

Bedeutung der Oberflächendiffusion für die Nutzung poröser Kontakte

II. Oberflächendiffusion bei geringen Drücken

Von Dozent Dr. E. WICKE und Dipl.-chem. U. VOIGT, Göttingen

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

In einer früheren Untersuchung war an einzelnen Körnern technischer Aktivkohlen Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd gefunden worden¹⁾. Im Anschluß hieran wurde, insbesondere von C. Wagner, darauf hingewiesen, daß diese Erscheinung u. U. für die katalytische Ausnutzung der inneren Oberfläche poröser Kontaktstoffe, vor allem technischer Hochdruckkontakte, von Bedeutung sein könnte²⁾. Zur Klärung dieser Frage sollte zunächst eine gegenüber dem bisherigen Verfahren³⁾ wesentlich vereinfachte Methode zum Nachweis von Oberflächendiffusion an solchen Kontakten und an porösen Stoffen überhaupt entwickelt werden. Eine zwar nicht ganz befriedigende, aber doch in mancher Hinsicht interessierende Lösung dieser Aufgabe gelang durch Erweiterung des bisher verhältnismäßig engen Druckgebietes (100 bis 760 Torr) nach kleineren Drücken hin. Zwar ist das Gebiet höherer Drücke von vornherein erfolgversprechender, da die Oberflächendiffusion hier infolge der starken Abnahme normaler Raumdifusion mit steigendem Gesamtdruck besonders hervortritt; allerdings verlangen die betreffenden Untersuchungen einigen experimentellen Aufwand. Aus diesem Grunde wurde zunächst im Gebiet geringerer Drücke (3 Torr) gearbeitet, das mit verhältnismäßig sehr einfachen Mitteln untersucht werden konnte.

Theoretische Grundlagen

Durch genügende Erniedrigung des Druckes kann erreicht werden, daß der Gastransport im Porenraum ausschließlich durch Knudsen'sche Molekularströmung erfolgt. Daneben findet dann u. U. Oberflächendiffusion längs der Porenwandungen statt. Zum Nachweis dieser Oberflächendiffusion ist die Knudsen'sche Strömung (im Gegensatz zur normalen Diffusion) insofern vorteilhaft, als sich bei ihr der Durchsatz bei verschiedenen Gasen aus den Molekulargewichten berechnen läßt. Hieraus ergibt sich das sehr einfache Meßprinzip, die zu untersuchende poröse Probe mit verschiedenen, kaum adsorbierbaren Gasen zu eichen – wie es von der Bunsen'schen Ausströmungsmethode her bekannt ist – und mit diesem Eichwert dann den Durchsatz adsorbierbarer Gase aus deren Molgewicht zu berechnen:

$$\dot{n}_{K_2} \sqrt{M_2} = \dot{n}_{K_1} \sqrt{M_1}, \quad (1)$$

Hierin bedeuten \dot{n}_{K_1} und \dot{n}_{K_2} die in der Zeiteinheit durch Knudsen'sche Molekularströmung durchgesetzten Mengen zweier Gase, M_1 und M_2 deren Molekulargewichte.

Ein eventueller Überschuß des gemessenen Durchsatzes über den berechneten kann – nach sorgfältiger Abwägung anderer Erklärungsmöglichkeiten – als Oberflächendiffusion angesprochen werden. Ein weiterer Vorteil der niedrigen Drücke besteht darin, daß man dort nicht mehr, wie bei normaler Diffusion, bei sorgfältig gleichgehaltenem Gesamtdruck lediglich mit Konzentrationsdifferenzen in einem Fremdgas zu arbeiten braucht, sondern daß man das reine Gas unter der Wirkung einer Druckdifferenz durch die zu untersuchende poröse Probe hindurchtreten läßt, also einfach die Durchströmung mißt.

