

# Versuche zur Gefügeuntersuchung von Tonerdepillen

Von K. WENCKE

Mit 8 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Die Oberflächengrößen verschieden verpreßter Tonerdepillen wurden mit Hilfe von Adsorptions- und Durchströmungsmethoden untersucht. Dabei zeigt sich, daß die Größe der „inneren Oberfläche“, die in der Größenordnung von  $2,5 \cdot 10^6$  cm<sup>2</sup>/g liegt, unabhängig ist vom Berstdruck bei der Herstellung der Pillen. Die Größe der „äußeren Oberfläche“ beträgt etwa  $1 \cdot 10^4$  bis  $1 \cdot 10^5$  cm<sup>2</sup>/g und ist eine Funktion des Berstdruckes der Pillen.

Das Gefüge der Tonerdepillen zeigt bezüglich der Porenradien bis zu  $1 \cdot 10^{-5}$  cm keine Abhängigkeit vom Berstdruck. Die Grobstruktur ist aber vom Berstdruck abhängig, wenn auch den aus Durchströmungsmethoden gewonnenen Zahlen über Kapillarradien und Teilchengrößen kein absoluter Wert beizumessen ist.

---

Als Trägermaterial für eine große Anzahl von Katalysatoren wird in der Industrie Tonerde verwendet; sie besteht je nach den Herstellungsbedingungen aus mehr oder weniger reinem und gut ausgebildetem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei katalytischen Prozessen in der Technik wird der fest-angeordnete Kontakt meist in Form von Kugeln oder Pillen in den Reaktionsraum eingeführt. Diese Formgebung ist vor allem deshalb notwendig, um ein Verstäuben des Kontaktes zu vermeiden, was außer erheblichen Verlusten auch eine Verstopfung der Kontakträume zur Folge hätte. Außerdem müssen die Kontakte eine große mechanische Festigkeit und hohe Abriebfestigkeit besitzen. Die Verformung ist also nicht zu umgehen, wenn auch damit eine gewisse Verschlechterung der katalytischen Wirkung infolge der Verkleinerung der wirksamen Oberfläche verbunden sein kann.

Wie schon in einer früheren Arbeit dargelegt wurde<sup>1)</sup>, ist das Gefüge eines Kontaktes von wesentlichem Einfluß auf seine katalytische Wirksamkeit. Diese Untersuchungen bezogen sich auf unverformte und unverpreßte stückige Tonerde. Dabei ergab sich eine eindeutige Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit, gemessen an der Dehydratisierung

---

<sup>1)</sup> K. WENCKE u. G. RIENÄCKER, Chem. Techn. 6, 577 (1954).

von i-Propanol, vom Gefüge der Tonerden derart, daß nicht allein die absolute Oberflächengröße, sondern auch die Ausbildung der Oberfläche ganz maßgeblichen Einfluß hat. Zur Erreichung einer guten katalytischen Aktivität müssen danach Hohlräume großen Durchmessers (etwa 200–300 Å) vorhanden sein, die Mikroporen spielen dabei offenbar eine ganz untergeordnete Rolle.

Es erschien nun von Interesse, auch verformte Tonerden auf ihre Gefügeeigenschaften zu untersuchen. Dafür standen unter verschiedenen Drucken verpreßte Tonerdepillen zur Verfügung.

Zur Untersuchung des Gefüges bestehen mehrere Möglichkeiten:

1. Bestimmung der Oberflächengröße und der vorherrschenden Porenradien aus den Adsorptionsisothermen.
2. Bestimmung der Porenradien oder Teilchengrößen mit Hilfe von Durchströmungsmethoden.

Die Oberflächengrößen der Pillen wurden in bekannter Weise nach der Methode von BET durch Adsorption von n-Butan bei 0° C bestimmt. Vor Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurden die Proben, jeweils

eine Pille, eine Std. bei 250° C bei 10<sup>-3</sup> Torr ausgeheizt. Die so ermittelten Oberflächengrößen einer Reihe von Tonerdepillen sind in Tabelle 1 angegeben. In der Abb. 1 sind die Oberflächengrößen als Funktion des Berstdruckes<sup>2)</sup> dargestellt.

