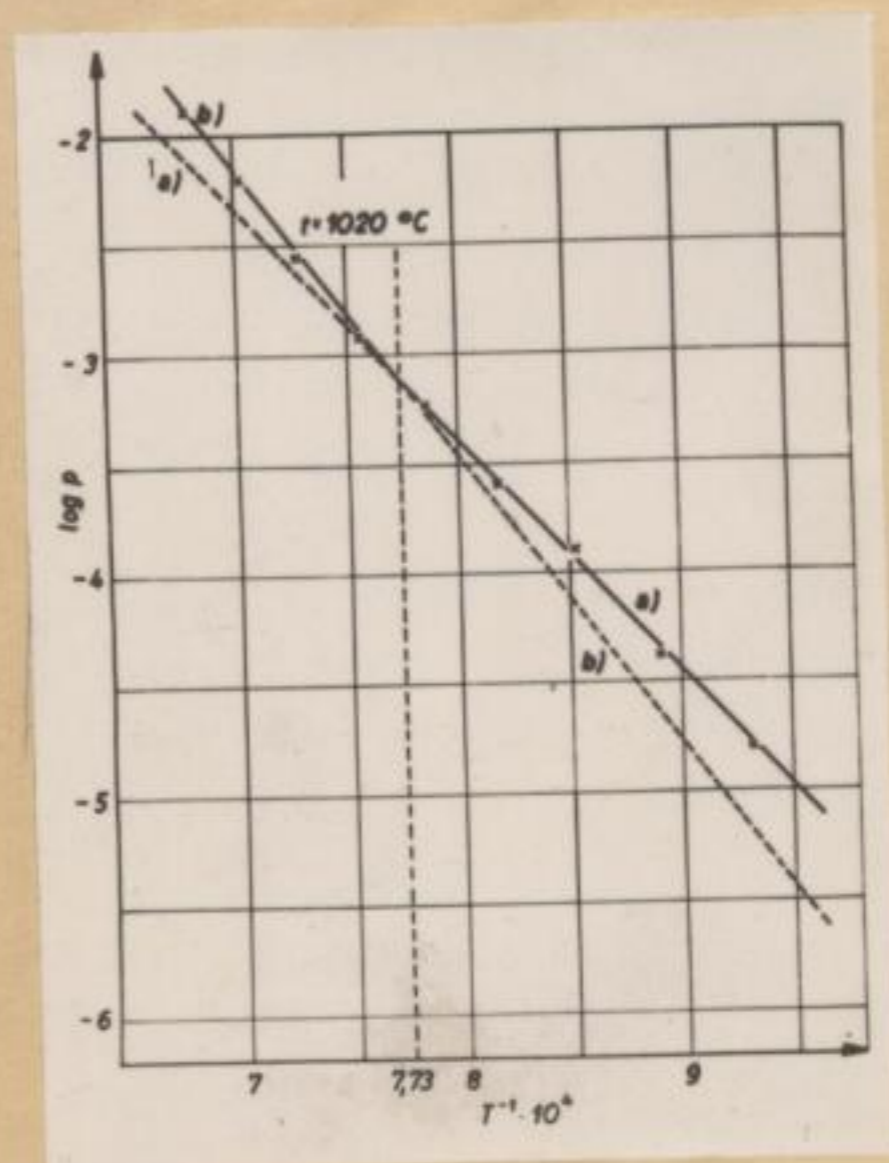
Pogoreli's Gesamtdrucke über festem ZnS sind in Abb.11 im Vergleich zu den Ergebnissen der Messungen nach der Kondensationsmethode (Abschnitt 5.1) gezeigt.

Abb. 11

Die Gesamtdrucke über festem ZnS

- a) nach Pogoreli (7;19) bei Temperaturen $< 1020^{\circ}\text{C}$
- b) Ergebnisse der Messungen nach der Kondensationsmethode (Abschnitt 5.1) bei Temperaturen $> 1200^{\circ}\text{C}$ und nach Pogoreli (7;19) bei Temperaturen $> 1020^{\circ}\text{C}$.

Alle Meßpunkte nach Pogoreli (7;19)



Bei Temperaturen ab 1050°C liegen die Werte sehr gut innerhalb der Meßfehler. Bei tieferen Temperaturen weichen Pogoreli's Werte dagegen von den eigenen Ergebnissen stärker ab. Da für die Umwandlung von Zinkblende in Wurtzit von Kubaschewski (10) eine Temperatur von 1020°C genannt wird, liegt es nahe, diese Abweichungen auf die Modifikationsänderung von ZnS zurückzuführen. Dann würden Pogoreli's Ergebnisse zwei verschiedenen Vorgängen zuzuordnen sein. Leider gibt Pogoreli (7) weder die Struktur seiner Ausgangssubstanzen, noch die seiner Kondensate und Verdampfungsrückstände an. Es bleibt also unbekannt, ob die ZnS-Umwandlung bei 1020°C so schnell und vollständig verläuft, daß bei Pogoreli's Messungen unterhalb dieser Temperatur nur Zinkblende und ober-

Tab. II

Die Gemischte über 1000
 (a) nach Folgerung (7) bei
 Temperatur < 1000
 (b) Lösung der Massen
 nach der Zustandsgleichung
 (c) nach (7) (Temperatur < 1000)
 (d) nach (7) (Temperatur > 1000)
 (e) nach (7) (Temperatur > 1000)
 (f) nach (7) (Temperatur > 1000)
 (g) nach (7) (Temperatur > 1000)



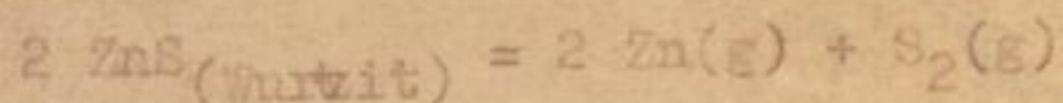
Bei Temperatur > 1000...
 nach der Zustandsgleichung...
 (a) nach (7) (Temperatur < 1000)
 (b) nach (7) (Temperatur > 1000)
 (c) nach (7) (Temperatur > 1000)
 (d) nach (7) (Temperatur > 1000)
 (e) nach (7) (Temperatur > 1000)
 (f) nach (7) (Temperatur > 1000)
 (g) nach (7) (Temperatur > 1000)

halb 1020°C nur Wurzit auftraten.

Von einem Vergleich der Ergebnisse von Abschnitt 5.1 - 5.3 mit Messungen bei tiefen Drucken und Temperaturen nach Hsiao und Schlechten (9) und nach Mc.Cabe (8) wird abgesehen, da hier sicher kubisches ZnS weitgehend sublimiert ist. Den obengenannten Arbeiten liegen also andere Verflüchtigungsreaktionen zugrunde als den eigenen Dampfdruckmessungen.

5.5 Thermodynamische Auswertung der Ergebnisse von Abschnitt 5.1 - 5.3

In Abschnitt 14.2 sind aus den Ergebnissen der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode die Werte für die freie Enthalpie⁺⁾ der Reaktion



unter der Voraussetzung einer vollständigen ZnS-Dissoziation errechnet worden. Von einer Berücksichtigung der Dissoziationsgrade nach Pogoreli (7;19) wurde wegen der bereits in Abschnitt 5.4 erörterten Unsicherheit der hier stattgefundenen Verflüchtigungsreaktionen abgesehen. Der beim Extrapolieren auf die höheren Temperaturen der eigenen Messungen mögliche Fehler wäre sicher größer gewesen als die nach Pogoreli (7;19) und nach Abschnitt 5.3 vernachlässigbaren Abweichungen bei Annahme eines ZnS-Dissoziationsgrades von 100 %.

+) Unter "freier Enthalpie" wird stets der Normalwert ($p_i = 1 \text{ at}$) verstanden.

5.6 Vergleich der in Abschnitt 5.5 und 14.2
ermittelten freien Enthalpie der ZnS-
Dissoziation mit den Angaben der Literatur

Abb.12 zeigt die in Abschnitt 5.5 und 14.2 bestimmte freie Enthalpie der Reaktion :

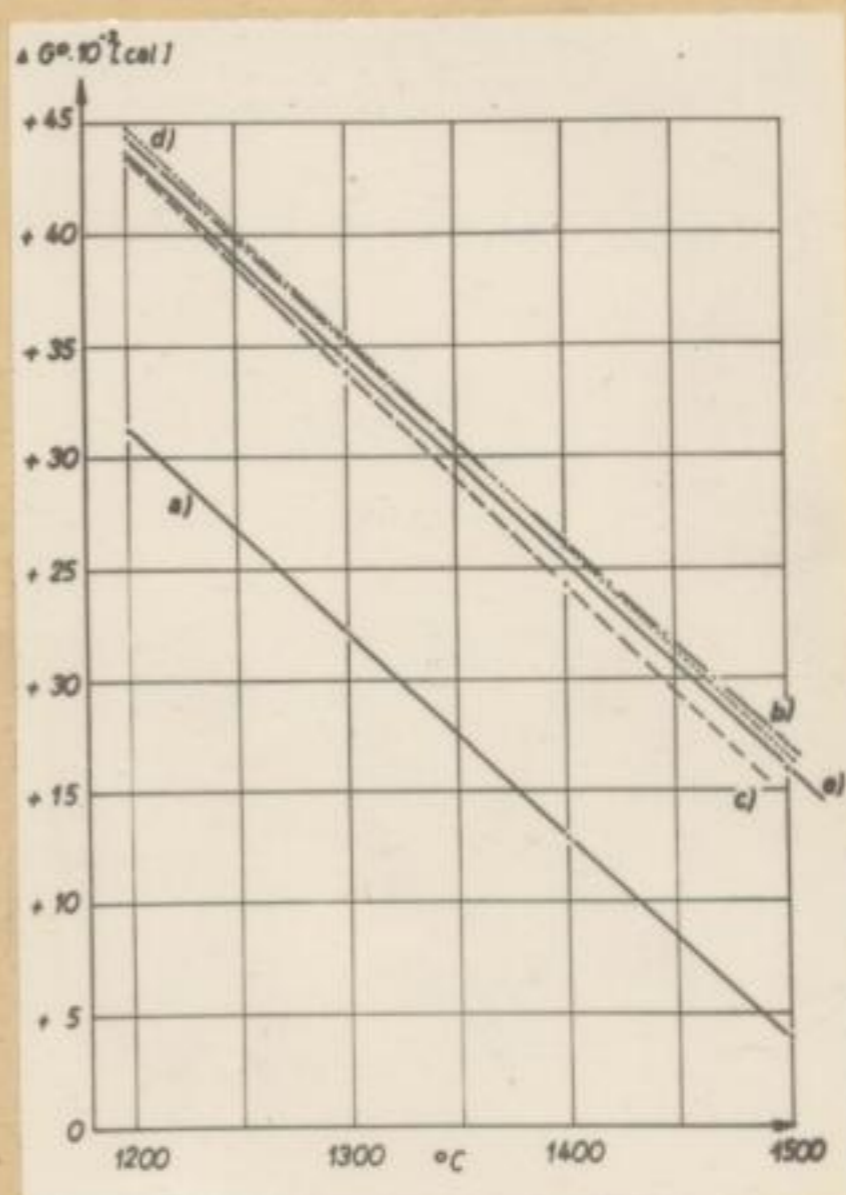


im Vergleich zu Werten, die in Abschnitt 14.5 aus Angaben von Kelley (20), Kubaschewski (10), Pogoreli (7) und Lumsden (21) errechnet wurden.

Abb.12

Die freie Enthalpie der Dissoziation von ZnS nach $2 \text{ZnS}(\text{s}) = 2 \text{Zn}(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$

- a) nach Kelley (20) u. Lange (22)
- b) nach Kubaschewski (10)
- c) nach Pogoreli (7)
- d) nach Lumsden (21)
- e) nach eigenen Messungen (Abschnitt 5.1 - 5.3).



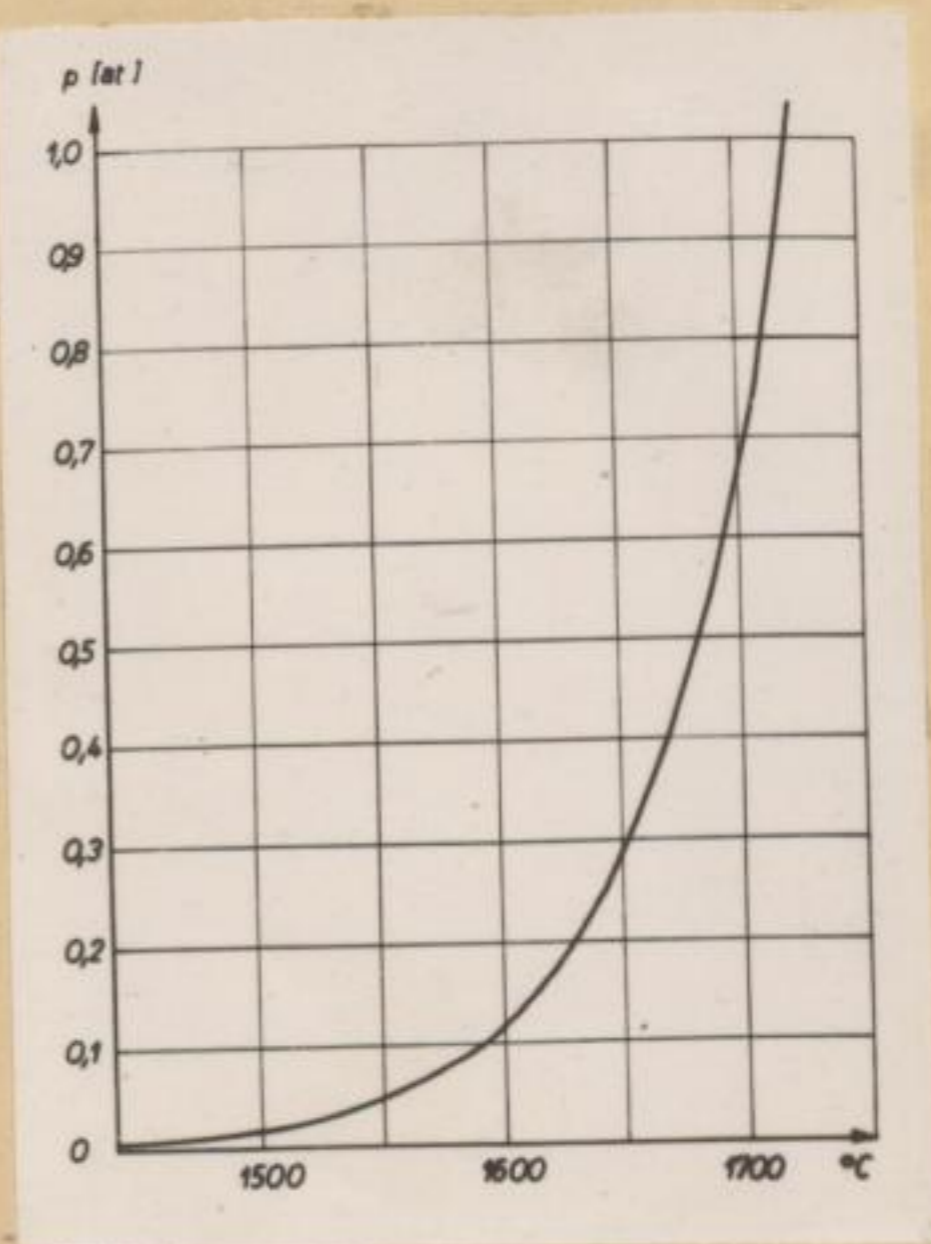
Berücksichtigt man, daß in der obengenannten Literatur die Modifikation des ZnS nicht angegeben wird, so kann die Übereinstimmung der Werte von Kubaschewski (10), Pogoreli (7) und Lumsden (21) mit den eigenen Messungen als gut bezeichnet werden. Kelleys Gleichung (20) ist dagegen sicher fehlerhaft.

6.) Das Verhalten von ZnO beim Erhitzen

In Abb.13 und Abschnitt 14.6 sind die nach Feiser (23) in (19) errechneten Drucke über ZnO in Abhängigkeit von der Temperatur gegeben.

Abb.13

Der Gesamtdruck über ZnO(s) nach Feiser (23;19)

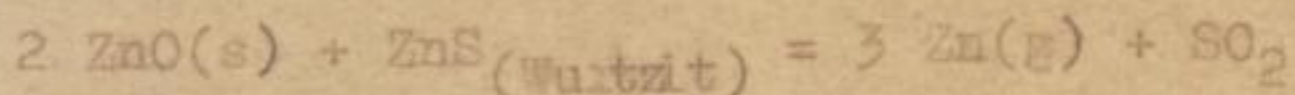


Feisers Ergebnisse (23) konnten insofern bestätigt werden, als bei Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode bei Drucken von 10 mm Hg und Temperaturen bis 1450°C der Sublimationspunkt von ZnO nicht erreicht wurde. Weitere Untersuchungen fanden nicht statt, da die ZnO-Sublimation für das Schwebeschmelzen dann ohne Bedeutung ist. Bei der Aufstellung des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff sollen die Feiser'schen Werte verwendet werden.



7.) Das Verhalten von Mischungen aus Wurtzit
und ZnO beim Erhitzen unter Stickstoff

Die Dampfdruckmessungen wurden an auf ca. 1300°C unter Stickstoff vorgeglühten Mischungen aus dem bereits in Abschnitt 5 erwähnten spektralreinem ZnS und ZnO des VEB Chemie Berlin durchgeführt. Sie sollten zeigen, ob zwischen ZnS und ZnO bei den Temperaturen des Schwebeschmelzens Reaktionen stattfinden, die zu einer Zinkverflüchtigung führen. Hierbei wurde vor allem an die schon in Abschnitt 1 erörterte "Röstreaktion" :



gedacht. Daher erfolgten die Messungen zunächst an einem ZnS-ZnO-Gemisch, das diese Verbindungen etwa im stöchiometrischen Verhältnis der obengenannten Reaktion enthielt.

7.1 Dampfdruckmessungen an einem Gemisch
aus 36 Gew.-% ZnS und 64 Gew.-% ZnO

7.1,1 Die Ergebnisse der Dampfdruck-
messungen nach der Kondensations-
methode

Die nach der Kondensationsmethode über einem Gemisch aus 36 % ZnS und 64 % ZnO gemessenen Gesamtdrucke sind in Abschnitt 14.7 zusammengestellt und in Abb. 14 und 15 gezeigt.

Die Geschichte der Stadt Freiberg
von 1209 bis 1547

Die Geschichte der Stadt Freiberg ist eine
von den wichtigsten und interessantesten
in der Geschichte der Provinz Sachsen.
Die Stadt wurde im Jahre 1209 gegründet
und ist seitdem ein Zentrum der
Bergbauindustrie in der Gegend.
Die Geschichte der Stadt ist reich an
Ereignissen und hat eine lange
Tradition.

Die Stadt Freiberg hat eine lange
Geschichte und ist ein Zentrum der
Bergbauindustrie in der Gegend.
Die Stadt wurde im Jahre 1209
gegründet und ist seitdem ein
Zentrum der Bergbauindustrie in
der Gegend.

Die Stadt Freiberg hat eine lange
Geschichte und ist ein Zentrum der
Bergbauindustrie in der Gegend.
Die Stadt wurde im Jahre 1209
gegründet und ist seitdem ein
Zentrum der Bergbauindustrie in
der Gegend.

Abb. 14

Die nach der Kondensationsmethode gemessenen Gesamtdrucke über einem Gemisch aus 36 Gew.-% Wurtzit und 64 Gew.-% ZnO im $\log p - T^{-1}$ -Diagramm (p [at]; T [°K])

R) nach der Mitführungsmethode bei Annahme der Röstreaktion nach

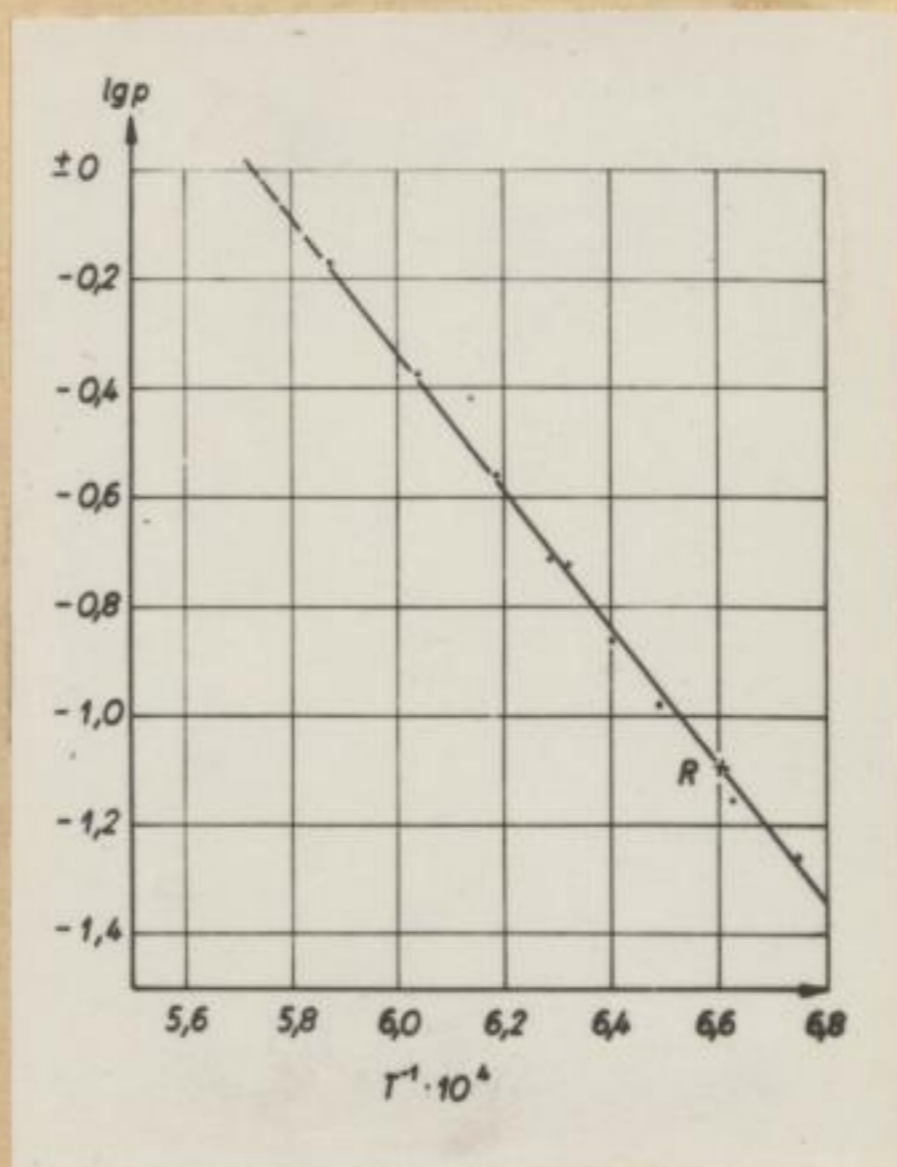
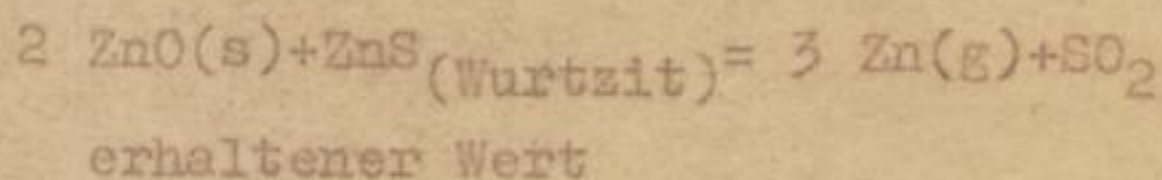
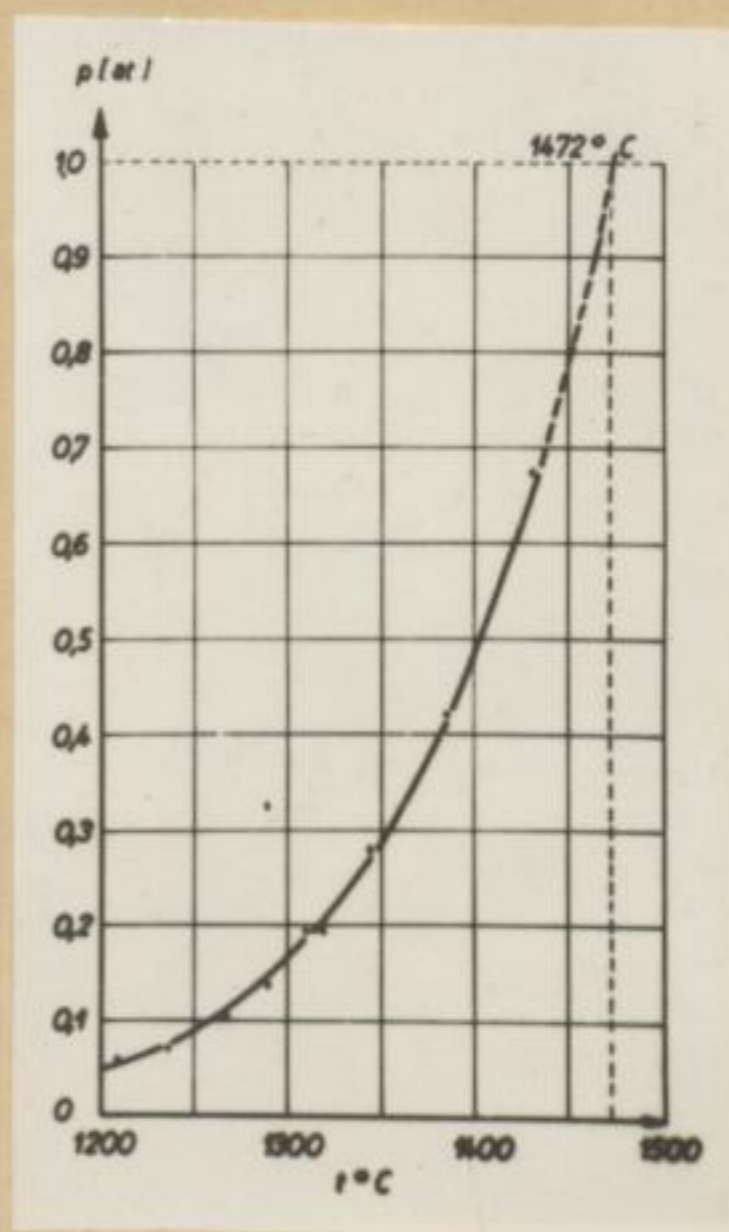


Abb. 15

Die nach der Kondensationsmethode über einem Gemisch aus 36 Gew.-% Wurtzit und 64 Gew.-% ZnO ermittelte p-t-Kurve (p [at]; t [°C])



Bergakademie
- Bücherel -
Freiberg i. Sa.



Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a signature or date.

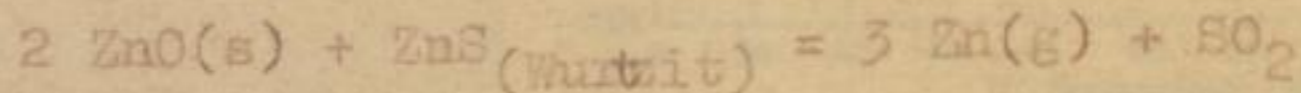
Die durch Ausgleichsrechnung gefundene Gleichung der Geraden im $\log p - T^{-1}$ - Diagramm lautet :

$$\log p = 7,185 - 12\,540 T^{-1} ; p \text{ [at]}$$

Am Thermoelementschutzrohr des Rezipienten (Abschnitt 2.2,1; Abb.2; Teil 4) hatte sich ein kompaktes, gelbes Kondensat mit der aus dem analytisch ermittelten Zink- und Schwefelgehalten errechneten Zusammensetzung von ca. 39 % ZnS und ca. 61 % ZnO gebildet.

7.1,2 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode

Die Ergebnisse der nach der Mitführungsmethode an einem Gemisch aus 36 Gew.-% Wurtzit und 64 Gew.-% ZnO durchgeführten Dampfdruckmessungen sind in Abschnitt 14.8 zusammengefaßt. Die unter der Voraussetzung des Auftretens der Röstreaktion nach



errechneten Molenbrüche $x_{\text{Zn}} + x_{\text{SO}_2}$ zeigt Abb.16 als Funktion der Stickstoffgeschwindigkeit.

Durch Extrapolieren auf die Stickstoffgeschwindigkeit Null ergibt sich der Sättigungsdruck :

$$p = p_{\text{Zn}} + p_{\text{SO}_2} = 0,080 \text{ at .}$$

Das Kondensat hatte gelbe Farbe und befand sich zum größten Teil in kompakter Form am Kondensator des Rezipienten (Abschnitt 3.1; Abb.5; Teil 3) und im hinteren Teil des äußeren Rohres (Abb.5; Teil 1). Die Analyse ergab ca. 39 % ZnS und

ca. 61 % ZnO. Farbe und Zusammensetzung entsprachen also dem Verflüchtigungsprodukt der Kondensationsmethode (Abschnitt 7.1,1). Am Kühler (Abb.5; Teil 12) und am hinteren Ende des Kondensators (Abb.5; Teil 3) war ein schwarzer Anflug entstanden, der aus einer CuSO_4 -Lösung metallisches Cu aussementierte. Es handelte sich also um metallisches Zink. Elementarer Schwefel konnte nicht nachgewiesen werden.

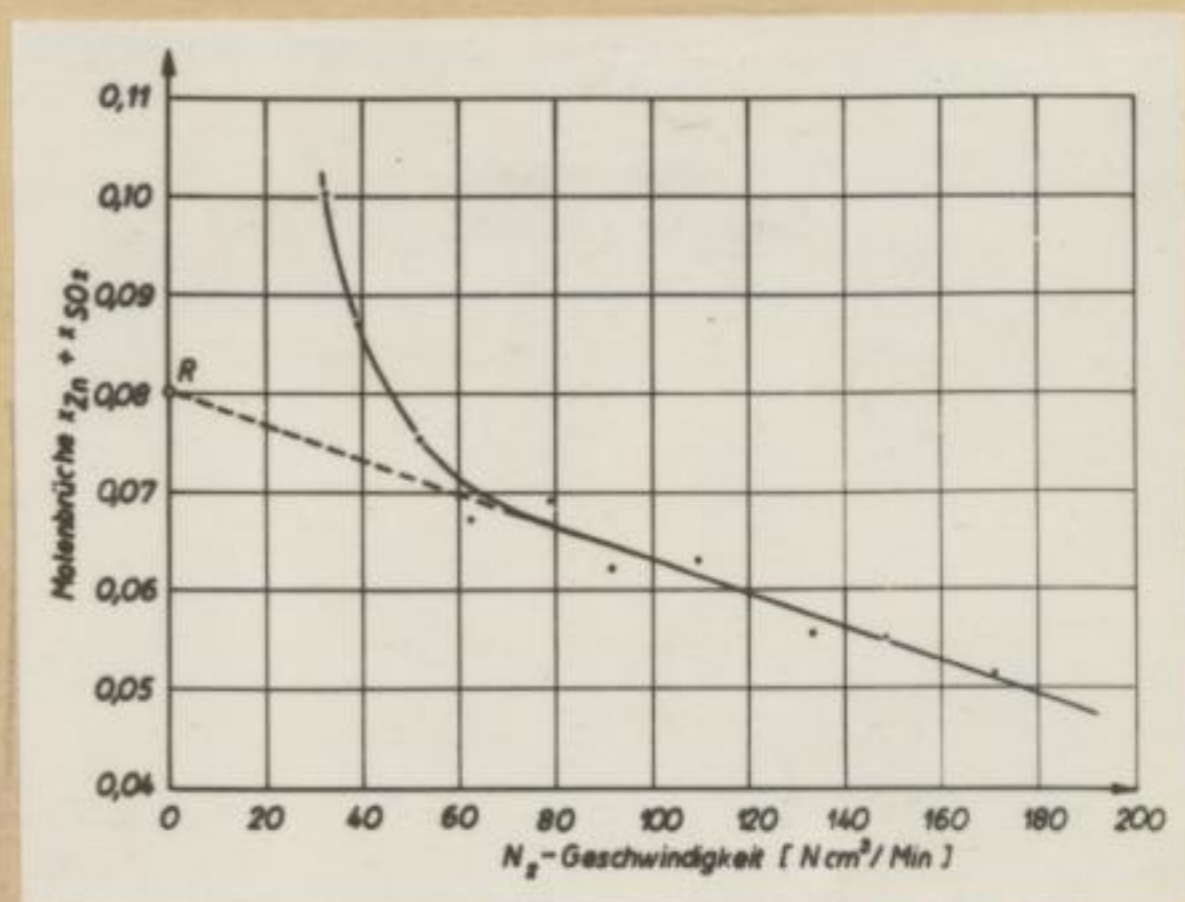
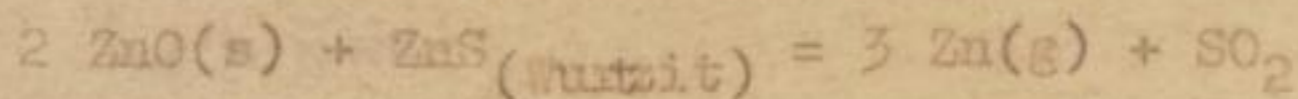


Abb. 16 Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode an einem Gemisch aus 36 Gew.-% Wurtzit und 64 Gew.-% ZnO bei 1241°C bzw. 1514°K unter der Voraussetzung des Auftretens der Röstreaktion :

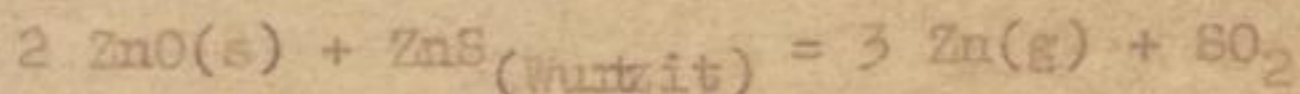


Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

7.1,3 Der Verflüchtigungsvorgang

Der im Abschnitt 7.1,2 nach der Mitführungsmethode unter der Voraussetzung des Stattfindens der Röstreaktion

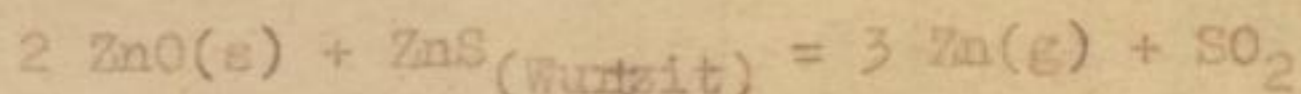


erhaltene Sättigungsdruck ist in Abb.14 (Abschnitt 7.1,1) mit den Ergebnissen der Kondensationsmethode verglichen. Punkt R liegt gut auf der $\log p - T^{-1}$ - Geraden. Die nach der Kondensationsmethode gemessenen Gesamtdrucke sind also der obengenannten Röstreaktion zuzuordnen.