Der Durchsatz der Strömung durch eine Kapillare bzw. Pore von kreisförmigem Querschnitt ist bei gegebenen Dimensionen und festgehaltener Druckdifferenz $p_1 - p_2 = \Delta p$ eine Funktion des mittleren Druckes $\frac{1}{2}(p_1 + p_2)$; hierin bedeuten p_1 und p_2 die Drücke vor und hinter der Kapillare. Ist der Druckunterschied genügend hoch, um die mittlere freie Weglänge Λ der Gaspertikeln klein gegen den Kapillarradius zu halten, so liegt Poiseuille'sche Strömung vor, bei der für den Durchsatz je Einheit der Druckdifferenz gilt^{4a)}:

$$\frac{\dot{n}_P}{\Delta p} = \frac{\pi r^4}{8\eta l} \cdot \frac{p_1 + p_2}{2RT} \quad (2)$$

r und l bedeuten hier Kapillarradius und -länge, η die Zähigkeit des Gases, R die Gaskonstante und T die abs. Temperatur. Ist dagegen der Mitteldruck $\frac{1}{2}(p_1 + p_2)$ so gering, daß die mittlere freie Weglänge der Gaspertikeln groß wird gegenüber dem Kapillarradius, so gilt stattdessen das Gesetz der Knudsen'schen Molekularströmung^{4a)}:

$$\frac{\dot{n}_K}{\Delta p} = \frac{1}{3} \bar{u} r \frac{\pi r^2}{l} \cdot \frac{1}{RT} \quad (3)$$

worin $\bar{u} = 2 \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit der Gaspertikeln bedeutet. Hieraus folgt für zwei verschiedene Gase

¹⁾ E. Wicke u. R. Kallenbach, Kolloid-Z., 97, 135 [1941].

²⁾ C. Wagner, Z. physik. Chem., 193, 1 [1943].

³⁾ E. Wicke, diese Ztschr. B 19, 13/14 [1947].

^{4a)} Die in diesen Gleichungen auftretenden Größen sind numerisch in Einheiten einzusetzen, um den Durchsatz \dot{n}_P bzw. \dot{n}_K in mol/s zu erhalten. Multiplikation mit 22400·60 liefert dann die im Text benutzte Einheit cm³ NTP/min.

bei gleichen Porenverhältnissen (r und l), sowie gleichen T - und Δp -Werten die Gleichung (1); sind die Temperaturen verschieden, so gilt:

$$\dot{n}_{K_2} \sqrt{M_2 T_2} = \dot{n}_{K_1} \sqrt{M_1 T_1} \quad (1a)$$

Die Beziehungen (2) und (3) haben den Charakter von Grenzesetzen, d. h. Gl. (2) gilt exakt bei $p \rightarrow \infty$ bzw. $\Lambda/2r \rightarrow 0$; Gl. (3) bei $p \rightarrow 0$ bzw. $\Lambda/2r \rightarrow \infty$. Eine geschlossene Theorie des Zwischengebietes ist, abgesehen von Korrekturgliedern betreffs Gleitung und empirischen Beziehungen bisher nicht entwickelt worden.

Experimentell ergab sich im Zwischengebiet bei $\Lambda/2r \approx 2$ ein flaches Durchsatzminimum⁴⁾, in das die lineare Abhängigkeit zwischen $\dot{n}_P/\Delta p$ und dem Mitteldruck (Gl. 2) von höheren Drücken her einmündet und von dem aus der Durchsatz nach niederen Drücken hin etwas (um 5 bis 10%) ansteigt, um bei $p \rightarrow 0$ den Wert nach Gl. (3) zu erreichen. Die Beziehungen (1) und (1a) gelten jedoch bereits vom Durchsatzminimum ab, d. h. für $\Lambda/2r \geq 2$ mit einer für den Nachweis von Oberflächendiffusion ausreichenden Genauigkeit (vgl. z. B. Tabelle 2). Für entsprechende Messungen an einer porösen Probe (d. h. vorgegebenem r) stellt damit die Bedingung $\infty \geq \Lambda/2r \geq 2$ ein verhältnismäßig weites Druckgebiet zur Auswahl. In vorliegender Untersuchung wurde ein mittlerer Druck von 1,5 Torr gewählt, was bei Porenradien von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ cm (vgl. Tabelle 1) und mittlere freie Weglängen der untersuchten Gase von 2,5 bis $5 \cdot 10^{-3}$ cm bei 0° C Werte für $\Lambda/2r$ von 2,5 bis 50 ergibt.

