

Betrachtungen über Korrosion von Nicht-eisenmetallen.

Von W. FRAENKEL, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 17./4. 1923.)

Jeder unbeabsichtigte und mit dem Gebrauch des Werkstückes nicht notwendig verknüpfte Angriff eines metallischen Gegenstandes kann als Korrosion bezeichnet werden. Damit ist die Korrosion wohl mit Recht als ein technisches Problem gekennzeichnet. Die Definition umfaßt mechanische und chemische Korrosion, es soll aber hier nur von der chemischen Korrosion die Rede sein, die, soviel auch darüber schon gearbeitet, gedacht und geschrieben worden ist, noch ein so dunkles Kapitel darstellt, daß nicht nur noch keine umfassende Lösung der Frage vorliegt, sondern auch der Weg zu einer solchen noch völlig unklar erscheint.

Die innere Ursache für dieses Fehlen eines festen Fundamentes, auf dem ein wissenschaftliches Gebäude errichtet werden könnte, ist, daß man es hier mit einer Geschwindigkeitsgröße zu tun hat, deren Erfassung und Beherrschung ungleich größere Schwierigkeiten bietet, als wenn es sich um eine Gleichgewichtsgröße handelt. Wenn man rein formal jede Geschwindigkeit proportional einer treibenden Kraft und umgekehrt proportional einem Widerstand setzen kann, so ist man im vorliegenden Falle, wie gezeigt werden wird, nicht einmal darüber im klaren, was man als treibende Kraft, noch weniger natürlich, was man als Widerstand aufzufassen hat.

Weite Kreise der Wissenschaft und Technik erneut auf das Korrosionsproblem, namentlich bei Nichteisenmetallen hinzuweisen und zur Mitarbeit aufzurufen, war der Grund, weshalb die deutsche Gesellschaft für Metallkunde sich auf ihrer Hauptversammlung im Herbst 1922 in Essen¹⁾ mit dieser Frage beschäftigt hat, und weshalb auch an dieser Stelle die Aufforderung an die Chemiker gerichtet sei, dem Gegenstande ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden, was um so wichtiger erscheint, als uns die Zeit dazu zwingen wird, mehr und mehr unedlere Metalle als Werkstoffe zu verwenden. Es braucht hier nur auf das immer weiter steigende Interesse z. B. für Aluminiumlegierungen hingewiesen zu werden.

Unstreitig interessiert bei der Korrosion von Nichteisenmetallen bisher in erster Linie die Frage der Kondensatorrohre, so zwar, daß vielfach, nicht zum Nutzen der Sache, angenommen wird, daß dies überhaupt der einzige Punkt ist, worüber gearbeitet werden soll, und wo Abhilfe zu schaffen wäre. Bei Dampfmaschinenanlagen wird der Abdampf in einem kesselartigen Apparat kondensiert dadurch, daß in diesem Röhren liegen, die von Kühlwasser durchflossen werden. Namentlich wo zur Kühlung Seewasser angewandt wird, also bei Hochseeschiffen, zeigen sich örtliche Anfressungen der Rohre, die zu engumgrenzten Durchlöcherungen führen, dadurch einzelne Rohre unbrauchbar machen und in schlimmen Fällen die ganze Kondensatoranlage gefährden. Kein Wunder, daß man sich namentlich in Ländern mit ausgedehnter Schifffahrt der Angelegenheit sehr annahm. So entstanden an verschiedenen Stellen Ausschüsse zum Studium der Frage, und namentlich in England arbeitet ein Korrosionskomitee des bekannten Institute of Metals schon an die zehn Jahre mit erheblichen Mitteln an diesem Problem. Auch bei uns in Deutschland ist auf diesem Sondergebiet viel gearbeitet worden. Die Untersuchungen von Dr. Lasche, die zum Teil in der Zeitschrift für Metallkunde²⁾ mitgeteilt und ausführlicher in seinem Werk: „Konstruktion und Material im Bau von Dampfturbinen und Turbodynamos“ (2. Auflage, Berlin 1921) dargelegt sind, wären da in erster Linie zu nennen, auch auf die sehr bemerkenswerten Forschungen Wurstembergers³⁾ sei gebührend hingewiesen. So wichtig diese Arbeiten auch sind, eine erschöpfende Behandlung des gesamten Korrosionsproblems vermögen sie nicht zu geben.