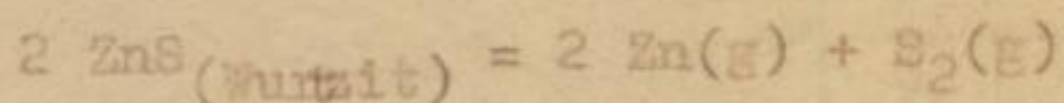
Aus dem in Abschnitt 7.1,2 dargelegten Befund des Kondensates ergibt sich, daß sich bei der Abkühlung der Zn- und SO_2 -haltigen Gase wieder ZnO und Wurtzit bildet, obige Umsetzung also von rechts nach links verläuft. Zinkstaub kann nur bei starken Abschrecken entstehen.

7.1,4 Thermodynamische Auswertung der Ergebnisse von Abschnitt 7.1,1 - 7.1,3

Aus den nach der Kondensationsmethode in Abschnitt 7.1,1 bestimmten Gesamtdrücken der Röstreaktion :



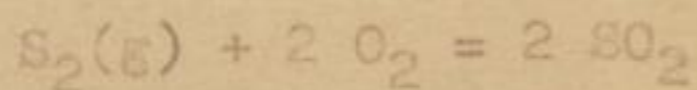
wurden in Abschnitt 14.7 unter Verwendung der freien Enthalpie der Wurtzidissoziation nach



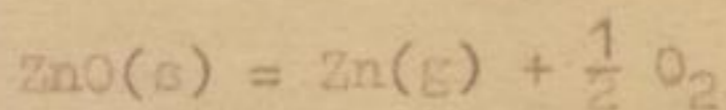
(Abschnitt 5.5) die Gleichgewichtspartialdrucke p_{Zn} , p_{SO_2} und p_{S_2} und hieraus die Kondensatzusammensetzungen be-

stimmt.^{x)} Der Vergleich mit den analytisch gefundenen Werten (Abschnitt 14.7) ergibt gute Übereinstimmung innerhalb der zulässigen Analysenungenauigkeiten und bestätigt damit die Richtigkeit der Ergebnisse von Abschnitt 7.1,1 - 7.1,3.

In Abschnitt 14.7 wurden ferner aus den Partialdrücken p_{Zn} und p_{SO_2} Gleichgewichtskonstante und freie Enthalpie der Röstreaktion errechnet. Unter Verwendung der von Kubaschewski (10), Kelley (20) und Gordon (24) in guter Übereinstimmung (Abb.17) angegebenen freien Enthalpie der Reaktion :



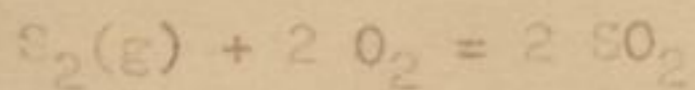
konnte dann in Abschnitt 14.9 die freie Enthalpie der Reaktion :



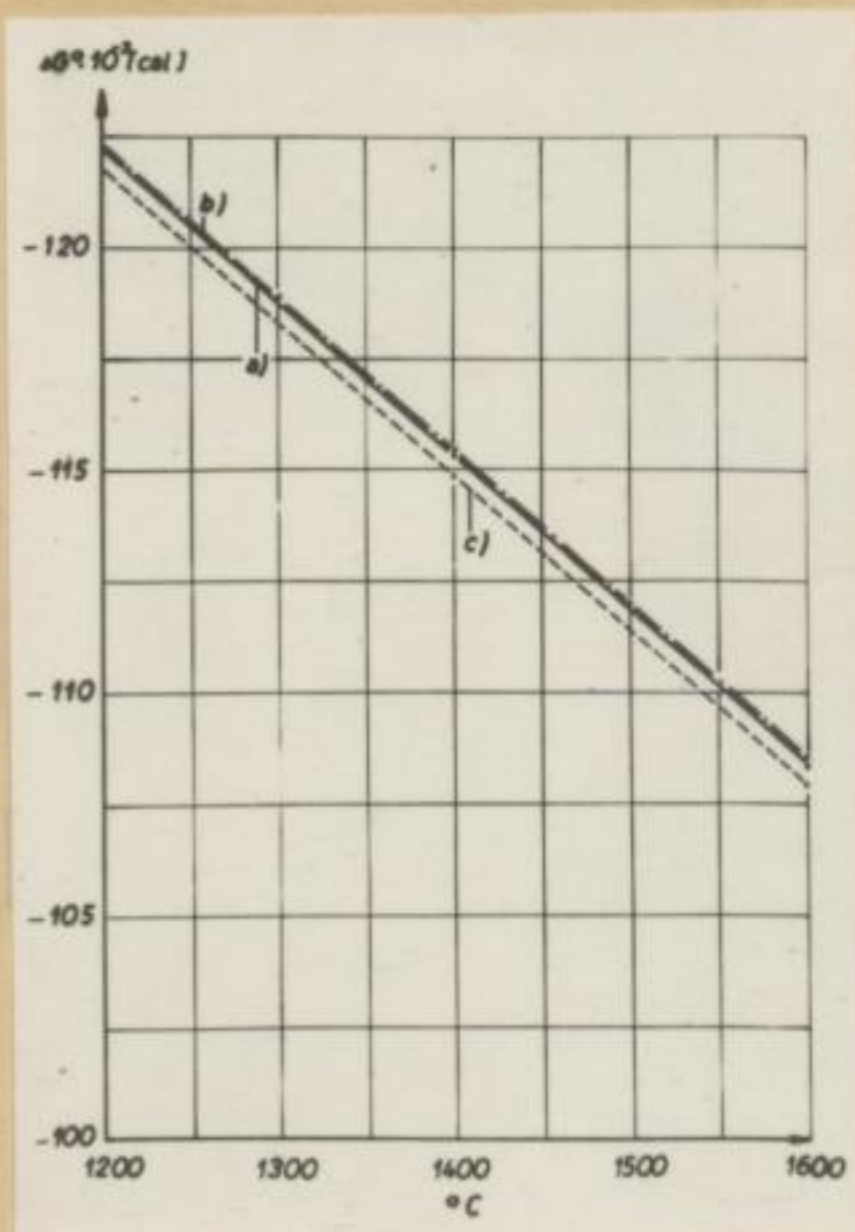
ermittelt werden.

Abb.17

Die freie Enthalpie der Reaktion



- a) nach Kubaschewski (10)
- b) nach Kelley (20)
- c) nach Gordon (24)



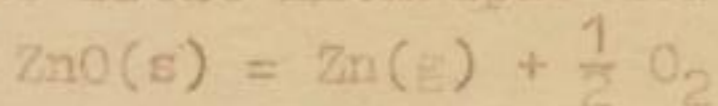
x) Die Zusammensetzung der Gasphase muß bei Anwesenheit von festem Wurtzit und festem ZnO beiden Gleichgewichten genügen.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

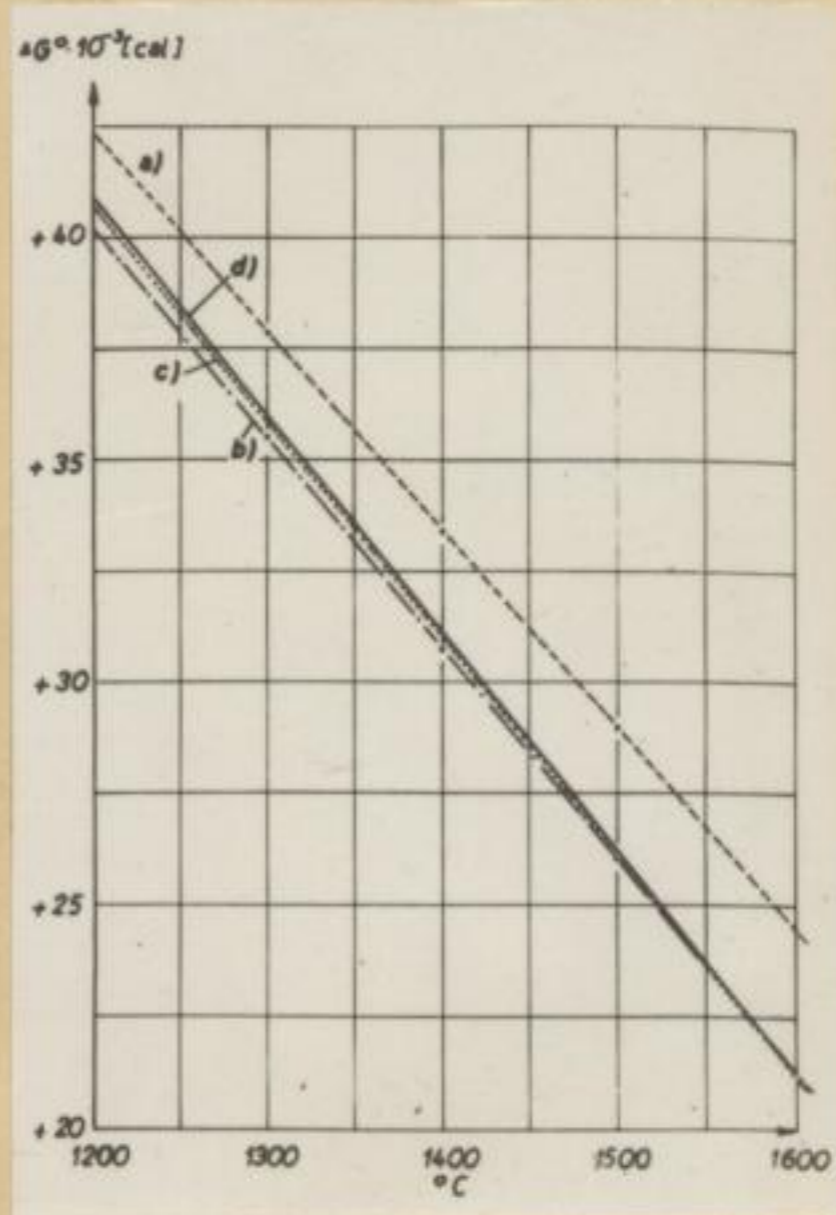
Abb.18 vergleicht das Ergebnis mit Angaben von Kubaschewski (10), W.Lange (22) und von Bodenstein und Falkenberg (25).

Abb.18

Die freie Enthalpie der Reaktion



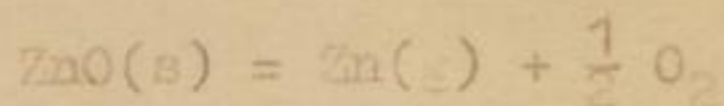
- a) nach Kubaschewski (10)
- b) nach W.Lange (22)
- c) nach Bodenstein und Falkenberg (25)
- d) aus eigenen Dampfdruckmessungen errechnet (Abschnitt 14,9)



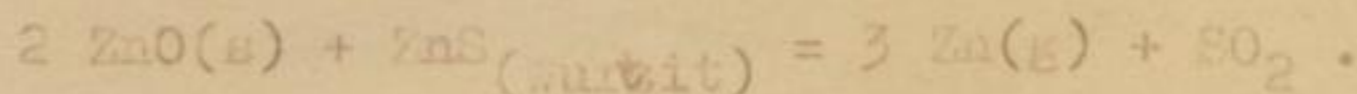
Besonders gut ist die Übereinstimmung der eigenen Werte mit den in Abschnitt 14.10 ausgewerteten Gleichgewichtsmessungen von Bodenstein und Falkenberg (25). Aus dem Gleichgewicht :



wurde also für die Reaktion



fast die gleiche freie Enthalpie gefunden, wie aus den Gesamtdrücken der Reaktion



Richtigkeit und Genauigkeit beider Messungen sind damit bewiesen.

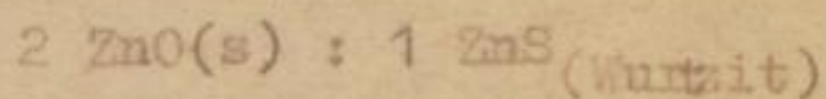
Die Kurve b (nach W.Lange (22)) weicht von den eben besprochenen Ergebnissen nur wenig ab. Dagegen ist die Gleichung von Kubaschewski (10) sicher fehlerhaft (Kurve a). Die Berechnung der freien Enthalpie der Röstreaktion in Abschnitt 14.7 erfolgte unter der Annahme, daß hier für die Aktivitäten von $\text{ZnO}(s)$ und $\text{ZnS}_{(\text{Wurtzit})}$ gilt:

$$a_{\text{ZnO}(s)} = 1 ; \quad a_{\text{ZnS}_{(\text{Wurtzit})}} = 1 .$$

Dies setzt jedoch vollständige Unlöslichkeit der beiden Verbindungen im festen Zustand voraus. Aus der in diesem Abschnitt festgestellten Richtigkeit von Messung und Berechnung kann daher auf diese Eigenschaft von $\text{ZnS} - \text{ZnO}$ -Gemischen geschlossen werden.

7.2 Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode an verschiedenen Ausgangsgemischen von Wurtzit und ZnO

Die Untersuchungen dieses Abschnittes sollten das Verhalten von Wurtzit- ZnO -Gemischen beim Erhitzen unter Stickstoff klären, die in ihrer Zusammensetzung nicht dem stöchiometrischen Verhältnis der Röstreaktion



entsprechen.

7.2,1 Messungen an wurtzitreichen Ausgangsgemischen

Für die in Abschnitt 14.11 angeführten Versuche Nr.25 und 26 wurden Ausgangsgemische mit ca. 64 Gew.-% ZnS und 36 Gew.-%

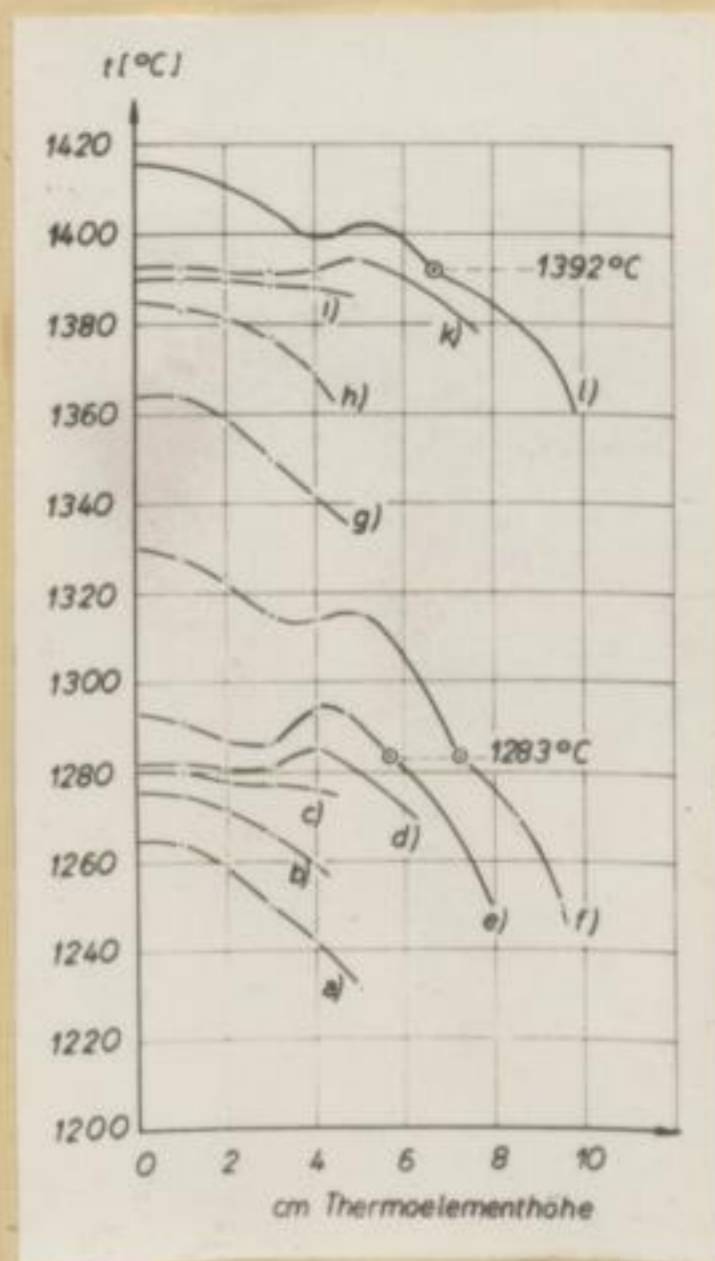
Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

% ZnO verwendet. Beim Heben des Thermoelementes ergaben sich für die Abhängigkeit der angezeigten Temperatur von der Thermoelementhöhe die Kurven der Abb.19. Kurve a) entspricht tiefen Temperaturen vor Eintritt der Röstreaktion. Der immer flachere Verlauf der Kurven b), c) und d) weist schon auf eine sich mit steigender Temperatur verstärkende Verflüchtigung hin. In Kurve e) ist bereits ein leichter Kondensationsknick sichtbar, der in Kurve f) auf Grund größerer Überhitzung des Bodenkörpers und größerer Reaktionsgeschwindigkeit verstärkt auftritt. Die Kondensationsknickpunkte der Kurven e) und f) liegen bei gleicher Temperatur. Der Wert entspricht Punkt 1) in Abb.20 und liegt gut auf der $\log p - T^{-1}$ - Geraden der Röstreaktion.

Abb.19

Die nach der Kondensationsmethode an einer wurzitreichen Ausgangsmischung mit steigender Temperatur beim Heben des Thermoelementes aufgenommenen Kurven



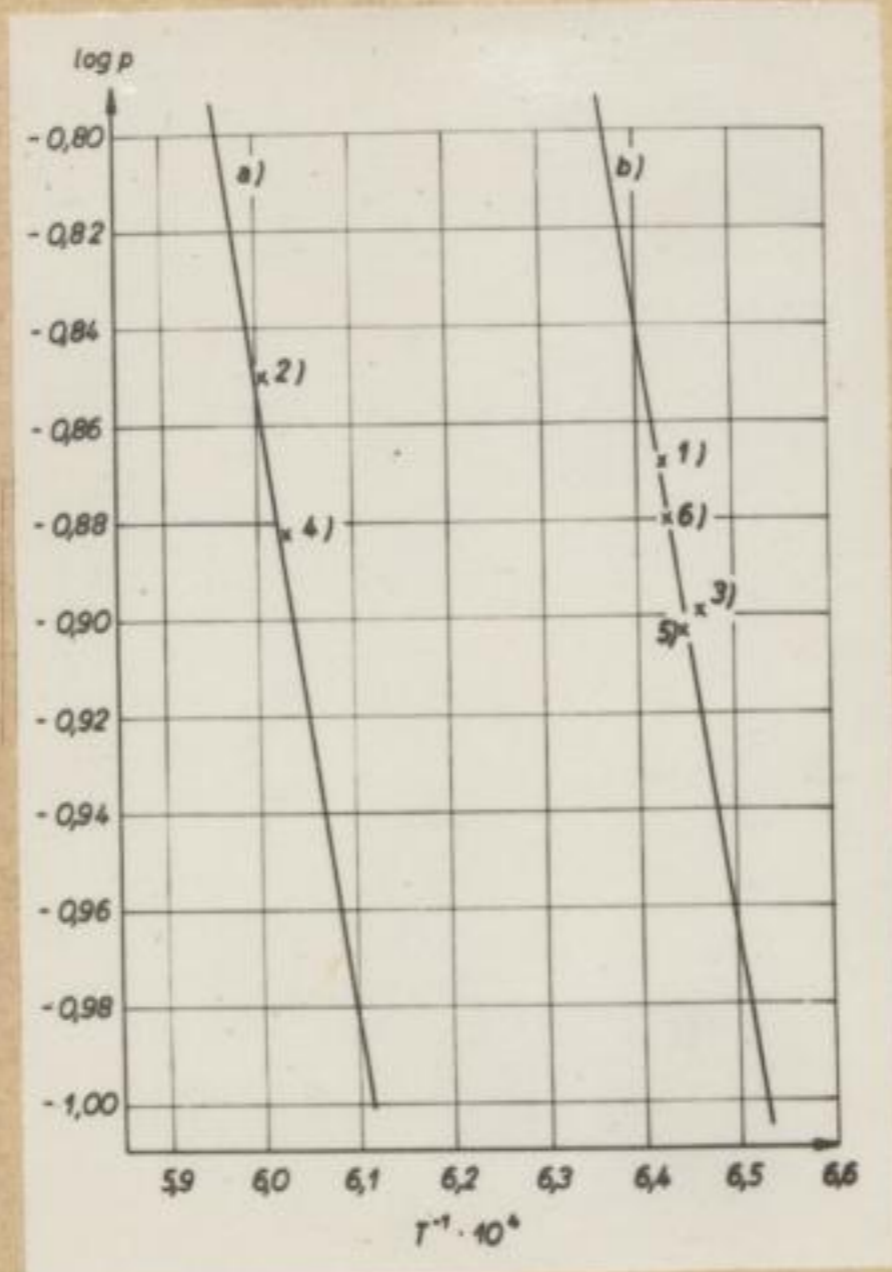


Abb.20 Vergleich der an verschiedenen Ausgangsmischungen von Wurzit und ZnO nach der Kondensationsmethode gemessenen Dampfdrucke (p [at]; T [°K])

Kurve a) Bodenkörper; Wurzit (Abschnitt 5)

Kurve b) " ; Gemisch aus 36 Gew.-% Wurzit und 64 Gew.-% ZnO (Abschnitt 7)

Punkt 1) wurzitreich; Röstreaktion; Versuch Nr.25

Punkt 2) " ; Wurzitdissoziation; Vers.Nr.25

Punkt 3) " ; Röstreaktion; Versuch Nr.26

Punkt 4) " ; Wurzitdissoziation; Vers.Nr.26

Punkt 5) ZnO-reich ; Röstreaktion; Versuch Nr.27 x)

Punkt 6) " ; Röstreaktion; Versuch Nr.28 x)

Kurve g) zeigt den Verlauf von Kurve a). Die Röstreaktion ist also beendet. Mit steigender Temperatur werden die Kurven

x) siehe Abschnitt 7.2,2



wieder flacher (Kurve h; i; k), bis dann in Kurve l) ein weiterer deutlicher Kondensationsknick auftritt, der nach Abb.20 Punkt 2) der Wurzeldissoziation zuzuordnen ist. Die Ergebnisse von Versuch 26 entsprechen völlig den eben erörterten. Auch hier wurden zwei verschiedene Kondensationsknickpunkte erhalten (Abb.20, Punkt 3) und 4)). Diese liegen ebenfalls auf den beiden $\log p - T^{-1}$ - Geraden. Bei Versuch 25 und 26 waren am Thermoelementschutzrohr zwei Kondensate entstanden, deren Zusammensetzungen in Abschnitt 14.11 angegeben sind. Das bei tieferen Temperaturen gebildete gelbe Kondensat bestand also aus einem Gemisch von ZnO und ZnS, das in seiner Zusammensetzung gut mit den Werten der Röstreaktion (Abschnitt 14.7) übereinstimmt. Das untere, weiße Hochtemperaturkondensat enthielt dagegen hauptsächlich ZnS. Die geringen ZnO-Gehalte sind sicher auf eine ungenaue mechanische Trennung der ineinander übergehenden Produkte zurückzuführen.

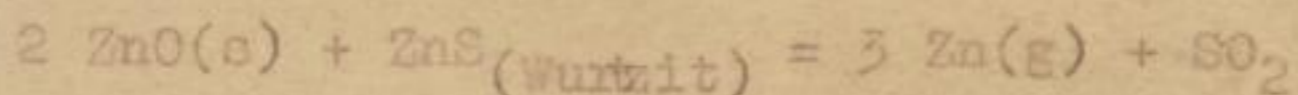
7.2,2 Messungen an ZnO-reichen Ausgangsgemischen

Bei den in Abschnitt 14.11 angeführten Versuchen Nr.27 und Nr.28 wurden Ausgangsgemische mit ca. 18 Gew.-% ZnS und 82 Gew.-% ZnO verwendet. Die Versuchsdurchführung entsprach völlig der in Abschnitt 7.2,1 geschilderten. Auch hier konnten die Kondensationsknickpunkte der Röstreaktion erhalten werden (Punkte 5) und 6) der Abb.20 in Abschnitt 7.2,1).

Bei höheren Temperaturen traten dann aber keine weiteren Verflüchtigungsreaktionen auf. Die Zusammensetzung des Kondensates am Thermoelementschutzrohr entsprach wieder der Röstreaktion (Abschnitt 14.7 und 14.11). Der Verdampfungsrückstand enthielt nur ZnO.

7.2,3 Die Auswertung der Ergebnisse von Abschnitt 7.2,1 und 7.2,2

Die Übereinstimmung der in Abschnitt 7.2,1 und 7.2,2 an verschiedenen ZnS-ZnO-Gemischen gemessenen Dampfdrucke mit den Ergebnissen bei reinem Wurtzit (Abschnitt 5) und bei einem der Röstreaktion

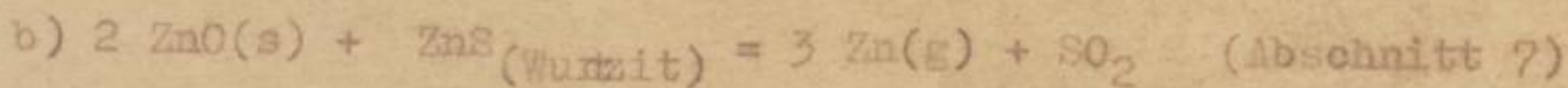
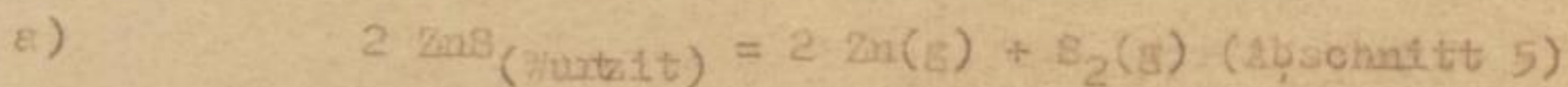


stöchiometrisch entsprechenden Gemisch aus ZnO und Wurtzit zeigt, daß letztere vollständig verläuft. Es wird also durch die Röstreaktion entweder alles ZnO (Abschnitt 7.2,1) oder alles ZnS (Abschnitt 7.2,2) verbraucht, ehe die reine Restsubstanz verflüchtigt. Ein solches Verhalten ist nur möglich, wenn keine Löslichkeit zwischen Wurtzit und ZnO im festen Zustand vorhanden ist, sich also keine Mischkristalle bilden.

Dieses Ergebnis bestätigt mikroskopische Untersuchungen von Kohlmeier und Goldschmidt (12), die ein eutektisches Erstarren von ZnS-ZnO-Schmelzen nachgewiesen haben. Es besteht ferner Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen aus den thermodynamischen Berechnungen des Abschnittes 7.1,4.

8.) Die heterogenen Gleichgewichte von festem ZnS und ZnO mit der Gasphase (Schnitt ZnS-ZnO des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff)

Nach den Erörterungen des Abschnittes 7.2,3 ist das System ZnO-ZnS durch vollständige Unlöslichkeit im festen Zustand gekennzeichnet. Im untersuchten Temperaturbereich treten flüssige Phasen nicht auf. Das Gas bildet selbstverständlich nur eine Phase. Damit entspricht das Sublimationsschaubild ZnS-ZnO phasentheoretisch einem rein eutektischen Schmelzdiagramm. Die Gleichgewichte der festen Phasen mit dem Gas sind also durch die in Abb.21 zusammengestellten p-T-Kurven der monovarianten Reaktionen :



bestimmt.

Aus Abb.21 kann für jeden Druck das Konzentrations-Temperatur-Diagramm (Abb.22) und für jede Temperatur das Konzentrations-Druck-Diagramm (Abb.23) entworfen werden.

[Faint, illegible text at the top of the page, possibly a title or header.]

[Large block of very faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

[Small, faint handwritten or stamped text at the bottom center of the page.]