Einen Anhaltswert des für die Durchströmung maßgebenden mittleren Porenradius erhält man durch gleichzeitige Messung des Durchsatzes der Poiseuille-Strömung in einem Druckgebiet, in dem Gl. (2) noch ohne größere Abweichungen gültig ist. Dies trifft bei Porenradien $r \geq 10^{-4}$ cm etwa für Atmosphärendruck (0° C) zu, wo $\Lambda/2r \leq 1/30$. Man erhält durch Division von Gl. (3) in Gl. (2) und leichte Umformung:

$$\bar{r} = \left(\frac{16}{3} \eta \bar{u} \cdot \frac{2}{p_1 + p_2} \right) \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_K} \text{ cm} \quad (4),$$

womit sich aus Poiseuille'scher Strömung bei Atmosphärendruck und Knudsen'scher Strömung (bei 1,5 Torr Mitteldruck im vorliegenden Falle) ein mittlerer Porenradius angeben läßt. Übereinstimmung mit nach anderen Methoden erhaltenen Werten kann natürlich nur annähernd erwartet werden⁵⁾.

Apparatur und Messverfahren

Als poröse Stoffe wurden untersucht: Schott'sche Glasfilterfritten G₃ und G₅, feinporige technische Aktivkohle KB⁷⁾ und gepreßtes, sorgfältig reduziertes Ni-Pulver. Meßgase waren H₂, CH₄, C₂H₆, N₂, C₃H₈, A, CO₂, C₄H₁₀ und SF₆, die Meßtemperaturen lagen im Bereich +50 bis -80°C. Um die Durchflußgeschwindigkeit der Knudsen-Strömung (vermehrt durch eventuellen Oberflächen-transport) möglichst genau zu ermitteln, wurde ein stationäres Verfahren angewandt.

⁴⁾ M. Knudsen, Ann. Physik (4) 28, 75 [1909]; 35, 389 [1911]. W. Gaede, ebd. 41, 289 [1913].

⁵⁾ P. Clausen, Ann. Physik (5) 7, 569 [1930]; W. Klose, ebd. 11, 73 [1931].

⁶⁾ Über andere, z. T. auf ähnlicher Grundlage beruhende Verfahren zur Bestimmung mittlerer Porenradien aus Strömungsmessungen, vgl. H. Witzmann, Chem. Fabrik 12, 345 [1939] sowie G. Lochmann, diese Ztschr. A 53, 505 [1940].

⁷⁾ Wurde bereits früher (Kolloid-Z. 86, 167, [1939]) benutzt und charakterisiert.

Ein großes Vorratssystem von rd. 50 l Inhalt wurde bis zu einem Druck von 3 Torr mit Meßgas angefüllt, und das durch die poröse Probe durchtretende Gas mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe in ein Vorvakuum von 1,6 l Inhalt gedrückt. Auf der einen Seite der Diffusionsprobe herrschte somit ein stationärer Druck von 3 Torr, auf der anderen Seite das Vakuum der Dampfstrahlpumpe ($\approx 10^{-3}$ Torr). Aus dem geradlinigen Druckanstieg im Vorvakuum, der mit einem *McLeod*-Gerät gemessen wurde, ergab sich direkt die Durchflußgeschwindigkeit^{*)}. Auf diese Weise wurde die Genauigkeit einer einzelnen Durchflußmessung (einschließlich der in Fußnote 8 angegebenen Korrektur) auf $\pm 0,5\%$ gebracht.

