

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 Äthylen<sup>13)</sup> 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.

<sup>13)</sup> 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 Oberflächenteilen und auflappenden Wasserstoffpartikeln verhältnismäßig schlecht<sup>14)</sup>, 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 hervorrufen<sup>14)</sup>.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Erklärungsmöglichkeiten kann zur Zeit nicht getroffen werden; Messungen nach der früheren Methode<sup>15)</sup>, 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 sind<sup>16)</sup>. 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]

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

<sup>15)</sup> Auf diese Möglichkeit machte uns freundlicherweise Herr Prof. Eucken aufmerksam.

<sup>16)</sup> Kolloid-Z. 97, 135 [1941].

<sup>17)</sup> 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

der Entwicklung brauchbarer Schutzschichten auf diesen Legierungen erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt. Eine Möglichkeit besteht darin, daß bei einer gewissen feinen Verteilung der schwermetallischen Ausscheidungen im Gefüge farblose Schichten entstehen, die den Schichten bei schwermetallfreien Legierungen ähnlich sind, die außerdem aber erhöhte Korrosionsschutz- und Verschleißeigenschaften aufweisen. Da Legierungen in diesem Gefügestand meist geringere Verformungsfähigkeit aufweisen, wurden auch Versuche zu einer generellen Verbesserung durch Verändern der Verfahrensweise unternommen. Mit Hilfe einer besonderen Vorbehandlung einerseits und einer anodischen Behandlung in schwefelsaurem Elektrolyt mit gewissen Zusätzen andererseits gelang es bis jetzt, den Einfluß des Kupfers und der Legierung auszuschalten, so daß die elektrolytische Oxydation der Legierungen vom Typ Al-Cu-Mg schon in befriedigender Weise durchführbar ist. Es besteht die Hoffnung, auf ähnliche Weise auch den störenden Einfluß der anderen schwermetallischen Verunreinigungen, wie Fe, Mn, Zn u. a. auszuschalten und damit einen entsprechenden Schutz für die aus dem Schrott gewonnenen Legierungen zu erzielen und deren Anwendung für höherwertige Zwecke zu ermöglichen.

**MARIE STAESCHE**, Raackwitz: *Versuche zur chemischen Erzeugung einer dickeren anorganischen Oberflächenschutzschicht auf Magnesium.*

Um auf Magnesium auf chemischem Wege eine dicke Schutzschicht zu erzeugen, die ihm eine genügende Korrosionsfestigkeit verleiht, ist als einziges anorganisches Salz  $MgF_2$  geeignet. Wegen der langsamen Reaktion des Mg mit Fluorid-Lösung läßt sich auf chemischem Wege — wenn überhaupt — nur ein sehr dünner Fluorid-Schutzfilm erzeugen.

Wir nahmen an, daß eine dickere Schicht von  $MgF_2$  gebildet werden könnte, wenn die Fluorid-Lösung nicht mit metallischem Magnesium, sondern mit  $Mg(OH)_2$  reagiert, das in einer vorhergehenden alkalischen Behandlung auf dem Magnesium erzeugt wird. Unsere Versuche ergaben, daß ohne Druck nur dünne Schichten von  $Mg(OH)_2$  erhalten werden, die sich nicht wesentlich über 0,02 mm bringen lassen. Mit Druck läßt sich dagegen jede beliebige Schichtdicke erzeugen. Am günstigsten sind geringe Laugekonzentrationen und Temperaturen zwischen 170 und 180°C. Bei hohen Laugekonzentrationen und Temperaturen wird die Reaktion so stark beschleunigt, daß die Schichten nur locker aufsitzen.

Die Umwandlung dieses  $Mg(OH)_2$ -Überzuges in  $MgF_2$  wurde mit neutralen und sauren Alkali- und Erdalkalifluoriden sowie Silikofluoriden versucht. Einige Fluoride ergaben Schichten, welche 30-tägige Dauertauchung in oxydischem Seewasser zum Teil ohne Beeinträchtigung ihrer Schutzwirkung aushielten. Auch der normalen Beanspruchung gegenüber haben die Proben bis jetzt 1½ Jahre lang keine Korrosionen gezeigt. Die Fluorid-Schicht ist griffest.

Der Zeitbedarf für das Aufbringen der Schicht beträgt ½—1 Stunde, der Materialverbrauch ist nicht erheblich.