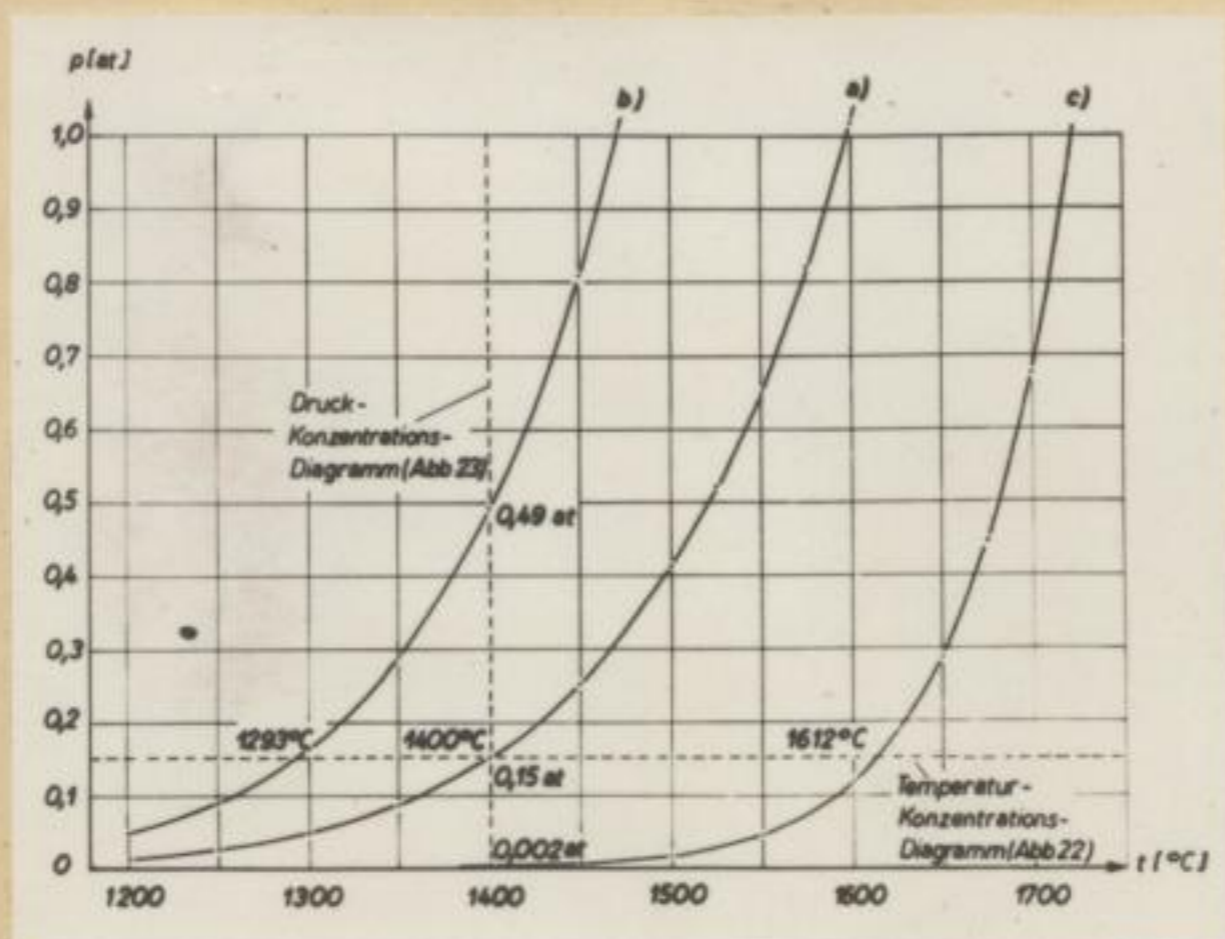


Abb.21 Die p-T-Kurven der monovarianten Gleichgewichte im System ZnO - ZnS :

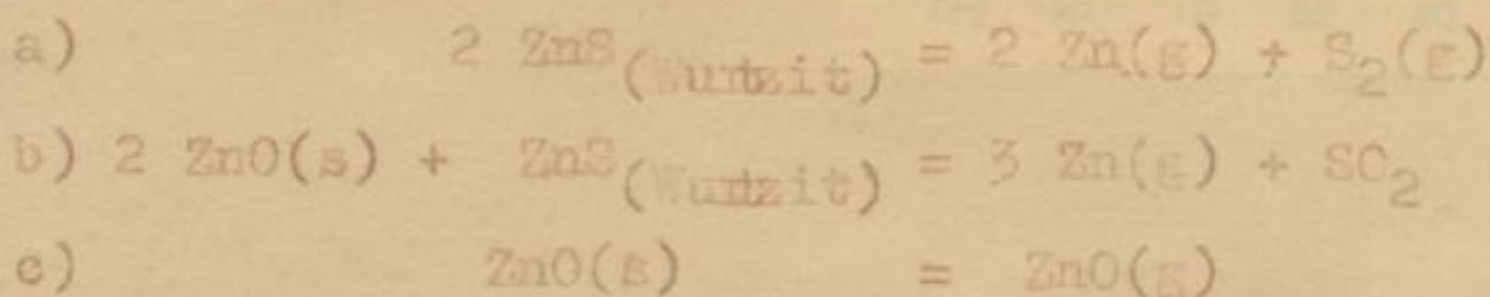
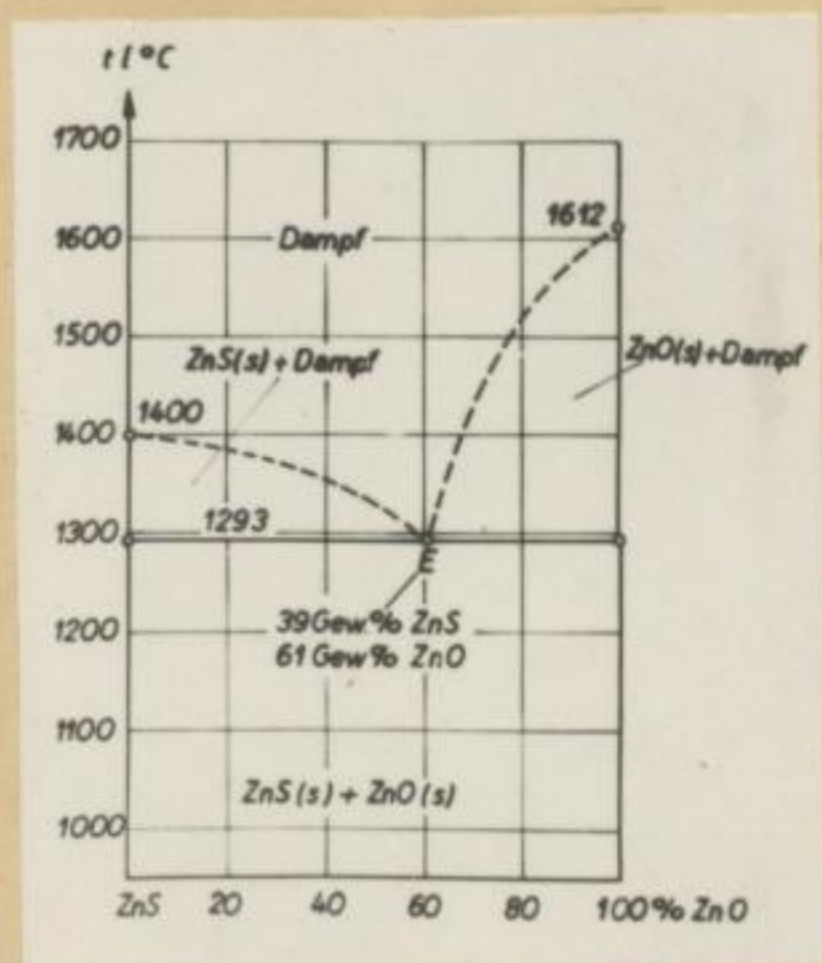


Abb.22

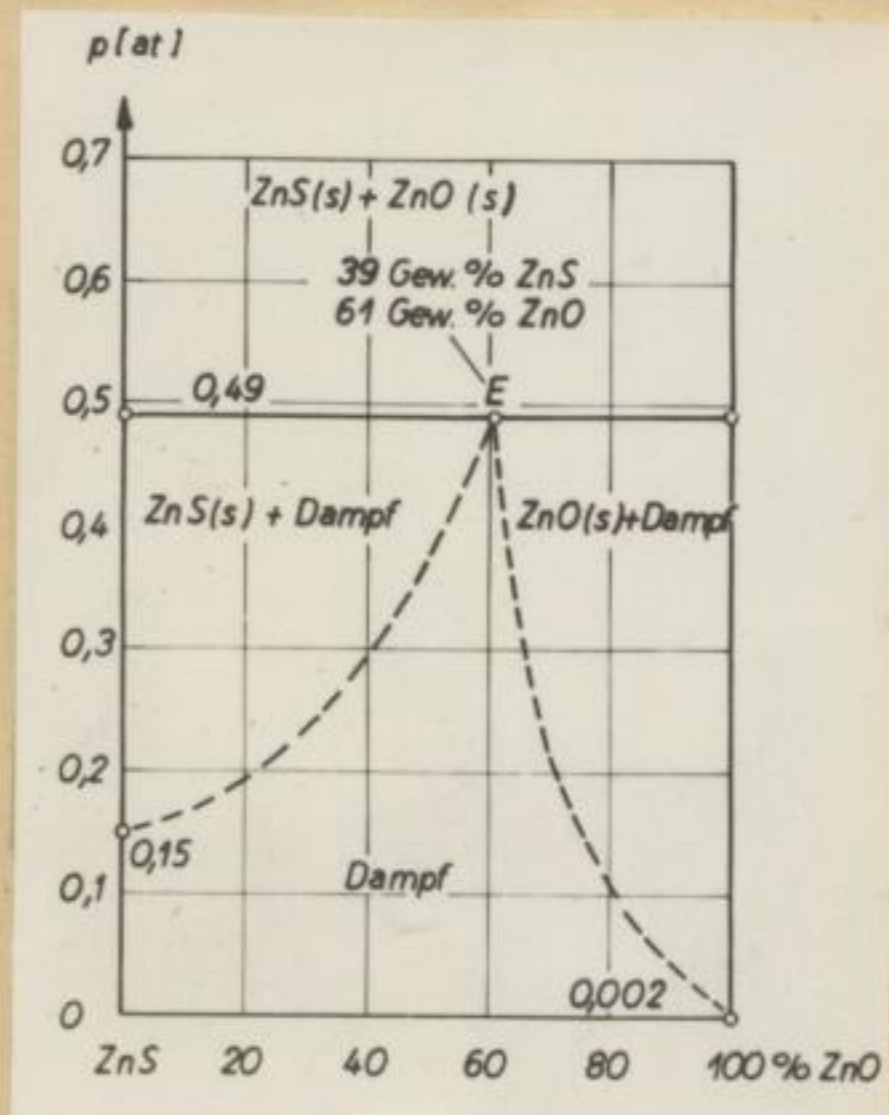
Die heterogenen Gleichgewichte von festem ZnS und ZnO mit der Gasphase bei $p = 0,15 \text{ at} = \text{const.}$ (Temperatur-Konzentrations-Diagramm)



Bergakademie
 -Bücherei-
 Freiberg i. Sa.

Abb. 23

Die heterogenen Gleichgewichte von festem ZnS und ZnO mit der Gasphase bei $t = 1400^{\circ}\text{C} = \text{const.}$ (Druck-Konzentrations-Diagramm)



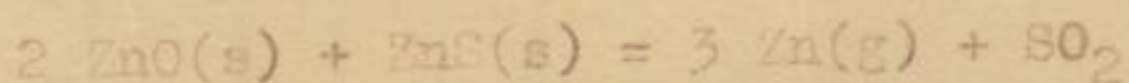
9.) Die Dampfdrücke von Reaktionen im System Zink-Schwefel-Sauerstoff, an denen festes ZnSO_4 beteiligt ist

Im System Zink-Schwefel-Sauerstoff tritt bei tieferen Temperaturen ZnSO_4 als weitere feste Phase auf. Das bedingt naturgemäß andere Reaktionen mit anderen Sättigungsdrücken. Diese Umsetzungen beschreiben die Vorgänge beim Rösten von Zinkblende und sind selbstverständlich für die Zinkverflüchtigung beim Schwebeschmelzen ohne Bedeutung. Dennoch erscheint die Ermittlung der Gleichgewichte mit ZnSO_4 und deren Berücksichtigung im System Zink-Schwefel-Sauerstoff zweckmäßig, da hierdurch ein Vergleich der Bedingungen des sulfatisierenden und oxydierenden Röstens von Zinkblende mit den Voraussetzungen für das Stattfinden der Röstreaktion

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]



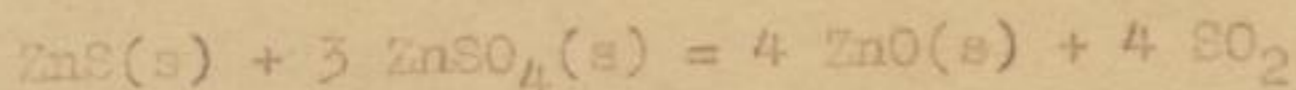
nach



möglich wird. Für diesen Zweck genügt naturgemäß die qualitative und größenordnungsmäßige Festlegung der Röstgleichgewichte. Da dies an Hand der Literatur möglich war, konnte auf deren experimentelle Untersuchung verzichtet werden.

9.1 Das Gleichgewicht von festem ZnSO_4 und ZnS mit festem ZnO und der Gasphase

Die Dampfdrucke der Reaktion



wurden von Trautz und Pakschwer (26) im Temperaturbereich von $350 - 500^\circ\text{C}$ statisch-manometrisch gemessen. Die Arbeit enthält besonders bei tiefen Temperaturen einige Unzulänglichkeiten, die nach Angaben der Verfasser auf eine sehr langsame Einstellung der Gleichgewichtsdrucke zurückzuführen sind. Daher wurden zur Auswertung der Ergebnisse im Abschnitt 14.12 nur die Messungen bei Temperaturen über 430°C herangezogen. Außerdem sind noch zwei weitere Meßwerte ausgelassen, bei denen im Original offensichtlich Druckfehler vorliegen. Die restlichen 7 Meßpunkte ergeben dann, wie Abb. 24 zeigt, im $\log p - T^{-1}$ - Diagramm eine Gerade. Die entsprechende p - t -Kurve ist in Abb. 25 dargestellt. Die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gleichung der $\log p - T^{-1}$ - Geraden lautet:

$$\log p = 10,782 - 8213 T^{-1} ; \quad p [\text{at}]$$

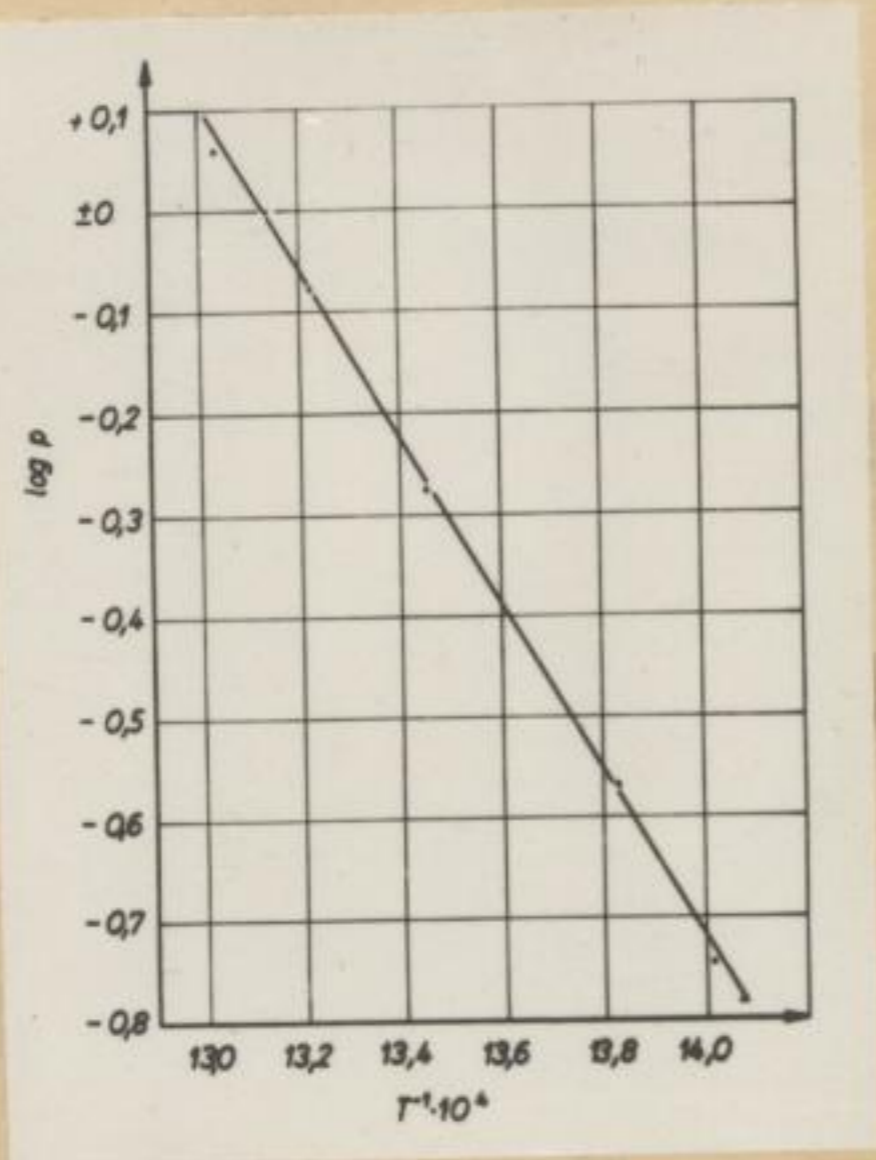


Abb.24 Die Dampfdrucke der Reaktion :
 $ZnS(s) + 3 ZnSO_4(s) = 4 ZnO(s) + 4 SO_2$
im $\log p - T^{-1}$ - Diagramm nach Trautz
und Pakschwer (26) ($p[at]$; $T[^\circ K]$)

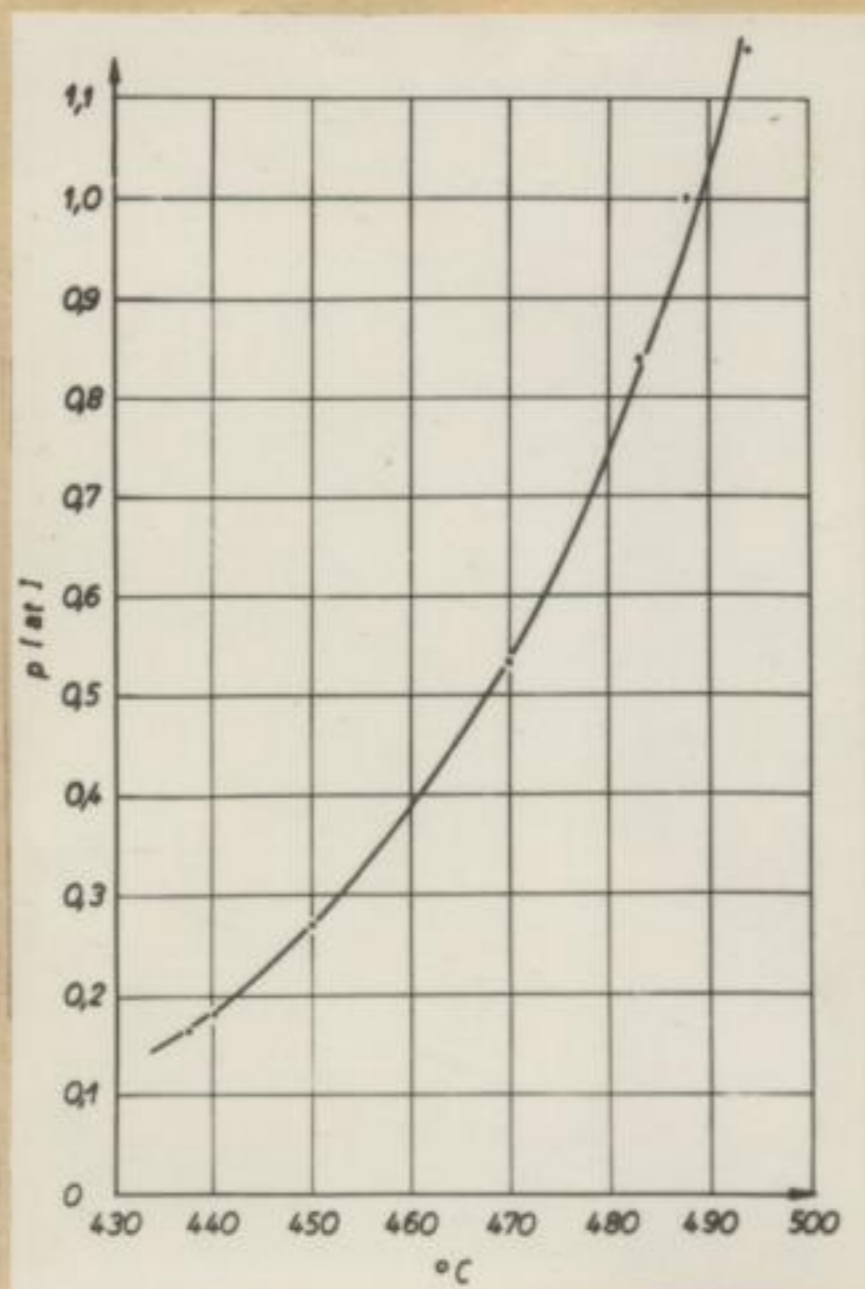


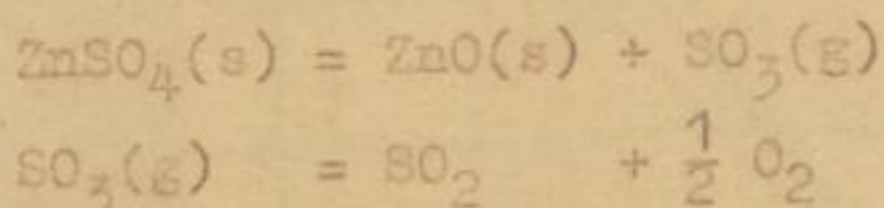
Abb.25 Die p-t-Kurve der Reaktion :
 $ZnS(s) + 3 ZnSO_4 = 4 ZnO(s) + 4 SO_2$
nach Trautz und Pakschwer (26) ($p[at]$; $t[^\circ C]$)

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

9.2 Die thermische Dissoziation von ZnSO_4

Die Dampfdrucke der thermischen Dissoziation von ZnSO_4 wurden von Wöhler, Plüddemann und Wöhler (27) statisch-manometrisch gemessen. Leider ist hierbei an Luft gearbeitet worden, so daß eine Verschiebung der Gleichgewichte



eingetreten sein muß. Da die Sauerstoffdrucke von den Verfassern nicht bestimmt wurden, ist eine rechnerische Berücksichtigung dieses Fehlers nicht möglich. Aus der im Original eingehend geschilderten Versuchsdurchführung geht jedoch hervor, daß die Luftmengen in der Apparatur bei der Messung nicht groß waren und die in Abschnitt 14.13 angeführten Meßwerte von Wöhler, Plüddemann und Wöhler sicher angenähert richtig sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Dissoziationsdrucke von ZnSO_4 ergibt sich aus den in Abschnitt 9.1 besprochenen Dampfdruckmessungen von Trautz und Pakschwer (26).

Die Berechnungen sind in Abschnitt 14.13 durchgeführt.

Ferner enthält Abschnitt 14.13 die Ermittlung der Dissoziationsdrucke von ZnSO_4 aus der von Kelley (20) angegebenen freien Bildungsenthalpie dieser Verbindung.

Abb. 26 vergleicht die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen von Wöhler, Plüddemann und Wöhler (27) mit den nach Trautz und Pakschwer (26) und nach Kelley (20) in Abschnitt 14.13 errechneten Werten.

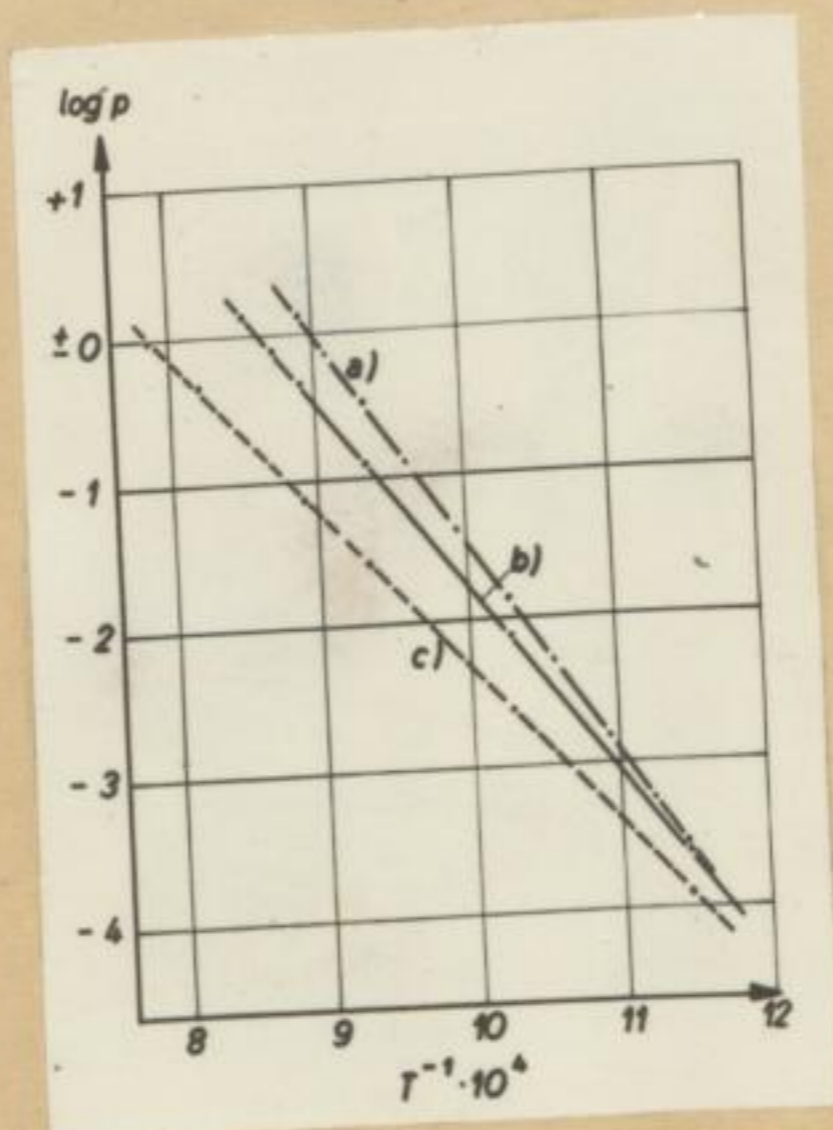
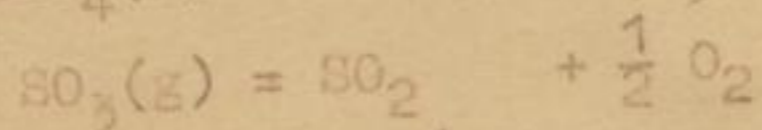
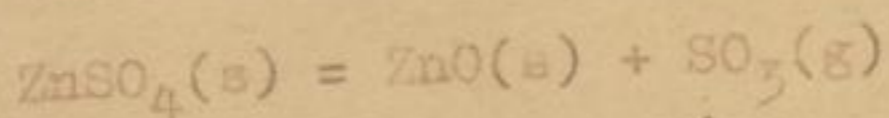


Abb.26 Das Dissoziationsgleichgewicht :



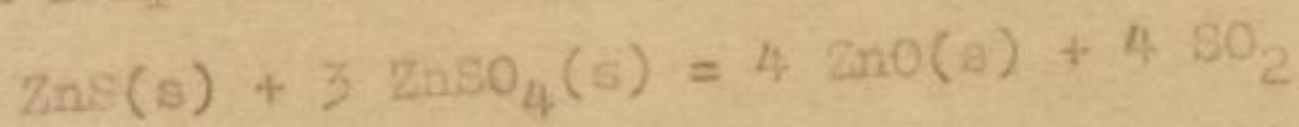
als $\log p - T^{-1}$ - Diagramm (p [at]; T [°K])

a) nach Wöhler, Plüddemann und Wöhler

b) nach Trautz und Pakschwer (26)

c) nach Kelley (20)

Die Übereinstimmung ist für eine qualitative Behandlung der Vorgänge beim Rösten von Zinkblende ausreichend. Hieraus folgt auch, daß die von Trautz und Pakschwer (26) gemessenen Dampfdrucke der Reaktion :

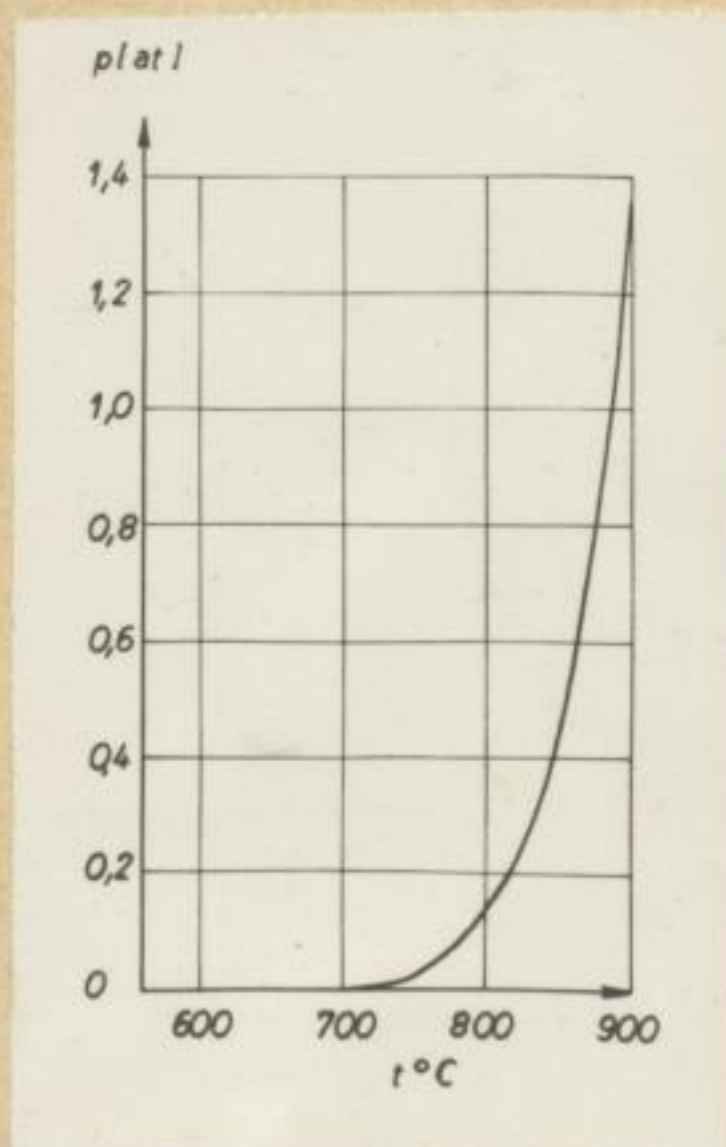


größenordnungsmäßig richtig sind (Abschnitt 9.1). Daher sollen für die Aufstellung des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff auch die sich aus diesen Messungen ergebenden Dissoziations-

drucke von $ZnSO_4$ verwendet werden. Die entsprechende p-t-Kurve ist in Abb.27 gezeigt.

Abb.27

Die p-t-Kurve der thermischen Dissoziation von $ZnSO_4$; in Abschnitt 14.13 aus Angaben von Trautz und Pakschwer (26) errechnet. (p[at]; t[°C])



10.) Die heterogenen Gleichgewichte im Gebiet $ZnS-ZnO-ZnSO_4-SO_3-SO_2$ des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff

Die in Abb.28 zusammengestellten p-t-Kurven der Abschnitte 5 - 9 geben zwar die Bedingungen an, bei denen die verschiedenen festen Phasen mit einer Gasphase in Gleichgewicht stehen; es kann jedoch nichts über die Zusammensetzung der jeweiligen Gasgemische ausgesagt werden.

Um dies zu ermöglichen, ist die Aufstellung von Diagrammen nötig, die neben Druck und Temperatur auch die Konzentrationen im System Zink-Schwefel-Sauerstoff abzulesen ge-

statten. Jänecke (29) hat hierzu Raumfiguren vorgeschlagen, deren Grundfläche vom Konzentrationsdreieck Metall-Schwefel-Sauerstoff gebildet wird, über dem dann entweder Temperatur oder Druck aufgetragen sind.