Die porösen Proben waren in das Ende eines Glasrohres eingeschmolzen (Glasfritten) oder eingekittet (Aktivkohle), sie wurden mit einem Schliff nach der aus Bild 1 ersichtlichen Weise an die Apparatur angesetzt. Das Ni-Pulver wurde in einen Stahlring eingepreßt und dieser über ein Neusilberrohr und einen Metallschliff an die Apparatur angeschlossen. Vor Beginn der Messungen und beim Wechsel der Gase — insbesondere adsorbierbarer — wurden die Proben in der Strömungsanordnung selbst bei 150° C im Vakuum outgast. Die Eichgase und die adsorbierbaren Gase wechselten in beliebiger Reihenfolge miteinander ab, zum Schluß wurde stets das erste Eichgas noch einmal gemessen. Auf diese Weise war die Reproduzierbarkeit der Poren- und Strömungsverhältnisse innerhalb einer Meßreihe gesichert. Gelegentlich traten z. B. infolge der Erhitzung beim Entgasen, irreversible Änderungen in der Durchflußgeschwindigkeit einer Probe — also wohl im Porengefüge — auf. Dann wurde die gesamte Meßreihe wiederholt.

Im Anschluß hieran wurde zur Auswertung von Gl. (4) der Durchsatz \dot{n}_p der *Poiseuilleschen* Strömung bei 0° C und einem Mitteldruck von 1 at sowie derselben Druckdifferenz von $\Delta p = 3$ Torr gemessen. Mit den bei 0° C für N_2 geltenden Daten $\eta = 1,66 \cdot 10^{-4}$ Poise, $\bar{u} = 4,54 \cdot 10^4$ cm/s und $\frac{p_1 + p_2}{2} = 10^6$ dyn/cm² erhält die Klammer in Gl. (4) den Wert $4,0 \cdot 10^{-5}$ cm.

In Tabelle 1 sind die Abmessungen und Porenverhältnisse der untersuchten Proben sowie die Meßgase und Meßtemperaturen zusammengestellt.

Probe	Dicke cm	Querschnitt cm ²	Hohlraumvolumen %	Porenradien cm $\cdot 10^4$		Meßgase u. Meßtemperaturen	
				nach Katalog	nach Gl. (4)	ohne Oberflächen diffusion	mit Oberflächen diffusion
G 3	0,24	2,54	23*)	7,5 bis 20	5,8	H ₂ , CH ₄ , N ₂ , 0°	—
G 5	0,14	0,35	—	0,5 bis 0,75	—	H ₂ : 0°; -27°; -80° CH ₄ , N ₂ , CO ₂ : 0°	CO ₂ : -80° (?); C ₂ H ₆ : 0°; -35°; -80°
KB	0,11	0,096	57**)	—	2,75	H ₂ , CH ₄ , N ₂ , A, 0°	CO ₂ , SF ₆ , 0°
Ni	1,14	0,50	54,5***)	—	2,2	CH ₄ , N ₂ , A, C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , 0°	H ₂ : 0°; + 50° (?)

Tabelle 1

Durchströmung von Glasfritten G3 und G5, Aktivkohle KB und gepreßtem Ni-Pulver Ni

*) Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, herausgegeben von S. D'Ans u. E. Lax 1943, S. 1491.

**) Aus scheinbarer und wahrer Dichte (Benzol-Tränkungs-methode, vgl. Kolloid-Z. 86, 167, 1939).

***) Aus Gewicht und Volumen der gepreßten Probe (2,30 g in 0,57 cm³) und der Dichte 8,9 von Reinnickel.

Messergebnisse und Diskussion

Glasfritte G3

An dieser verhältnismäßig grobporigen Probe wurden zunächst die Beziehungen (1) und (4) geprüft, da hier keine Oberflächendiffusion zu erwarten war. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse. Das Produkt $\dot{n}_K \sqrt{M}$ ist innerhalb der Meßfehler konstant; für den mittleren Porenradius berechnet sich nach Gl. (4) mit N_2 als Meßgas: $r = 5,83 \cdot 10^{-4}$ cm, mit CH_4 : $r = 5,79 \cdot 10^{-4}$ cm³). Aus den

*) Der Druck im Vorvakuum wurde bis zu 3 Torr verfolgt, was gegen Ende einer Messung einen Druckabfall im Vorratssystem von 3% verursachte. Die hierdurch hervorgerufene geringe Abweichung von der geradlinigen Druck-Zeit-Beziehung konnte leicht korrigiert werden.

