

Folgerungen speziell für die Ammoniaksynthese

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß es sowohl für den Nutzungsgrad als auch für die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes eine Schranke gibt, die etwa durch den Wert der Kenngröße $\alpha = 1$ angegeben wird. Jenseits dieser Schranke nimmt der Nutzungsgrad wie auch die Temperaturabhängigkeit infolge der Konzentrationsverarmung im Korninnern ab. Diese Schranke läßt sich natürlich durch Zerkleinerung der Kontaktmasse hinauschieben, indem man also in der Kenngröße (2) den Faktor $1/R^2$ vergrößert. Doch ist dies oft unerwünscht, da hierdurch der Strömungswiderstand der Kontaktschicht ansteigt. Es gibt nun aber noch eine zweite Möglichkeit. Diese besteht darin, den Diffusionskoeffizienten D_{eff} zu erhöhen. Zu diesem Zwecke hat man als Grundmaterial des Katalysators eine solche Substanz zu wählen, an der die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionspartner oder Reaktionsprodukte eine gute Oberflächendiffusion besitzen. Denn die Oberflächendiffusion bleibt auch bei höheren Gesamtdrücken in ihrer Transportkapazität erhalten.

Es könnte daher bei solchen technischen Kontaktprozessen ein Grundmaterial mit guter Oberflächendiffusion gleichsam als Promotor wirken. Andererseits wäre es interessant, die von der Technik entwickelten Hochdruckkatalysatoren daraufhin zu untersuchen, ob und wie weit ihre spezielle Wirksamkeit für höhere Drücke auf Oberflächendiffusion beruht.

Dieser Fall scheint bei der Hochdrucksynthese des Ammoniaks tatsächlich vorzuliegen. Denn bei Annahme normaler Diffusion im Kontaktinnern folgt aus den angeführten Rechnungen, daß man sich bereits weit im Gebiet der niedrigen Nutzungsgrade befinden müßte¹⁾.

Dies leuchtet ohne weiteres ein, wenn man bedenkt, daß bei einem Druck von 200 at der Diffusionskoeffizient im Gasraum (der Poren) nur $1/100$ stel seines Wertes bei Atmosphärendruck besitzt. Nach den Erfahrungen der Technik soll jedoch Zerkleinerung des

¹⁾ Eine numerische Abschätzung mit diesem Ergebnis wurde von C. Wagner, Fußnote 3, dort S. 131, durchgeführt.

Kontaktmaterials (übliche Korndurchmesser 1 cm) nicht zu nennenswerter Umsatzsteigerung führen. Das kann nach obigem darauf beruhen, daß eben nicht nur normale Diffusion im Porenquerschnitt vorliegt, sondern daß die NH_3 -Molekeln bzw. die Zwischenstoffe NH und NH_2 erhebliche Oberflächendiffusion an den Porenwänden aufweisen, so daß sich vom Korninnern zur äußeren Kornoberfläche keine großen Konzentrationsdifferenzen ausbilden können.

Nun liegt allerdings in diesem Falle, im Gegensatz zur physikalischen Adsorption des CO_2 an Aktivkohlen, aktivierte Adsorption vor, bei der zur Oberflächendiffusion erheblich höhere Energieschwellen zu überwinden sind. Da die Temperaturen der Ammoniaksynthese aber um $470^\circ C \sim 750^\circ C$ abs. liegen, dürfte die thermische Energie der adsorbierten Partikeln, insbesondere der NH - und NH_2 -Radikale, zur Überwindung dieser Energieschwellen ausreichen. Aus der bei CO_2 an Aktivkohlen erhaltenen Aktivierungsenergie von 6 kcal/mol bei $0^\circ C$ läßt sich jedenfalls abschätzen, daß bei der absoluten Temperatur T i. a. Energieschwellen von $10 RT$ durch Oberflächenwanderung noch leicht überwunden werden können. Das entspricht bei der Ammoniaksynthese also Energieschwellen von rund 15 kcal/mol.

Überdies konnten Joris und Taylor²⁾ einen mittelbaren Nachweis für die Oberflächenwanderung der Stickstoffhydride erbringen. Wie sie feststellten, verläuft der Isotopenaustausch



außerordentlich langsam, wenn man ein Gemisch der beiden Stickstoffisotopen ohne weiteren Zusatz an Ammoniak-Eisenkontakten adsorbieren läßt. Mischt man jedoch Wasserstoff bei, so daß sich auf der Oberfläche NH und NH_2 bilden können, so geht der Austausch wesentlich schneller vor sich. Bereits Joris und Taylor führen diesen Effekt auf die naheliegende Möglichkeit zurück, daß die NH - und NH_2 -Gruppen leichter auf der Oberfläche wandern können als die wesentlich fester gebundenen N-Atome. [B 4]

Eingeg. 17. Okt. 1944.