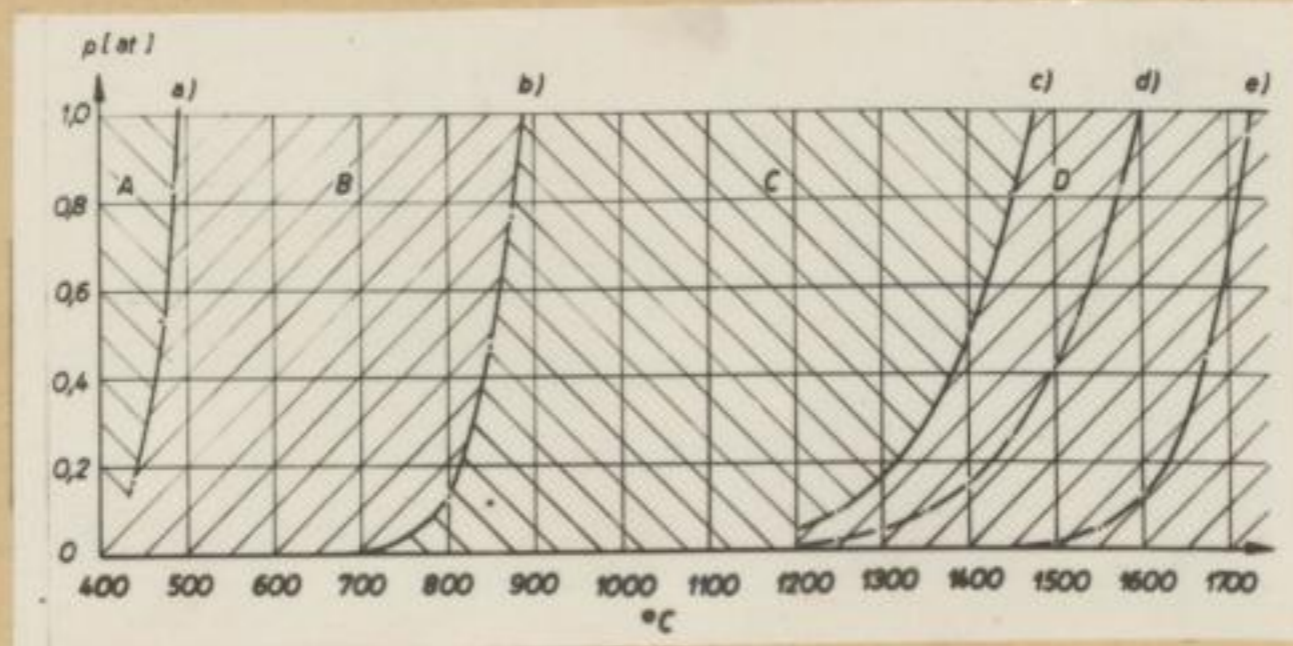
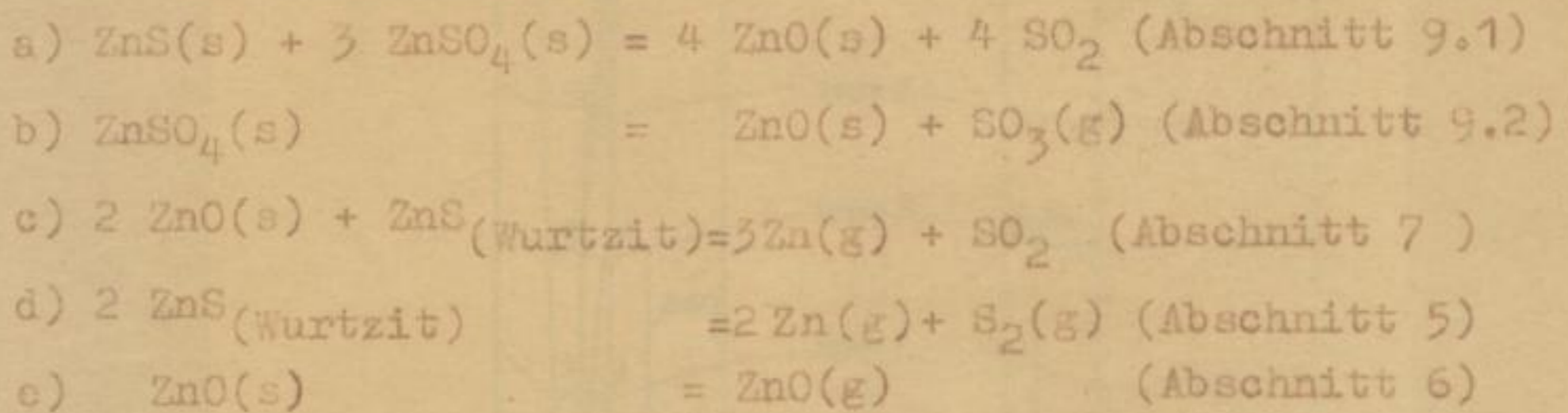


Abb.28 Die p-t-Kurven der monovarianten Gleichgewichte im Gebiet $\text{ZnS-ZnO-ZnSO}_4\text{-SO}_3\text{-SO}_2$ des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff

Hauptreaktionen:



- A) Bereich einer rein sulfatisierenden Röstung
 B) Bereich einer teils oxydierenden, teils sulfatisierenden Röstung
 C) Bereich einer rein oxydierenden Röstung
 D) Bereich einer verflüchtigenden Röstung

Die von Jänecke (29) entworfenen Figuren gelten für Systeme mit geringen Metaldampfdrücken, so daß elementares Metall

als feste oder flüssige Phase auftritt. Für das System Zink-Schwefel-Sauerstoff trifft dies jedoch nicht zu, so daß Jäneckes (29) Raumfiguren entsprechend zu ändern waren. Abb.29 zeigt schematisch die heterogenen Gleichgewichte im Gebiet $\text{ZnS-ZnO-ZnSO}_4\text{-SO}_3\text{-SO}_2$ des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff bei konstantem Druck als Temperatur-Konzentrations-Raumfigur.

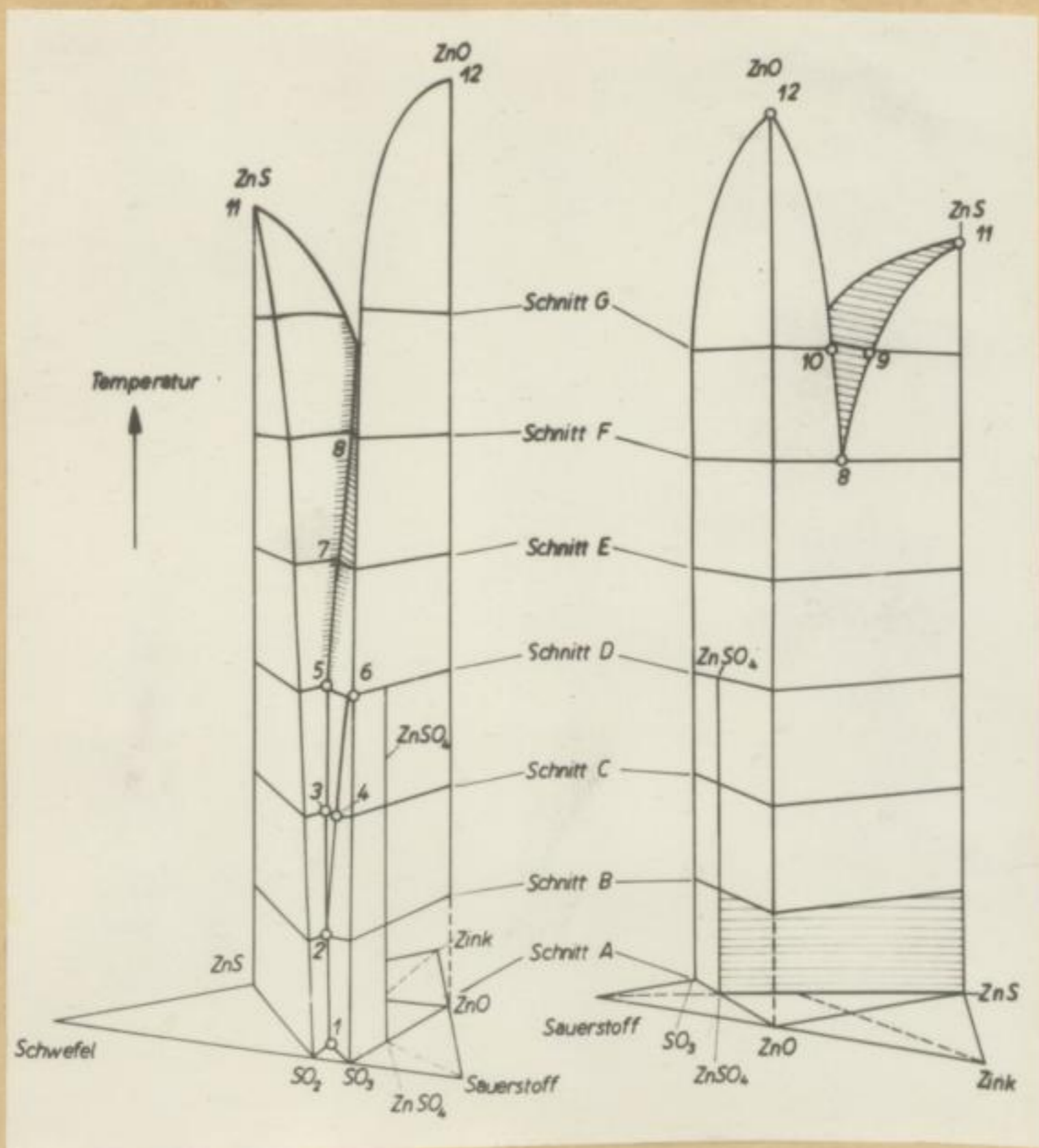


Abb.29 Schematische Darstellung der heterogenen Gleichgewichte im Gebiet $\text{ZnS-ZnO-ZnSO}_4\text{-SO}_3\text{-SO}_2$ des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff bei konstantem Druck als Temperatur-Konzentrations-Raumfigur

Bergakademie
- Bücherei -
Freiberg i. Sa.

ein letztes oder fünftes Thema enthält. In dem Buch
 über den Bau der Erde (1877) sind die geologischen
 Verhältnisse der Erde in der Zeit vor der Entstehung
 der Gesteine beschrieben. In dem Buch über die
 Entstehung der Gesteine (1878) sind die geologischen
 Verhältnisse der Erde in der Zeit nach der Entstehung
 der Gesteine beschrieben. In dem Buch über die
 Entstehung der Gesteine (1879) sind die geologischen
 Verhältnisse der Erde in der Zeit nach der Entstehung
 der Gesteine beschrieben.

Das entsprechende Druck-Konzentrations-Diagramm für konstante Temperaturen ist in Abb.30 dargestellt.

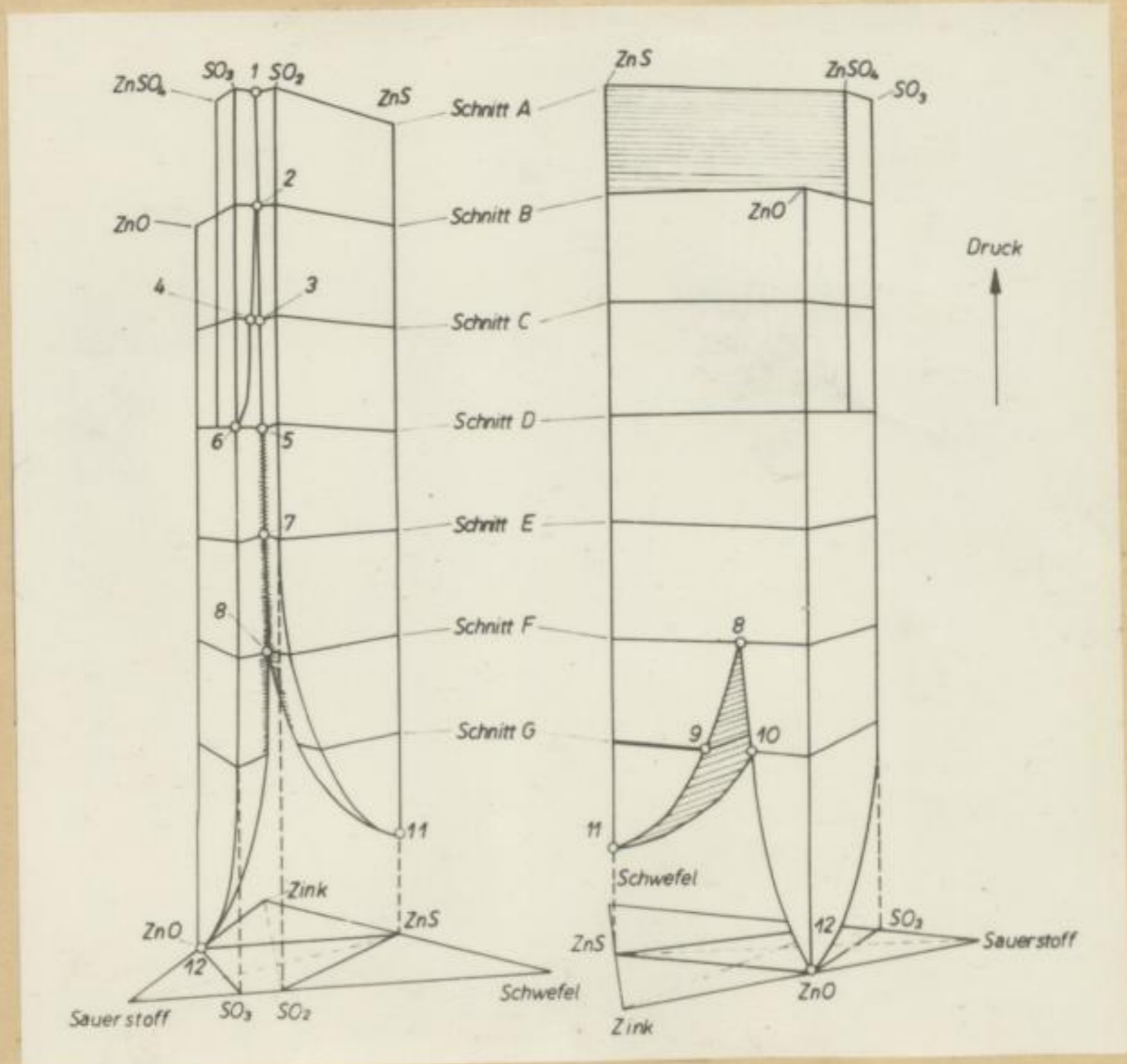


Abb.30 Schematische Darstellung der heterogenen Gleichgewichte im Gebiet ZnS-ZnO-ZnSO₄-SO₃-SO₂ des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff bei konstanter Temperatur als Druck-Konzentrations-Pseudoternär.

Die Erläuterungen zu Abb.29 und 30 sollen im nächsten Abschnitt an Hand der horizontalen, also isothermen und isobaren Schnitte erfolgen. Hier sei nur erwähnt, daß das System bei einer Temperaturerhöhung dieselben Gleichgewich-

te durchläuft wie bei einer Druckverminderung. Daher entspricht die Druck-Konzentrations-Raumfigur (Abb.30) qualitativ der Umkehrung der Temperatur-Konzentrations-Raumfigur (Abb.29)

10.1 Die Gleichgewichte, die vom System $ZnS-ZnO-ZnSO_4-SO_3-SO_2$ beim Erhitzen bzw. Evakuieren durchlaufen werden

Bei dem hohen Druck bzw. der tiefen Temperatur des isobaren und isothermen Schnittes A der Raumfiguren Abb.29 und 30 sind nach Abb.31 $ZnS(s)$ und $ZnSO_4(s)$ mit Gas 1) im Gleichgewicht.

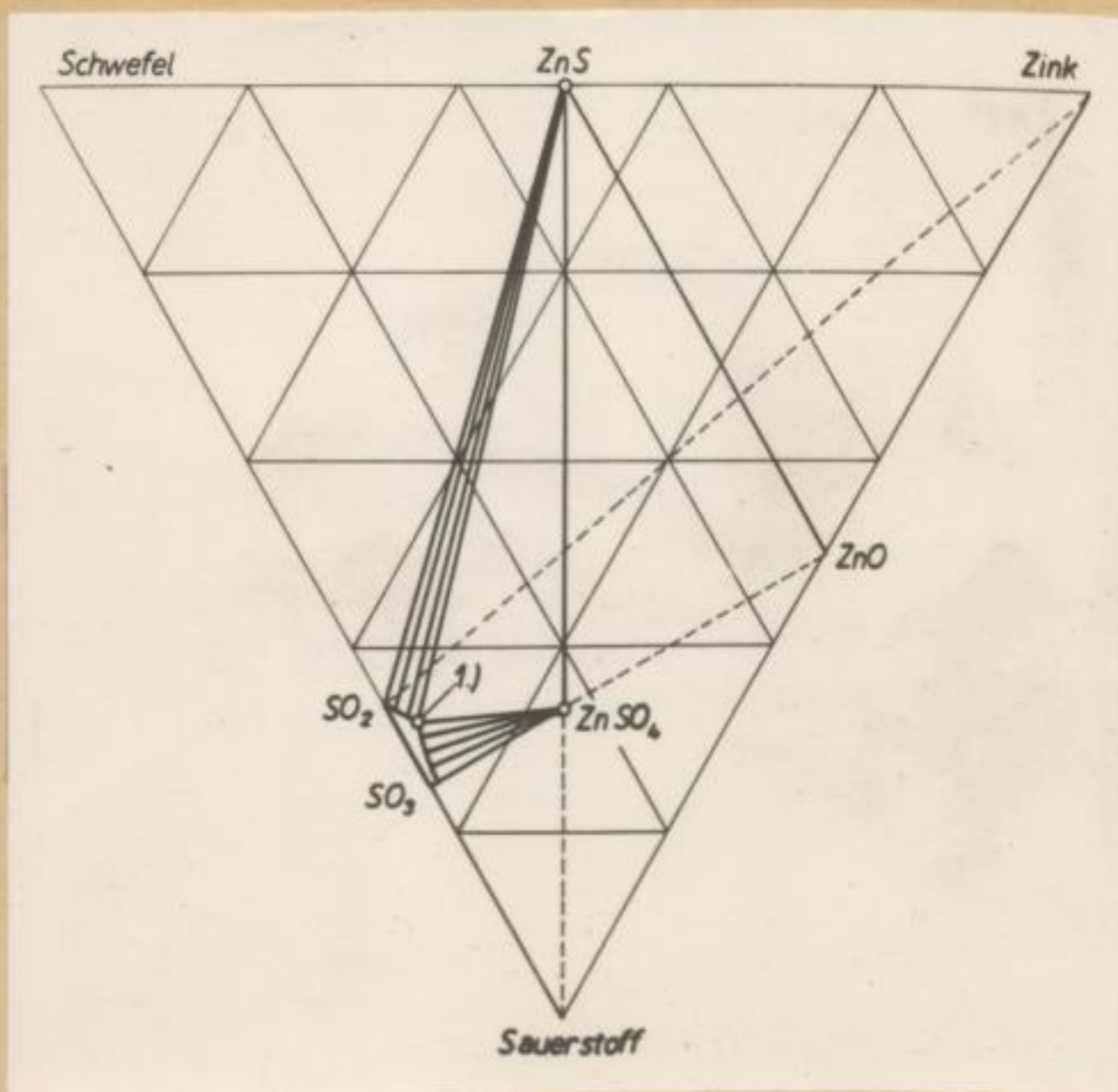


Abb.31 Schematische Darstellung des isobaren und isothermen Schnittes A der Raumfiguren Abb.29 und 30.

te durchsicht wie bei einer Druckvermehrung. (Abb. 20)
spätest die Druck-Verhältnisse (Abb. 20) stellt
tabelle der Verhältnisse der verschiedenen Verhältnisse
(Abb. 20)

10.1 Die Dispersionsverhältnisse, die von einem
Glas-Prisma (Abb. 20) beim Durchgang
durch ein zweifaches Prisma entstehen

Das oben beschriebene Prisma hat die gleiche Dispersion wie das
oben und beschrieben wurde. Die Dispersion des Prisma
ist 30 und die des zweiten Prisma ist 20 (Abb. 20) im
Verhältnis



Abb. 21 zeigt die Dispersionverhältnisse des Prisma
und die Dispersionverhältnisse des Prisma
Abb. 21

Andere feste Phasen können nicht auftreten. Das Gleichgewicht ist bivariant. Eine Temperatursteigerung bzw. Druckverminderung ist also ohne Änderung des Phasenaufbaues des Systems möglich. Hierbei wird vom Gas die Kurve 1 - 2 der Raumfiguren durchlaufen.

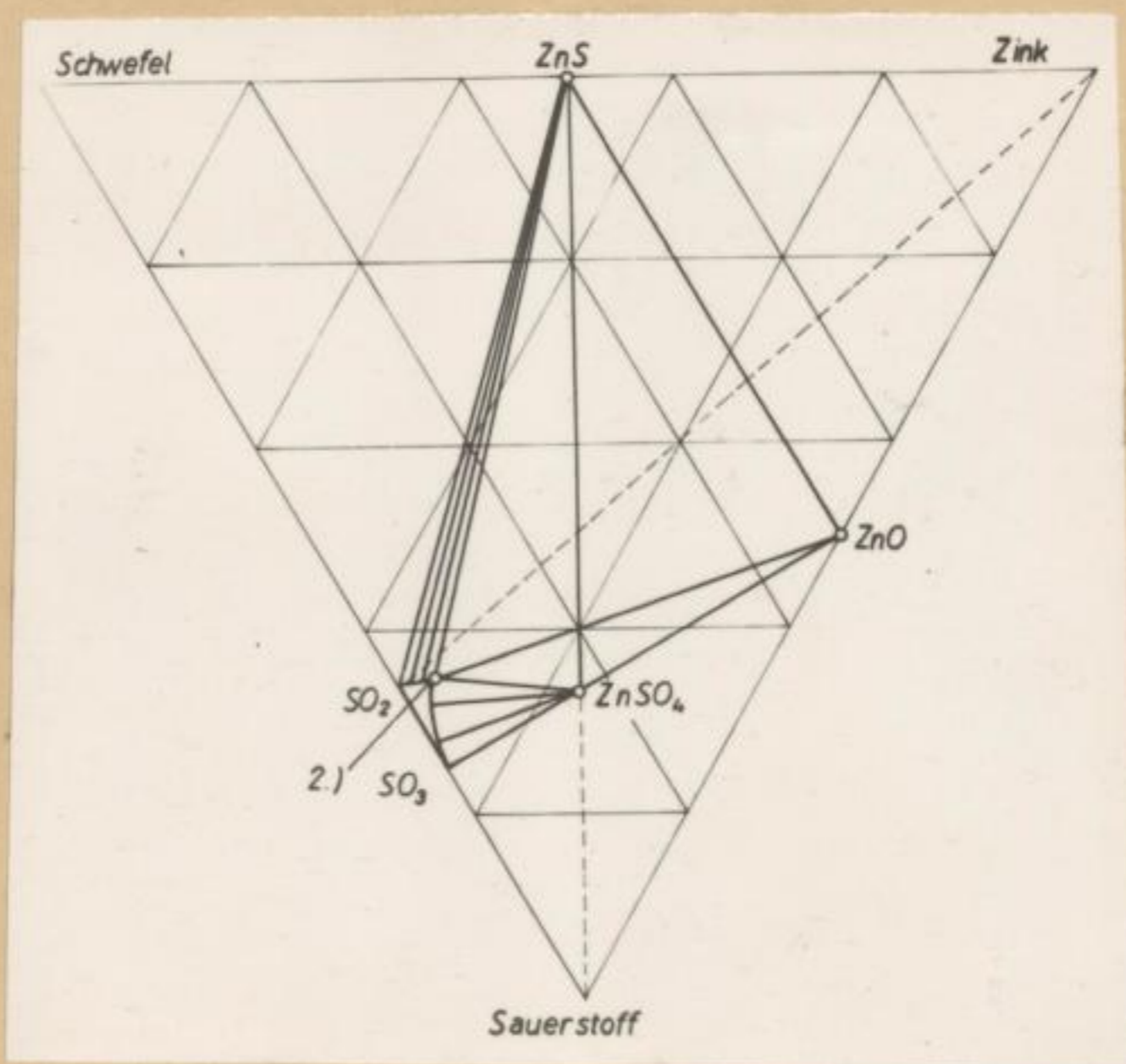
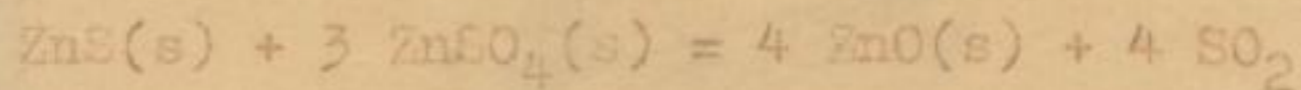


Abb. 32 Schematische Darstellung des isobaren und isothermen Schnittes B der Raumfiguren Abb. 29 und 30

Der Schnitt E ist durch die monovariante Reaktion :



gekennzeichnet.

Bei gegebenem Druck, also in der Temperatur-Konzentrations-Raumfigur, bleibt die Temperatur solange konstant, bis entweder ZnS oder ZnSO₄ durch obige Reaktion verbraucht ist.

Das Gleiche gilt für den Druck beim Evakuieren.

Am Ende der Reaktion bilden dann entweder

a) ZnS(s) und ZnO(s) oder

b) $\text{ZnSO}_4\text{(s)}$ und ZnO(s)

mit Gas 2) bivariate Gleichgewichte, so daß die Temperatur in beiden Fällen wieder steigen bzw. der Druck wieder sinken kann. Hierbei ändert sich der Zustand des Gases in den Raumfiguren bei Fall a) längs der Kurven 2 - 3 - 5 und im Fall b) längs der Kurven 2 - 4 - 6.

Die Gaszustände 3 und 4 liegen auf dem isobaren und isothermen Schnitt C (Abschnitt 10.2; Abb.35).

Beim Erreichen von Schnitt D (Abb.33) bleibt im Fall a) das Gleichgewicht zwischen ZnS(s) , ZnO(s) und Gas 5 bivariant.

Bei weiterer isobarer Temperatursteigerung (Abb.29) oder isothermer Druckverminderung (Abb.30) durchläuft das Gas die Kurven 5 - 7 der Raumfiguren.

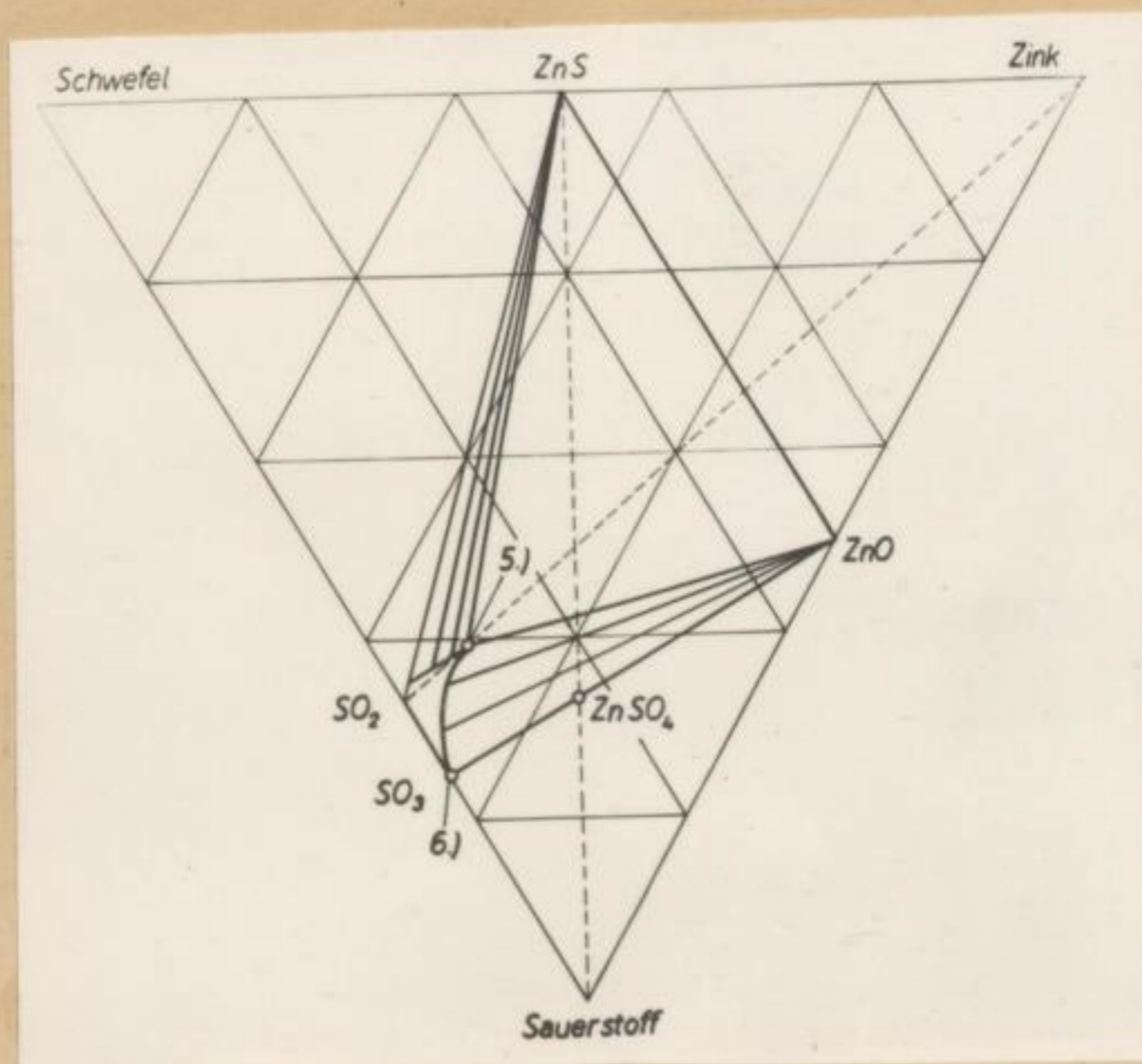
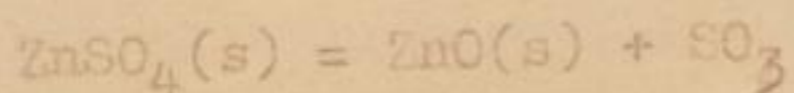


Abb.33 Schematische Darstellung des isobaren und isothermen Schnittes D der Raumfiguren (Abb.29 u.30)

Im Fall b) findet dagegen die monovariante, binäre Dissoziation von $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ nach :



statt. Bei konstantem Druck (Abb.29) kann die Temperatur erst nach Verbrauch des $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ weiter steigen. Der Druck verhält sich beim isothermen Evakuieren (Abb.30) analog. Der Gaszustand ändert sich dann längs der Kurven 6 - 12 der Raumfiguren. In 12 findet die monovariante ZnO -Sublimation nach



statt, so daß der Verflüchtigungsvorgang hier beendet ist. Für die weiteren Betrachtungen wird daher nur Fall a) herangezogen.

Der Schnitt E (Abschnitt 10.2; Abb.36) stellt das bivariente Gleichgewicht zwischen $\text{ZnS}(\text{s})$, $\text{ZnO}(\text{s})$ und Gas 7 bei höheren Temperaturen bzw. tieferen Drucken dar, als der monovarianten thermischen Dissoziation von ZnSO_4 entspricht. Bei weiterem isobaren Erhitzen bzw. isothermen Evakuieren erreicht der Gaszustand Punkt 3 der Raumfiguren (Abb.29 und 30) und damit den horizontalen Schnitt F (Abb.34) der binären und monovarianten Röstreaktion :



Hier muß die Temperatur beim isobaren Erhitzen (Abb.29) oder der Druck beim isothermen Evakuieren (Abb.30) solange konstant bleiben, bis eine der festen Phasen, also entweder

- c) ZnO(s) oder
- d) ZnS(s)

durch die Röstreaktion verbraucht ist. Dann sind die Gleichgewichte wieder bivariant und damit isobare Temperatursteigerungen und isotherme Druckverminderungen möglich. Hierbei ändert sich der Gaszustand in den Raumfiguren im Falle c) längs der Kurven 8 - 9 - 11 und im Falle d) längs der Kurven 8 - 10 - 12.

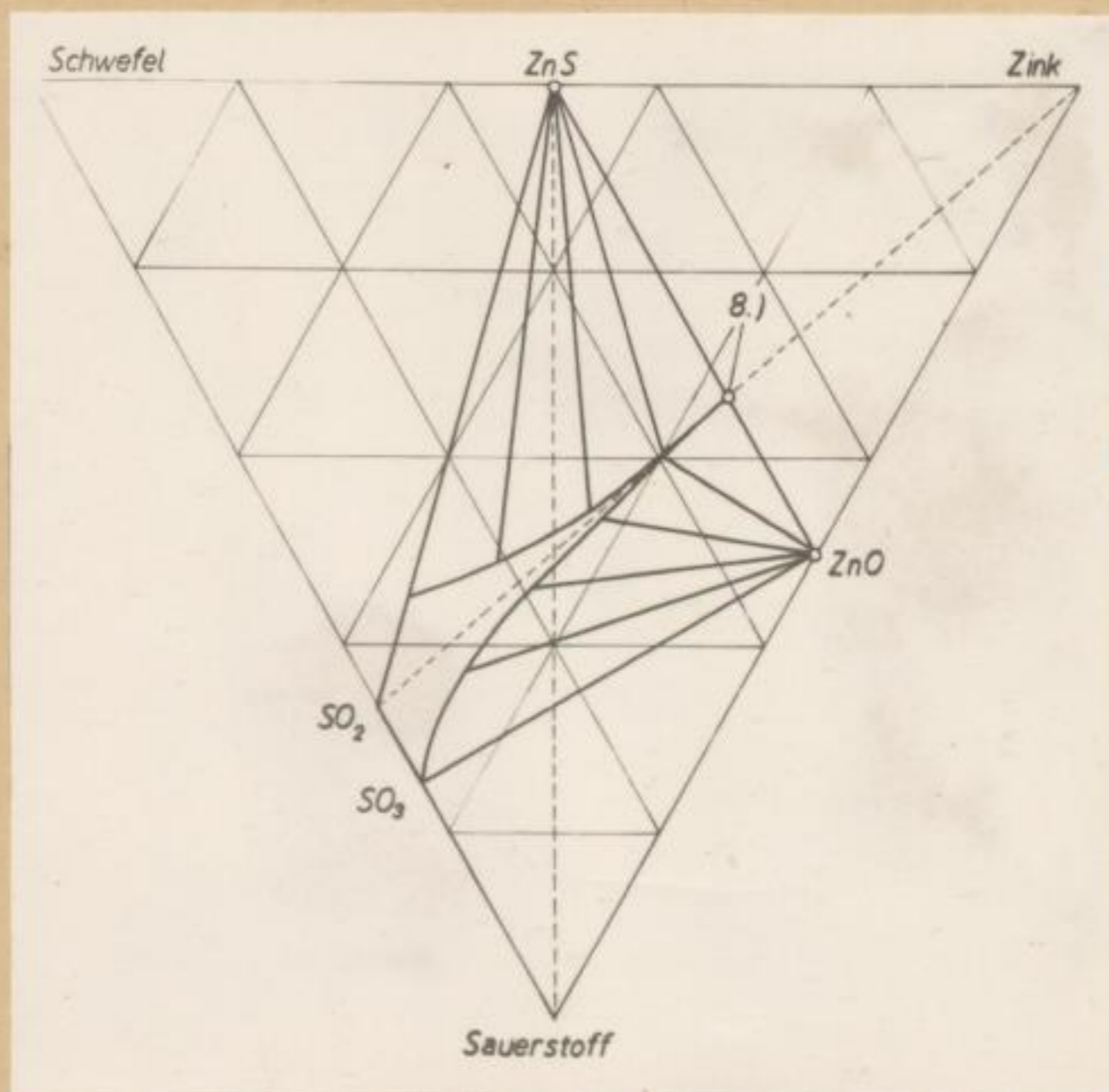


Abb. 34 Schematische Darstellung des isobaren und isothermen Schnittes F der Raumfiguren Abb. 29 und 30

Die Punkte 9 und 10 liegen auf dem isobaren und isothermen Schnitt G (Abschnitt 10.2; Abb. 37).

