



## **THERMIT<sup>®</sup>-VERFAHREN**

**EINE STUNDE CHEMIEUNTERRICHT**

<b>1. Geschichte der Aluminothermie .....</b>	<b>3</b>
<b>2. Grundlagen der Aluminothermie .....</b>	<b>3</b>
2.1 Redoxreaktion.....	3
2.2 Stöchiometrie .....	4
2.3 Reaktionswärme (Reaktionsenthalpie).....	5
2.4 Aktivierungsenergie.....	6
<b>3. Anwendung der Aluminothermie .....</b>	<b>7</b>
3.1 Herstellung kohlefreier Metalle.....	7
3.2 Thermit®-Schweißen.....	7

Herausgeber:

ELEKTRO-THERMIT GMBH & CO. KG

A GOLDSCHMIDT COMPANY

Chemiestr. 24, 06132 Halle (Saale), Deutschland

Telefon +49 345 7795-600, Fax +49 345 7795-770

et@goldschmidt.com, www.goldschmidt.com

Stand der Dokumentation: 2023-07-11

Bilder: Elektro-Thermit GmbH & Co. KG

## 1. Geschichte der Aluminothermie

Die Geschichte der Aluminothermie, d. h. der Erzeugung von Wärme mit Hilfe von Aluminium, ist sehr eng mit der Entdeckung und Erforschung des Aluminiums verbunden.

Im Vergleich zu anderen Metallen ist Aluminium noch nicht lange bekannt. Es wurde erst 1809 durch Sir Humphry Davy entdeckt und bekam von ihm seinen Namen. In reiner Form wurde Aluminium erstmals 1827 von Wöhler in Göttingen hergestellt. Es kostete in dieser Zeit mehr als Gold. In den folgenden Jahren wurde der Herstellprozess des Aluminiums von verschiedenen Forschern weiterentwickelt, so dass die Ausbeute bei der Aluminiumgewinnung erheblich stieg. Dadurch fiel der Preis des Aluminiums in wenigen Jahren deutlich.

Grundlegend für die Aluminothermie ist die bereits 1856 von Tissier erkannte und 1858 von Wöhler genutzte reduzierende Wirkung des Aluminiums. Viele Forscher machten jedoch die Entdeckung, dass bei Redoxvorgängen mit Aluminium wegen der heftigen Reaktion die Tiegel zersprangen.

Als Hans Goldschmidt 1893 begann, die Aluminothermie zu erforschen, ging es ihm zunächst um die Herstellung kohlefreier Metalle, wie etwa Chrom und Mangan, die in der Stahlindustrie für Legierungszwecke benötigt wurden. Unter Ausnutzung der thermischen Energie eines verbrennenden Metalloxid-Aluminium-Gemisches stellte er diese Metalle her. Dabei entdeckte er auch, dass auf diese Weise erstklassiger flüssiger Stahl in kleinen Mengen erzeugt werden konnte. Er erkannte schon früh, dass die dabei freiwerdende Wärmemenge gut für die Verschweißung zweier Metallenden verwendet werden konnte.

1897 entdeckte Prof. Hans Goldschmidt die Möglichkeit der Einleitung eines technisch brauchbaren Reaktionsablaufes durch Initialzündung: Entzündet man ein aluminothermisches Gemisch – von Goldschmidt Thermit® genannt – an einer Stelle, so setzt sich eine exotherme Reaktion ruhig durch das gesamte Gemisch fort. Damit war der Schlüssel zur industriellen Anwendung der Aluminothermie gefunden.

Die erste Thermit®-Schweißung an Straßenbahnschienen wurde 1899 in Wuppertal durchgeführt. Bis zum Ersten Weltkrieg etablierte sich das Thermit®-Verfahren zum weltweit eingesetzten Standard-Schweißverfahren für Straßenbahnschienen. Heute werden Straßen- und Eisenbahnschienen in der ganzen Welt durch Thermit®-Schweißungen verbunden.

## 2. Grundlagen der Aluminothermie

### 2.1 Redoxreaktion

Früher fasste man, Lavoisier folgend, alle Vorgänge, bei denen sich eine Substanz mit Sauerstoff verbindet, als Oxidation auf. Entsprechend bezeichnete man als Reduktion alle Vorgänge, bei denen Sauerstoff aus einer Verbindung abgespalten wird.