Tabelle 1  
Oberflächengrößen als Funktion des Berstdruckes

Berstdruck [kg/cm <sup>2</sup> ]	Oberflächengröße		Volumengewicht einer Pille [g/cm <sup>3</sup> ]
	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /Pille]	
100	243	132	0,696
210	244	158	0,824
310	246	167	0,861
420	247	185	0,961
530	246	185	0,961

Es zeigte sich, daß die Größe der spezifischen Oberfläche [m<sup>2</sup>/g] unabhängig ist vom Berstdruck der Pillen (gestrichelte Linie in Abb. 1) Dagegen wächst die Oberflächengröße bezogen auf die gesamte Pille mit steigendem Berstdruck. Die Ursache dafür liegt darin, daß das Volumengewicht der Pillen mit dem Berstdruck ansteigt, also muß bei konstanter spezifischer Oberflächengröße auch die Oberflächengröße pro Pille in gleicher Weise ansteigen.

Wertet man die Adsorptionsisothermen zur Ermittlung der relativ häufigsten Porenradien aus<sup>1)</sup>, so sieht man, daß eine Veränderung der

<sup>2)</sup> Der Berstdruck eines gepreßten Stoffes ist eine Materialkonstante, die vom Preßdruck abhängig ist. Da die vorliegende Reihe von Tonerdepillen aus demselben Ausgangsmaterial hergestellt wurde, ist hier eine Beziehung zwischen Preßdruck und Berstdruck vorhanden. Letzterer wurde aus technischen Gründen angegeben.

Porengrößenverteilung in Abhängigkeit vom Berstdruck nicht auftritt. Die Pillen zeigen bezüglich der Porengrößenverteilung ein Gefüge, in dem alle Porenradien in fast gleicher Häufigkeit auftreten (Abb. 2).

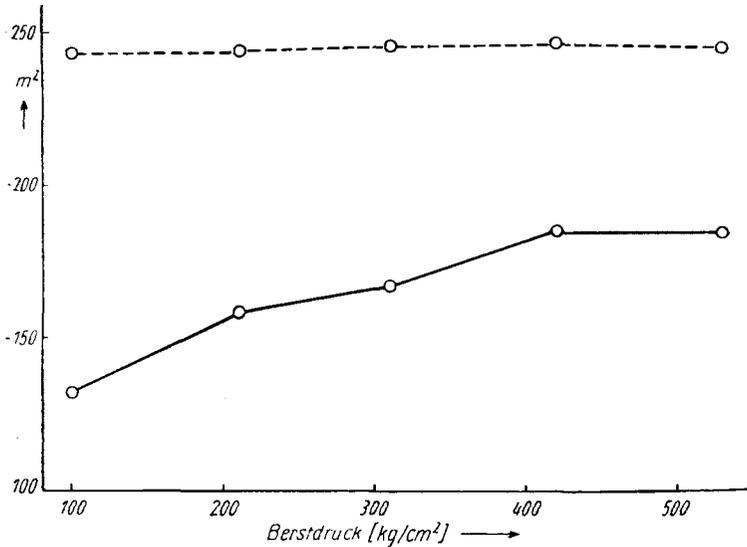


Abb. 1. Oberflächengrößen als Funktion des Berstdruckes  
(- - - [m²/g], — [m²/Pille])

Eine rein mechanische Einwirkung, ausgenommen vielleicht extrem hohe Drücke, ist also offenbar nicht imstande, das Gefüge von Tonerdepillen zu verändern. Untersuchungen der Porengrößen an Tonerden, die unter Drücken bis zu 20 000 atü verpreßt wurden, sind von WERET-