In Punkt 11 und 12 ist der Verflüchtigungsvorgang beendet.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

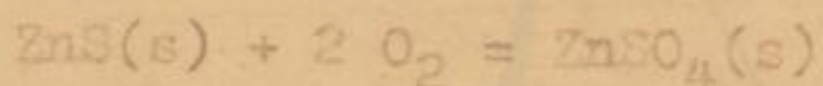


Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

10.2 Die isothermen und isobaren Reaktionen von ZnS(s) mit O₂

Bringt man ZnS(s) mit O₂ isotherm und isobar zur Reaktion, so stellen sich entsprechend den Arbeitsbedingungen die Gleichgewichte der in Abschnitt 10.1 erörterten isobaren und isothermen Schnitte A - G der Raumfiguren (Abschnitt 10.1; Abb.29 und 30) ein.

Bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken wird nach Schnitt A (Abschnitt 10.1; Abb.31) ZnSO₄ gebildet, das mit Gas 1 im Gleichgewicht steht. Es wird also nur die Reaktion der sulfatisierenden Röstung



stattfinden.

Bei den höheren Temperaturen oder tieferen Drucken des Schnittes C (Abb.35) liegen bei ZnS-reichen Ausgangsgemischen

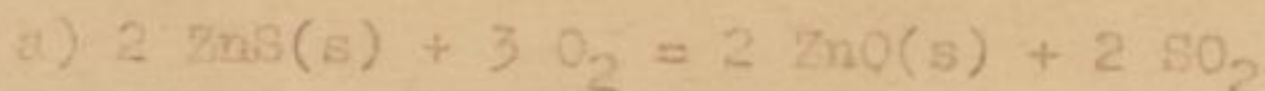
a) ZnS(s) und ZnO(s) mit Gas 3

und bei sauerstoffreichen Ausgangsgemischen

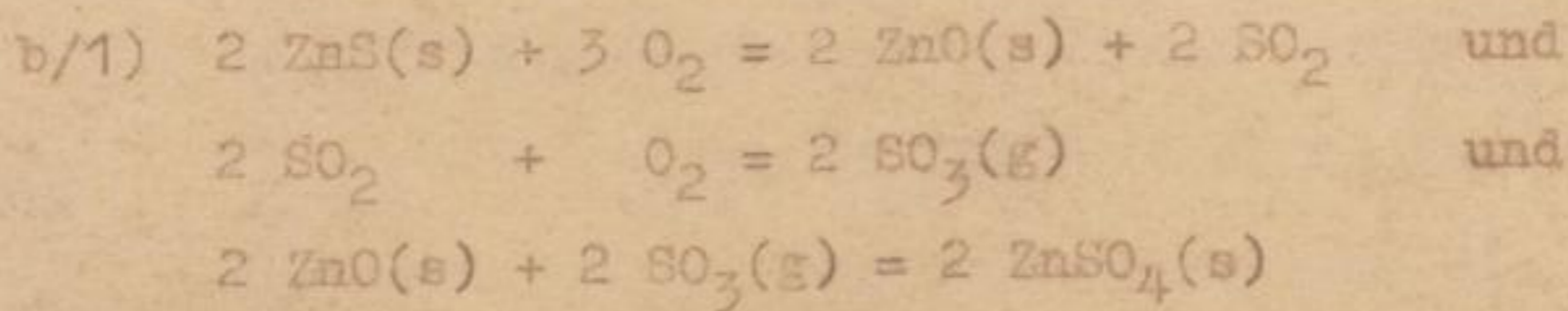
b) ZnSO₄(s) und ZnO(s) mit Gas 4

im Gleichgewicht vor.

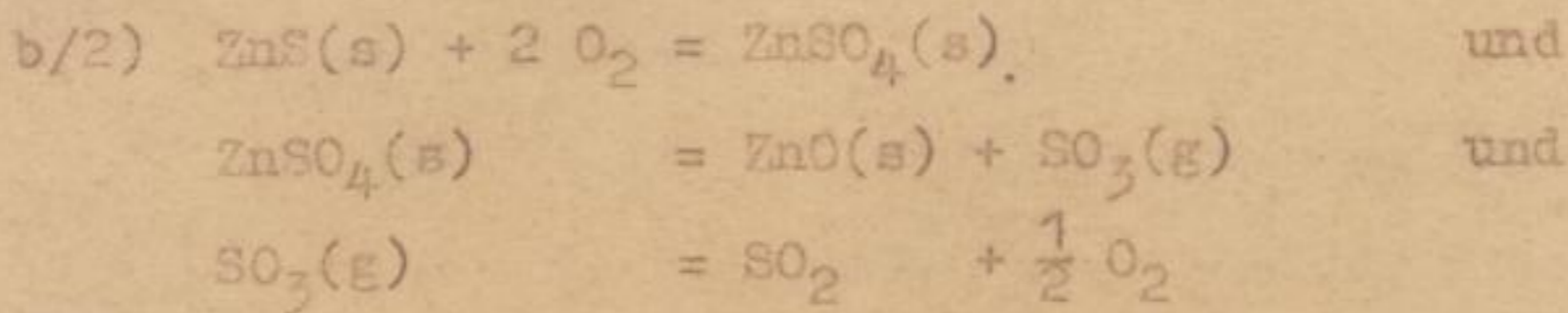
Im Fall a) wird ZnS(s) mit O₂ also nach der Umsetzung des oxydierenden Röstens :



reagieren. Im Fall b) muß theoretisch das gesamte ZnS nach den Reaktionen :



oder nach



verbraucht werden.

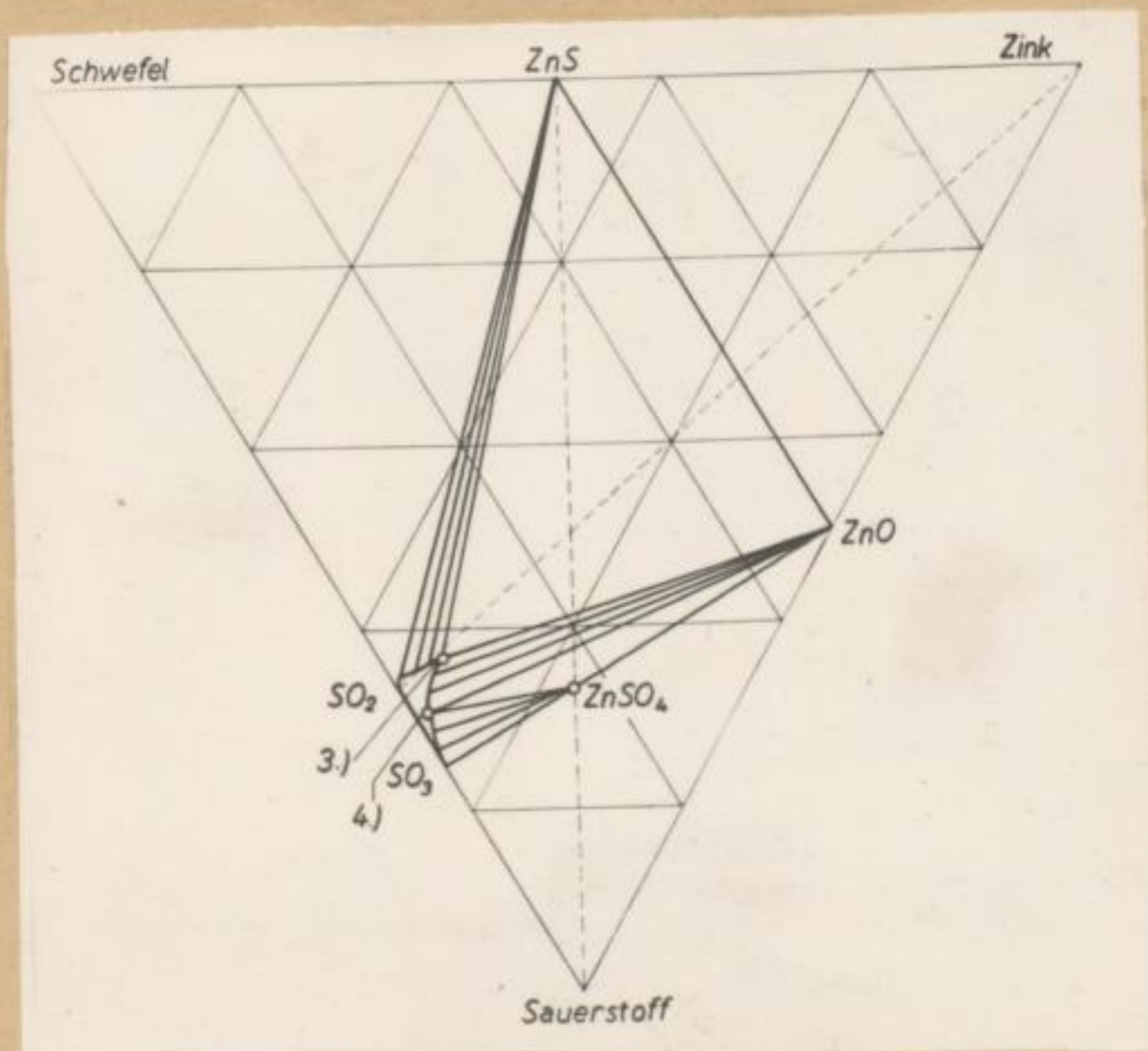


Abb. 35 Schematische Darstellung des isobaren und isothermen Schnittes C der Raumfiguren (Abschnitt 10.1 ; Abb. 29 und 30)

Die Frage nach der Richtigkeit des Reaktionsablaufes b/1) oder b/2) kann thermodynamisch nicht geklärt werden, da die Berechnung der Gleichgewichte in beiden Fällen zu dem gleich-

(a) $\frac{1}{2} \cdot 20 = 10$
 (b) $\frac{1}{3} \cdot 30 = 10$
 (c) $\frac{1}{4} \cdot 40 = 10$
 (d) $\frac{1}{5} \cdot 50 = 10$
 (e) $\frac{1}{6} \cdot 60 = 10$
 (f) $\frac{1}{7} \cdot 70 = 10$
 (g) $\frac{1}{8} \cdot 80 = 10$
 (h) $\frac{1}{9} \cdot 90 = 10$
 (i) $\frac{1}{10} \cdot 100 = 10$

(a) $\frac{1}{2} \cdot 20 = 10$
 (b) $\frac{1}{3} \cdot 30 = 10$
 (c) $\frac{1}{4} \cdot 40 = 10$
 (d) $\frac{1}{5} \cdot 50 = 10$
 (e) $\frac{1}{6} \cdot 60 = 10$
 (f) $\frac{1}{7} \cdot 70 = 10$
 (g) $\frac{1}{8} \cdot 80 = 10$
 (h) $\frac{1}{9} \cdot 90 = 10$
 (i) $\frac{1}{10} \cdot 100 = 10$

(a) $\frac{1}{2} \cdot 20 = 10$
 (b) $\frac{1}{3} \cdot 30 = 10$
 (c) $\frac{1}{4} \cdot 40 = 10$
 (d) $\frac{1}{5} \cdot 50 = 10$
 (e) $\frac{1}{6} \cdot 60 = 10$
 (f) $\frac{1}{7} \cdot 70 = 10$
 (g) $\frac{1}{8} \cdot 80 = 10$
 (h) $\frac{1}{9} \cdot 90 = 10$
 (i) $\frac{1}{10} \cdot 100 = 10$

(a) $\frac{1}{2} \cdot 20 = 10$
 (b) $\frac{1}{3} \cdot 30 = 10$
 (c) $\frac{1}{4} \cdot 40 = 10$
 (d) $\frac{1}{5} \cdot 50 = 10$
 (e) $\frac{1}{6} \cdot 60 = 10$
 (f) $\frac{1}{7} \cdot 70 = 10$
 (g) $\frac{1}{8} \cdot 80 = 10$
 (h) $\frac{1}{9} \cdot 90 = 10$
 (i) $\frac{1}{10} \cdot 100 = 10$

chen Ergebnis führen muß. Da in der Praxis naturgemäß mit Luftüberschuß geröstet wird, stellt Fall b) in Schnitt C (Abb.35) die Röstvorgänge der Technik dar, wenn die Temperaturen der binären thermischen Dissoziation von $ZnSO_4$ nicht überschritten werden.

Schnitt E (Abb.36) stellt die Gleichgewichte bei höheren Temperaturen oder tieferen Drucken dar, als der binären Dissoziation von $ZnSO_4$ entspricht, so daß hier $ZnSO_4$ nicht auftreten kann und nur die festen Phasen $ZnS(s)$ und $ZnO(s)$ beständig sind. Diese stehen in Gleichgewicht mit Gas 7. $ZnS(s)$ wird daher mit O_2 auch bei Luftüberschuß nach



reagieren.

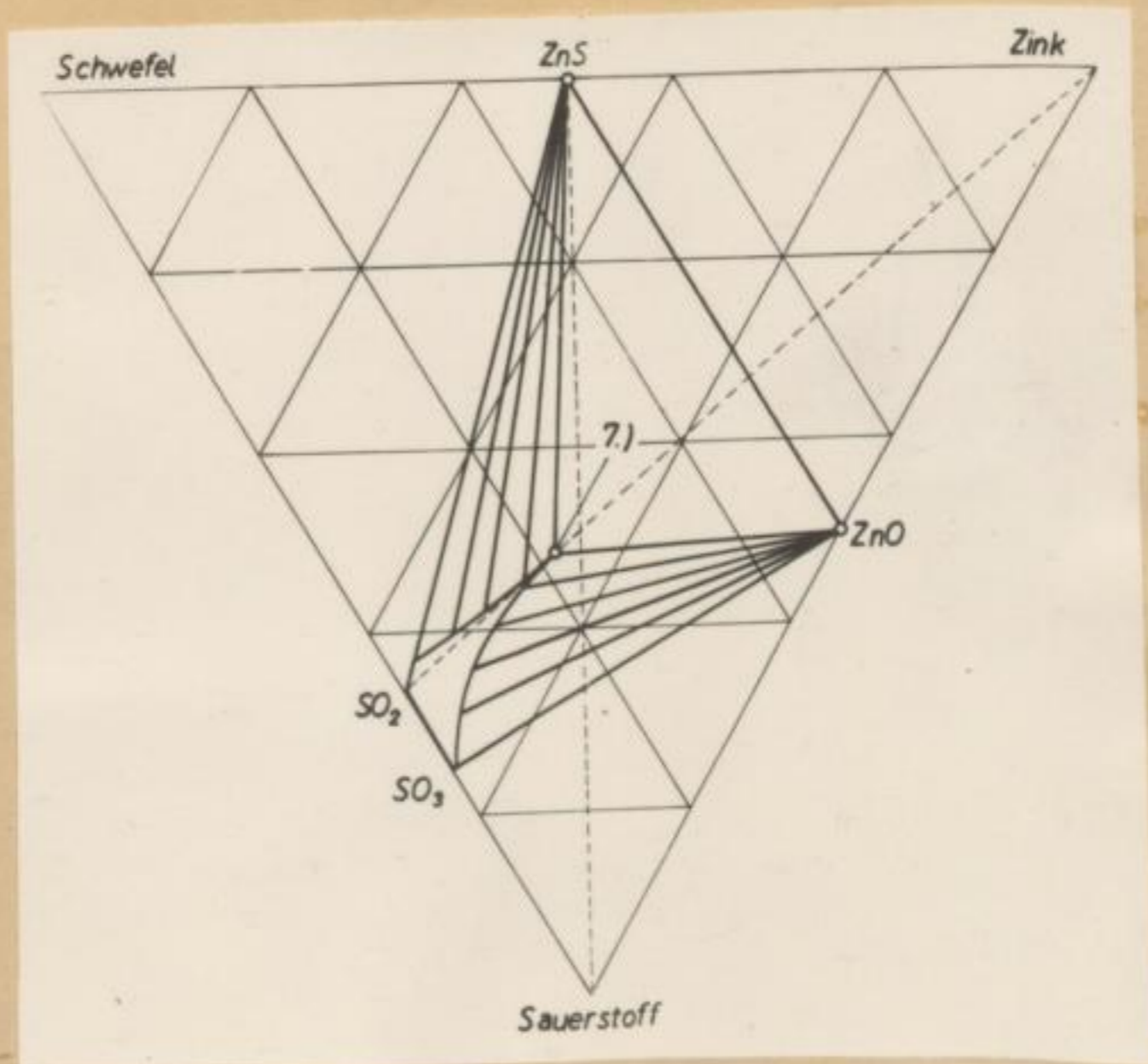
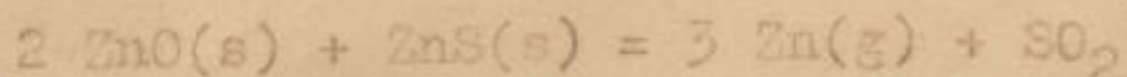


Abb. 36 Schematische Darstellung des isobaren und isothermen Schnittes E der Raumfiguren (Abschnitt 10.1; Abb.29 und 30)

Bergakademie
- Bücherei -
Freiberg i. Sa.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Schnitt G (Abb.37) zeigt die Gleichgewichte bei höheren Temperaturen und tieferen Drucken als der Röstreaktion nach



entspricht.

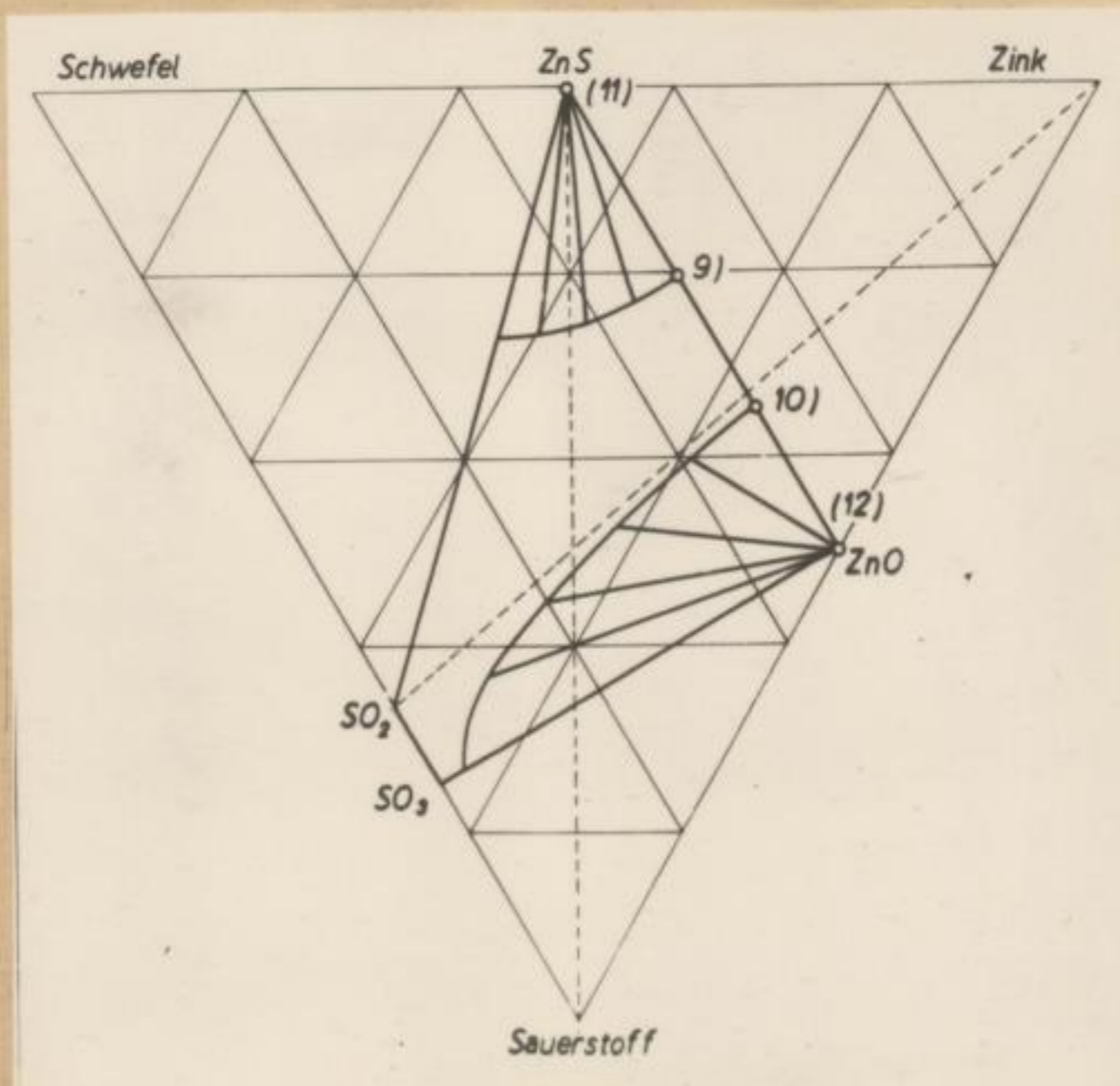
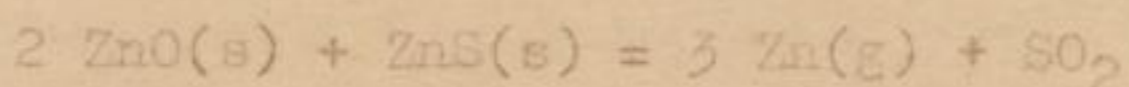


Abb.37 Schematische Darstellung des isobaren und isothermen Schnittes G der Raumfiguren (Abschnitt 10.1; Abb.29 und 30)

Hier steht entweder ZnS(s) mit Gas 9 oder ZnO(s) mit Gas 10 im Gleichgewicht. Es gibt keine Gasphase, in der ZnS(s) und auch ZnO(s) beständig ist. Bei den Bedingungen des Schnittes G kann also nur ZnS(s) oder ZnO(s) vorliegen. Das Auftreten beider Verbindungen ist nicht möglich. Dieses wichtige Ergebnis ist durch die in Schnitt F (Abschnitt 10.1; Abb.34) dargestellte monovariante Röstreaktion

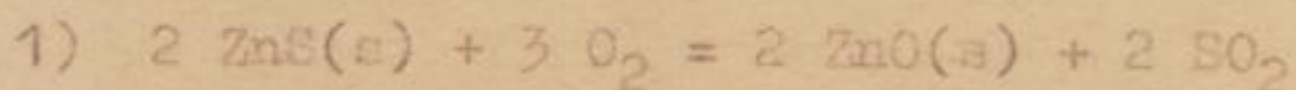
Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

1854
Faint, illegible text in the middle section of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

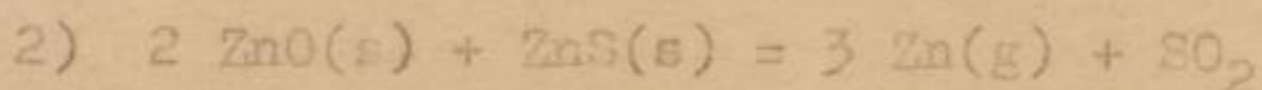


bedingt, die zum Verbrauch mindestens eines der festen Ausgangsstoffe führen muß.

Bei den Bedingungen des Schnittes G würde also aus $\text{ZnS}(s)$ durch Oxydation nach

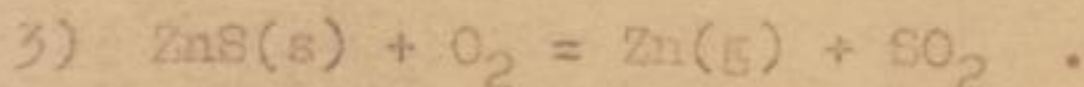


entstandenes $\text{ZnO}(s)$ mit weiterem $\text{ZnS}(s)$ nach der Röstreaktion



unter Bildung von gasförmigen Zn und SO_2 reagieren.

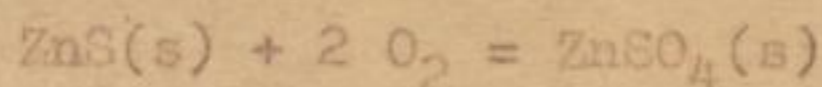
Aus 1) und 2) ergibt sich die Summengleichung :



Diese Reaktion muß bei der Oxydation von $\text{ZnS}(s)$ mit O_2 unter den Bedingungen des Schnittes G stattfinden, da aus ZnS kein ZnO entstehen kann, wenn ZnS und ZnO nebeneinander nicht beständig sind.

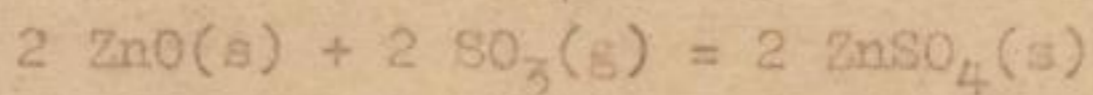
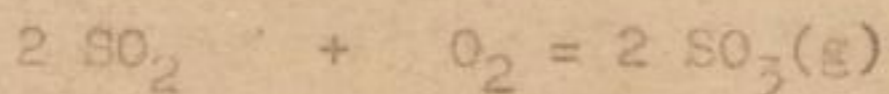
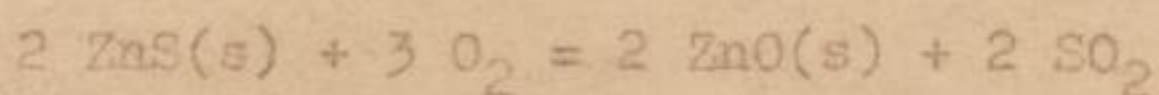
Nach den bisherigen Erörterungen dieses Abschnittes begrenzen die p-T-Kurven der Abb.28 in Abschnitt 10 für die Oxydation von $\text{ZnS}(s)$ die Bereiche verschiedenen Reaktionsablaufes.

Im Gebiet A links von Kurve a) findet nur eine Sulfatisierung nach

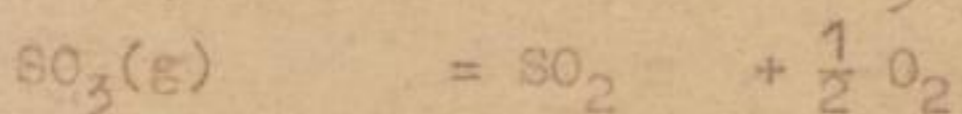
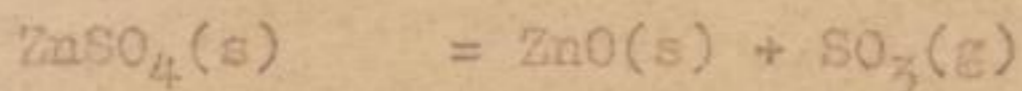
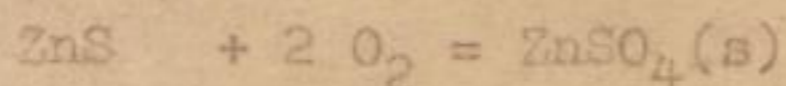


statt.

Der Bereich B zwischen den Kurven a) und b) stellt die Bedingungen für eine teils oxydierende, teils sulfatisierende Röstung nach :

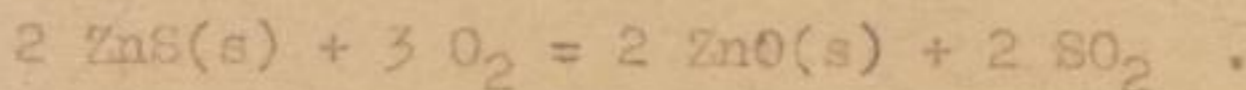


oder nach

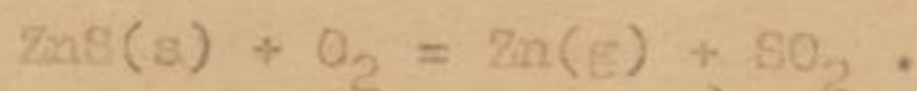


dar.

Im Bereich C zwischen den Kurven b) und c) verläuft die ZnS-Röstung nur oxydierend nach :



Im Gebiet D rechts von Kurve c) erfolgt dann eine Zinkverflüchtigung nach :



10.3 Experimentelle Prüfung der Ergebnisse von Abschnitt 10.2

Da die Möglichkeit einer verflüchtigenden Röstung von Zinkblende nach



aus der Literatur nicht bekannt ist, erschien eine experimentelle Überprüfung dieses Ergebnisses von Abschnitt 10.2 notwendig.

In der in Abschnitt 3.1 geschilderten Apparatur für Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode wurde ZnS unter Stickstoff auf 1400°C erhitzt und dann Luft aus einer Stahlflasche mit einer Geschwindigkeit von 10 l/Stunde über das

$$f(x) = x^2 + 2x + 1 = (x+1)^2$$

$$f'(x) = 2x + 2 = 2(x+1)$$

$$f''(x) = 2$$

oder nach

$$f(x) = x^2 + 2x + 1 = (x+1)^2$$

$$f'(x) = 2x + 2 = 2(x+1)$$

$$f''(x) = 2$$

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 2. Grades, das in $(-1, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = -1$.

$$f(-1) = (-1)^2 + 2(-1) + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$$

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 2. Grades, das in $(-1, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = -1$.

$$f''(-1) = 2 > 0$$

10. Die Funktion $f(x) = x^3 - 3x^2 + 2x$ hat

Extremwerte bei $x = 0$ und $x = 2$.

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 3. Grades, das in $(0, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = 0$ oder $x = 2$.

$$f'(x) = 3x^2 - 6x + 2 = 0$$

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 3. Grades, das in $(0, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = 0$ oder $x = 2$.

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 3. Grades, das in $(0, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = 0$ oder $x = 2$.

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 3. Grades, das in $(0, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = 0$ oder $x = 2$.

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 3. Grades, das in $(0, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = 0$ oder $x = 2$.

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 3. Grades, das in $(0, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = 0$ oder $x = 2$.

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 3. Grades, das in $(0, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = 0$ oder $x = 2$.

Die Funktion $f(x)$ ist ein Polynom 3. Grades, das in $(0, 0)$ verschwindet, die

Extremwerte hat, wenn $f'(x) = 0$ ist, d.h. $x = 0$ oder $x = 2$.

Schiffchen geleitet. Um hierbei den Verflüchtigungsvorgang beobachten zu können, wurde der hintere Stopfen (Teil 11; Abb.5; Abschnitt 3.1) mit Kühler (Teil 12) und Kondensator (Teil 3) entfernt. In dem Kondensationsraum des äußeren Rohres (Teil 1), der mit dem Schiffchen nur durch eine Bohrung im inneren Rohr von 3 mm \varnothing in Verbindung stand, bildete sich nach dem Einschalten der Luft sofort ein ZnO-Rauch, der dann schnell etwa 20 cm vom hinteren Ende der Apparatur einen lockeren Vorhang bildete. Die Analyse dieses "Flugstaubes" ergab nur Spuren von Schwefel. Es handelte sich also um ZnO. Nach einer Oxydationszeit von 1 Stunde wurde die Apparatur vorn geöffnet und das Schiffchen mit der Restsubstanz aus dem Ofen genommen. Durch die schnelle Abkühlung konnten Reaktionen bei tieferen Temperaturen weitgehend vermieden werden. In Abb.38 ist das Schiffchen mit den am Ende des Versuches vorliegenden Substanzen dargestellt.