²⁾ G. G. Joris u. H. S. Taylor, J. chem. Physics 7, 893 [1939].

Untersuchungen über galvanische Vermessung

Von Prof. Dr. KURT UEBERREITER,

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie, Berlin-Dahlem und Physikal.-Chem. Institut der Universität Berlin

Wegen ihrer großen technischen Bedeutung wurden die galvanischen Messingbäder schon häufig untersucht¹⁾. Besonders Raub und Krause²⁾ befassen sich in einer größeren Arbeit mit dem Aufbau galvanischer Messing-Niederschläge. Im folgenden werden Versuchsergebnisse mit Messing-Bädern bei höheren Meßtemperaturen mitgeteilt. Zweck der Untersuchung ist, die Zusammenhänge zwischen Legierungszusammensetzung, Stromausbeute und der Niederschlagsmenge in Abhängigkeit von Badzusammensetzung, Temperatur sowie Stromdichte zu erforschen.

Meßvorrichtung

Längere Vorarbeit benötigte die Entwicklung einer einfachen Apparatur, die gut reproduzierbare Werte liefert und die sowohl in kleinsten Gläsern als auch in großtechnischen Messing-Bädern als Prüfgerät eingesetzt werden kann. Sie besteht gemäß Bild 1 im wesentlichen aus einem Rahmen aus Kunststoff, der die Elektroden auf 0,8 cm Abstand hält. Diese stehen einander flächengleich gegenüber, die Anoden sind starke Messing-Bleche, die Kathode ein Platin-Blech von je etwa $4 \times 4 \text{ cm}^2$. Um Fehlerquellen zu vermeiden, die bei längerer Benutzung ein und desselben Bades durch Auflösung der Elektroden und Änderung der Badzusammensetzung entstehen, muß für jeden Versuch ein neues Bad genommen werden. Das Gerät muß daher im Hinblick auf sparsamen Lösungsver-

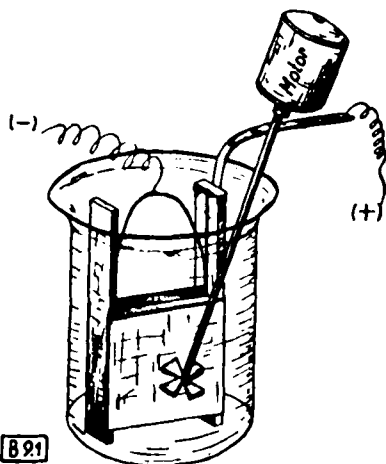


Bild 1
Meßvorrichtung für Messingbäder

brauch klein sein. Bei dieser Arbeitsweise fällt dann auch die vom Bad abweichende Zusammensetzung der Anoden nicht ins Gewicht. Ganz besonders zweckmäßig ist diese kleine Einhängelorm für die Nachprüfung großtechnischer Bäder, sie kann im Fabrikationsprozeß als Prüfgerät für die Arbeit des Bades, seine Stromausbeute und Legierungszusammensetzung eingesetzt werden.

Ausführung der Messung

Das Platinblech wird zur Ausführung der Messung in Säure gereinigt, getrocknet, gewogen und dann in die Mitte des Elektrodenhalters eingeschoben und mit diesem in ein passendes Becherglas gebracht. Zur Zeitersparnis ist es zweckmäßig, die für eine ganze Versuchsserie ausreichende Badflüssigkeit bereits vorher auf die Untersuchungstemperatur zu bringen. Eine bestimmte Menge davon wird in ein Becherglas, das sich in einem Thermostaten befindet, überführt und nach Inbetriebsetzen des Kunststoffführers auf die genaue Endtemperatur gebracht. Diese Arbeit erübrigt sich, wenn das Gerät zur Kontrolle eines großen Galvanisierbades dienen soll. Es wird dann einfach während des laufenden Fabrikationsbetriebes in einer Ecke des Bades angebracht, wo natürlich noch ausreichende Rührung vorhanden sein muß.