*) Mit $\eta = 1,02 \cdot 10^{-4}$ Poise und $\bar{u} = 6,0 \cdot 10^4$ cm/s bei 0° C für Methan erhält die Klammer von Gl. (4) den Wert $3,26 \cdot 10^{-5}$ cm.

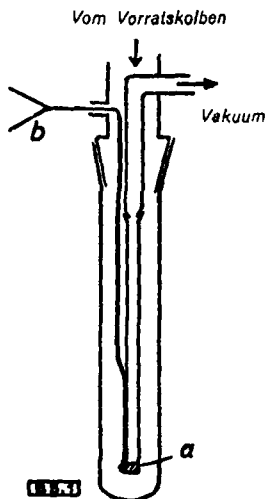


Bild 1
Strömungsanordnung
a poröse Probe
b Thermoelement

gleichzeitig angegebenen mittleren freien Weglängen der Gase erhält man bei der *Knudsen*-Strömung $\Lambda/2r \approx 2,5$, bei der *Poiseuille*-Strömung $\Lambda/2r \approx 0,005$.

Temperatur: 0° C; $\frac{1}{2}(p_1 + p_2) = 1,5$ bzw. 760 Torr; $\Delta p = 3$ Torr.

Gas	$\Lambda_{1,5}$ cm $\cdot 10^{-3}$	\dot{n}_K cm ³ NTP/min	$\dot{n}_K \sqrt{M}$	Λ_{760} cm $\cdot 10^{-3}$	\dot{n}_p cm ³ NTP/min
H ₂	5,6	3,725	5,29	11,2	
CH ₄	2,5	1,317	5,28	4,9	23,4
N ₂	3,0	0,995	5,27	6,0	14,5

Tabelle 2
Meßergebnisse an Glasfritte G3

Bei den Glasfritten dürfte der hauptsächliche Strömungswiderstand in blendenartigen Verengungen sitzen, die von dem das Filter aufbauenden Kugelhautwerk gebildet werden¹⁰⁾. Hierdurch ist verständlich, daß sich der für die Durchströmung maßgebende Porenradius mit $5,8 \cdot 10^{-4}$ cm kleiner ergibt als der Katalogwert von 7,5 bis $20 \cdot 10^{-4}$ cm, der eher dem mittleren Radius der Löcher in einem Filterquerschnitt entspricht.

Glasfritte G5

Dieses Filter ist so feinporig, daß die Radien-Bestimmung mit der *Poiseuille*-Strömung (von Gasen) bei Atmosphärendruck nicht mehr zulässig ist; dafür sind die Bedingungen für die *Knudsen*-Strömung umso idealer ($\Lambda/2r \approx 20$ bis 50). Die Ergebnisse in Tabelle 3 erweisen auch hier bei den ersten vier Gasen die Gültigkeit der \sqrt{M} -Beziehung (1). Während sich nun mit dem Mittelwert von $\dot{n}_K \sqrt{M}$ für Butan ein Durchsatz von 0,01410 ccm NTP/min errechnet, wurde gemessen 0,01485 ccm NTP/min; der Durchsatzüberschuß von 0,00075 cm³ NTP/min = 5,3% dürfte auf Oberflächendiffusion von Butan an Glas zurückzuführen sein.

Gas	\dot{n}_K cm ³ NTP/min	$\dot{n}_K \sqrt{M}$
H ₂	0,0758	0,1076
CH ₄	0,0269	0,1077
N ₂	0,0203	0,1074
CO ₂	0,0162	0,1074
C ₂ H ₆	0,01485	0,1132

Tabelle 3

Knudsen-Strömung durch Glasfritte G5 bei 0° C u. $\Delta p = 3$ Torr

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Überschusses (Tabelle 4) festigt diese Annahme. Die reine *Knudsen*-Strömung ist nach Gl. (3) bei konstantem Δp mit $1/\sqrt{T}$ temperatur-

Wasserstoff

Temp. t ° C	\dot{n}_K cm ³ NTP/min	$\dot{n}_K \sqrt{M \cdot T}$
0	0,0758	1,779
-27	0,0803	1,788
-79	0,0897	1,774
Mittel:		1,780