**B. THIEDE**, Berlin: *Zeitgemäßer Oberflächenschutz von Eisen (Thermoxydverfahren).*

Das Thermoxyd-Verfahren von Siemens & Halske besteht darin, daß entrostete und entzunderete Eisenteile in ein Passivierungsbad getaucht und nachher eine Stunde bei 750° geglüht werden. Es entsteht dabei eine Zunderschicht von etwa 0,05 mm Dicke, die mit dem Werkstück fest verwachsen ist und deswegen eine gute Haftfestigkeit aufweist. Die Oberfläche wird dabei dunkelgrau bis tiefschwarz (nach Einfeilen) gefärbt. Die Schicht ist annähernd zur Hälfte nach innen in das Eisen hineingewachsen. Der Korrosionsschutz einer schwach eingefetteten Thermoxydschicht ist wesentlich höher als der einer gefetteten Phosphat-Schicht. Die Schicht weist eine verhältnismäßig große Härte und Verschleißfestigkeit auf. Das Verfahren wird vorzugsweise angewendet für massive Eisenteile, insbesondere Gußteile, bei denen eine etwaige Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch die notwendige Glühbehandlung ohne Bedeutung ist. Eine nachträgliche Verformung darf nicht vorgenommen werden. Auch sollen die behandelten Teile nicht Schlag- und Stoßbeanspruchungen ausgesetzt werden. Scharfkantige Teile sind für die Behandlung nach dem Thermoxydverfahren weniger geeignet. Die behandelten Gegenstände zeigen ein schönes Aussehen.

**W. WIEDERHOLT**, Berlin: *Neuere Schutzverfahren bei Eisenkonstruktionen.* (In Übernahme des Vortrages des verstorbenen Prof. Dr. E. Liebreich).

Das Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem hat ein Mittel entwickelt, das wie die üblichen Entrostungspasten auch auf senkrechten Eisenflächen gut haftet, eine hohe Reaktionsfähigkeit besitzt und nach dem Ablauf der Reaktionen schnell trocknet. Man verwendet Phosphorsäure in Pastenform; die Konzentration der Säure wird so eingestellt, daß Verdunsten des Lösungsmittels und genügend lange Reaktionszeit einander angepaßt sind. Als Trägermaterial dienen Bolus alba, Schwerspat, Klinkermehl und ihre Gemische. Es ist empfehlenswert, bei stark verrosteten Teilen den locker sitzenden Rost vorher zu entfernen. Die Schicht verfestigt sich im allgemeinen innerhalb 4—5 Stunden, und es kann dann auf der gebildeten spachtelartigen Oberfläche ein Deckanstrich aus einer Kunstharzfarbe oder einem Teerlack aufgetragen werden, gegebenenfalls nach einem vorherigen Abschleifen oder einer anderen glättenden Behandlung. Bei praktischen Versuchen, die zusammen mit der Abteilung Elektrochemie von Siemens & Halske vorgenommen wur-

den, ergaben sich keine merklichen Unterschiede bei der Verwendung von Bolus alba oder Klinkermehl. Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Einfachheit, die Substanz wie bei einem Anstrich aufzubringen. Es ermöglicht die Einsparung von Anstrichmitteln ohne Verminderung der korrosionsschützenden Wirkung.

**H. FISCHER**, Berlin: *Der Schutzwert von Beizinhibitoren und seine Beurteilung.*

Zur Prüfung des Schutzwertes von Beizinhibitoren werden gewöhnlich einfache Laboratoriumsversuche durchgeführt, in welchen die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisenproben im Angriffsmittel mit und ohne Zusatz der zu prüfenden Beizinhibitoren verglichen wird.

Die Ergebnisse solcher Kurzprüfungen wurden den Ergebnissen von betriebsmäßigen Dauerversuchen unter Verwendung der gleichen Beizinhibitoren gegenübergestellt. Dabei ergaben sich recht beträchtliche Unterschiede. Um deren Ursache zu ermitteln, wurde eine umfassende Untersuchung eingeleitet. Nach den bisherigen Ergebnissen können manche Beizinhibitoren in Gegenwart verschiedener Säurekonzentrationen u. U. eine durchaus unterschiedliche Hemmwirkung ausüben. Ferner läßt sich ein starker Einfluß des Eisengehaltes in der Beizsäure nachweisen. In gesättigter Eisen-(II)-sulfatlösung, wie sie zum Beispiel in der zweiten Hälfte einer Beizperiode meist vorliegt, verstärkt sich der Angriff der Säure. Diese Aktivierung kann, wie es scheint, durch Inhibitoren nicht aufgehoben werden. In Gegenwart von dreiwertigem Eisen, das als Depolarisator wirkt, nimmt die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens außerordentlich stark zu. Die Schutzwirkung der Beizinhibitoren ist hier fast zu vernachlässigen.