Nach 5 oder 10 Minuten Elektrolysendauer wird das Platin-Blech aus dem Elektrodenrahmen herausgezogen, getrocknet und gewogen. Man kann jetzt die Stromausbeute berechnen, sowie Farbe und Güte des Niederschlages beurteilen. Man bestimmt das Kupfer quantitativ sehr bequem wie folgt: Der Niederschlag wird in verd. Schwefelsäure elektrolytisch abgelöst, das Blech befindet sich zu diesem Zweck im Innern einer Platin-Netzelektrode, es wird dann abgespült und durch eine umlaufende Elektrode o. dgl. ersetzt. Das Kupfer kann auf 1% genau bestimmt werden; deshalb kann man, wenn das Bad keine Verunreinigungen enthält, das Zink zumeist durch Differenzbildung mit der Gesamtniederschlagsmenge berechnen.

¹⁾ Literatur bei W. Pfanhauser: Galvanotechnik, Leipzig 1941, S. 683/706.
²⁾ S. Raub u. P. Krause, Z. Elektrochem. 50, 91 [1944].

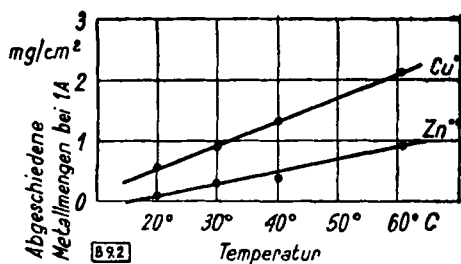


Bild 2
Abgeschiedene Metallmengen bei 1 A in
Abhängigkeit von der Temperatur

Für die Versuche benutzten wir ein für die galvanische Vermessung übliches Bad. Seine Zusammensetzung wurde in der Weise abgeändert, daß bei gleicher Gesamtzahl der Ionen sich das Verhältnis von Kupfer zum Zink ändert, indem einmal der Zink-, das andere Mal der Kupfer-Gehalt überwiegt. Die Bad-Rezepte sind in Tabelle 1 enthalten. Auch ein reines Kupfer- und Zink-Bad wurden vermessen, die Konzentrationsverhältnisse entsprechen den Messing-Bädern und sind ebenfalls in Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1
Badzusammensetzungen
(g Salze in 1 l Wasser)

Messing-Bäder			Kupfer-Bad	Zink-Bad	
a	b	c	—	—	
52,4	45	10	—	58,9	Zinkcyanid
25	20	48,6	45	—	Kupfercyanid
80	80	80	80	80,0	Natriumcyanid
0,8	0,8	0,8	—	—	Ammoniumchlorid

Versuchsergebnisse

Will man die Temperaturabhängigkeit der Legierungszusammensetzung verstehen, so muß man zuvor über die Beweglichkeitsänderung der einzelnen Ionen bei Temperaturerhöhung Bescheid wissen; das Verständnis des Verhaltens der Legierungsbäder wird dann sehr erleichtert. In Bild 2 sind die aus reinen Kupfer- und Zink-Bädern bei 1 A abgeschiedenen Metallmengen aufgetragen (natürlich unter Berücksichtigung der Zweiwertigkeit des Zink-Ions). Der Temperaturkoeffizient des Kupfer-Ions ist etwa doppelt so groß wie der des Zink-Ions. In Mischung beider Ionen ist daher bei Erhöhung der Temperatur ein allmähliches Zunehmen des Kupfer-Gehaltes im Niederschlag zu erwarten. Diese Voraussage wird durch die Messungen bestätigt, die Niederschlagsmengen sind in Bild 3 und 4 aufgetragen.