Butan

t ° C	\dot{n}_K (gemessen) cm ³ NTP/min	\dot{n}_K berechnet nach Gl. (1a)	Überschuß
0	0,01485	0,01410	0,00075 = 5,3%
-35	0,01658	0,01514	0,00144 = 9,8%
-80	0,01883	0,01681	0,00202 = 12,0%

Tabelle 4

Temperaturabhängigkeit der Strömung durch Glasfritte G5 bei $\Delta p = 3$ Torr

abhängig, wie es für Wasserstoff (vgl. Tabelle 4) auch gefunden wurde. Der Durchsatz des Butans nimmt dagegen mit sinkender Temperatur stärker zu, d. h. der Durchsatzüberschuß wächst mit sinkender Temperatur an. Das ist aber gerade bei Oberflächendiffusion zu erwarten¹¹⁾. Die Meßwerte der Tabelle 4 zeigen sogar eine Abnahme des Anwachsens mit sinkender Temperatur, die als Einfluß höherer Belegungsdichten — Beschränkung der mittleren freien Weglänge der adsorbierten Partikeln — vor auszusehen ist (der Dampfdruck des Butans bei -80° beträgt 10 Torr).

¹⁰⁾ Über die Herstellung der Filterfritten aus gesiebtem Glasröhrchen vgl. *Prausnitz*, Kolloid-Z. 104, 246 (1943), über die Porenverhältnisse in Kugelhautwerken *E. Manegold* u. *K. Solf*, Kolloid-Z. 89, 36 (1939).

¹¹⁾ Vgl. Kolloid-Z. 97, 135 (1941), diese Ztschr. B 19, 13/14 (1947).

Es ist nun allerdings nicht so, daß man sich diesen Durchsatzüberschuß als selbständig neben der Knudsen-Strömung durch die ganzen Porenlängen hindurch sich erstreckenden Oberflächentransport vorstellen könnte. Vielmehr wird sich die Oberflächendiffusion mehr oder weniger auf die schon bei Fritte G3 erwähnten blendenartigen Verengungen beschränken, indem der Knudsen-sche Gasstrom in diesen Engpässen z. T. auf die Oberfläche ausweicht. Auf diese Weise werden lediglich die größten Strömungswiderstände durch „stückweise“ Oberflächendiffusion herabgesetzt und damit ein Durchsatzüberschuß erzeugt.

Aktivkohle KB

Aus den Durchflußgeschwindigkeiten von H_2 , CH_4 , N_2 und A bei 0° C und $\Delta p = 3$ Torr, die sich gemäß Gl. (1) verhielten, ergab sich bei dieser Probe ein Mittelwert: $\dot{n}_K \sqrt{M} = 0,6715$. Hieraus erhält man für CO_2 : $\dot{n}_K(CO_2) = 0,1012 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min}$, für SF_6 : $\dot{n}_K(SF_6) = 0,0556 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min}$, während gemessen wurden: 0,1065 bei CO_2 und 0,0626 bei SF_6 . Es tritt somit bei CO_2 ein Durchsatzüberschuß von $0,0053 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min} = 5,3\%$, bei SF_6 ein solcher von $0,0070 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min} = 12,6\%$ gegenüber der \sqrt{M} -Beziehung auf, die beide als Oberflächendiffusion angesprochen werden können. Aus dem gleichzeitig gemessenen \dot{n}_p des Stickstoffs von $0,879 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min}$ ergab sich nach Gl. (4) ein mittlerer Porenradius von $r = 2,75 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