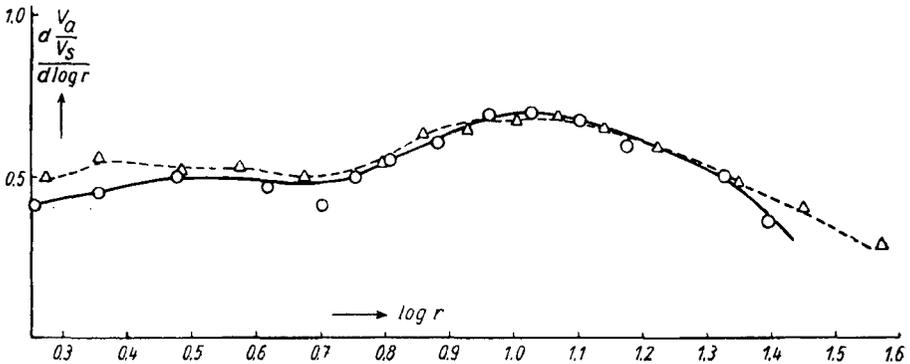


Abb. 2. Porengrößenverteilung nach ihrer Häufigkeit für verschieden verpreßte Pillen  
(—○— 100 kg/cm², --△-- 530 kg/cm²)

SCHAGIN, FREIDLIN, RUBINSTEIN und NUMANOW<sup>3)</sup> durchgeführt worden. Die Gefügeveränderungen beschränkten sich dabei auf eine Verminderung der Makroporosität. Es traten auch keine Phasenumwandlungen auf.

Die aus den Adsorptionsisothermen ermittelten Porengrößenverteilungskurven erlauben es, die Größe der auftretenden Hohlraumdurchmesser bis zu  $2 \cdot 10^{-5}$  cm herauf zu bestimmen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die Angabe der relativen Häufigkeit mit steigendem Radius ungenauer wird aus folgendem Grunde:

Bei Anwendung der KELVINSchen Gleichung

$$-\ln p/p_0 = \frac{2 \sigma V \cos \psi}{r R T} \quad (1)$$

zur Ermittlung der Porenradien wird mit  $p/p_0 = 1$  der Logarithmus dieses Wertes 0, mithin ist dann  $r = \infty$ . Die Strukturkurve muß also nach unendlich extrapoliert werden, was nur ungenau möglich ist. Das Verfahren genügt nicht, um Aussagen machen zu können über die Größe und Häufigkeit von Hohlräumen mit einem Radius  $> 1 \cdot 10^{-5}$  cm.

Für die katalytische Wirksamkeit aber werden wahrscheinlich diejenigen Hohlräume mit größeren Radien von stärkerer Bedeutung sein, besonders wenn es sich um Substrate handelt, die sich aus großen Molekeln zusammensetzen.

Aus diesen Gründen mußte nun versucht werden, die größeren Porenradien mit Hilfe grundsätzlich anderer Methoden zu bestimmen. Da in der Technik vielfach zur Charakterisierung von Kontakten die sogenannte „Wasserdurchlaufzeit“ gemessen wird, lag es nahe, auch zur Bestimmung des Gefüges von Tonerdepillen eine Durchströmungsmethode zu benutzen. Da es aber im Rahmen der geplanten Untersuchungen nicht tunlich erschien, die leicht zur Hydratisierung oder Peptisierung neigende Tonerde mit Flüssigkeit in Berührung zu bringen, mußte eine Gasdurchströmungsmethode angewandt werden.

Bei Anwendung einer solchen Methode muß man sich natürlich darüber klar sein, daß hier im Gegensatz zur Adsorptionsmethode nur Kanäle erfaßt werden, die sich durch die gesamte Länge des durchströmten Mediums erstrecken. Es ist dabei durchaus nicht ausgeschlossen, daß diese Kanäle auch katalytisch eine Rolle spielen, zumindest mit ihren beiden dem Substrat zugekehrten Enden. Daß sie in ihrer ganzen Länge bei einer katalytischen Reaktion ausgenutzt werden, erscheint fraglich, wie die weiter unten beschriebenen Versuchsergebnisse zeigen.

Das zu durchströmende poröse Medium kann man in erster Näherung als ein Bündel parallel gerichteter Kapillaren mit kreisrundem gleichbleibendem Querschnitt betrachten. Je nach dem Druck des strömenden Gases unterscheidet man zwei Arten der Strömung. Für den Grenzfall niedrigen Druckes, d. h. die mittlere freie Weglänge (m. f. W.) der Substratmolekeln ist groß gegen die Kapillardimensionen, gehorcht die Strömung der KNUDSENSchen Gleichung

$$\frac{\dot{n}_K}{\Delta p} = 2/3 u r \pi r^2 \frac{1}{RT} [\text{Mol/sec} \cdot \mu\text{b}] \quad (2)$$

$\dot{n}_K$  = pro Zeiteinheit durch gesetzte Gasmenge,

$u$  = mittlere Molekulargeschwindigkeit

$$\bar{u} = 2 \sqrt{\frac{2 \cdot RT}{\pi M}} \quad (M = \text{Molgewicht}). \quad (2a)$$

Die KNUDSENSche Molekularströmung ist damit druckunabhängig.