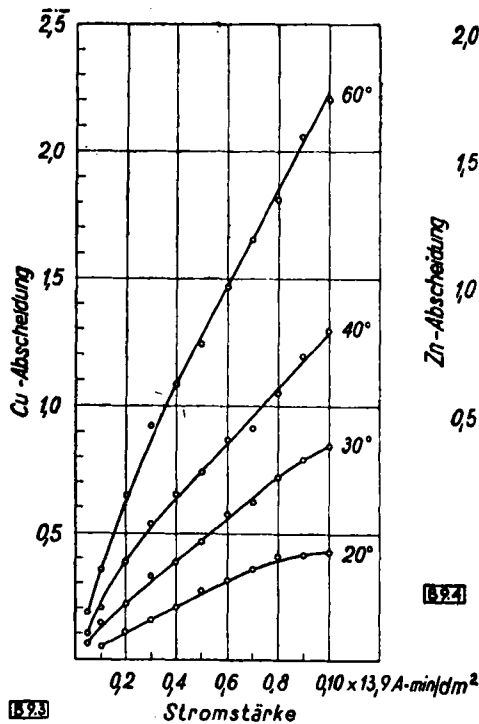


Bild 3
Temperatur-Abhängigkeit der Cu-Abscheidung

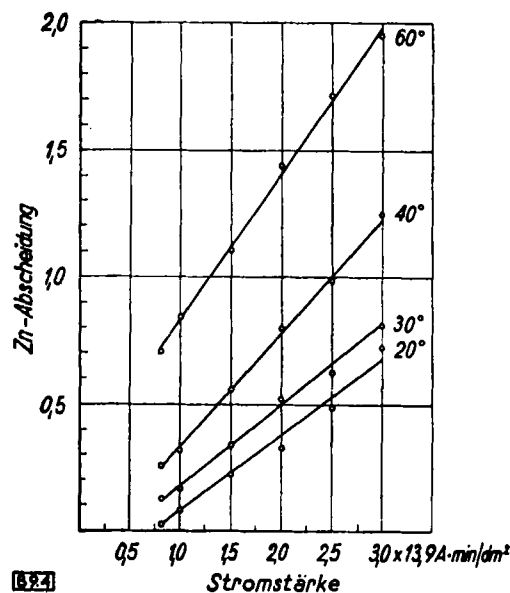


Bild 4
Temperatur-Abhängigkeit der Zn-Abscheidung

Beim Kupfer beginnt die Abscheidung schon bei geringeren Stromstärken als beim Zink, auch ist die Stromausbeute beim Kupfer-Bad besser als beim Zink; hier entstehen durch starke Gasentwicklung größere Stromverluste, da das Abscheidungs-potential des Zinks dem des Wasserstoffs zu nahe liegt.

Die Bäder verhalten sich im einzelnen wie folgt: Bad a hat den größten Zink-Ionengehalt. Die abgeschiedenen Mengen an Legierung sind in Bild 5–7 wiedergegeben, die aus diesen Kurven gezogene Ergebniskurve in Bild 8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zunahme des Niederschlages mit der Stromstärke. Wohl ist die Änderung des Niederschlages mit der Stromstärke bei Bad a am geringsten und beträgt z. B. bei 20° etwa 10 mg je 0,05 A; doch ist die Änderung mit der Temperatur hier größer als bei den übrigen Bädern, wenn auch nur sehr wenig.

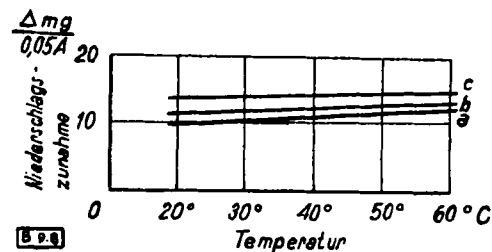


Bild 8
Temperatur-Abhängigkeit der Niederschlag-Zunahme von Messing-Bädern mit der Stromstärke für die Bäder a bis c

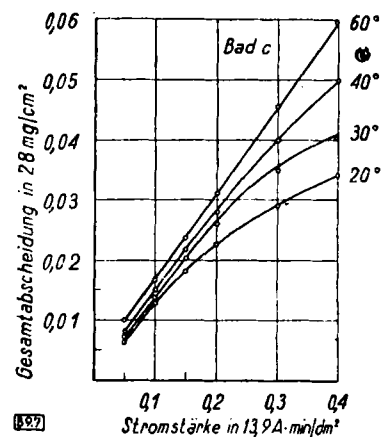
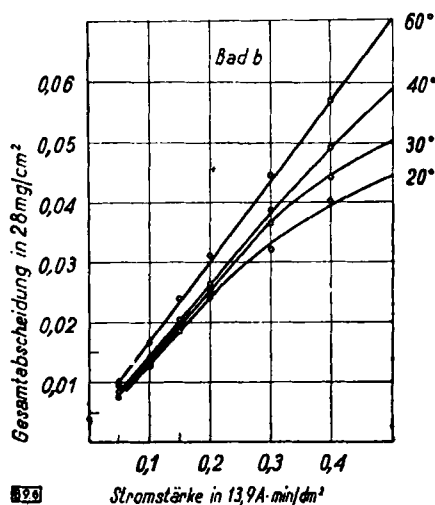
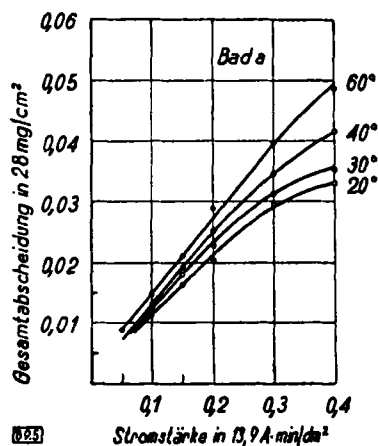