Nickel-Pulver

Als Beispiel einer porösen Kontaksubstanz wurde katalytisch hochaktives Ni-Pulver durch Kalzinieren von Nitrat bei 600° C und anschließende Reduktion des Oxyds mit H_2 bei 275° C dargestellt und hiervon, wie schon oben beschrieben, 2,3 g zu einer Pastille in einen Stahlring eingepreßt. Darauf erfolgte in der Strömungsanordnung nach Bild 1 eine 6 Stunden dauernde Nachreduktion der fertigen Probe bei 275° C durch Wasserstoff bei 1 bzw. $\frac{3}{4}$ at Druck ($\frac{1}{4}$ at Druckabfall in der Pastille), der sich zweistündiges Entgasen bei derselben Temperatur im Hochvakuum anschloß. Die so vorbereitete Ni-Probe wurde von den Gasen CH_4 , N_2 , A, C_2H_6 und C_2H_4 bei 0° C und $\Delta p = 3$ Torr gemäß der \sqrt{M} -Beziehung (1) durchströmt; als Mittelwert für $\dot{n}_K \sqrt{M}$ ergab sich 0,315. Für Wasserstoff errechnet man hieraus eine Knudsen-sche Strömungsgeschwindigkeit von $0,222 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min}$, während an der wie oben vorbehandelten Ni-Probe $0,237$, also $0,015 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min} = 7\%$ mehr gemessen wurde. Nach Vergiftung der Ni-Oberfläche mit Äthylen¹³⁾ sank dieser Durchsatzüberschuß auf $0,0093 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min} = 4\%$ ab. Erhöhung der Meßtemperatur auf 50° C brachte (am unvergifteten Nickel) eine Durchflußgeschwindigkeit des H_2 von $0,217 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min}$ während sich nach Gl. (1a) $0,204$ berechnet, also einen Durchsatzüberschuß von $0,013 \text{ cm}^3 \text{ NTP/min} = 6,5\%$. Der mittlere Porenradius der Ni-Pastille wurde aus der Poiseuille- und Knudsen-Strömung von N_2 zu $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ gefunden.

¹³⁾ Erfahrungsgemäß genügt mehrstündiges Sättigen mit Äthylen vom Druck einiger Torr, um das hochaktive Nickel — auch nach anschließendem Abpumpen des Äthylens — für die Äthylenhydrierung bei Zimmertemperatur weitgehend zu vergiften.

Der hemmende Einfluß der Vergiftung und die Temperaturabhängigkeit des Durchsatzüberschusses lassen auf Oberflächendiffusion des H_2 am Nickel schließen. Die Polymerisationsprodukte des C_2H_4 , welche die katalytische Vergiftung bewirken, hemmen die Oberflächenbeweglichkeit der Wasserstoff-Partikeln. Die vermutlich sperrigen C_2H_4 -Moleküle werden hierdurch in ihrer Beweglichkeit offenbar so stark behindert, daß für Äthylen keine Oberflächendiffusion gefunden werden konnte (s. o.), obwohl dieses bei 0° C in gleichem Maße adsorbiert wird wie Wasserstoff.

Insbesondere beim Wasserstoff kann man den Durchsatzüberschuß jedoch auch in anderer Weise erklären. Nach Messungen des Akkomodationskoeffizienten ist nämlich der Energieaustausch zwischen Oberflächenteilchen und auflappenden Wasserstoffpartikeln verhältnismäßig schlecht¹⁴⁾, was u. a. zu einer Abweichung vom Kosinusetz, d. h. zu teilweise spiegelnder Reflexion der Wasserstoff-Partikeln führen kann. Zwar ergibt sich auf eine größere Porenlänge infolge der regellosen Orientierung der reflektierenden Oberflächenstücke (Rauigkeit der inneren Porenwänden) im wesentlichen wieder eine diffuse Richtungsverteilung. Doch erscheint es möglich — wenn man an die Konzentrierung des Strömungswiderstandes in Engpässen denkt — daß gerade in diesen Verengungen liegende Oberflächenstücke bei bevorzugten Reflexionsrichtungen ein schnelleres Durchströmen des H_2 gegenüber anderen Gasen hervorrufen¹⁴⁾.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Erklärungsmöglichkeiten kann zur Zeit nicht getroffen werden; Messungen nach der früheren Methode¹⁵⁾, die gegen Abweichungen vom Kosinusetz weniger empfindlich ist, könnten hierzu beitragen.