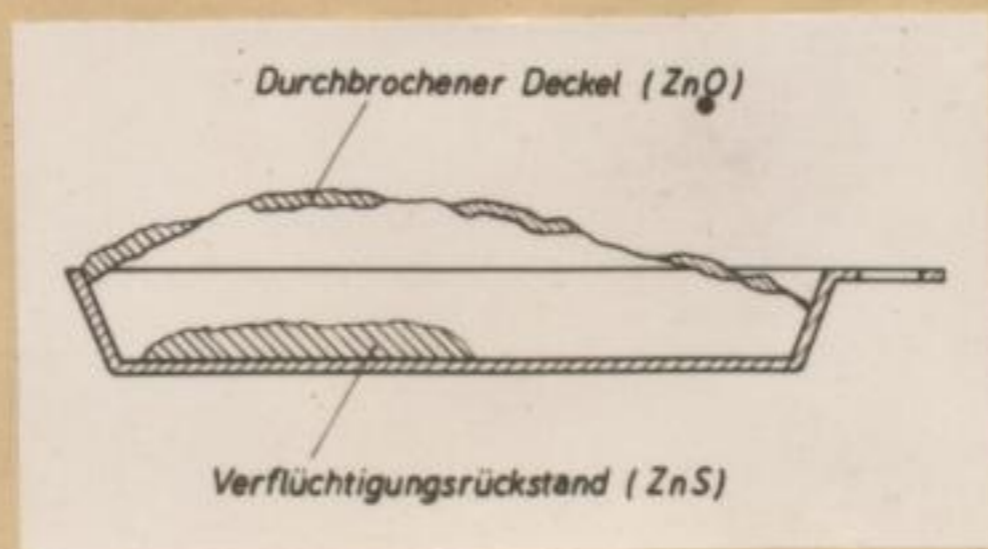


Abb.38 Das Schiffchen am Ende des Oxydationsversuches

...

Es hatte sich also ein lockerer, an mehreren Stellen offener ZnO-Deckel gebildet, der den Verdampfungsrückstand nicht berührte. Die Analyse des Rückstandes ergab innerhalb des zulässigen Fehlers die theoretischen Zink- und Schwefelgehalte von ZnS.

Um zu beweisen, daß eine vollständige Zn-Verflüchtigung durch Rösten von ZnS bei 1400°C möglich ist, erfolgte eine Wiederholung des gleichen Versuches bei Verwendung eines flachen Schälchens an Stelle des tiefen Schiffchens.

Während der Oxydation wurde der sich auch hier bildende ZnO-Deckel laufend entfernt. Innerhalb von 3 Stunden nach Einschalten der Luft waren die eingewogenen 10 g ZnS vollständig verflüchtigt.

Bei der Erörterung der Versuchsergebnisse ist zunächst zu untersuchen, in welchem Bereich der in Abb.28 (Abschnitt 10) gegebenen p-T-Kurven gearbeitet wurde. Hierfür soll grob angenommen werden, daß der Luftsaauerstoff in unmittelbarer Nähe des ZnS vollständig nach :



verbraucht ist. Dann ergibt sich stöchiometrisch bei einem Sauerstoffgehalt der Luft von ca. 20 Vol-% :

$$p \approx p_{\text{Zn}} + p_{\text{SO}_2} \approx 0,3 \text{ at.}$$

Aus Abb.28 (Abschnitt 10) geht hervor, daß der durch einen Druck von 0,3 at und 1400°C gegebene Punkt im Bereich der verflüchtigenden Röstung liegt.

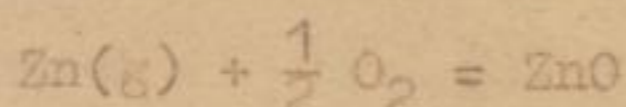
Die Versuchsergebnisse sind daher sicher auf obige Reaktion

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

zurückzuführen. Dann ist auch verständlich, daß der Verflüchtigungsrückstand bei den Versuchen trotz des großen Sauerstoffangebotes ZnO-frei war. Da ZnO neben ZnS nicht beständig ist, hat keine direkte Oxydation des ZnS zu ZnO stattgefunden, sondern es ist zunächst nach :

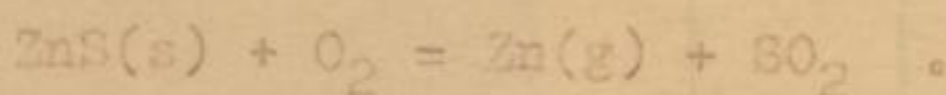


Zinkdampf und SO_2 entstanden. Erst nachdem sich die Gase vom ZnS entfernt hatten, konnte der Zinkdampf nach :



oxydiert werden. Damit ist erklärt, daß sich ZnO-Deckel und Flugstäube gebildet haben, die den Verflüchtigungsrückstand nicht berührten.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß durch die Oxydationsversuche die theoretischen Erörterungen des Abschnittes 10.2 voll bestätigt worden sind. Auch bei großem Sauerstoffangebot verläuft im Druck- und Temperaturbereich der verflüchtigenden Röstung (Abb.28; Abschnitt 10) primär nur die Reaktion :



10.4 Die ZnS-Verflüchtigung bei verschiedenem Sauerstoffangebot

Nach den Erörterungen des Abschnittes 10.2 und 10.3 kann Zinkblende verflüchtigend geröstet werden. Dies setzt naturgemäß die Anwesenheit bestimmter Mindestsauerstoffmengen voraus, so daß ein Einfluß des im Ausgangszustand des Systems vorliegenden Verhältnisses $\text{ZnS} : \text{O}_2$ auf das sich einstellende

ausgewählter, zum Teil auch verarbeiteter, der der
nicht unbedeutend bei dem Vorkommen eines der
Baugewerke, welche im Jahre 1850 noch im
Handlung war, hat keine andere Existenz als im
ausgewählter, zum Teil auch verarbeiteter, der der

Handlung und im Vorkommen, das nach dem Jahr
von dem Jahr mit dem Jahr, das nach dem Jahr

Handlung und im Vorkommen, das nach dem Jahr
von dem Jahr mit dem Jahr, das nach dem Jahr

Handlung und im Vorkommen, das nach dem Jahr
von dem Jahr mit dem Jahr, das nach dem Jahr

Handlung und im Vorkommen, das nach dem Jahr
von dem Jahr mit dem Jahr, das nach dem Jahr

Handlung und im Vorkommen, das nach dem Jahr
von dem Jahr mit dem Jahr, das nach dem Jahr

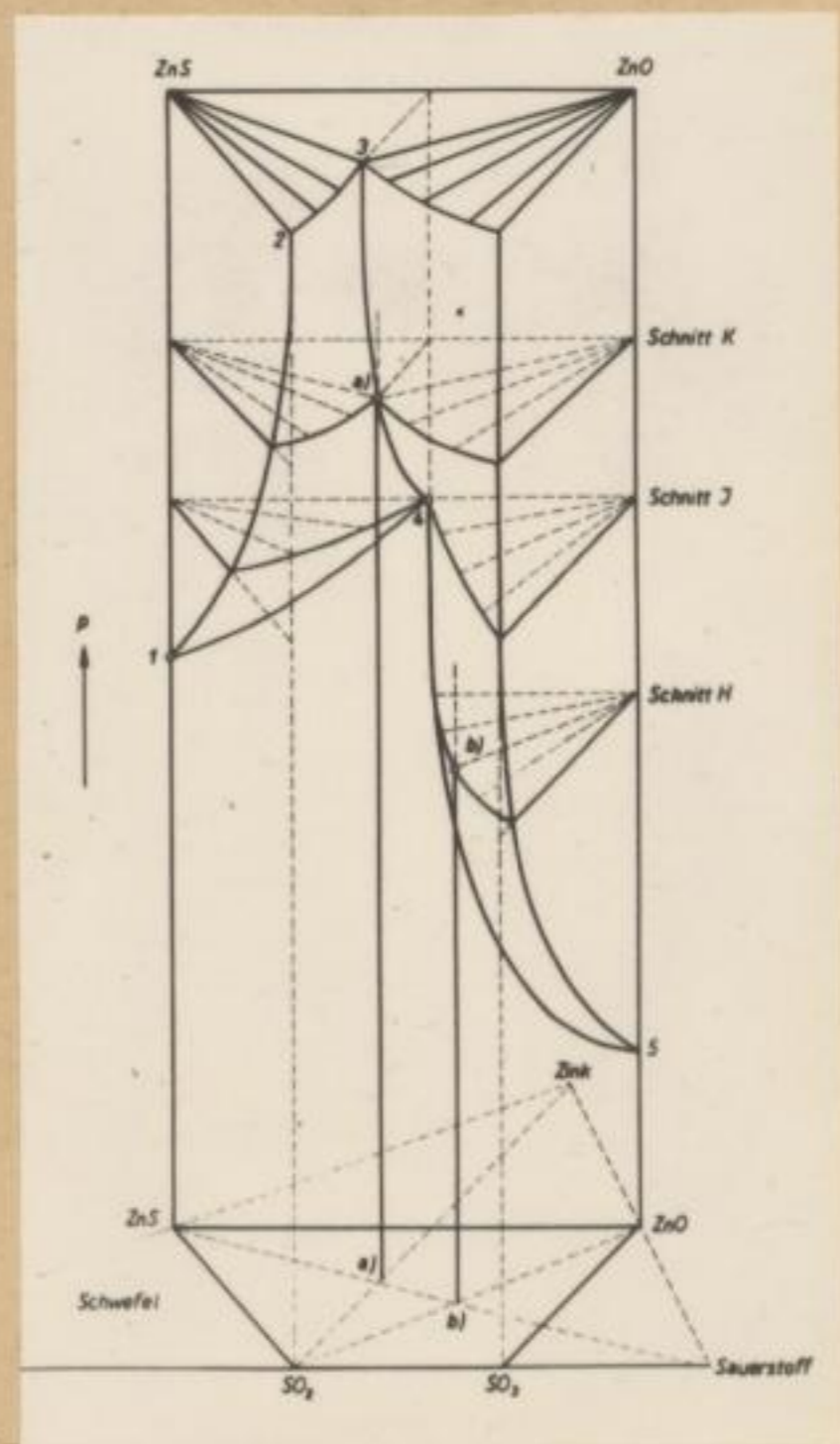
Handlung und im Vorkommen, das nach dem Jahr
von dem Jahr mit dem Jahr, das nach dem Jahr

Gleichgewicht zu erwarten ist.

Vorgang und Ergebnis der ZnS-Verflüchtigung werden also vom Sauerstoffangebot abhängig sein. Dies soll an Hand der in Abb.39 dargestellten isothermen Druck-Konzentrations-Raumfigur des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff näher besprochen werden. Das Diagramm gestattet, die sich bei verschiedenen Ausgangsverhältnissen ZnS : O₂ im System bei gleicher Temperatur einstellenden Sättigungsdrücke und Gaszusammensetzungen miteinander zu vergleichen.

Abb.39

Schematische Darstellung des Teilgebietes ZnS-ZnO-SO₂-SO₂ im System Zink-Schwefel-Sauerstoff bei hohen Temperaturen als Druck-Konzentrations-Raumfigur



10.4,1 Die ZnS-Verflüchtigung bei Abwesenheit von Sauerstoff

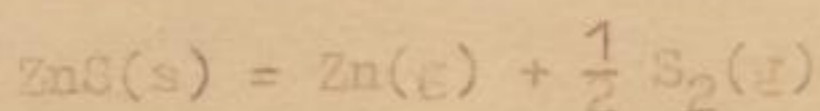
Nach Abb.39 steht festes ZnS bei Abwesenheit von Sauerstoff mit Gas 1 im Gleichgewicht. Der tiefe Druck dieses Punktes

Die ... in ...
 ...
 ...
 ...
 ...
 ...
 ...
 ...
 ...
 ...



...
 ...
 ...
 ...
 ...
 ...
 ...
 ...

zeigt, daß bei der Temperatur der Raumfigur nur geringe Zinkkonzentrationen im Gas zu erreichen sind. Nach Abschnitt 5 beträgt für 1300°C : $p = 0,048$ at. Die Verflüchtigung ist hier auf thermische Dissoziation von ZnS nach :



zurückzuführen. Die Enthalpie dieser Reaktion beträgt nach Abschnitt 14.14 :

$$\Delta H = + 89\ 530 \text{ cal/Mol ZnS ;}$$

je kg thermisch zu dissoziierendes ZnS werden also 920 kcal benötigt.

10.4,2 Die ZnS-Verflüchtigung beim theoretischen Sauerstoffangebot für die Reaktion :



(Molverhältnis ZnS : O_2 = 1 : 1)

Das hier mit festem ZnS im Gleichgewicht stehende Gas ist in Abb.39 durch Punkt a) gegeben. Es tritt also schon bei dem hohen Druck des Schnittpunktes K eine vollständige ZnS-Verflüchtigung ein, so daß bei der Temperatur der Raumfigur wesentlich höhere Zinkkonzentrationen im Gas auftreten als bei der thermischen Dissoziation von ZnS. Für 1300°C ergibt sich aus Abschnitt 14.15 : $p = 0,184$ at .

Die Enthalpie der Reaktion :



beträgt nach Abschnitt 14.14 :

$$\Delta H = + 2910 \text{ cal/Mol ZnS.}$$

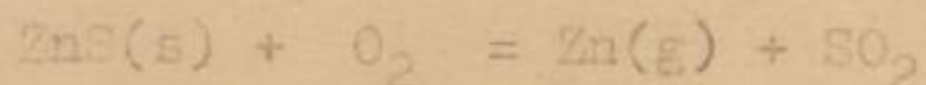
Hier sind also nur 30 kcal je kg zu verflüchtigendes ZnS

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

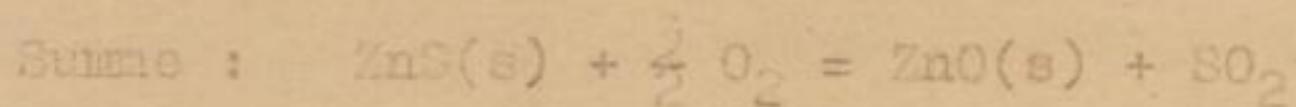
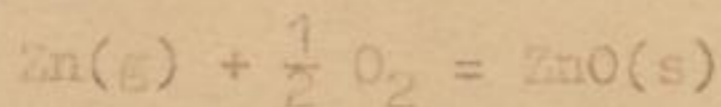
aufzubringen. Dies entspricht etwa dem 30. Teil der bei einer thermischen Dissoziation erforderlichen Wärmemenge.

10.4,3 Die ZnS-Verflüchtigung beim theoretischen Sauerstoffangebot für das verflüchtigende Rösten nach

primär :



sekundär :

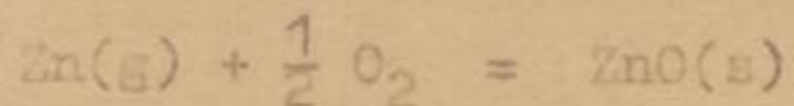


(Molverhältnis ZnS : O₂ = 1 : 1,5)

Abb.39 zeigt, daß die Grenzfläche des Gaszustandes (3-4-5-6) im Fall b) erst bei dem sehr tiefen Druck des Schnittes H durchlaufen wird. Eine direkte ZnO-Verflüchtigung nach obiger Summenreaktion führt also nur zu bedeutungslosen Zn-Gehalten in der Gasphase. Nach Abschnitt 10.2 und 10.3 kann aber erreicht werden, daß diese Reaktion nicht direkt stattfindet, sondern primär eine ZnS-Verflüchtigung nach

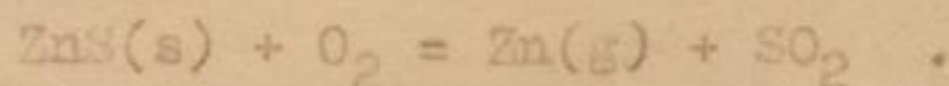


erfolgt und erst der Zinkdampf mit weiterem Sauerstoff nach



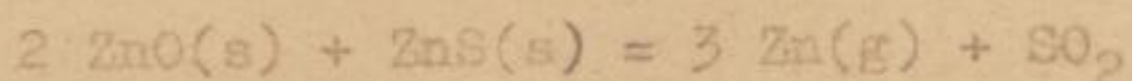
festes ZnO bildet. Dieses fällt dann in Form eines Flugstaubes an.

Bei dieser verflüchtigenden Röstung findet also primär die gleiche Umsetzung statt, wie bei der in Abschnitt 10.4,2 besprochenen ZnS-Verflüchtigung nach :



Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and difficult to decipher.

Bedingt durch das höhere Sauerstoffangebot tritt dagegen sekundär ZnO als weitere feste Phase auf. Primär- und Sekundärreaktion werden nur dann räumlich und zeitlich getrennt ablaufen, wenn festes ZnS und festes ZnO nebeneinander nicht beständig sind. Es muß also bei höheren Temperaturen und tieferen Drucken gearbeitet werden, als der monovarianten Röstreaktion

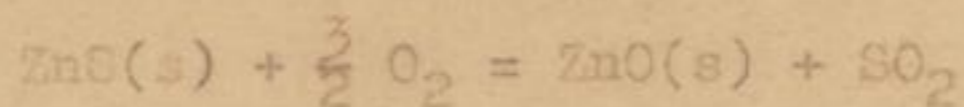


entspricht. (Bereich D; Abb.28; Abschnitt 10). Obige Umsetzung ist in Schnitt J der Abb.39 dargestellt. Da dieser isobare Schnitt in der isothermen Druck-Konzentrations-Raumfigur bei höheren Drucken liegt, als der Schnitt A der Reaktion :



kann je m³ Gas bei der verflüchtigenden Röstung etwas weniger ZnS umgesetzt werden, als beim Sauerstoffangebot des Abschnittes 10.4,2. Als Druck vor der Bildung von ZnO ergibt sich aus Abschnitt 7; $p = 0,163$ at.

Die Enthalpie der Summenreaktion der verflüchtigenden Röstung



beträgt nach Abschnitt 14.14 :

$$\Delta H = - 110 \ 320 \text{ cal/Mol ZnS.}$$

Damit werden bei der verflüchtigenden Röstung je kg ZnS 1130 kcal frei.

11.) Die ZnS-Verflüchtigung beim Schwebeschmelzen nach A.Lange und Barthel

Aus den Erörterungen des Abschnittes 10.4 folgt, daß die zu einer ZnS-Verflüchtigung führenden Reaktionen je nach Sauerstoffangebot verschieden sind. Also werden hiervon auch die Umsetzungen beim Schwebeschmelzen abhängig sein. Zur Klärung der Verhältnisse bei den halbtechnischen Versuchen von A.Lange und Barthel (1) sind die in Abschnitt 10.4 dargelegten Möglichkeiten einer ZnS-Verflüchtigung im System Zink-Schwefel-Sauerstoff nochmals zusammengefaßt.

Nr.	Verflüchtigungsreaktionen	p [at] bei 1300°C	Enthalpie [kcal/kg ZnS]
1	$ZnS(s) = Zn(g) + \frac{1}{2} S_2(g)$	0,048	+ 920
2	$ZnS(s) + O_2 = Zn(g) + SO_2$	0,184	+ 30
3	$ZnS(s) + O_2 = Zn(g) + SO_2$	0,163 (vor ZnO-Bildung)	- 1130
	$Zn(g) + \frac{1}{2} O_2 = ZnO(s)$		
	$ZnS(s) + \frac{3}{2} O_2 = ZnO(s) + SO_2$		

Abb. 40 Die Möglichkeiten einer ZnS-Verflüchtigung im System Zink-Schwefel-Sauerstoff

Da nach Barthel (31) beim technischen Prozeß bereits im Temperaturbereich von 1200-1300°C eine weitgehende ZnS-Verflüchtigung gelang, hatte die thermische ZnS-Dissoziation wegen der geringen Drucke und damit Zn-Gehalte im Gas hier sicher keine Bedeutung.

Die Entscheidung zwischen den zwei anderen Reaktionsmög-

Die Einwirkung des Lichts auf die
Farbstoffe des Blutes

Das Blut des Menschen enthält eine große Menge von Farbstoffen, welche durch die Einwirkung des Lichts in ihrer Farbe verändert werden können. Diese Veränderung ist eine Folge der photochemischen Zersetzung der Farbstoffe. Die Farbstoffe des Blutes sind in zwei Klassen eingetheilt, nämlich in die Hämoglobine und die Globuline. Die Hämoglobine sind die eigentlichen Farbstoffe des Blutes und geben ihm seine charakteristische rote Farbe. Die Globuline sind Eiweißkörper, welche ebenfalls eine gewisse Färbung besitzen, aber nicht so intensiv wie die Hämoglobine. Die Einwirkung des Lichts auf die Farbstoffe des Blutes führt zu einer Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung und damit zu einer Veränderung ihrer Farbe. Diese Veränderung ist eine Folge der photochemischen Zersetzung der Farbstoffe. Die Farbstoffe des Blutes sind in zwei Klassen eingetheilt, nämlich in die Hämoglobine und die Globuline. Die Hämoglobine sind die eigentlichen Farbstoffe des Blutes und geben ihm seine charakteristische rote Farbe. Die Globuline sind Eiweißkörper, welche ebenfalls eine gewisse Färbung besitzen, aber nicht so intensiv wie die Hämoglobine. Die Einwirkung des Lichts auf die Farbstoffe des Blutes führt zu einer Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung und damit zu einer Veränderung ihrer Farbe.

Die Einwirkung des Lichts auf die Farbstoffe des Blutes führt zu einer Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung und damit zu einer Veränderung ihrer Farbe. Diese Veränderung ist eine Folge der photochemischen Zersetzung der Farbstoffe. Die Farbstoffe des Blutes sind in zwei Klassen eingetheilt, nämlich in die Hämoglobine und die Globuline. Die Hämoglobine sind die eigentlichen Farbstoffe des Blutes und geben ihm seine charakteristische rote Farbe. Die Globuline sind Eiweißkörper, welche ebenfalls eine gewisse Färbung besitzen, aber nicht so intensiv wie die Hämoglobine. Die Einwirkung des Lichts auf die Farbstoffe des Blutes führt zu einer Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung und damit zu einer Veränderung ihrer Farbe.

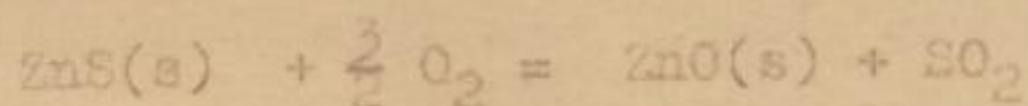
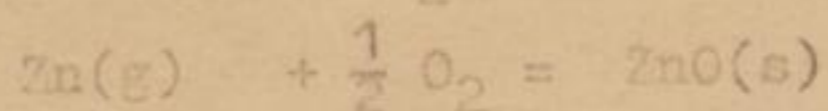
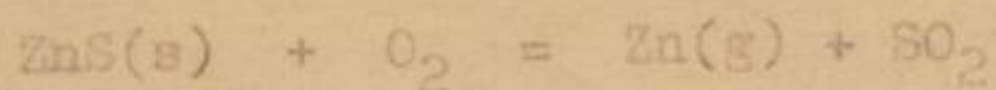
lichkeiten setzt die Kenntnis der dem Ofen zugeführten Sauerstoffmenge je kg ZnS und damit der Luft- und Gas-mengen voraus. Diese sind leider bei den hier auswertbaren ersten technischen Tastversuchen nicht bekannt, da der Ofen-gang ohne Gas- und Luftmengenmessung nur durch Analyse der Reaktionsgase kontrolliert wurde. Daher muß zur Klärung der Vorgänge beim Schwebeschmelzen auf diese Gasanalysen zurück-gegriffen werden, obwohl die Werte wegen nicht zu erfassen-der Reaktionen der Gasbestandteile bei der Entnahme und Ab-kühlung der Proben unsicher sind und die wirklichen Verhält-nisse im Schwebeschmelzofen nur angenähert wiedergeben kön-nen. Abb.41 vergleicht das Verhältnis $p_{CO_2} : p_{CO}$ dieser Gasanalysen (31) mit dem in Abschnitt 14.15 berechneten Gleichgewicht zwischen $ZnS(s)$; $ZnO(s)$; $Zn(g)$; SO_2 ; CO und CO_2 bei dem in Abb.40; Nr.2 und Abschnitt 10.4,2 dargeleg-ten Verflüchtigungsvorgang nach :



Da die Werte größenordnungsmäßig übereinstimmen, ist sicher die ZnS-Verflüchtigung bei den halbtechnischen Schwebeschmelzversuchen von A.Lange und Barthel (1) hauptsächlich auf die Reaktion :



zurückzuführen. Die Umsetzungen der verflüchtigenden Röstung

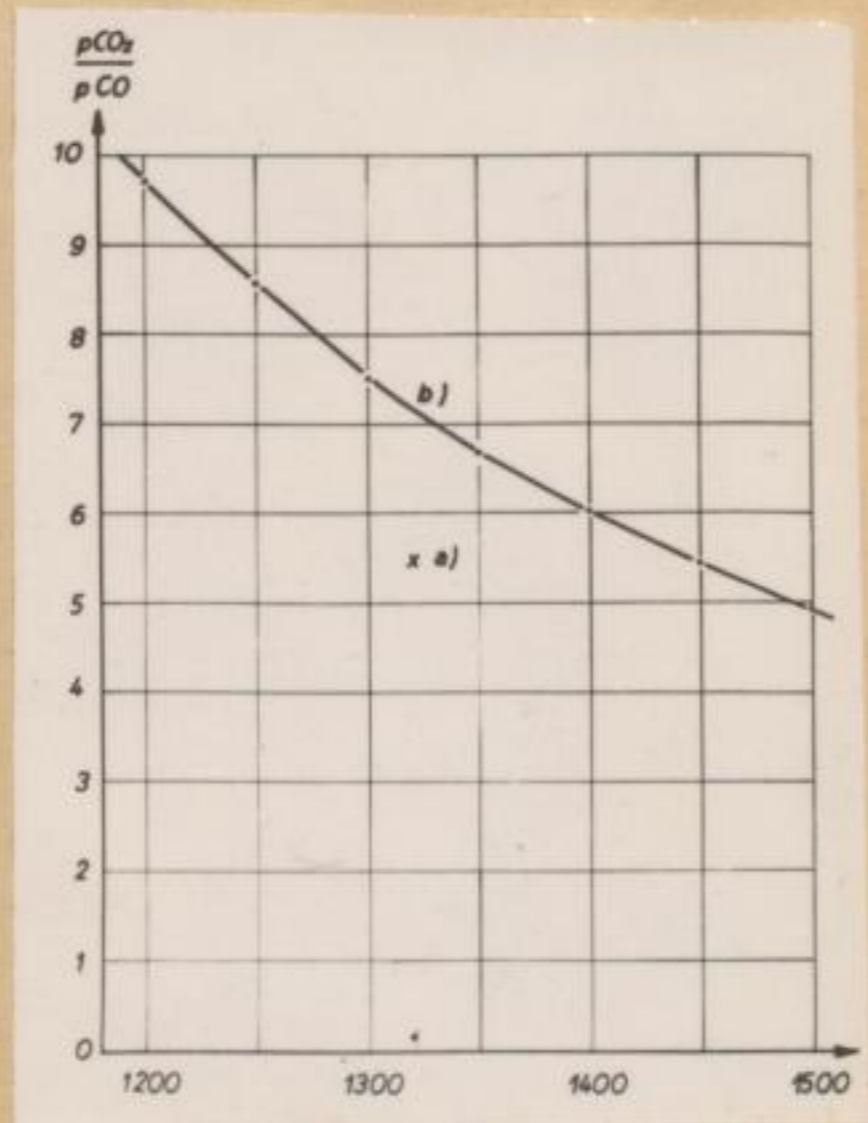


waren also nur von untergeordneter Bedeutung.

Abb. 41

Das Verhältnis $p_{CO_2} : p_{CO}$ in den Reaktionsgasen beim Schwerebeschmelzen

- a) durch Gasanalyse am halotechnischen Ofen ermittelter Wert (31)
- b) bei Gleichgewicht des Verflüchtigungsvorganges :
 $ZnS(s) + O_2 = Zn(g) + SO_2$
(Abschnitt 14.15, Abb. 40; Nr. 2 und Abschnitt 10.4, 2)



12.) Schlußbetrachtungen

Vor der Wahl der theoretisch günstigsten Arbeitsweise beim Schwerebeschmelzen an Hand des in Abschnitt 10 besprochenen Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff soll zunächst erörtert werden, mit welchen Einschränkungen eine Übertragung dieser theoretischen Ergebnisse auf die Verhältnisse der Technik möglich ist. Das ist erforderlich, um Mißverständnissen und auch eventuellen Enttäuschungen vorzubeugen.

Das System Zink-Schwefel-Sauerstoff wurde in Abschnitt 10 aus Gleichgewichtsmessungen an reinen Substanzen mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen entwickelt. Die Ergebnisse stellen also optimale Werte dar, die in der Praxis nicht zu erreichen sind. Die Entfernung des technischen Prozesses

vom Gleichgewicht ist von den theoretisch nicht zu erfassenden Reaktionsgeschwindigkeiten und damit von der konstruktiven Durchführung des Verfahrens abhängig.

Die in Abschnitt 10 abgeleiteten chemischen Reaktionen sind zwar für die ZnS-Verflüchtigung beim Schwebeschmelzen von grundsätzlicher Bedeutung; es wurden aber bei weitem nicht alle hierbei wichtigen Umsetzungen berücksichtigt. Besonders sei hier die Bildung von Stein und Schlacke erwähnt, durch die sicher auch die ZnS-Verflüchtigung beeinflusst wird.

Auch für das Schwebeschmelzen wichtige physikalische Fragen, also etwa die Ansatzbildung im Ofen bei hohen Flugstaubkonzentrationen im Gas, konnten naturgemäß in dieser Arbeit nicht behandelt werden.

Zusammenfassend muß also gesagt werden, daß die vorliegende Arbeit für die Durchführung des Schwebeschmelzens nur grundsätzliche Gesichtspunkte geben kann, die für den Beweis des technisch-wirtschaftlichen Erfolges einer Änderung des Verfahrens nicht ausreichen. Dieser Beweis kann nur durch technische Großversuche erbracht werden.

Der folgende Vorschlag für die Weiterentwicklung des Schwebeschmelzens nach A. Lange und Barthel bezweckt daher, weitere technische Großversuche anzuregen, deren Ergebnisse hier nicht vorausgesagt werden können.

Vergleicht man die in Abb. 40 zusammengefaßten Möglichkeiten einer ZnS-Verflüchtigung im System Zink-Schwefel-Sauerstoff (Abschnitt 10.4), so ergibt sich, daß bei der jetzigen Ar-

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

beitsweise des Schwebeschmelzens (Abb.40; Nr.2) die Reaktionsgase zwar die maximal erreichbaren Zn-Mengen aufnehmen können. Die Verflüchtigungsreaktion ist aber schwach endotherm. Die verflüchtigende Röstung mit Luftüberschuß (Abb.40; Nr.3) führt dagegen bei theoretisch fast gleichen Mengen an verflüchtigtem ZnS zu einer stark exothermen Reaktion, so daß die ZnS-Verflüchtigung beim Schwebeschmelzen mit wesentlich geringerem Brennstoffaufwand möglich sein müßte. Großtechnische Versuche mit diesem Ziel erscheinen trotz der bereits erörterten Unsicherheit des Erfolges lohnend, da die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hauptsächlich von den Brennstoffkosten beeinflusst wird.

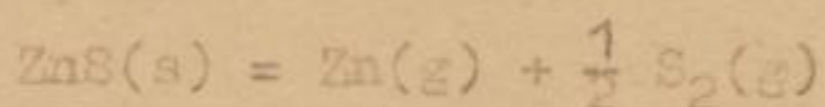
13.) Zusammenfassung

Eine kritische Beurteilung der Literatur zur ZnS-Verflüchtigung beim Schwebeschmelzen nach A.Lange und Barthel (1) führte zu der Vermutung, daß dieses der heutigen Auffassung in der Metallurgie widersprechende Verhalten von ZnS auf einem Oxydationsvorgang beruht. Damit war zu erwarten, daß sich aus einer Untersuchung der heterogenen Gleichgewichte im System Zink-Schwefel-Sauerstoff Möglichkeiten einer ZnS-Verflüchtigung ergeben.

Die hier wichtigen monovarianten Gleichgewichte wurden durch Dampfdruckmessungen nach der Kondensations- und Mitführungsmethode experimentell bestimmt und thermodynamisch mit den Ergebnissen verschiedener Gleichgewichtsuntersuchungen der Literatur verglichen. Für die Gleichgewichte des

Röstens von Zinkblende bei Temperaturen bis etwa 1000°C erschien die thermodynamische Berechnung ausreichend, da eine Zinkverflüchtigung nach diesen Reaktionen naturgemäß nicht eintreten kann. Aus dem nach Jänecke (29) dargestellten Teilgebiet $\text{ZnS-ZnO-ZnSO}_4\text{-SO}_3\text{-SO}_2$ des Systems Zink-Schwefel-Sauerstoff ergaben sich 3 Möglichkeiten einer Zinkverflüchtigung :

1.) Die thermische Dissoziation von ZnS nach :



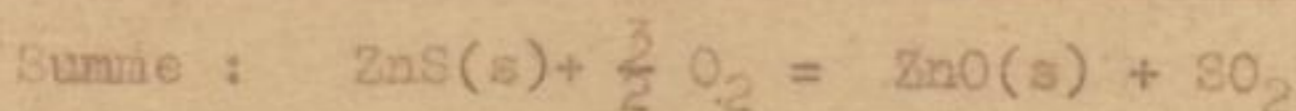
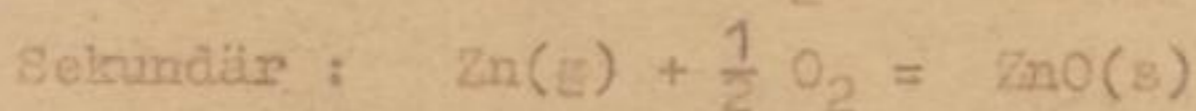
Diese Reaktion ist stark endotherm und führt bei Temperaturen um 1500°C nur zu geringen Zinkgehalten in der Gasphase.