Bild 5–7
Temperatur-Abhängigkeit der Gesamtabcheidung aus den Messing-Bädern a bis c

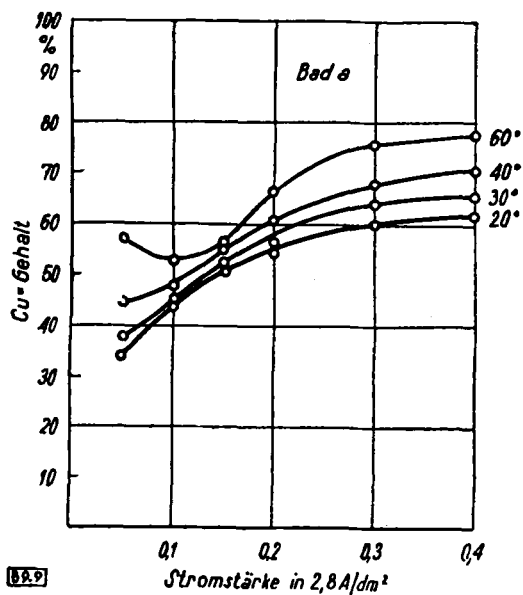


Bild 9: für Bad a

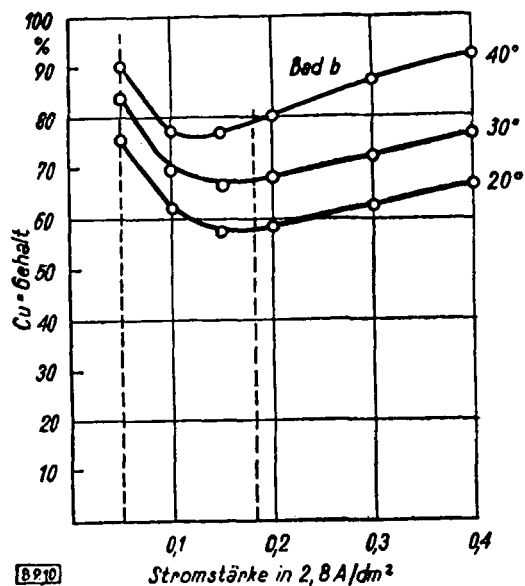


Bild 10: für Bad b

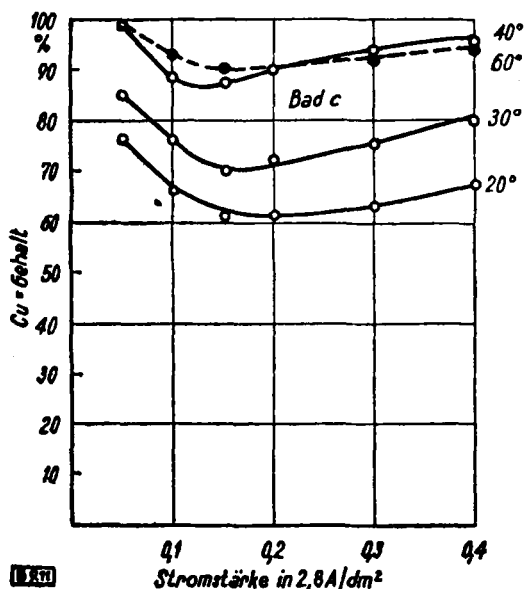


Bild 11: für Bad c

Bild 9—11

Cu-Gehalt im Niederschlag für verschiedene Temperaturen

Der Gehalt an Kupfer im Niederschlag nimmt mit steigender Stromstärke erst stärker, dann schwächer zu, Bild 9. Der Vergleich mit Bild 3 und 4 lehrt, daß die Stromausbeute in reinen Bädern einer Metall-Ionenart bei steigender Stromstärke beim Kupfer besser ist als beim Zink, dessen Abscheidungspotential in der benützten Lösung dem des Wasserstoffs zu nahe kommt. Die Kupfer-Ionen übernehmen also in diesem Legierungsbad a bei steigender Stromstärke in wachsendem Maß den Stromtransport, die Zunahme wird bei hohen Stromstärken wieder schwächer, weil infolge starker Wasserstoff-Entwicklung nach Überschreitung eines Grenzstromgebietes Stromverluste eintreten.