In aller Kürze gesagt handelt es sich hier um folgendes: Die Kondensatorrohre sind gezogene Rohre, die zumeist aus Messing hergestellt werden. Die englische Marine und mit ihr viele andere Verbraucher bevorzugen das sogenannte 70/29/1 Messing, d. h. eine Legierung aus 70% Kupfer, 29% Zink, 1% Zinn, daneben wird 70/30 Messing und bisweilen auch 70/28/2 (Pb), von an Kupfer ärmeren Legierungen das sogenannte Muntzmetall (60/40), von an Kupfer sehr

reichen eine Bronze (98% Cu, 2% Sn) gebraucht. Die Rohre werden teils verzinkt, teils unverzinkt eingebaut. Ist die Verzinnung nicht tadellos, so ist der Schutz eher ein negativer, da sich Lokalelemente mit Zinn als Kathode, Messing als Anode bilden können. Lückenlose Verzinnung gibt allerdings korrosionsbeständige Rohre.

Vergleichende Untersuchungen der Engländer haben mit ziemlicher Deutlichkeit gezeigt, daß je nach Temperatur der Korrosionsangriff ein sehr verschiedener sein kann. Bei Zimmertemperatur verhielt sich das Muntzmetall gegenüber Seewasser am günstigsten, bei Temperaturen in der Gegend von 45°, Wärmegraden, wie sie im Kondensator praktisch meist vorkommen, bewährte sich entsprechend den Betriebserfahrungen die Legierung 70/29/1 am besten.

Daß Kondensatorhavarien besonders häufig auftreten, wenn das Schiff im Brackwasser liegt, ist beobachtet worden, es läßt darauf schließen, daß verdünnte Salzlösungen und namentlich durch organische Substanz verunreinigtes Wasser besonders schädlich sind. Daß mechanisch in die Rohre mitgeführte Sand-, Kohle-, Ölteilchen die Angriffspunkte der Korrosion sein sollen, wird vielfach behauptet, ließ sich aber nicht streng beweisen. Jedenfalls konnte Lasche zeigen, daß er durch Kohle in gutem Kontakt mit einem Messingrohr Korrosionserscheinungen, die den tatsächlich auftretenden ganz analog sind, hervorrufen konnte. Derselbe Forscher konnte auch nachweisen, daß Messingrohre mit grober Struktur weniger korrosionsgefährdet sind als solche mit sehr kleinen Kristallen, was er auf Vermehrung der Lokalelemente im letzteren Falle zurückführt. Er konnte auch durch eine sinnreiche Versuchsanordnung Potentialdifferenzen an engbegrenzten Stellen der Rohre nachweisen. Allgemein scheint man sich jetzt der Ansicht zuzuwenden, daß abgelagerte schwerlösliche Salze, die natürlich auch ihrerseits schon Korrosionsprodukte sind, den Angriff sehr zu beschleunigen vermögen und namentlich zur Bildung der gefürchteten Löcher führen. Ob diese Salze basische Zinkchloride sind, oder ob es sich um Kupfersalze handelt, wird von verschiedenen Seiten verschieden beurteilt.

Jedenfalls liegt hier sogenannte selektive Korrosion vor, das Zink ist aus den zerfressenen Stellen entfernt, und das Kupfer häufig zurückgeblieben, das dann in schwammiger Form oft das Loch noch ausfüllt. Man nimmt wohl jetzt allgemein an, daß der Vorgang nicht so zustande kommt, daß aus dem Mischkristall nur das Zink herausgelöst wird, das Kupfer zurückbleibt, sondern daß gelöstes Kupfer von Messing wieder schnell niedergeschlagen wird. Bei den sekundären Reaktionen, die hierbei notwendig eintreten müssen, spielen, wie man sich denken kann, der Salz- und Sauerstoffgehalt der Lösung, die Bewegung der Flüssigkeit, die zufälligen Verunreinigungen der Metalle eine schier unübersehbare Rolle.