Heute versteht man unter Oxidation alle Vorgänge, bei denen ein Atom, Ion oder Molekül Elektronen abgibt.

Oxidation = Elektronenabgabe

Die von einem Teilchen abgegebenen Elektronen werden von einem anderen Teilchen aufgenommen. Diesen umgekehrten Vorgang bezeichnet man als Reduktion.

Reduktion = Elektronenaufnahme

Da einem Teilchen nur dann Elektronen entzogen werden können, wenn diese gleichzeitig von einem anderen Teilchen aufgenommen werden, verlaufen Oxidation und Reduktion stets gekoppelt. Man nennt solche Vorgänge Redoxreaktionen.

#### Redoxreaktion = Elektronenverschiebung

Eine typische Redoxreaktion ist die aluminothermische Reaktion, bei der ein Metalloxid mit Hilfe von Aluminium reduziert wird. Gleichzeitig wird Aluminium oxidiert.

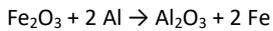
Der Vorgang lässt sich folgendermaßen abbilden:

Metalloxid + Aluminium → Aluminiumoxid + Metall

**Beispiel:**  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}$

Elektronenübergänge sind teilweise nicht so leicht nachzuweisen, vor allem wenn Atome und Moleküle an der Reaktion beteiligt sind. Aus diesem Grund wurden Oxidationszahlen eingeführt. Den Atomen werden dabei nach bestimmten Regeln angenommene Ladungen zugeordnet.

Für die o.g. Reaktion bedeutet das:



Es zeigt sich, dass die Oxidationszahl des Eisens bei der aluminothermischen Reaktion von +3 auf  $\pm 0$  fällt, d. h. es werden Elektronen aufgenommen. Nach der Definition ist dieser Vorgang eine Reduktion. Gleichzeitig nimmt die Oxidationszahl des Aluminiums von  $\pm 0$  auf +3 zu. Es werden Elektronen abgegeben. Dieser Vorgang wird als Oxidation bezeichnet.

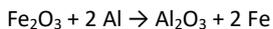
Aluminium wird also als Reduktionsmittel benutzt, während Eisenoxid das Oxidationsmittel darstellt. Ein Reduktionsmittel wirkt umso stärker, je leichter es Elektronen abgibt. Entsprechend ist die Stärke eines Oxidationsmittels davon abhängig, wie leicht es Elektronen aufnimmt.

Da bei allen aluminothermischen Reaktionen das gleiche Reduktionsmittel (Aluminium) benutzt wird, hängt die Stärke der aluminothermischen Redoxreaktion allein von der Stärke des Oxidationsmittels ab. Je edler das Metall ist, desto leichter lassen sich Metalloxide reduzieren.

D. h., die aluminothermische Reaktion verläuft umso intensiver, je edler das Oxidationsmittel ist. So lässt sich CuO leichter auf aluminothermischem Weg reduzieren als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Redoxreihe).

## 2.2 Stöchiometrie

Die chemische Gleichung der aluminothermischen Reaktion



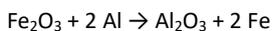
besagt qualitativ, dass Eisenoxid und Aluminium zu Aluminiumoxid und Eisen reagieren. Quantitativ lassen sich daraus die Massenverhältnisse der beteiligten Elemente errechnen.

Man benutzt dafür die relativen Atom- bzw. Molekülmassen. Die relativen Atommassen können dem Periodensystem der Elemente entnommen werden. Sie haben keine Einheiten. In unserem Beispiel betragen die relativen Atommassen der beteiligten Elemente folgende Werte:

Fe 55,85  $\approx$  56

O 15,999  $\approx$  16

Al 26,98  $\approx$  27



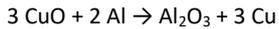
$$(2 \times 56 + 3 \times 16) + 2 \times 27 \rightarrow (2 \times 27 + 3 \times 16) + 2 \times 56$$

$$160 \text{ g} + 54 \text{ g} \rightarrow 102 \text{ g} + 112 \text{ g}$$

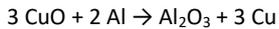
Es reagieren 160 g Eisenoxid und 54 g Aluminium zu 102 g Aluminiumoxid und 112 g Eisen.

Das Gemisch aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  wird als Thermit® und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Schlacke bezeichnet.