2.) Die oxydierende Verflüchtigung von ZnS nach :



ergibt maximale Zinkgehalte in den Reaktionsgasen bei schwach endothermer Reaktion.

3.) Bei der verflüchtigenden Röstung von Zinkblende mit Luftüberschuß nach :

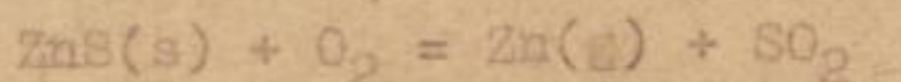


Man können fast die gleichen ZnS -Mengen von den Reaktionsgasen verflüchtigt werden wie in Fall 2).

Die Summenreaktion ist dabei stark exotherm.

Da die verflüchtigende Röstung von Zinkblende aus der Literatur nicht bekannt war, erfolgte eine experimentelle

Überprüfung der unter 3.) angegebenen Reaktionen. Hierzu wurde Luft über ZnS geleitet, das unter Stickstoff auf ca. 1400°C erhitzt worden war. Es gelang eine vollständige Überführung in einen ZnO-Flugstaub ohne Bildung von ZnO(s) im Verflüchtigungsrückstand. Damit war die Möglichkeit einer verflüchtigenden Röstung von Zinkblende bewiesen. Durch Vergleich der Gaszusammensetzung beim Schwebeschmelzen mit den errechneten Werten für das Gleichgewicht der Reaktion



konnte festgestellt werden, daß die Ergebnisse der technischen Schwebeschmelzversuche hauptsächlich auf diese Reaktion und damit auf die unter 2.) genannte Möglichkeit einer ZnS-Verflüchtigung zurückzuführen sind.

Am Schluß der Arbeit wurden die Vorteile einer Änderung der jetzigen Praxis des Schwebeschmelzens zu der unter 3.) genannten verflüchtigenden Röstung von Zinkblende mit Luftüberschuß erörtert und hierzu technische Großversuche angeregt.

14.) Tabellen und Berechnungen

14.1 Die in der Literatur angerechneten Dampfdrucke von ZnS

Die angegebenen Meßwerte sind der Originalliteratur entnommen und gelten unter der Voraussetzung einer Sublimation nach :



[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

1) Pogoreli (7) Mitführungsmethode

t°C	T°K	T ⁻¹ ·10 ⁴	p [mm Hg]	log p
900	1173	8,525	0,081	-1,092
950	1223	8,177	0,149	-0,827
1000	1273	7,855	0,328	-0,484
1050	1323	7,559	0,660	-0,180
1100	1373	7,283	1,513	+0,180
1150	1423	7,027	3,325	+0,522
1200	1473	6,789	6,723	+0,828
1250	1523	6,566	13,02	+1,115

$$\log p = 148,63 T^{-1} + 20,57 \log T - 62,84 ; p \text{ [mm Hg]}$$

2) Mc.Cabe (8) Effusionsmethode nach Knudsen

t°C	T°K	T ⁻¹ ·10 ⁴	p [mm Hg]	log p
802	1075	9,302	0,00445	- 2,352
823	1096	9,124	0,00785	- 2,105
779	1052	9,506	0,00221	- 2,656
762	1035	9,662	0,00147	- 2,833
844	1117	8,953	0,0135	- 1,870
772	1045	9,569	0,00205	- 2,688
827	1100	9,091	0,00851	- 2,070
826	1099	9,099	0,00957	- 2,019
827	1160	9,091	0,00775	- 2,111
825	1098	9,107	0,00959	- 2,018
826	1099	9,099	0,00842	- 2,075
824	1097	9,116	0,00820	- 2,086
804	1077	9,285	0,00487	- 2,313
801	1074	9,312	0,00475	- 2,323
799	1072	9,328	0,00318	- 2,419
751	1024	9,766	0,000580	- 3,0706
775	1048	9,542	0,00181	- 2,742
686	959	10,428	0,0001055	- 3,9768
723	996	10,040	0,000374	- 3,427
706	979	10,215	0,000218	- 3,661
817	1090	9,174	0,00725	- 2,140

$$\log p = - 14 405 \cdot T^{-1} + 11,032 ; p \text{ [mm Hg]}$$

3) Hsiao und Schlechten (9) Diffusionsmethode nach Langmuir

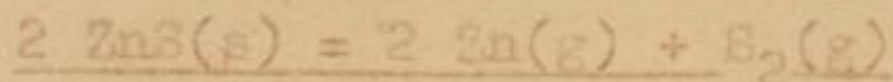
t°C	T°K	T ⁻¹ · 10 ⁴	p [mm Hg]	log p
704	977	10,235	5,358 · 10 ⁻⁶	- 5,271
804	1077	9,285	1,297 · 10 ⁻⁴	- 3,887
804	1077	9,285	1,256 · 10 ⁻⁴	- 3,901
804	1077	9,285	1,138 · 10 ⁻⁴	- 3,944
904	1177	8,496	1,507 · 10 ⁻³	- 2,822
904	1177	8,496	1,644 · 10 ⁻³	- 2,784
904	1177	8,496	1,432 · 10 ⁻³	- 2,844
1006	1279	7,819	1,288 · 10 ⁻²	- 1,890

$$\log p = - 13\,981 \cdot T^{-1} + 8,979 ; p [\text{mm Hg}]$$

Diese Gleichung wird auch von Kubaschewski (10) angegeben.

14.2 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode an Wutzit.

Verflüchtigungsreaktion :



Nr.	t°C	T°K	T ⁻¹ · 10 ⁴	p [at]	log p	ΔG° [cal]
1	1209	1482	6,748	0,0145	- 1,834	+ 42 918
2	1247	1520	6,579	0,0255	- 1,593	+ 38 991
3	1250	1523	6,566	0,0259	- 1,586	+ 38 923
4	1278	1551	6,477	0,0362	- 1,442	+ 36 573
5	1298	1571	6,365	0,0474	- 1,325	+ 34 522
6	1306	1579	6,333	0,0486	- 1,314	+ 34 460
7	1320	1593	6,277	0,0609	- 1,215	+ 32 602
8	1336	1609	6,215	0,0755	- 1,122	+ 30 376
9	1369	1642	6,090	0,1120	- 0,951	+ 27 656
10	1392	1665	6,006	0,1364	- 0,865	+ 26 079
11	1406	1679	5,956	0,1611	- 0,793	+ 24 639
12	1442	1715	5,831	0,2303	- 0,638	+ 21 519
13	1460	1733	5,770	0,2768	- 0,558	+ 19 843

$$\log p = 6,962 - 13\,026 T^{-1} ; p [\text{at}]$$

$$\Delta G^\circ = 179\,060 - 91,948 T ; \Delta G^\circ [\text{cal}]$$

Die Gleichungen für $\log p = F(T^{-1})$ und $\Delta G^{\circ} = F(T)$ wurden durch Ausgleichsrechnung ermittelt.

Die Berechnung der in der Tabelle aufgeführten ΔG° -Werte erfolgte aus T und $\log p$.

Für $2 \text{ ZnS}(s) = 2 \text{ Zn}(g) + \text{S}_2$ ergibt sich/:

$$1) K_p = p_{\text{Zn}}^2 \cdot p_{\text{S}_2}$$

Ferner gelten:

$$2) p_{\text{Zn}} + p_{\text{S}_2} = p$$

und die stöchiometrische Beziehung

$$3) p_{\text{Zn}} = 2 p_{\text{S}_2}$$

Durch Einsetzen von 2) und 3) in 1) ergibt sich:

$$4) K_p = \frac{4}{27} p^3$$

Den Zusammenhang zwischen ΔG° und K_p gibt die Gleichung:

$$5) \Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p = -4,574 T \log K_p$$

Aus 4) und 5) folgt:

$$6) \Delta G^{\circ} = T(3,7932 - 13,722 \log p)$$

14.3 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode an Wurzit
 $t = 1368^{\circ}\text{C}$; $T = 1641^{\circ}\text{K}$;

$T^{-1} \cdot 10^4 = 6,094$; Versuchszeit: 150 Min.

Nr.	Stickstoff			verflüchtigt			Molenbrüche	
	$\frac{\text{Ncm}^3}{\text{min}}$	Ncm^3	Mol	g	Mol ZnS	Mol Zn + S ₂	x_{ZnS}	$x_{\text{Zn}} + x_{\text{S}_2}$
29	19,42	2913	0,1300	1,1653	0,01196	0,01794	0,0842	0,1212
30	28,86	4329	0,1933	1,4816	0,01520	0,02281	0,0729	0,1056
31	36,50	5475	0,2444	1,7562	0,01802	0,02704	0,0687	0,0996
32	62,39	9359	0,4178	2,8354	0,02910	0,04365	0,0651	0,0946
33	76,31	11447	0,5110	3,1572	0,03240	0,04860	0,0596	0,0869
34	96,46	14469	0,6459	3,7414	0,03839	0,05760	0,0561	0,0819
35	122,38	18357	0,8195	4,7435	0,04868	0,07302	0,0561	0,0818
36	155,58	23337	1,0418	5,4981	0,05642	0,08464	0,0514	0,0751
37	196,47	29471	1,3157	5,7029	0,05852	0,08779	0,0426	0,0626

5

Aus Abb. 9 ergibt sich :

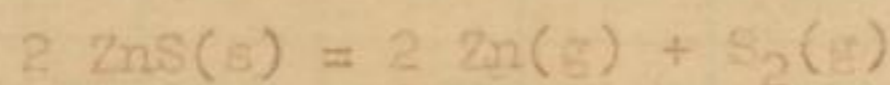
für Sublimation : $p = 0,071 \text{ at}$; $\log p = - 1,143$

für Dissoziation: $p = 0,105 \text{ at}$; $\log p = - 0,979$

14.4 Die Gesamterucke und Dissoziationsgrade von ZnS nach Pogoreli (7;19) ; p[at]

t°C	T°K	T ⁻¹ · 10 ⁴	p _{ZnS}	p _{Zn}	p _{S₂}	p	log p	~
800	1073	9,320	1,21 · 10 ⁻⁵	2,37 · 10 ⁻⁶	1,19 · 10 ⁻⁶	1,57 · 10 ⁻⁵	- 4,80	16,6
850	1123	8,905	2,52 · 10 ⁻⁵	1,10 · 10 ⁻⁵	5,50 · 10 ⁻⁶	4,17 · 10 ⁻⁵	- 4,38	30,4
900	1173	8,525	6,70 · 10 ⁻⁵	3,95 · 10 ⁻⁵	1,98 · 10 ⁻⁵	1,27 · 10 ⁻⁴	- 3,90	36,9
950	1223	8,177	8,00 · 10 ⁻⁵	1,16 · 10 ⁻⁴	5,80 · 10 ⁻⁵	2,54 · 10 ⁻⁴	- 3,60	59,2
1000	1273	7,855	1,12 · 10 ⁻⁴	3,20 · 10 ⁻⁴	1,60 · 10 ⁻⁴	5,92 · 10 ⁻⁴	- 3,23	74,0
1050	1323	7,559	1,62 · 10 ⁻⁴	7,10 · 10 ⁻⁴	3,55 · 10 ⁻⁴	1,23 · 10 ⁻³	- 2,91	81,5
1100	1373	7,283	2,90 · 10 ⁻⁴	1,70 · 10 ⁻³	8,50 · 10 ⁻⁴	2,84 · 10 ⁻³	- 2,55	85,5
1150	1423	7,027	4,00 · 10 ⁻⁴	3,97 · 10 ⁻³	1,99 · 10 ⁻³	6,36 · 10 ⁻³	- 2,20	91,0
1200	1473	6,789	7,50 · 10 ⁻⁴	8,10 · 10 ⁻³	4,05 · 10 ⁻³	1,29 · 10 ⁻²	- 1,89	92,0

14.5 Die freie Enthalpie der Reaktion



a) Nach Kelley (20) und Lange (22) gilt für :

$$\Delta G^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \log T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \Delta d T^{-1} + z \cdot T$$

Reaktion	ΔH_0	$-\Delta a$	$-\frac{1}{2} \Delta b \cdot 10^3$	$-\frac{1}{2} \Delta d \cdot 10^{-5}$	+ z
+ 2 ZnS(s) = 2 Zn(s) + 2 S (rh)	+ 85 980	+ 18,34	- 8,00	- 1,95	- 38,36
+ 2 S(rh) = S ₂ (g)	+ 31 360	- 1,36	+ 5,80	-	- 38,62
+ 2 ZnO(s) = 2 Zn(g) + O ₂	+ 231 280	+ 10,56	+ 1,32	- 0,88	-137,70
- 2 ZnO(s) = 2 Zn(s) + O ₂	- 168 280	- 9,26	+ 1,38	+ 0,88	+ 74,94
+ 2 ZnS(s) = 2 Zn(g) + S ₂ (g)	+ 180 340	+ 18,28	+ 0,50	- 1,95	-159,74

b) Nach Kubaschewski (10)

$$\Delta G^{\circ} = + 189\,940 + 16,10 T \log T - 149,34 T$$

c) Nach Pogoreli (7)

$$\Delta G^{\circ} = 185\,000 - 96,11 T$$

d) Von Lumsden (21) aus kalorimetrischen Messungen von Kapustinski und Korshunow (30) für Temperaturen um 1000°C errechnet :

$$\Delta G^{\circ} = 183\,160 - 93,96 T$$

e) Aus den Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode (Abschnitt 14.2)

$$\Delta G^{\circ} = 179\,060 - 91,948 T$$

Vergleich der aus den Gleichungen a) - e) errechneten

ΔG° - Werte :

t°C	T°K	ΔG° [cal]				
		a)	b)	c)	d)	e)
1200	1473	+ 31 304	+ 44 361	+ 43 430	+ 44 757	+ 43 621
1300	1573	+ 22 101	+ 35 199	+ 33 819	+ 35 361	+ 34 426
1400	1673	+ 12 960	+ 26 084	+ 24 208	+ 25 965	+ 25 231
1500	1773	+ 3 875	+ 17 009	+ 14 597	+ 16 569	+ 16 036

14.6 Die Dampfdrucke von ZnO(s) nach Feiser (23;19)

Nach Feiser gilt für p [mm Hg] und T [°K] :

$$\log p = \frac{129\,000}{4,57 T} + 17,02$$

(10) Einmal

$\Delta_1 = 100 - 100 = 0$

(11) Einmal

$\Delta_2 = 100 - 100 = 0$

(12) Einmal

$\Delta_3 = 100 - 100 = 0$

$\Delta_4 = 100 - 100 = 0$

$\Delta_5 = 100 - 100 = 0$

(13) Einmal

$\Delta_6 = 100 - 100 = 0$

$\Delta_7 = 100 - 100 = 0$

(14) Einmal

$\Delta_8 = 100 - 100 = 0$

100 - 100 = 0

100 - 100 = 0

$\Delta_9 = 100 - 100 = 0$

$\Delta_{10} = 100 - 100 = 0$

$\Delta_{11} = 100 - 100 = 0$

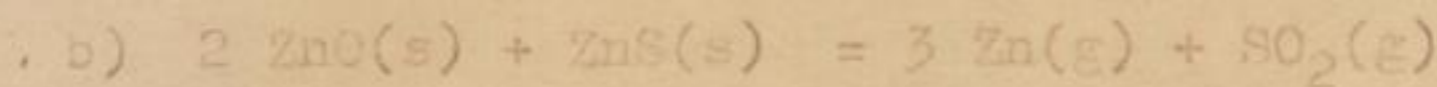
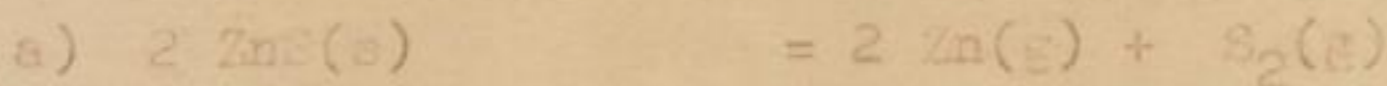
für $p[\text{at}]$ und $T[^\circ\text{K}]$ ergibt sich hieraus :

$$\log p = - 28\,227 \cdot T^{-1} + 14,14$$

$t^\circ\text{C}$	1450	1500	1550	1600	1650	1675	1700	1720
$p[\text{at}]$	0,006	0,017	0,046	0,118	0,288	0,447	0,676	0,955

14.7 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode an einem Gemisch aus 35,91 % ZnS und 64,01 % ZnO

Verflüchtigungsreaktionen :



Nr.	t [$^\circ\text{C}$]	T [$^\circ\text{K}$]	$T^{-1} \cdot 10^4$	p [at]	log p	Kondensat (errechnet)				ΔG° [cal] (Reaktion b)
						% ZnS	% ZnO	% Zn	% S	
14	1208	1481	6,752	0,0545	-1,264	38,42	61,58	75,25	12,64	+ 40 921
15	1208	1481	6,752	0,0554	-1,257	38,19	61,81	75,28	12,57	+ 40 727
16	1235	1508	6,631	0,0699	-1,156	38,81	61,19	75,20	12,77	+ 38 707
17	1267	1540	6,494	0,1049	-0,979	38,84	61,16	75,20	12,78	+ 34 567
18	1289	1562	6,402	0,1372	-0,863	38,87	61,13	75,19	12,79	+ 31 725
19	1290	1563	6,398	0,1386	-0,858	38,88	61,12	75,19	12,79	+ 31 626
20	1310	1583	6,317	0,1922	-0,716	38,56	61,44	75,23	12,69	+ 27 890
21	1318	1591	6,285	0,1947	-0,711	38,88	61,12	75,19	12,79	+ 27 893
22	1344	1617	6,184	0,2786	-0,558	38,64	61,32	75,18	12,72	+ 23 311
23	1384	1657	6,035	0,4205	-0,376	38,80	61,20	75,20	12,77	+ 18 904
24	1431	1704	5,869	0,6743	-0,171	38,91	61,09	75,19	12,80	+ 13 056

Kondensatanalyse (Versuche 14-24) ; 75,00 % Zn; 12,91 % S

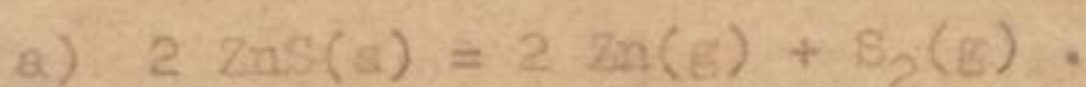
Reaktionen s) und b): $\log p = 7,185 - 12\,540 T^{-1}$; $p[\text{at}]$

Reaktion a) : $\Delta G^\circ = 179\,060 - 91,943 T$; ΔG° [cal]

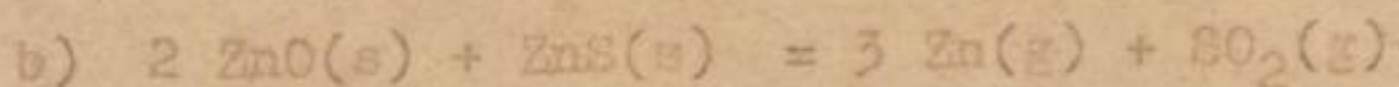
Reaktion b) : $\Delta G^\circ = 229\,370 - 126,870 T$; ΔG° [cal]

Die Gleichungen für $\log p = F(T^{-1})$ und $\Delta G^{\circ} = F(T)$ wurden durch Ausgleichsrechnung ermittelt.

Die Berechnung der in der Tabelle aufgeführten ΔG° - Werte und der Kondensatzusammensetzungen erfolgte aus T und p unter Verwendung der in Abschnitt 14.2 aufgestellten Gleichung für $\Delta G^{\circ} = F(T)$ der Reaktion



Der Druck über ZnS(s) und ZnO(s) entsteht aufgrund der Reaktionen :



mit den Massenwirkungsgleichungen :

$$1) \quad K_{p_a} = p_{\text{Zn}}^2 \cdot p_{\text{S}_2} \quad \text{und}$$

$$2) \quad K_{p_b} = p_{\text{Zn}}^3 \cdot p_{\text{SO}_2}$$

Beiden Gleichungen muß das System im Gleichgewichtsfalle genügen.

Ferner galten die stöchiometrischen Beziehungen :

$$3) \quad p_{\text{Zn}} = 2 p_{\text{S}_2} + 3 p_{\text{SO}_2} \quad \text{und}$$

$$4) \quad p_{\text{Zn}} + p_{\text{SO}_2} + p_{\text{S}_2} = p \cdot$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{p_a} kann bei gegebener Temperatur aus der in Abschnitt 14.2 für Reaktion a) abgeleiteten Beziehung :

$$\Delta G^{\circ}_a = 179\,060 - 91,948 T$$

unter Verwendung von

$$\Delta G^{\circ}_a = - RT \ln K_{p_a} = - 4,574 T \log K_{p_a}$$

berechnet werden..

Der Gesamtdruck p über $ZnS(s) + ZnO(s)$ wurde bei verschiedenen Temperaturen nach der Kondensationsmethode gemessen.

Die Werte sind in der Tabelle dieses Abschnittes gegeben.

Aus 3) und 4) folgt :

$$p_{SO_2} = \frac{1}{3} p_{Zn} - \frac{2}{3} p_{S_2} = p - p_{Zn} - p_{S_2}$$

und :

$$p_{S_2} = 3 p - 4 p_{Zn}$$

Durch Einsetzen in 1) ergibt sich :

$$Kp_a = p_{Zn}^2 (3 p - 4 p_{Zn}) \quad \text{und}$$

$$5) \quad p_{Zn}^3 - \frac{3}{4} p \cdot p_{Zn}^2 + \frac{1}{4} Kp_a = 0$$

Aus Gleichung 5) wurde p_{Zn} nach der Newtonschen Näherung

bestimmt. Durch dessen Einsetzen in 1) ergibt sich dann

p_{S_2} und durch Einsetzen von p_{Zn} und p_{S_2} in 3) oder 4) p_{SO_2} .

Bei bekanntem p_{Zn} und p_{SO_2} sind nach 2) Kp_b und nach

$$\Delta G^\circ = - RT \ln Kp_b = - 4,574 T \log Kp_b$$

ΔG°_b bestimmt.

Da nach Abb. 22 und 23 im Punkt E Dampf und Bodenkörper

gleiche Zusammensetzung haben, konnte aus den Partialdrucken

p_{Zn} , p_{SO_2} und p_{S_2} durch Umrechnung auf Gew.-% die Kondensatzusammensetzung ermittelt werden. Die gute Übereinstimmung

mit den in diesem Abschnitt unter der Tabelle angegebenen

analytisch bestimmten Werten zeigt die Richtigkeit von Mes-

sungen und Rechnung.

14.8 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Mitführungsmethode an einem Gemisch aus 35,91 % ZnS und 64,01 % ZnO

$t = 1241^{\circ}\text{C}$; $T = 1514^{\circ}\text{K}$; $T^{-1} \cdot 10^4 = 6,605$;
 Versuchszeit : 150 Min.

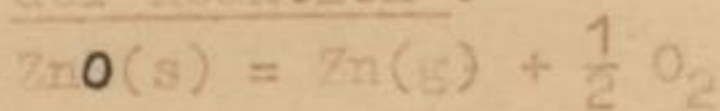
Nr.	Stickstoff			verflüchtigt		Molenbruch
	$\frac{\text{Ncm}^3}{\text{min}}$	Ncm^3	Mol	g	Mol Zn + SO ₂	$x_{\text{Zn}} + x_{\text{SO}_2}$
38	32,27	4841	0,2161	1,5698	0,02413	0,1004
39	39,07	5860	0,2616	1,6262	0,02500	0,0372
40	51,62	7743	0,3457	1,8370	0,02824	0,0755
41	62,15	9323	0,4162	1,9547	0,03005	0,0673
42	78,96	11844	0,5288	2,5637	0,03941	0,0694
43	91,23	13684	0,6109	1,6284	0,04041	0,0621
44	109,18	16377	0,7311	3,1980	0,04916	0,0630
45	133,04	19956	0,8909	3,4193	0,05256	0,0557
46	148,49	22274	0,9944	3,7770	0,05806	0,0552
47	170,83	25625	1,1440	4,0510	0,06228	0,0516

Aus Abb.16 ergibt sich unter der Voraussetzung des Stattfindens der Röstreaktion :

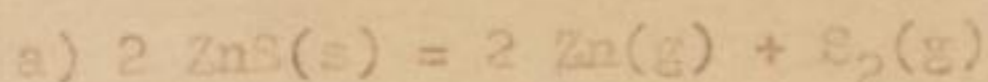
$$p = p_{\text{Zn}} + p_{\text{SO}_2} = 0,080 \text{ at} ; \log p = - 1,097$$

Kondensatanalyse : 75,23 % Zn ; 12,70 % S

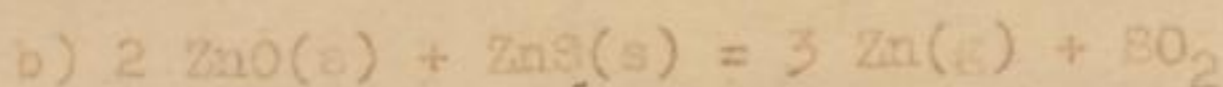
14.9 Die Ermittlung der freien Enthalpie der Reaktion :



aus der durch Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode bestimmten freien Enthalpie der Reaktionen :

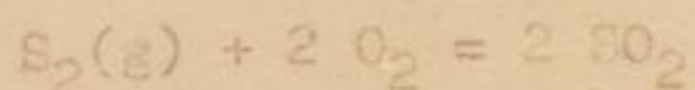


$$\Delta G^{\circ} = 179\,060 - 91,984 T ; \text{ (Abschnitt 14.2)}$$

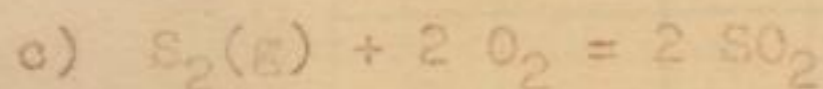


$$\Delta G^{\circ} = 229\,370 - 126,870 T ; \text{ (Abschnitt 14.7)}$$

Ferner wird die freie Enthalpie der Reaktion :



benötigt. Diese liegt bei Kelley (20), Kubaschewski (10) und Gordon (24) vor. Wie Abb.17 zeigt, stimmen die 3 Gleichungen gut innerhalb des von Kubaschewski angegebenen Fehlers von ± 1 kcal überein. Es wird also mit dessen Gleichung gerechnet.



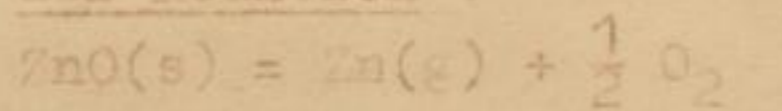
$$\Delta G^{\circ} = - 173.240 + 34,62 T \pm 1000 \text{ cal}$$

	Reaktion	$\Delta G^{\circ} [\text{cal}]$
+	$ZnO(s) + \frac{1}{2} ZnS(s) = \frac{3}{2} Zn(g) + \frac{1}{2} SO_2$	$+ 114.685 - 63,435 T$
-	$\frac{1}{2} ZnS(s) = \frac{1}{2} Zn(g) + \frac{1}{4} S_2(g)$	$- 44.765 + 22,996 T$
-	$\frac{1}{4} S_2(g) + \frac{1}{2} O_2 = \frac{1}{2} SO_2$	$+ 43.310 - 8,665 T$
Σ	$ZnO(s) = Zn(g) + \frac{1}{2} O_2$	$+ 113.230 - 49,049 T$

Für : $ZnO(s) = Zn(g) + \frac{1}{2} O_2$ gilt also :

$$\Delta G^{\circ} = 113.230 - 49,049 T$$

14.10 Die Berechnung der freien Enthalpie der Reaktion :



aus dem Gleichgewicht :



gemessen von Bodenstein und Felkenberg (25).

Für $ZnO(s) + CO = Zn(g) + CO_2$ gilt nach Bodenstein und

Falkenberg ΔG° ([cal] ; p [at])

t ^{°C}	571	571	615	616	671	722
T ^{°K}	844	844	888	889	944	995
log Kp	- 5,531	- 5,552	- 4,967	- 4,951	- 4,311	- 3,772
ΔG°	+ 21 547	+ 21 431	+ 20 176	+ 20 131	+ 18 615	+ 17 166
t ^{°C}	722	778	831	883	935	977
T ^{°K}	995	1051	1104	1156	1208	1250
log Kp	- 3,728	- 3,254	- 2,823	- 2,394	- 1,985	- 1,767
ΔG°	+ 16 966	+ 15 642	+ 14 256	+ 12 659	+ 10 967	+ 10 104
t ^{°C}	1053	980	885	831	778	671
T ^{°K}	1326	1253	1156	1104	1051	944
log Kp	- 1,332	- 1,726	- 2,395	- 2,828	- 3,255	- 4,336
ΔG°	+ 8 079	+ 9 892	+ 12 665	+ 14 281	+ 15 647	+ 18 723
t ^{°C}	616	616				
T ^{°K}	889	889				
log Kp	- 4,960	- 4,951				
ΔG°	+ 20 167	+ 20 131				

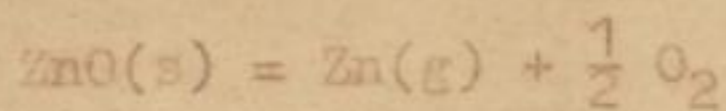
Durch Ausgleichsrechnung ergibt sich :

$$\Delta G^{\circ} = 45\,077 - 28,02 T$$

Nach Kubaschewski (10) gilt :

Reaktion	ΔG° [cal]	F _n [cal]
$C(s) + \frac{1}{2} O_2 = CO$	- 26 700 - 20,95 T	± 1000
$C(s) + O_2 = CO_2$	- 94 200 - 0,2 T	± 1000

Damit ergibt sich für :



	Reaktion	ΔG° [cal]
+	$ZnO(s) + CO = Zn(g) + CO_2$	+ 45 077 - 28,02 T
+	$C(s) + \frac{1}{2} O_2 = CO$	- 26 700 - 20,95 T
-	$C(s) + O_2 = CO_2$	+ 94 200 + 0,2 T
Σ	$ZnO(s) = Zn(g) + \frac{1}{2} O_2$	+112 577 - 48,77 T

Für $ZnO(s) = Zn(g) + \frac{1}{2} O_2$ gilt also :

$$\Delta G^{\circ} = 112\,577 - 48,77 T$$

14.11 Die Ergebnisse der Dampfdruckmessungen nach der Kondensationsmethode an verschiedenen Mischungen von ZnS und ZnO (Abbauversuche)

Versuch Nr.		25	26	27	28
Ausgangsgemisch	% ZnS	63,87	63,87	18,35	18,35
	% ZnO	36,13	36,13	81,61	81,61
Kondensat 1) (Röstreaktion) Farbe : gelb an Thermoelementschutzrohr : oben	t°C	1283	1274	1278	1282
	T°K	1556	1547	1551	1555
	T ⁻¹ · 10 ⁴	6,427	6,464	6,447	6,431
	p[at]	0,1341	0,1263	0,1251	0,1318
	log p	-0,873	-0,899	-0,903	-0,880
	% ZnS	38,14	37,68	38,29	38,02
	% ZnO	61,94	62,14	61,87	61,13
Kondensat 2) (ZnS-Dissoziation) Farbe : weiß an Thermoelementschutzrohr : unten	t°C	1392	1385	keine weiteren thermischen Effekte	
	T°K	1665	1658		
	T ⁻¹ · 10 ⁴	6,006	6,031		
	p[at]	0,1414	0,1312		
	log p	-0,850	-0,882		
	% ZnS	98,48	95,48		
	% ZnO	0,91	3,91		
Rückstand (im Tiegel)	% ZnS	kein Rückstand		Sp.	Sp.
	% ZnO			100	100

Die Dampfdruckwerte sind in Abb.20 eingetragen.