Man könnte noch unendlich viel Beobachtungen hier anführen. Etwa erwünschte Einzelheiten sind in Originalarbeiten und Referaten ausländischer Arbeiten auch in der deutschen Zeitschriftenliteratur vielfach zu finden.

Ein Wort wäre noch über die Schutzmaßnahmen, die gegen die Korrosion von Kondensatorrohren getroffen werden, zu sagen. Sie beruhen fast alle auf der Annahme elektrolytischer Grundlage der Korrosion. Zunächst wird als Schutz vor äußeren Strömen empfohlen, alle Teile eines Kondensators kurzzuschließen und mit dem negativen Pol einer Dynamomaschine zu verbinden, so daß sich in ihm selbst keine anodische Polarisation entwickeln kann. Ferner werden Schutzplatten eines unedleren Metalls in Kontakt mit den Rohren vielfach angewendet. Als solche Metalle werden Zink, Eisen oder Aluminium gebraucht. Es ist an sich klar, daß solche unedle Metalle zuerst angegriffen werden und, solange noch von ihnen etwas vorhanden ist, — guten elektrischen Kontakt vorausgesetzt — die edleren Messingrohre vor der Zerstörung schützen. Wie weit dieser Schutz reicht, wissen wir aus den Untersuchungen von Bauer und Vogel⁴⁾, die nachweisen konnten, daß eine bestimmte Stromdichte dazu nötig ist. Dieser Schutz, den Eisen bewirken kann, wird auch deutlich aus der Betrachtung von Kondensatorrohren, wo die eisernen Stirnwände in gutem Kontakt mit den Messingrohren sich befanden. Während die Messingrohre korrosionsfrei waren, zeigten die eisernen Wände starke Angriffsercheinungen. Schließlich hat man auch versucht, den Kondensator dadurch zu schützen, daß man ihn zur Kathode eines äußeren Stromkreises machte. Englische Forscher konnten zeigen, daß unter der Einwirkung eines äußeren Stromes auf den Rohren

¹⁾ Der vorliegende Aufsatz enthält den wesentlichen Inhalt eines Vortrags, der in der Zeitschrift für Metallkunde, Bd. 15, S. 91 [1923] abgedruckt ist.

²⁾ Ztschr. f. Metallkunde, Bd. 12, S. 161 [1920].

³⁾ Ztschr. f. Metallkunde 14, 23 u. 59 [1922].

⁴⁾ Mitteilungen aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde 1918, Heft 3 u. 4.

eine Schicht von Calciumcarbonat, die offenbar aus bicarbonathaltigem Wasser kommt, niedergeschlagen wird, die wirksamen Schutz gewährt. Natürlich kann man nach dieser Erfahrung auch an Schutzanstriche denken, wie solche auch verwendet werden. Daß eine möglichst glatte und unversehrte Oberfläche der Rohre günstig auf ihre Lebensdauer wirkt, wurde beobachtet und erscheint erklärlich, da an glatten Flächen die gefürchteten Salzablagerungen sich nicht so leicht festsetzen können. Alle diese Maßnahmen haben zum Teil zu guten, zum Teil zu keinen Erfolgen geführt. Ein Allheilmittel gibt es noch nicht.

Nachdem so das momentan wohl wichtigste technische Problem skizziert wurde, möge es gestattet sein, rückschauend sich noch den wissenschaftlichen Grundfragen zuzuwenden. Sie werden nicht bei derart komplizierten Systemen zu finden sein, im Gegenteil, man wird die denkbar einfachsten Fälle aufsuchen und studieren müssen, um die Grunderscheinungen zu erfassen. So wird man auf die Korrosionserscheinungen geführt, wie sie bei einfachen reinen Metallen vorkommen. Auch hier liegt viel Material bereits vor, das englische Korrosionskomitee des Institute of Metals hat in seinem vierten Bericht eine große Menge Einzelbeobachtungen mitgeteilt. Über die Lösungsgeschwindigkeit reiner Metalle, eine Größe, die sicherlich mit der Korrodierbarkeit, wenn nicht analog, doch jedenfalls sehr verwandt ist, liegen viele Untersuchungen vor.