214 g Thermit® reagieren also zu 102 g Schlacke und 112 g Eisen.

**Für die aluminothermische Reduktion von Kupferoxid gilt:**

Mit der relativen Atommasse für Kupfer  $\text{Cu} = 63,55$  ( $\approx 64$ ) ergeben sich folgende stöchiometrische Mengen:



$$3 \times (64 + 16) + 2 \times 27 \rightarrow (2 \times 27 + 3 \times 16) + 3 \times 64$$

$$240 \text{ g} + 54 \text{ g} \rightarrow 102 \text{ g} + 192 \text{ g}$$

Aus 240 g Kupferoxid und 54 g Aluminium entstehen bei der aluminothermischen Reaktion 102 g Aluminiumoxid und 192 g Kupfer.

**Oder:** 294 g Kupfer-Thermit® reagieren zu 102 g Schlacke und 192 g Kupfer.

**2.3 Reaktionswärme (Reaktionsenthalpie)**

Jede chemische Reaktion ist mit einem Energieumsatz meist in Form von Wärmevergängen verknüpft. Die freiwerdende oder benötigte Energie wird als Reaktionswärme oder Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$  bezeichnet. Man unterscheidet chemische Vorgänge, bei denen Wärme erzeugt wird, sogenannte exotherme Prozesse, und Prozesse, bei denen Wärme verbraucht wird, sogenannte endotherme Prozesse.

Die Betrachtung des Vorzeichens der Reaktionswärme erfolgt stets vom Standpunkt der Stoffe aus. Bei exothermen Vorgängen verlieren die Produkte Energie an die Umgebung. Daher wird hier die Reaktionswärme  $\Delta_r H$  negativ, bei endothermen Reaktionen entsprechend positiv. Reaktionswärmern werden üblicherweise in Joule angegeben und auf 1 Mol der reagierenden Stoffe bezogen.

Die Bildungswärme bzw. Bildungsenthalpie beschreibt den Energieumsatz bei der Bildung von 1 Mol einer Verbindung aus ihren Elementen. Oft sind das Reaktionen, die so nicht einfach durchzuführen sind. Üblicherweise wird die Bildungsenthalpie auf Standardbedingungen (298 K und 1,013 bar) bezogen und dann als Standardbildungsenthalpie  $\Delta_f H^0$  bezeichnet.

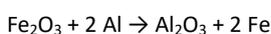
In der nachfolgenden Tabelle ist die zur Bildung der Oxide aus dem jeweiligen Metall erforderliche Standardbildungsenthalpie aufgelistet.

Metalloxid	Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ [kJ/mol]
TiO <sub>2</sub>	-944,12
MnO <sub>3</sub>	-957,52
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.130,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1.674,72
CuO	-155,95
NiO	-240,74
FeO	-272,22
MoO <sub>2</sub>	-548,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-826,05

Die Oxidation der Metalle ist also ein exothermer Prozess, bei dem eine mehr oder weniger große Wärmemenge frei wird. Die gleiche Wärmemenge muss der Reaktion zugeführt werden, um das Aluminiumoxid zu reduzieren. Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie einer Redoxreaktion findet folgende Gleichung Anwendung:

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta_f H^0_{(\text{Produkte})} - \sum \Delta_f H^0_{(\text{Edukte})}$$

Für die aluminothermische Reaktion von Eisen-Thermit® ergibt sich daraus:



$$\Delta_r H^0 = -1.675 \text{ kJ/mol} - (-826 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta_r H^0 = -849 \text{ kJ/mol}$$

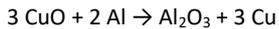
Zur Reduktion von 1 Mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  werden 826 kJ gebraucht (endothermer Prozess), während bei der Oxidation von 1 Mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.675 kJ frei werden (exothermer Prozess). Bei der Reaktion von 214 g Eisen-Thermit® wird also eine Reaktionswärme von ca. 850 kJ frei.

Auf 1 kg Thermit® bezogen bedeutet das 3.970 kJ.

Die Wärmemenge, die bei der Thermit®-Reaktion freigesetzt wird, kann als Temperatur gemessen werden und beträgt bei dieser Reaktion ca. 2.500 °C.

Auch bei der Reaktion von Kupferoxid mit Aluminium stehen sich wieder ein endothermer Prozess, die Reduktion des  $\text{CuO}$ , und ein exothermer Prozess, die Oxidation des Aluminiums zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegenüber.