In der Aussprache wurde vorgeschlagen, anstelle der knappen Schwefelsäure für das Beizen Salzsäure zu verwenden. Dies bedingt jedoch einen geeigneten Werkstoff zur Herstellung von Kesselwagen für Salzsäure. Außerdem besitzen die meisten handelsüblichen Inhibitoren ihre gute Wirkung nur bei Schwefelsäure. Bei der Bildung von Salzsäuredämpfen werden die Arbeiter belästigt, deswegen sind verwickelte Absaugungsanlagen erforderlich. Zur Verhinderung der Dämpfe werden manchen Inhibitoren Schaummittel beigegeben.

Bei der Aufarbeitung der Abbeizen ist zu beachten, daß bei Verwendung von Schwefelsäure aus der Abbeize auf verhältnismäßig einfache Weise Eisensulfat gewonnen und die Mutterlauge mit der noch freien Säure dem Beizbad zurückgegeben werden kann. Bei Salzsäurebeizen ist eine derartige Aufbereitung nicht möglich.

**F. TÖDT**, Berlin-Dahlem: *Der Einfluß der Oxydhaut auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens.*

Die Korrosionsgeschwindigkeit von Eisen kann außerordentlich verschieden sein und hängt hauptsächlich von der Oberflächenbeschaffenheit der Eisens und der Zusammensetzung der angreifenden Lösung ab. Eisen an der Luft oder in Berührung mit lufthaltigem Wasser wie Seewasser besitzt eine Korrosionsgeschwindigkeit von etwa 0,3—3 g/m² Tag, was einer Flächenabtragung von ungefähr 0,1 mm im Jahr entspricht. Dieser Wert kann sehr erheblich anwachsen, wenn die angreifende Lösung stark oxydierende Eigenschaften hat wie Salpetersäure. Umgekehrt kann durch Schutzschichtbildung, sei es durch Anstrich oder durch Bedeckung mit Oxyd die Korrosion auf etwa 0,0001 g/m² Tag absinken. Diese außerordentlich großen Unterschiede sind, wenn man von dem Schutz des Metalls durch Anstriche und dgl. absieht, durch die Eigenschaften der Oxydhaut verursacht. Wenn die Oxydhaut dicht und lückenlos das Metall bedeckt, sinkt der Angriff auf sehr kleine Werte ab. Mit zunehmender Porosität der Oxydhaut nimmt die Korrosion zu. Diese Tatsache wird meist als Lokalelementbildung zwischen der Oxydhaut und den als „Poren“ freiliegenden Metallstellen gedeutet, indem der Sauerstoff den kathodisch abgeschiedenen Wasserstoff oxydiert bzw. depolarisiert. Diese Lokalelementtheorie liefert wichtige Einblicke in die Korrosion und Auflösung von Metallen.

So läßt sich z. B. das Verhalten der verschiedenen Metalle gegen Salpetersäure<sup>1)</sup> auf diese Weise einheitlich erklären. Allerdings ist der eigentliche Lokalelementvorgang im Hinblick auf seinen Mechanismus in mehrfacher Hinsicht noch ungeklärt. Einige Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in den ersten Sekunden ergaben insofern neue Erkenntnisse, als durch Abbeizen der Oxydhaut in einfach normaler Salzsäure eine Verminderung des Angriffs auf etwa den 10. Teil eintrat. Mit zunehmender Luft-einwirkung wurden allmählich wieder die hohen Werte erhalten. Diese Ergebnisse sind nur durch die Annahme einer sehr schnellen Oberflächenreaktion zu erklären, wobei jedes Oberflächenatom ungefähr 100mal oder öfter in der Sekunde reagiert. Dieser Vorgang ergibt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit biologischen Katalysen, bei denen die Eisenatome einen ähnlich schnellen Rhythmus von wechselnder Oxydation und Reduktion zeigen. So reagiert ein Eisenatom des Katalysators bei der Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung 100000mal in der Sekunde. Die Autoxydation des Benzaldehyds wird durch ein Ferroion 4mal und durch ein Hämin-Eisenatom etwa 100mal in der Sekunde bewirkt. Auch eine Reihe biologischer Vergiftungserscheinungen weisen auf einen Parallelismus zwischen dem rein chemischen und dem Korrosionsverhalten des Eisens hin.

Als praktische Folgerungen aus diesen Anschauungen sind in erster Linie

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. Teil A 59, 94 [1947]