Aus der bekannten Tatsache, daß sehr reines Zink sich in Säuren nicht mit merklicher Geschwindigkeit löst, könnte man zu dem Schluß verführt werden, daß absolut reine Metalle in reinen Lösungsmitteln (bei der Lösung gewisser Metalle in Salpetersäure wird die Reaktion z. B. durch Stickoxyde beschleunigt, Manchot) überhaupt nicht korrodieren werden. In dieser Strenge wird sich der Satz nicht halten lassen, denn es wird wohl keinen Chemiker geben, der annehmen möchte, daß auch das reinste Natrium gegen Wasser unempfindlich sein wird. Die starke Beschleunigung, die aber z. B. der Angriff des Zinks durch Platin- oder Kupfersalze erfährt, läßt vermuten, daß hier die Anwesenheit einer galvanischen Kombination für den Lösungsvorgang von großer Bedeutung ist. Da in allen technischen Metallen sich Verunreinigungen finden, die sich hinsichtlich ihres Potentials von dem des Metalls unterscheiden werden, so ist die Bildung von Lokalelementen überall gegeben. Bei der Auflösung von Zink könnte man daran denken, daß an diesem Metall der Wasserstoff nur unter großer Überspannung herauskommt, während er an Platin sich ohne Überspannung zu entwickeln vermag, diese Erklärung würde aber schon für die Aktivierung des Aluminiums durch Quecksilber versagen, weil der Überspannungswert am Quecksilber noch größer ist. Über die Auflösung des Zinks in Säuren liegt eine Reihe interessanter Untersuchungen vor, von denen eine kurz vor dem Kriege veröffentlichte russische von Centnerszwer⁵⁾ besonders bemerkenswert erscheint. Der Forscher findet in Bestätigung älterer Versuchsergebnisse bei reinem Kahlbaumzink, von ganz geringer Lösungsgeschwindigkeit ausgehend, ein Anwachsen bis zu einem Maximum und deutet diese sogenannte Induktionsperiode damit, daß das Zink bei Beginn in einem passiven Zustand vorliegt und erst im Laufe der Auflösung aktiviert wird. Das in der Säurelösung aktivierte Zink zeigte einen minimal dunkeln Anflug, nach dessen Entfernung die Aktivität nachließ, was also auch auf Bildung von Lokalelementen schließen läßt.

Wie man sieht, wird elektrochemischen Vorgängen bei der Auflösung von Metallen grundsätzliche Bedeutung beigelegt, und es liegt nahe, hier noch weiter zu gehen und sich zu denken, daß die treibende Kraft, von der oben schon gesprochen wurde, nun einfach das Potential ist, das das Metall einer wässrigen Phase gegenüber annimmt. Nach dieser Anschauung sollte also die Lösungs- und damit die Korrosionsgeschwindigkeit um so größer sein, je unedler das Metall ist. Es liegt aber unseres Wissens nach noch keine Untersuchung vor, die diesen Parallelismus streng nachgewiesen hat. Eher das Gegenteil ist der Fall. Eine neuere englische Arbeit von Richardson (1920) zeigt, daß andere Einflüsse, Art des Lösungsmittels, Katalysatoren, Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt den Einfluß des Potentials jedenfalls überkompensieren können. Könnte man nun diese Einflüsse vielleicht auch dem Reaktionswiderstand zur Last legen, so kann man doch auch noch sehr zweifelhaft sein, ob man das Potential überhaupt als treibende Kraft anzusehen hat. Die bekannten Untersuchungen von Nernst und Brunner⁶⁾ z. B. wollen die Geschwindigkeit derartiger heterogener Reaktionen überhaupt nur von Diffusionsvorgängen abhängig machen und Brunner spricht es direkt aus, daß sich z. B. Magnesium in einer bestimmten Säure mit derselben Geschwindigkeit lösen wird, wie Magnesiumoxyd in derselben Säure. Der Beweis ist in der Arbeit für Metalle aber doch nicht eigentlich erbracht wegen der vielen Störungen, die sich der Metallauflösung