Es ergibt sich laut Tabelle folgende Bildungsenthalpie:



$$\Delta_f H^\circ = -1.675 \text{ kJ/mol} - 3 \times -156 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H^\circ = -1.207 \text{ kJ/mol}$$

Bei der Reaktion von 294 g Kupfer-Thermit® entsteht eine Bildungswärme von 1.207 kJ/mol.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Metalloxide leichter reduziert werden, je edler das Metall ist. Die Betrachtung der freiwerdenden Bildungswärme bei diesen beiden Reaktionen bestätigt diese Aussage. Je edler das Metall ist, desto geringer ist die Bildungswärme bei der Reduktion des Oxids.

Da die Bildungsenthalpie des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei allen aluminothermischen Reaktionen gleich ist, ist die gesamte Bildungswärme der Reaktion umso größer, je edler das Metall ist.

Bei der Reaktion von Kupfer-Thermit® wird also mehr Energie freigesetzt als bei der Reaktion von Eisen-Thermit®.

Die aluminothermische Oxidation lässt sich mit anderen Oxidationsvorgängen, z. B. der Verbrennung von Kohle vergleichen. Der für die Verbrennung bzw. Oxidation notwendige Sauerstoff wird bei der Aluminothermie jedoch nicht aus der Luft zugeführt, sondern er entsteht bei der Reduktion eines Metalloxids.

## 2.4 Aktivierungsenergie

Mischt man ein Metalloxid und Aluminium im stöchiometrischen Verhältnis, so tritt ohne äußere Einflüsse keine Reaktion ein. Man braucht zur Einleitung der Reaktion eine gewisse Aktivierungsenergie.

Viele Chemiker haben versucht, diese Aktivierungsenergie durch Erhitzen des gesamten aluminothermischen Gemisches aufzubringen. Die Folge war eine explosionsartige Reaktion.

Goldschmidt erkannte, dass die Aktivierungsenergie nur an einem Punkt des Gemisches eingebracht werden muss. Die durch die stark exotherme Reaktion entstehende Wärme reicht aus, um die benachbarten Teilchen zu aktivieren, so dass der Vorgang selbständig abläuft.

Die Aktivierungsenergie kann bei der Aluminothermie durch ein sogenanntes Entzündungsgemisch bzw. ein Anzündstäbchen ähnlich einer Wunderkerze zugeführt werden.

### **3. Anwendung der Aluminothermie**

Die aluminothermische Reaktion kann technisch für verschiedenste Zwecke eingesetzt werden.

#### **3.1 Herstellung kohlefreier Metalle**

Bei der Herstellung kohlefreier Metalle durch eine aluminothermische Reaktion, wie z. B. bei der Herstellung von Chrom, wird das aluminothermische Gemisch in ein Reaktionsgefäß gefüllt, in dem sich nach der Reaktion die Reaktionsprodukte, reines Metall und Schlacke, absetzen.

#### **3.2 Thermit®-Schweißen**

Da die Thermit®-Reaktion fast unabhängig von äußeren Energiequellen durchgeführt werden kann, hat sich dieses Verfahren in der Schweißtechnik durchgesetzt.

Die moderne Thermit®-Technik ermöglicht die Herstellung von Thermit®-Stahl beliebiger Art und Zusammensetzung.

Für Schienenstoßschweißungen im Gleis wird die Thermit®-Schienenschweißung weltweit als Regelverfahren eingesetzt. Zur Durchführung der Thermit®-Schienenschweißung werden die Enden der mit einer verfahrensabhängigen Lücke verlegten Schienen mit vorgefertigten Gießformen aus Quarzsand umgeben.

Nach Abdichten der Gießformen im Bereich der Schienenanlageflächen mit feuerfestem Material werden das Gießsystem und die Schienenenden von oben vorgewärmt. Anschließend wird der in einem Reaktionstiegel erzeugte ca. 2.500 °C heiße Thermit®-Stahl in die Gießform geleitet, wo er die Schienenenden aufschmilzt und homogen miteinander verbindet. Nach etwa 4-5 min werden die Gießformen und die Schweißgutüberstände entfernt. Nach vollständigem Erkalten wird die Schweißung profilgerecht geschliffen.