14.12 Die Dampfdrucke der Reaktion

$$\text{ZnS(s)} + \text{ZnSO}_4\text{(s)} = 4 \text{ZnO(s)} + 4 \text{SO}_2\text{(g)}$$
nach statisch-manometrischen Messungen von Prutz und Pakschwer (26)

t°C	T°K	T ⁻¹ · 10 ⁴	p[at]	log p	ΔG° [cal]
-437,5	710,5	14,074	0,1651	-0,7822	+10 168
440	713	14,021	0,1809	-0,7426	+ 9 687
450	723	13,831	0,2708	-0,5673	+ 7 504
470	743	13,458	0,5324	-0,2738	+ 3 722
483	756	13,227	0,8397	-0,0759	+ 1 050
488	761	13,140	1,0001	± 0	± 0
494	767	13,037	1,1513	+0,0612	- 859

Durch Ausgleichsrechnung ergibt sich :

$$\log p = 10,782 - 8213 T^{-1} ; p[\text{at}]$$

$$\Delta G^{\circ} = 150\,581 - 197,702 T ; \Delta G^{\circ}[\text{cal}]$$

Die Berechnung der in der Tabelle aufgeführten ΔG° - Werte erfolgte aus T und log p.

Für die Reaktion :



gilt :

$$1.) p = p_{\text{SO}_2}$$

$$\text{und } 2.) K_p = p^4_{\text{SO}_2} = p^4$$

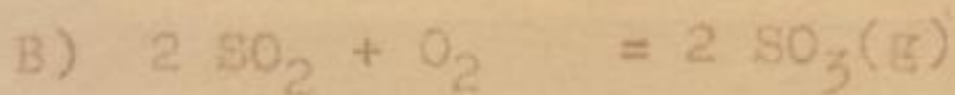
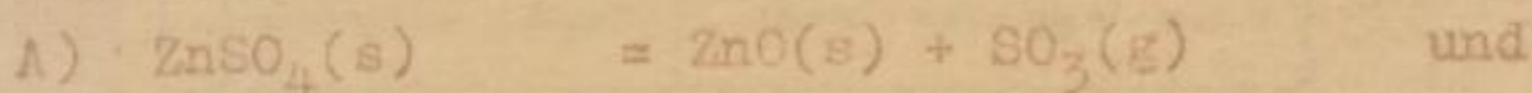
Durch Einsetzen in

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_p = - 4,574 T \log K_p$$

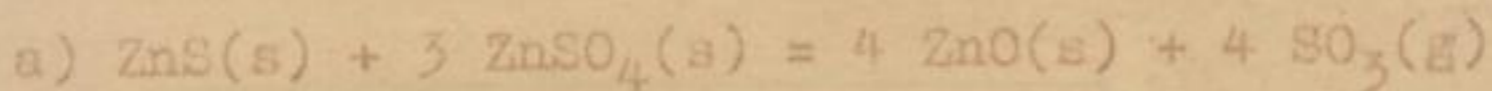
folgt :

$$3.) \Delta G^{\circ} = - 18,296 T \log p$$

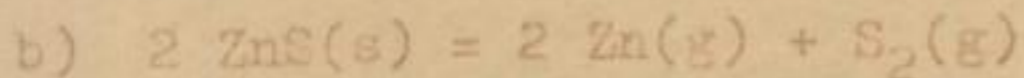
14.13 Die Berechnung der Dissoziationsdrücke von $\text{ZnSO}_4(\text{s})$ nach :



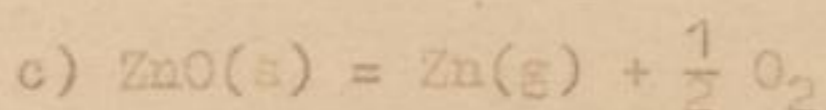
aus der freien Enthalpie der Reaktionen :



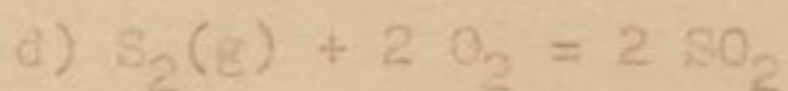
$$\Delta G^{\circ} = 150\,581 - 197,702 T ; (\text{Abschnitt } 14.12)$$



$$\Delta G^{\circ} = 179\,060 - 91,943 T ; (\text{Abschnitt } 14.2)$$

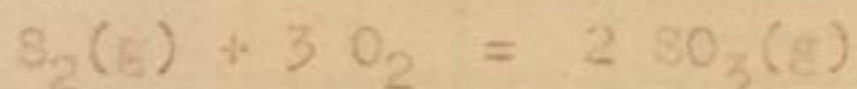


$\Delta G^{\circ} = 113\,230 - 49,094 T$; (Abschnitt 14.9)

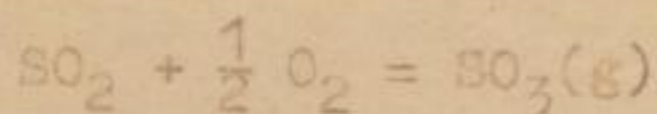


$\Delta G^{\circ} = -173\,240 + 34,62 T$; (Abschnitt 14.9)

Ferner wird die freie Enthalpie der Reaktion :



benötigt. Diese liegt bei Kubaschewski (10) vor. Sie kann ferner unter Verwendung der Gleichung d) aus der von Kelley (20) und von Kapustinsky und Shamovsky (28) ermittelten freien Enthalpie der Reaktion :



errechnet werden. Es ergibt sich :

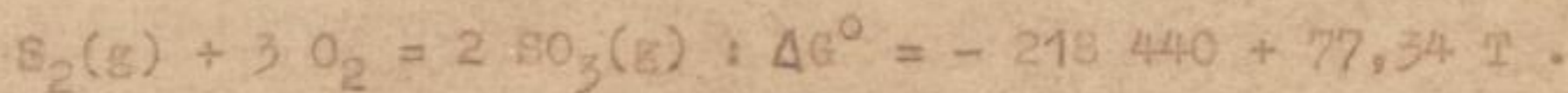
Nach Kelley (20) :

	Reaktion	ΔG° [cal]
+	$2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3(g)$	$-43\,200 + 4,61 T \log T + 26,88 T$
+	$\text{S}_2(g) + 2 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_2$	$-173\,240 + 34,62 T$
+	$\text{S}_2(g) + 3 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3(g)$	$-216\,440 + 4,61 T \log T + 61,50 T$

Nach Kapustinsky und Shamovsky (28) :

	Reaktion	ΔG° [cal]
+	$2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3(g)$	$-45\,758 + 43,26 T$
+	$\text{S}_2(g) + 2 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_2$	$-173\,240 + 34,62 T$
+	$\text{S}_2(g) + 3 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3(g)$	$-218\,998 + 77,88 T$

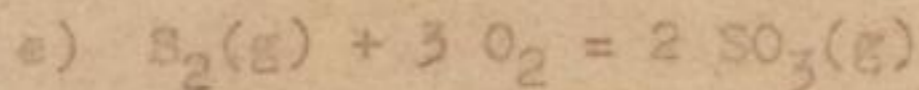
Nach Kubaschewski (10) gilt für :



Aus obigen Gleichungen folgt für $S_2(g) + 3 O_2 = 2 SO_3(g)$

t°C	T°K	ΔG° [cal]		
		Kelley	Kapustinsky u. Shamovsky	Kubaschewski
400	673	-166 277	-166 585	-166 390
600	873	-150 916	-151 009	-150 922
800	1073	-135 458	-135 433	-135 454
1000	1273	-119 951	-119 857	-119 986

Die Übereinstimmung der ΔG° - Werte ist gut. Es wird nach der Gleichung von Kubaschewski (10) gerechnet.



$$\Delta G^{\circ} = - 218 440 + 77,34 T$$

Aus den Gleichungen a) - e) folgt für die Reaktionen

A) und B) :

	Reaktion	ΔG° [cal]
+	$\frac{1}{3} ZnS(s) + ZnSO_4(s) = \frac{4}{3} ZnO(s) + \frac{4}{3} SO_2$	+ 50 193 - 65,900 T
+	$\frac{1}{3} ZnO(s) = \frac{1}{3} Zn(g) + \frac{1}{6} O_2$	+ 37 743 - 16,365 T
+	$\frac{1}{2} S_2(g) + \frac{3}{2} O_2 = SO_3(g)$	-109 220 + 38,670 T
-	$\frac{1}{3} ZnS(s) = \frac{1}{3} Zn(g) + \frac{1}{6} S_2(g)$	- 29 843 + 15,325 T
-	$\frac{2}{3} S_2(g) + \frac{4}{3} SO_2 = \frac{4}{3} SO_3$	+115 493 - 23,080 T
A	$ZnSO_4(g) = ZnO(s) + SO_3(g)$	+ 64 366 - 51,350 T
+	$S_2(g) + 3 O_2 = 2 SO_3(g)$	-218 440 + 77,34 T
-	$S_2(g) + 2 O_2 = 2 SO_2$	+173 240 - 34,62 T
B	$2 SO_2 + O_2 = 2 SO_3(g)$	- 45 200 + 42,72 T

Aus $\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_p = - 4,574 T \log K_p$ ergibt sich für

die Reaktionen A) und B)

$$\log K_{p_A} = + 11,226 - 14\,072 T^{-1} \quad \text{und}$$

$$\log K_{p_B} = - 9,342 + 9\,884 T^{-1}$$

Berechnung der Dissoziationsdrucke von $ZnSO_4$:

Bei der Dissoziation von $ZnSO_4$ müssen die Gleichgewichte der Reaktionen A) und B) erfüllt sein. Hieraus folgt :

$$1) \quad K_{p_A} = p_{SO_3} \quad \text{und}$$

$$2) \quad K_{p_B} = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}}$$

Ferner ergibt sich aus Reaktion B) stöchiometrisch :

$$3) \quad p_{SO_2} = 2 p_{O_2}$$

Außerdem gilt :

$$4) \quad p_{SO_2} + p_{SO_3} + p_{O_2} = p$$

Aus 1), 3) und 4) folgt :

$$5) \quad p_{O_2} = \frac{1}{3} (p - K_{p_A})$$

Durch Einsetzen in 2) ergeben sich :

$$6) \quad K_{p_B} = \frac{27}{4} \frac{K_{p_A}^2}{(p - K_{p_A})^3} \quad \text{und}$$

$$7) \quad \log (p - K_{p_A}) = \log 3 - \frac{1}{3} \log 4 + \frac{2}{3} \log K_{p_A} - \frac{1}{3} \log K_{p_B}$$

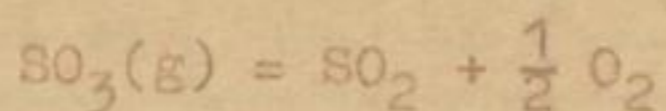
Durch Einsetzen der Gleichungen für

$$\log K_{p_A} = F(T^{-1}) \quad \text{und} \quad \log K_{p_B} = F(T^{-1})$$

folgt :

$$8) \quad \log (p - K_{p_A}) = + 10,874 - 12\,676 T^{-1} .$$

Die sich aus Gleichung 8) ergebenden Dissoziationsdrucke von $ZnSO_4$ sollen mit Werten verglichen werden, die aus der von Kelley (20) angegebenen freien Bildungsenthalpie für $ZnSO_4(s)$ errechnet werden können. Außerdem sollen von Wöhler, Plüddemann und Wöhler (27) durchgeführte Messungen der Dissoziationsdrucke von $ZnSO_4$ zum Vergleich herangezogen werden. Leider erfolgten diese Messungen bei Anwesenheit von Luft, so daß eine unbekannte Verschiebung des Gleichgewichtes :



eingetreten ist. die Werte von Wöhler, Plüddemann und Wöhler entsprechen den Dissoziationsdrucken von $ZnSO_4$ also nur angenähert.

Nach Kelley (20), Lange (22) und Kubaschewski (10) gilt für:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H_0 - \Delta a T \log T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \Delta d T^{-1} + z \cdot T$$

	Reaktion	ΔH_0	$-\Delta a$	$-\frac{1}{2} \Delta b \cdot 10^{-3}$	$-\frac{1}{2} \Delta d \cdot 10^{-5}$	$+ z$
+	$ZnSO_4(s) = Zn(s) + S(rh) + 2 O_2$	+231 540	-7,99	+ 4,37	+ 1,88	- 62,51
-	$\frac{1}{2} S_2(g) = S(rh)$	+ 15 680	-0,68	+ 2,90	-	- 10,51
-	$ZnO(s) = Zn(s) + \frac{1}{2} O_2$	- 84 140	-4,63	+ 0,69	+ 0,44	+ 37,47
-	$SO_3(g) = \frac{1}{2} S_2(g) + \frac{3}{2} O_2$	-109 220	--	--	--	+ 38,67
A	$ZnSO_4(s) = ZnO(s) + SO_3(g)$	+ 53 860	-13,30	+ 7,96	+ 2,32	- 5,48

Aus $\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_p = - 4,574 T \log K_p$ folgt :

$$\log K_{p_A} = - 11 773 T^{-1} + 2,91 \log T - 1,74 \cdot 10^{-3} T - 0,51 \cdot 10^{-5} T^{-2} + 1,20$$

Die erste Aufgabe (1) ist die Bestimmung der
von der Erde aus gesehenen Winkelabstände
von der Sonne (S) zum Planeten (P) und
von der Sonne (S) zum Stern (S*)
für die verschiedenen Planeten (Mars, Venus,
Jupiter, Saturnus) und die Sonne (S) selbst.
Die Winkelabstände sind die Winkel zwischen
den Verbindungsgeraden von der Erde (E) zum
Planet (P) und zum Stern (S*) sowie zwischen
den Verbindungsgeraden von der Sonne (S) zum
Planet (P) und zum Stern (S*)
für die verschiedenen Planeten (Mars, Venus,
Jupiter, Saturnus) und die Sonne (S) selbst.

Die zweite Aufgabe (2) ist die Bestimmung der
Winkelabstände von der Sonne (S) zum Planeten (P)
und zum Stern (S*) für die verschiedenen Planeten
(Mars, Venus, Jupiter, Saturnus) und die Sonne (S)
selbst. Die Winkelabstände sind die Winkel zwischen
den Verbindungsgeraden von der Erde (E) zum
Planet (P) und zum Stern (S*) sowie zwischen
den Verbindungsgeraden von der Sonne (S) zum
Planet (P) und zum Stern (S*)
für die verschiedenen Planeten (Mars, Venus,
Jupiter, Saturnus) und die Sonne (S) selbst.

Die dritte Aufgabe (3) ist die Bestimmung der
Winkelabstände von der Sonne (S) zum Planeten (P)
und zum Stern (S*) für die verschiedenen Planeten
(Mars, Venus, Jupiter, Saturnus) und die Sonne (S)
selbst. Die Winkelabstände sind die Winkel zwischen
den Verbindungsgeraden von der Erde (E) zum
Planet (P) und zum Stern (S*) sowie zwischen
den Verbindungsgeraden von der Sonne (S) zum
Planet (P) und zum Stern (S*)
für die verschiedenen Planeten (Mars, Venus,
Jupiter, Saturnus) und die Sonne (S) selbst.

Durch Einsetzen in Gleichung 7) ergibt sich:

$$9) \log (p - K_{p_A}) = + 4,190 - 11\,144 T^{-1} + 1,94 \log T - 1,16 \cdot 10^{-3} T - 0,34 \cdot 10^5 T^{-2}$$

Von Wöhler, Plüddemann und Wöhler (27) gemessene Dissoziationsdrücke von $ZnSO_4$:

t°C	T°K	T ⁻¹ · 10 ⁴	p [at]	log p
675	948	10,55	0,007	- 2,16
690	963	10,38	0,008	- 2,10
720	995	10,07	0,032	- 1,50
750	1023	9,78	0,080	- 1,10
775	1048	9,54	0,147	- 0,83
800	1073	9,32	0,249	- 0,60

Durch Ausgleichsrechnung ergibt sich :

$$\log p = 13,07 - 14\,530 T^{-1} ;$$

Die Dissoziationsdrücke von $ZnSO_4$:

t°C	T°K	T ⁻¹ · 10 ⁴	nach Treutz und Pakschwer (26)		nach Kelley (20)		nach Wöhler und Mitarb. (27)	
			p [at]	log p	p [at]	log p	p [at]	log p
600	873	11,454	2,393 · 10 ⁻⁴	- 3,621	1,233 · 10 ⁻⁴	- 3,909	2,673 · 10 ⁻⁴	- 3,573
700	973	10,277	7,612 · 10 ⁻³	- 2,118	2,451 · 10 ⁻³	- 2,611	1,374 · 10 ⁻²	- 1,862
800	1073	9,320	0,1277	- 0,894	2,701 · 10 ⁻²	- 1,568	0,3373	- 0,472
850	1123	8,905	0,4697	- 0,328	7,525 · 10 ⁻²	- 1,123	1,352	+ 0,131
875	1148	8,711	0,7721	- 0,112	0,1213	- 0,916		
900	1173	8,525	1,339	+ 0,127	0,1915	- 0,718		
950	1223	8,177			0,4643	- 0,333		
1000	1273	7,855			0,9714	- 0,013		

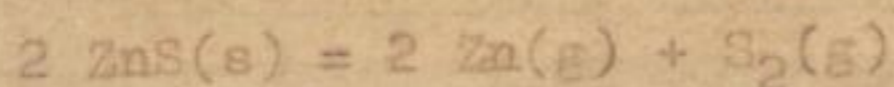
Nach Abb.26 ist die Übereinstimmung für die Darlegung des Röstverlaufes von Zinkblende an Hand des Systems Zn-S-O aus-

reichend. Für dessen Aufstellung werden die Werte von Trautz und Pakschwer (26) verwendet (Abb.27). Von einer Berechnung der freien Bildungsenthalpie von $ZnSO_4$ aus deren Dampfdruckmessungen wird abgesehen, da diese hierfür nicht sicher genug erscheinen.

14.14 Die Enthalpie der zu einer ZnS-Verflüchtigung führenden Reaktionen

1.) Die thermische Dissoziation :

Nach Abschnitt 14.2 gilt für :

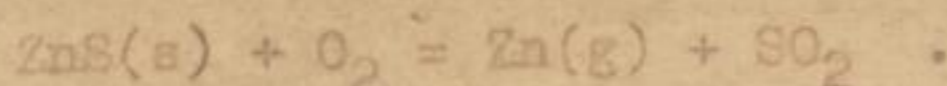


bei Temperaturen von $1200 - 1450^\circ C$:

$$\Delta G^\circ = 179\,060 - 91,948 T ; \Delta H = + 179\,060 \text{ cal .}$$

Je kg thermisch zu dissoziierendes ZnS werden also + 920 kcal benötigt.

2.) Die oxydierende ZnS-Verflüchtigung nach :



Aus Abschnitt 14.2 und 14.9 folgt :

	Reaktion	ΔG° [cal]
+	$S_2(g) + 2 O_2 = 2 SO_2$	$- 175\,240 + 34,62 T$
+	$2 ZnS(s) = 2 Zn(g) + S_2(g)$	$+ 179\,060 - 91,948 T$
Σ	$2 ZnS(s) + 2 O_2 = 2 Zn(g) + 2 SO_2$	$+ 5\,820 - 57,328 T$

Für die Enthalpie der Summenreaktion gilt also im Temperaturbereich von $1200^\circ C - 1450^\circ C$:

$$\Delta H = + 2,91 \text{ kcal/Mol ZnS bzw. } 30 \text{ kcal/kg ZnS}$$

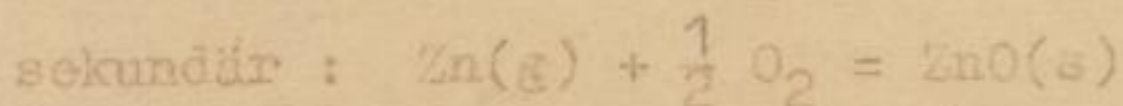
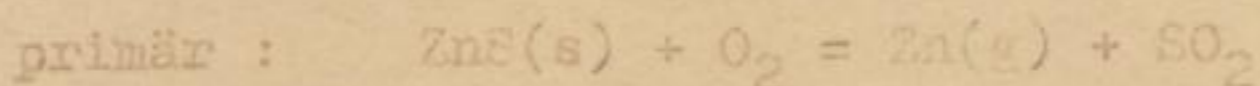
Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Two faint horizontal lines of text, possibly a section header or a separator.

Main body of faint, illegible text, appearing to be several paragraphs of bleed-through.

Dr. ...
Freiberg, ...

3.) Die verflüchtigende Röstung von ZnS mit Luftüberschuß nach :



Nach Abschnitt 14.2 und 14.3 gilt :

	Reaktion	$\Delta G^\circ [\text{cal}]$
-	$2 \text{ZnO(s)} = 2 \text{Zn(g)} + \text{O}_2$	$- 226\,460 + 98,188 T$
+	$\text{S}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_2$	$- 173\,240 + 34,62 T$
+	$2 \text{ZnS(s)} = 2 \text{Zn(g)} + \text{S}_2(\text{g})$	$+ 179\,060 - 91,948 T$
Σ	$2 \text{ZnS(s)} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{ZnO(s)} + 2 \text{SO}_2$	$- 220\,640 + 40,790 T$

Die Enthalpie der Summenreaktion beträgt im Temperaturbereich von $1200^\circ - 1450^\circ\text{C}$

$$\Delta H = - 110,320 \text{ kcal/Mol ZnS bzw. } - 1130 \text{ kcal/kg ZnS}$$

14.15 Die Berechnung der Gaszusammensetzung beim Schwebeschmelzen nach A. Lange und Barthel

Das Schwebeschmelzen (vereinfacht) :

CO wird an Luft verbrannt und die Verbrennungsgase reagieren mit festem ZnS nach Abschnitt 10.4,2. Es dürfen also nur gasförmige Reaktionsprodukte entstehen. Ein ZnO(s) - Flugstaub soll sich nicht bilden (Abschnitt 10.4,3).

Gesucht :

Die Abhängigkeit der Partialdrucke p_{Zn} und p_{SO_2} sowie des Verhältnisses $p_{\text{CO}_2} : p_{\text{CO}}$ von der Temperatur.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Second line of faint, illegible text.

Third line of faint, illegible text.



Fourth line of faint, illegible text.

Fifth line of faint, illegible text.

Sixth line of faint, illegible text.

Seventh line of faint, illegible text.

Eighth line of faint, illegible text.

Ninth line of faint, illegible text.

Tenth line of faint, illegible text.

Eleventh line of faint, illegible text.

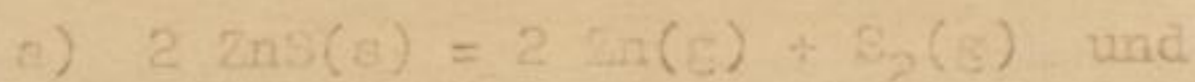
Faint text at the bottom center of the page, possibly a signature or date.

Die Gasphase :

Die Hauptbestandteile der Gasphase sind :

$Zn(g)$; SO_2 ; CO und CO_2 .

Die Partialdrucke p_{O_2} und p_{S_2} können vernachlässigt werden, da in hier interessierendem Temperaturbereich noch keine merkliche thermische Dissoziation nach



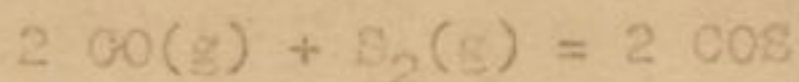
eintritt und außerdem die S_2 - und O_2 -Gehalte in der Gasphase durch deren erhebliche Zn -Partialdrucke nach

$$K_{p_a}) = p_{Zn}^2 \cdot p_{S_2} \quad \text{und}$$

$$K_{p_b}) = p_{Zn}^2 \cdot p_{O_2}$$

zu noch tieferen Werten verschoben werden.

Auch COS wird sich nur in unbedeutenden Mengen bilden, da sich die Gleichgewichtskonstante der Reaktion :



$$K_p = \frac{p_{COS}^2}{p_{CO}^2 \cdot p_{S_2}}$$

mit steigender Temperatur verkleinert und nach Kubaschewski (10) bereits bei $950^\circ C$ den Wert 1 erreicht. Berücksichtigt man die vernachlässigbar kleinen S_2 - Partialdrucke der Reaktionsgase (s.o.), so ergibt sich, daß in der Gasphase keine nennenswerten COS -Gehalte vorliegen können.

Feste Phasen :

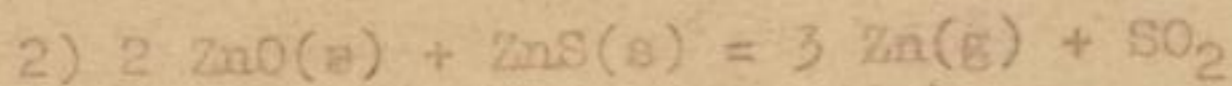
Im System soll nur $ZnS(s)$ als feste Phase auftreten. Die

Gleichgewichte mit $ZnO(s)$ sollen zwar erfüllt sein; es darf jedoch aus $ZnS(s)$ gerade noch kein $ZnO(s)$ entstehen. Dies bedingt, daß in der Gasphase das gleiche Mengenverhältnis Zink : Schwefel vorliegt wie im festen ZnS . Da der Schwefel im Gas als SO_2 gebunden ist, folgt hieraus :

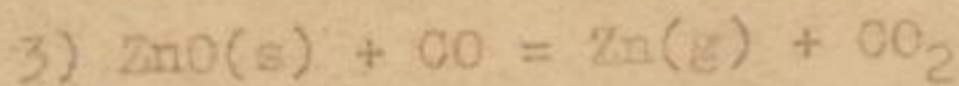
$$1) \quad p_{Zn} = p_{SO_2}$$

Die Gleichgewichte :

Das System muß folgende Gleichgewichte erfüllen :



$$K_{p2}) = p_{Zn}^3 \cdot p_{SO_2}$$



$$K_{p3} = p_{Zn} \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

Die Berechnung der Gleichgewichte :

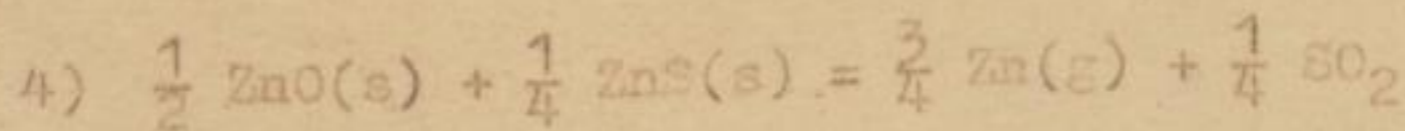
Aus 1) und 2) folgt :

$$p_{Zn}^4 = p_{SO_2}^4 = K_{p2}) ; \quad p_{Zn} = p_{SO_2} = \sqrt[4]{K_{p2})}$$

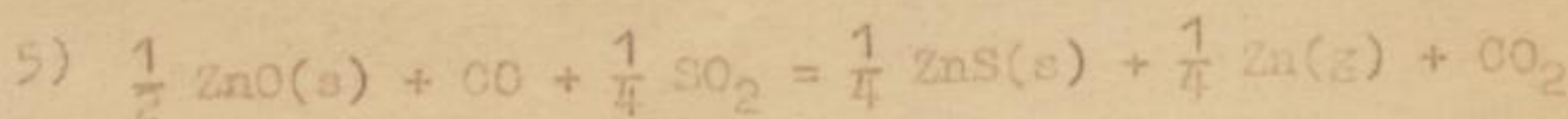
Durch Einsetzen in 3) ergibt sich :

$$K_{p3}) = \sqrt[4]{K_{p2})} \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} ; \quad \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{K_{p3})}{\sqrt[4]{K_{p2})}}$$

Vereinfachung der Gleichungen :



$$p_{Zn} = p_{SO_2} = K_{p4})$$



$$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = K_{p5})$$

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text in the middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower middle section of the page.

Faint, illegible text in the lower section of the page.

Faint, illegible text in the bottom section of the page.

	Reaktion	ΔG^0 [cal]	Abschnitt
+	$\frac{1}{2} \text{ZnO(s)} + \frac{1}{4} \text{ZnS(s)} = \frac{3}{4} \text{Zn(g)} + \frac{1}{4} \text{SO}_2$	+ 57 342 - 31,717 T	14.7
-	$\frac{1}{4} \text{ZnS(s)} = \frac{1}{4} \text{Zn(g)} + \frac{1}{8} \text{S}_2(\text{g})$	- 22 382 + 11,494 T	14.2
+	$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	- 94 200 - 0,200 T	14.10
+	$\frac{1}{2} \text{ZnO(s)} = \frac{1}{2} \text{Zn(g)} + \frac{1}{4} \text{O}_2$	+ 56 615 - 24,547 T	14.9
-	$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$	+ 26 700 + 20,950 T	14.10
-	$\frac{1}{8} \text{S}_2 + \frac{1}{4} \text{O}_2 = \frac{1}{4} \text{SO}_2$	+ 21 655 - 4,328 T	14.9
Σ	$\frac{1}{2} \text{ZnO(s)} + \text{CO} + \frac{1}{4} \text{SO}_2 = \frac{1}{4} \text{ZnS(s)} + \frac{1}{4} \text{Zn(g)} + \text{CO}_2$	-11 612 + 3,369 T	

Aus $\Delta G^0 = - RT \ln K_p = - 4,574 T \log K_p$

ergibt sich für :

Reaktion 4) :

$$\log K_{p4}) = \log p_{\text{Zn}} = \log p_{\text{SO}_2} = 6,934 - 12 537 T^{-1}$$

Reaktion 5) :

$$\log K_{p5}) = \log \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right) = - 0,737 + 2539 T^{-1}$$

$^{\circ}\text{C}$	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
$p_{\text{Zn}} = p_{\text{SO}_2}$	0,027	0,050	0,092	0,162	0,276	0,455	0,730
$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$	9,71	8,57	7,53	6,71	6,04	5,46	4,96

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.



Verzeichnis der verwendeten Literatur

- 1.) A.Lange Metallurgie u.Gießertechnik 4(1954)538
- 2.) Bryk Redex-Rundschau (1952) 7
- 3.) Barth "Die Metallverflüchtigung mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von ZnO" Verlag Knapp, Halle, 1935
- 4.) Siebers Dissertation an der Technischen Hochschule Berlin, 1930
- 5.) Graumann Unveröffentlichte Studienarbeit am Metallhütteninstitut der Bergakademie Freiberg 1954
- 6.) Wagenmann Unveröffentlichte Studienarbeit am Metallhütteninstitut der Bergakademie Freiberg 1954
- 7.) Pogoreli Z.Phys.Chem.(UdSSR) 22 (1948) 731
- 8.) Mc.Cabe Journal of Metals; Trans.196 (1954) 969
- 9.) Hsiao und Schlechten Journal of Metals, Trans.194 (1952) 65
- 10.) Kubaschewski u.Evans "Metallurgical Thermochemistry" Pergamon Press Ltd; London 1956
- 11.) Okunew und Popowkina Ber.Akad.Wiss. UdSSR 107(1956) 97
- 12.) Kohlmeier u. Goldschmidt Erzmetall 7 (1954) 387
- 13.) Hunsinger Z. Metallkunde 44 (1953) 261
- 14.) Meyer u. Ronge Z.Angew.Chem.52 (1939) 637
- 15.) Fischer u. Gewehr Z.Anorg.Chem.209 (1932) 17
- 16.) Analyse der Metalle, Bd.I S.417, Springer-Verlag 1949
- 17.) Biltz-Fischer "Die Ausführung quantitativer Analysen" S.511, Hirzel-Verlag Stuttgart, 1955

- 18.) Analyse der Metalle, Bd. II, 1. Teil, S. 623, Springer-Verlag 1953
- 19.) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. 52
Ergänzungsband 1956
- 20.) Kelley Bull. Bur. Min. 406 (1937)
- 21.) Lumsden Discuss. Faraday Soc. 4 (1945) 239
- 22.) W. Lenge "Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde" Springer-Verlag 1949
- 23.) Feiser Metall und Erz 26 (1929) 269
- 24.) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. 9
Teil B, Lieferung 1, 1953, S. 203
- 25.) Bodenstein
u. Falkenberg Z. Elektrochem. 45 (1940) 132
- 26.) Trautz u.
Pakschwer J. Prakt. Chem. 122 (1929) 147
- 27.) Wöhler, Plüddemann
u. Wöhler Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41 (1908) 703
- 28.) Kapustinski
u. Shamoyski Z. Phys. Chem. (JSSR) 4 (1935) 791;
entnommen (24) S. 336
- 29.) Jänecke Z. Anorg. allg. Chem. 151 (1926) 289
- 30.) Kapustinski
u. Korshunow Z. Phys. Chem. (JSSR) 2 (1933) 220
- 31.) Barthel Persönliche Mitteilungen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1955 bis März 1957 am Metallhütteninstitut der Bergakademie Freiberg unter der Leitung von Herrn Prof. A.LANGE durchgeführt.

Ich möchte es an dieser Stelle nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof.A.LANGE für seine Anregungen und Ratschläge sowie für sein stetes freundliches Entgegenkommen auch in Fragen, die über den Rahmen der Arbeit hinausgingen, herzlichst zu danken.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Bücherei
Bergakademie
Auerberg