in Säuren, wie bereits angedeutet, entgegensetzen. Ob eine Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeit verschiedener in Quecksilber gelöster Metalle hier eine Klärung bringen wird, vermag noch nicht gesagt zu werden. Die Erscheinung der Induktion wird dadurch vermieden, die Überspannungsfrage dürfte ebenfalls eliminiert sein, denn es ist anzunehmen und zum Teil bereits gefunden, daß die Überspannung des Quecksilbers sich nicht wesentlich ändert, wenn gewisse Metalle darin gelöst werden. Aber sonst stellen sich den betreffenden Untersuchungen des Verfassers erhebliche Schwierigkeiten entgegen, deren Überwindung noch nicht gelungen ist.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß z. B. die englischen Forscher vielfach zu der Ansicht neigen, daß die ersten Angrifferscheinungen an Metallen gar nicht elektrochemischer Natur sind, sondern einfach auf der rein chemischen Einwirkung von gelöstem Sauerstoff oder Kohlensäure beruhen. Daß in absolut sauerstoff- und kohlensäurefreien Medien die Korrosionsgeschwindigkeit unmeßbar klein ist, konnte in der Tat wiederholt gezeigt werden.

Daß bei der Korrosion von technischen Metallen und von Legierungen die Anwesenheit von Lokalelementen eine Rolle spielt, möchte doch angenommen werden, diese Ansicht ist sehr allgemein verbreitet, und die schon erwähnten Schutzmaßnahmen beruhen auch auf dieser Anschauung.

Bei technisch reinen Metallen kann jede Verunreinigung zur Bildung von Lokalelementen Anlaß geben. Mit wie komplizierten Verhältnissen man es hier zu tun haben wird, kann man schon daraus erkennen, daß eine große Platte und eine kleine Spitze genau des gleichen Metalls eine Potentialdifferenz gegeneinander zeigen. Daß mechanisch beanspruchtes Material ausgeglühtem gegenüber unedler ist, dürfte ebenfalls bekannt sein.

Wenn man vom Reinmetall zur Legierung übergeht, so werden sich die Verhältnisse sehr wesentlich ändern. Zunächst wird es auf die Konstitution der Legierungen ankommen. Liegt ein Gemenge zweier Kristallarten vor, so werden diese beiden ein verschiedenes Potential haben, und die Bildung von Lokalelementen wird ohne weiteres gegeben sein. Nicht so einfach liegt der Fall, wenn Mischkristalle gebildet werden. Haben wir wirklich in sich und unter sich homogene Mischkristalle, so ist eigentlich kein Grund vorhanden, warum hier Lokalelemente auftreten sollen. Die Beobachtungen zeigen aber das Gegenteil, die Bildung von Lokalelementen kommt offenbar durch sekundäre Reaktionen zustande. Ein Beispiel dafür findet sich in der bereits erwähnten Arbeit von Centnerszwer.

Die Frage der Potentiale von Legierungen, besonders bei Mischkristallen, ist bekanntlich keine einfache. Wirkliche Gleichgewichtspotentiale kann man nur erhalten, wenn sich die Elektrode mit dem Elektrolyten ins Gleichgewicht setzen kann. Das wird, worauf Tamman hingewiesen hat, nur dann der Fall sein, wenn die Atome im Raumgitter der Mischkristalle in der Lage sind, ihre Plätze zu wechseln, also nur bei solchen, die sich nicht weit ab vom Schmelzpunkt befinden. Wo, wie in der Regel bei technischen Legierungen, ein Platzwechsel der Atome nicht stattfinden kann, sind sogar Potentialsprünge in homogenen Reihen von Mischkristallen zu erwarten. Das wird man berücksichtigen müssen, wenn man nach Beziehungen zwischen Korrosion und Konstitution bei Mischkristall führenden Legierungen suchen will.

Von erheblicher Wichtigkeit für die technische Bedeutung der Korrosion wird es ferner sein, ob die Oberfläche des Werkstücks gleichmäßig oder an einzelnen Stellen angegriffen wird. Erstere Art der Korrosion ist weniger schädlich als letztere, weil schon bei verhältnismäßig geringem Materialverlust beim punktförmigen Angriff (dem „Pitting“ der Engländer) ein Unbrauchbarwerden des Gebrauchsgegenstandes eintritt. Scharf von diesem „gleichmäßigen“ und „örtlichen“ Angriff, wie man die beiden Arten bezeichnen sollte, ist die bei Legierungen vorkommende „allgemeine“ und „selektive“ Korrosion zu unterscheiden, wobei man unter ersterer einen Angriff verstehen sollte, der die Bestandteile der Legierungen in denselben Mengenverhältnissen, wie sie im Metall vorliegen, löst, während man mit selektiver Korrosion die Erscheinung bezeichnen sollte, wenn ein Bestandteil allein oder jedenfalls bevorzugt angegriffen wird.