Kritik der neuen Methode zum Nachweis von Oberflächendiffusion

Wie die angeführten Beispiele, insbesondere die Glasfritte G5 und die Aktivkohle zeigen, eignet sich das neue, experimentell sehr einfache Verfahren hauptsächlich zum Nachweis von Oberflächendiffusion bei physikalischer Adsorption. Bei chemischer, katalytisch aktiver Adsorption dürften die Gaspartikeln — abgesehen von dem singulären Fall des Wasserstoffs — bei den erforderlichen geringen Drücken an Zentren höchster Adsorptionswärme zu fest gehalten werden, während merkliche Oberflächenbeweglichkeit erst an weniger kräftig adsorbierenden Zentren auftritt, die zur Belegung höhere Gaskonzentrationen erfordern, wie sie in bei erhöhtem Druck verlaufenden Kontaktkatalysen vorhanden sind¹⁶⁾. Zum Nachweis der Oberflächendiffusion von Reaktionspartnern bzw. Reaktionsprodukten an porösen Kontaktstoffen dürfte man daher Messungen bei höheren Drücken und den damit verbundenen apparativen Aufwand kaum vermeiden können.

Eingeg. 5. Okt. 1946 [B 5]

¹⁴⁾ Vgl. z. B. A. Eucken: Lehrb. d. chem. Phys.: Bd. II, 2 (1944), S. 1369 f.

¹⁵⁾ Auf diese Möglichkeit machte uns freundlicherweise Herr Prof. Eucken aufmerksam.

¹⁶⁾ Kolloid-Z. 97, 135 [1941].

¹⁷⁾ Wobei die höheren Drücke gleichzeitig die normale Diffusion im Porenraum herabdrücken.

BERICHTE AUS DER CHEMISCHEN TECHNIK

Versammlungsberichte

Tagung der Arbeitsgemeinschaft Hüttenwesen, Thale/Harz, und des Arbeitsausschusses für Oberflächenschutz, Berlin, am 27. November 1946 in Bitterfeld

Die 6. Tagung der Arbeitsgemeinschaft wurde von Chefdirektor Kögl von der Metallurgischen Aktiengesellschaft Eisen- und Hüttenwerke Thale eröffnet. Er begrüßte die über 100 Teilnehmer, darunter die Vertreter der deutschen Zentralverwaltung der Industrie Berlin, der Provinzialverwaltung Halle und der Technischen Hochschulen.

Das Thema des Korrosionsschutzes sei heute besonders aktuell, da neue Metalle nicht in genügendem Maße zur Verfügung stehen und deshalb das vorhandene Material vor weiterer Zerstörung so gut wie möglich geschützt werden müsse.

E. NACHTIGALL, Bitterfeld: Neuere Erfahrungen über den Oberflächenschutz von Leichtmetall-Legierungen.

Zur Schutzbehandlung der Mg-Legierungen ist das Bichromat-Salpetersäure-Verfahren durch das Bichromat-Alaun-Salpetersäure-Verfahren ersetzt worden, welches neben verfahrenstechnischen Verbesserungen den Vorteil eines sparsamen Chemikalienverbrauchs besitzt; an Bichromat wird bei

diesem Verfahren nur 7—10% des Verbrauchs beim alten Verfahren benötigt, an Salpetersäure nur etwa der dritte Teil.

Mit ähnlichen Vorteilen wurde das für die Beizung maßgenauer Werkstücke gebräuchliche Bichromat-Magnesiumsulfat-Verfahren durch das Bichromat-Alaun-Verfahren ersetzt und dadurch auch eine Herabsetzung der Behandlungszeit von 30 auf 2 min erzielt.

Im Zusammenhang damit wurde in Bitterfeld das für die optische Industrie wichtige Schwarzbeizverfahren für Elektron entwickelt.

Nach neueren Koobbehandlungen unter erhöhtem Druck entstehen oxydische bzw. organische, lackartige Schutzschichten, die denen nach elektrolytischen Verfahren durchaus gleichwertig sind. Die Wirtschaftlichkeit dieser Verfahren steht noch nicht fest.

Da die elektrolytischen Schutzverfahren auf schwermetallhaltigen Legierungen nur schwache, wenig schützende Schichten erzeugen, diese Legierungen aber die einzigen uns verbliebenen sind, wurde in den letzten Monaten