Der Gang des Kupfer-Gehaltes der Niederschläge ist bei 20 und 30° wenig unterschiedlich. Nach Bild 9 beginnt sich bei 40° langsam ein Minimum anzudeuten, das erst bei 60° stark ausgeprägt ist. Raub u. Krause konnten nachweisen, daß ein Minimum auf das Vorhandensein eines Grenzstromgebietes zurückzuführen ist, dessen Lage sich mit der Zusammensetzung und der Temperatur ändert. Bemerkenswerterweise tritt hier das Kupfer-Minimum erst bei 60° auf, weshalb es bislang bei diesem zink-reichen Bad nicht vermutet wurde. Dies wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß das Kupfer einen etwa doppelt so starken Temperaturanstieg der Niederschlagsmenge aufweist wie das Zink.

Bad b wird in der Praxis häufig angesetzt, es hat daher auch in dieser Arbeit als Ausgangspunkt für die Abänderung des Verhältnisses der Kupfer- und Zink-Ionen zueinander gedient. Das Minimum des Kupfer-Gehaltes erscheint bei diesem Bad in ausgeprägter Form, Bild 10. Es liegt bei Stromdichten von 0,7 bis 0,8 A/dm². Mit steigender Kupfer-Konzentration, welche z. B. im Bad c vorliegt, verflacht sich das Minimum wieder, besonders bei 60° ist es nur noch andeutungsweise vorhanden, Bild 11. Das ist leicht erklärlich, denn bei hohen Temperaturen ist das Kupfer-Ion weitaus beweglicher und außerdem bei diesem Bad in höchster Konzentration enthalten. In Bild 12 ist die Zunahme

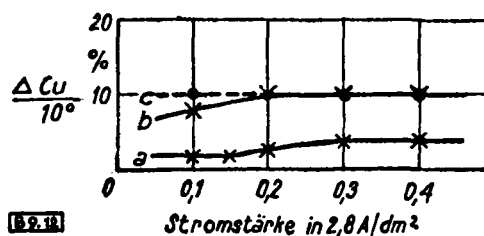


Bild 12

Zunahme des Cu-Gehalts bei 10° Temperatur-Erhöhung in Abhängigkeit von der Stromstärke für die Bäder a bis c

des Kupfer-Gehaltes bei 10° Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgetragen. Man sieht daraus, daß z. B. bei $0,1 \times 2,8$ A/dm² Stromdichte und einer Temperaturerhöhung um 10° das Kupfer im zink-reichen Bad a um etwa 2%, im kupfer-reichen Bad c um 10% zunimmt. Mit dem Überwiegen einer Ionenart verschwindet auch die starke Auswirkung des Grenzstromgebietes, weshalb die Kurve des Bades c in Abb. 11 fast parallel zur Abszisse verläuft, was einen konstanten Wert, bedeutet.

Die Abhängigkeit der Niederschlagsmenge von der Stromstärke ist bei allen Bädern ziemlich gleich. Bei hohen Stromstärken wird die Stromausbeute mit steigender Zink-Ionenkonzentration ungünstiger.

Ein Rückschluß von der Farbe der Niederschläge auf deren Zusammensetzung ist schwer möglich; ihre Gleichmäßigkeit ist stark von der Badflüssigkeitsbewegung abhängig.

In Bild 10, welche die Kurven des technisch viel gebrauchten Bades b wiedergibt, ist das Stromstärkegebiet, innerhalb dessen in der Praxis gearbeitet wird, durch Stricheln hervorgehoben. Dieses Gebiet liegt leider bei nahezu allen Temperaturen gerade im Minimum der Kurve. Zur Herstellung eines Messing-Überzuges gleicher Zusammensetzung sind also die Arbeitsbedingungen unbedingt genau konstant zu halten. Die ständige Badkontrolle ist mit dem oben beschriebenen einfachen Gerät leicht durchzuführen.

Eingeg. 16. Okt. 1944 [B 9]