Nach all dem Gesagten wird man ermessen können, welche Widerstände sich der Erforschung der Grundprobleme der Korrosion entgegenstellen. Selbst die Frage, ob Messungen der Lösungsgeschwindigkeit überhaupt brauchbare Beziehungen zur viel langsamer verlaufenden Korrosion ergeben werden, kann nicht unbedingt bejaht werden. Trotzdem wird man aber genötigt sein, will man die Korrosion überhaupt im Laboratorium in absehbarer Zeit studieren, den Prozeß künstlich zu beschleunigen. Auch das wird nicht ohne Gefahr sein, es sei hier nur auf die bereits erwähnte von den Engländern gefundene Tatsache hingewiesen, daß bei Vergleich verschiedener Messinglegierungen die Reihenfolge des Angriffs sich bei Veränderung der Temperatur

⁵⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 87, 692 u. 89, 213.

⁶⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 47, 52 u. 56 [1904].

gänzlich veränderte. Schließlich sei hier noch erwähnt, daß bei technischen Legierungen geringe beabsichtigte und unbeabsichtigte Beimengungen eine große Rolle spielen, und daß bei mechanisch bearbeiteten Metallen aufgewalzten Verunreinigungen ganz veränderte Erscheinungen hervorrufen können. Es sei hier an eine neuere, sehr bedeutsame Untersuchung von Mylius⁷⁾ erinnert, der mittels einer thermischen Methode die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Aluminiumproben untersuchend den stark beschleunigenden Einfluß innerer und äußerer Verunreinigungen sehr deutlich zeigen konnte.

Man sieht, die Probleme sind da, und die Bearbeitung erscheint auch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus wichtig, der befruchtende Gedanke für eine wirksame Inangriffnahme des Gebietes dürfte aber noch nicht gefunden sein. [A. 82.]

Über die Anreicherung und Reindarstellung von Gasbestandteilen aus Gasgemischen mittels großoberflächigen Körpern.

Von E. BERL und O. SCHMIDT.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 9./12. 1922.)

Wie schon mehrfach¹⁾ angegeben wurde, kann man großoberflächige Stoffe, wie aktive Kohle, kolloidale Kieselsäure, kolloidales Eisenoxydhydrat, Zeolithe usw. dazu benützen, um aus Gasgemischen einzelne Bestandteile anzureichern. Wie wir im nachfolgenden zeigen werden, kann man bei geeigneter Arbeitsweise diese Bestandteile in annähernd reinem Zustande gewinnen. Man wird beim Verhalten der großoberflächigen Körper bezüglich der Scheidung von Bestandteilen von Gasgemengen ähnliche Gesichtspunkte zu betrachten haben wie bei der fraktionierten Destillation von Flüssigkeitsgemischen. Wie es hier gelingt, mit Hilfe der bei verschiedenen Temperaturen verschiedenen Dampfspannungen die Trennung eines Gemisches in die einzelnen Bestandteile vorzunehmen, so kann man es bei der Gastrennung in ähnlicher Weise bewirken, indem man die größere oder kleinere Adsorptionsintensität des großoberflächigen Stoffes gegenüber dem einen oder anderen Gasbestandteil für die Trennoperation benützt. Abgesehen von dem spezifischen Verhalten großoberflächiger Stoffe (z. B. aktive Kohle gegen Wasserdampf) kann man die Adsorptionswirkung ein und desselben großoberflächigen Stoffes gegenüber verschiedenen Gasen und Dämpfen dahin formulieren, daß

1. unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen von dem Gase mit höherem Siedepunkt mehr adsorbiert wird als von dem niedriger siedenden, daß also die Adsorptionsfähigkeit des großoberflächigen Stoffes gegenüber jenem Gasbestandteil am stärksten in Erscheinung tritt, der seinem Kondensationspunkte am nächsten steht;

2. daß von Gasen und Dämpfen gleichen Siedepunktes der Stoff mit dem größeren Molekulargewicht von dem Adsorbens stärker aufgenommen wird.

Leitet man über ein Adsorbens ein Gasgemisch, dessen Einzelbestandteile verschieden stark aufgenommen werden, dann findet eine Anreicherung der leichter verdichtbaren oder größeren Molekulargewicht besitzenden Gase oder Dämpfe statt. Der Vorteil, der in dieser Untersuchung angewandten dynamischen Arbeitsweise gegenüber einer statischen, wie sie z. B. von Homfray (l. c.) und nach D. R. P. 169514 benutzt wurde, liegt darin, daß bei andauerndem Durchleiten des Gasgemenges, die auch zum Teil an der Oberfläche festgehaltenen, schwerer adsorbierbaren Bestandteile von den leichter adsorbierbaren verdrängt werden, bis sich durch die ganze Schicht hindurch ein Gleichgewichtszustand der Sättigung eingestellt hat, der von der jeweiligen Zusammensetzung des Ausgangsgemisches abhängt. Man kann nicht erwarten, bei einmaligem Überleiten eines solchen Gasgemisches eine vollkommene Trennung der Gasbestandteile zu erzielen, wobei der leichter adsorbierbare Gasbestandteil quantitativ aufgenommen, der schwerer adsorbierbare aber quantitativ durch gelassen würde, ebensowenig wie es ermöglicht werden kann, bei der Destillation eines Flüssigkeitsgemisches mit einmaliger Verdampfung und Kondensation eine vollständige Trennung von flüchtigem und weniger flüchtigem Stoff zu erzielen. Wenn man das an leichter adsorbierbarem Stoff angereicherte Gas von dem Adsorbens durch irgendeine Maßnahme — sei es durch Erhitzen, durch Abblasen mit Wasser-

dampf oder einem anderen Dampf — befreit und das erhaltene Gasgemenge neuerdings über eine diesmal geringere Menge Adsorbens leitet, dann stellt sich wiederum ein Gleichgewichtszustand her, demzufolge der leichter adsorbierbare Stoff mit einem diesmal geringeren Teil des schwerer adsorbierbaren in dem Adsorbens verbleibt, während in dem durch Anwendung geringerer Mengen Adsorbens nicht adsorbierten Gasanteil nunmehr der schwerer adsorbierbare Stoff angereichert erscheint. Setzt man die eben beschriebene Anreicherung fort, indem man die zu scheidende Gasmenge mit der anzuwendenden Menge Adsorbens in richtige Beziehung bringt, dann ist es möglich, komplex zusammengesetzte Gasgemische weitgehend zu trennen.

Durch sinngemäße Anwendung des eben entwickelten Vorganges läßt sich nun aus einem Gasgemisch jeder Einzelstoff annähernd rein darstellen, gleichgültig, ob er leicht oder schwer adsorbierbar ist, vorausgesetzt, daß tatsächlich Unterschiede in der Art der Aufnahme durch das Adsorbens bestehen. Durch einmaliges Adsorbieren und Austreiben ist es jedoch nicht möglich, eine solche Trennung zu bewirken, so daß die Angaben der D. P. A. F 44403 der Farbwerke Höchst, welche dies Ziel zu erreichen glauben, nicht zu Recht bestehen. Bei den von den Farbwerken Höchst empfohlenen, in Serie geschalteten Kolonnenadsorbieren ist lediglich eine Anreicherung des leichter adsorbierbaren zu erzielen, deren Grad abhängt von dem Verhalten der einzelnen Gasbestandteile gegenüber dem Adsorbens und von dem Partialdrucke der in dem Gasgemisch vorhandenen Stoffe. Um den beabsichtigten Trenneffekt zu erzielen, müßte man zu den einzelnen Adsorbieren weitere, sozusagen im Nebenschluß, schalten, die mit weniger Adsorbens gefüllt sind, dessen Menge sich aus Versuchen, wie die weiter unten beschriebenen, festlegen läßt. Die durch abwechselndes Adsorbieren und Austreiben erfolgende Anreicherung muß je nach Gestalt der Adsorptionskurve (z. B. Fig. 4 und 5) mehrfach wiederholt werden, um den gewollten Gasbestandteil in reiner Form zu erhalten. Durch wiederholte Adsorption und jeweils folgendes Austreiben läßt sich dann eine fast völlige Anreicherung erzielen, sowohl des leichter adsorbierbaren Stoffes, wie auch des schwerer adsorbierbaren Bestandteiles. Naturgemäß wird es zweckmäßig sein, wenn es sich um Reingewinnung von Bestandteilen handelt, die zwischen leicht und schwer adsorbierbaren Bestandteilen liegen, diese Bestandteile z. B. zuerst mit den leicht adsorbierbaren Bestandteilen anzureichern und nach Abtrennung des schwerer adsorbierbaren nunmehr diese „Mittelfraktion“ gegenüber dem leichter adsorbierbaren wie früher die schwerer adsorbierbare Fraktion zu behandeln.

Experimenteller Teil.

Im nachfolgenden sind als Beispiele der Anreicherung von Gasbestandteilen aus einem Gasgemisch die Gewinnung von hochprozentigem Äthylen aus einem dem Drehtrommelschmelgas ähnlich zusammengesetzten Gemisch, bestehend aus Methan, Äthylen, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff und aus benzolhaltigen Gasen ähnlicher Zusammensetzung beschrieben. Gleichzeitig wird von der Anreicherung des Methans aus solchen Gasgemischen berichtet. Die zu zerlegenden Gasgemische wurden bei konstant gehaltener Strömungsgeschwindigkeit durch die Apparatur (Fig. 1) gedrückt. Als Adsorbens diente aktive Kohle, die in U-förmige Rohre mit angeblasenen Hählen eingefüllt war. Diese mit Kohle gefüllten Absorptionsrohre waren zwischen die Vergleichs- und Gaskammer des tragbaren Haber-Löweschen Gasinterferometers geschaltet. Durch Beobachtung der Interferenzstreifen konnte der durch die Herausnahme von Gasbestandteilen durch die aktive Kohle bedingte Unterschied im Brechungsindex²⁾ des aus dem letzten Adsorptionsrohr ausgetretenen Gases gegen das ursprüngliche Gasgemisch verfolgt und damit ein Einblick in den Mechanismus des Gasadsorptionsvorganges gewonnen werden. In den Fig. 2, 3 und 7 sind die am Gasinterferometer abgelesenen Trommelteile als Ordinatenwerte, die durchgegangenen Gasvolumina, die durch einen geeigneten Strömungsmesser ermittelt wurden, als Abszissenwerte eingetragen. Die aktive Kohle wurde vor jedem Versuch durch Wasserdampf von adsorbierter Luft oder anderen Stoffen befreit und bei 160° im Ölbad im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Bei der gleichen Temperatur wurde sie mit Wasserstoff beladen und im Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Vor jedem Versuche wurde die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt, um die Luft aus dem Chlorcalciumrohr, der Vergleichskammer und der Meßkammer des Interferometers zu vertreiben. Bei Beginn des Versuches war die Ablesung am Instrument Null, da beide Kammern desselben mit Wasserstoff gefüllt waren. Die während des Versuches genommenen Gasproben wurden mit Hilfe einer Drehschmidtschen Pipette an der Gasaustrittsseite des Kohlerohres gefaßt und nach den Vorschriften der Gasanalyse untersucht.

²⁾ Vgl. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1921, Bd. I, S. 340, sowie Löwe, Chem.-Ztg. 45, 405 [1921].

⁷⁾ Ztschr. f. Metallkunde 14, 233 [1922].

¹⁾ S. u. a. Homfray, Ztschr. f. phys. Chem. 74, 129 [1910]; Hempel und Vater, Ztschr. f. Elektrochemie 18, 724 [1912]; Engelhardt, Kunststoffe 10, 195 [1920] und D. P. A. der Farbwerke Höchst Nr. F 44403, Fischer, Schrader und Zerbe, Brennstoffchemie 3, 145 [1922]; F. P. 533293 und 533296 der Th. Goldschmidt A. G., E. P. 147909 von Th. Goldschmidt A. G. und Fr. Bergius.