<sup>3)</sup> L. F. WERETSCHAGIN, L. CH. FREIDLIN, A. M. RUBINSTEIN u. J. M. NUMANOW, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss., 6, 809 (1951).

Für den Grenzfall hohen Druckes, wo die m. f. W. der Substratmolekeln klein ist gegen die Kapillardimensionen, unterliegt die Strömung dem Gesetz von HAGEN-POISEUILLE

$$\frac{\dot{n}_P}{\Delta p} = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \cdot \frac{p_m}{RT} \quad [\text{Mol/sec} \cdot \mu b]. \quad (3)$$

Durch Division von Gl. (2) durch Gl. (1) kann dann der durchschnittliche Kapillarradius  $\bar{r}$  berechnet werden<sup>4)</sup>.

Es folgt:

$$\bar{r} = 16/3 \eta \bar{u} \frac{1}{p_m} \cdot \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_K} \quad [\text{cm}]. \quad (4)$$

Dabei ist  $p_m$  in  $\mu b$  angegeben,  $\eta$  in Poise.

Um nun  $\dot{n}_K$  bzw.  $\dot{n}_P$  zu ermitteln, wählt man die Versuchsanordnung so, daß man eine Gasmenge aus einem Volumen  $V_1$  durch die Pille, deren Porendimensionen bestimmt werden sollen, in ein Volumen  $V_2$  strömen läßt. Es gilt dann

$$\frac{\dot{n}}{\Delta p} = \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{1}{RT} \cdot \frac{1}{\Delta p} d(\Delta p). \quad (5)$$

Will man nicht die absoluten durchgesetzten Mengen  $\dot{n}$  ermitteln, so können an ihrer Stelle die ihnen proportionalen Druckdifferenzen gesetzt werden. Damit ist eine Bestimmung der Volumina  $V_1$  u.  $V_2$  überflüssig geworden, vorausgesetzt, daß im Verlauf einer Meßreihe die gleiche Anordnung beibehalten wird.

Die strenge Gültigkeit der Strömungsgesetze von KNUDSEN und POISEUILLE ist bezogen auf zylinderrförmige Kapillaren mit einem über deren gesamte Länge gleichbleibenden Querschnitt. Diese Voraussetzungen sind bei den zur Untersuchung vorliegenden Pillen zweifellos nicht gegeben. Die unbekanntenen Abweichungen von der Idealform sind aber rechnerisch nicht zu erfassen. Die berechneten Radiengrößen können deshalb nicht als Absolutwerte angesehen werden, sondern sollen nur vergleichende Betrachtungen ermöglichen.

Die für die Durchströmungsversuche angewandte Apparatur entspricht im wesentlichen der von BRÖTZ und SPENGLER<sup>4)</sup> beschriebenen (Abb. 3). Das Differenzmanometer war hier aber als schräges Manometer ausgebildet, um eine größere Meßgenauigkeit zu ermöglichen. Eine Druckdifferenz von 0,3 mm entsprach bei der gewählten Neigung des linken Manometerschenkels einem Skalenwert von 1,0 mm. Bei einer Ablesegenauigkeit von 0,5 mm betrug der Meßfehler dann  $\pm 0,15$  mm.

Die Pillen wurden mit Picein in eine Glasfassung eingekittet, deren Abmessungen dem Pillenumfang angepaßt waren. Da die Pillen einheitliche Größe hatten, konnte diese Anordnung für alle Messungen beibehalten werden. — Schwierigkeiten traten beim Einkitten der Tonerdepillen dadurch auf, daß beim Auftragen von heißem Picein auf die Mantelfläche der Pille eine Gasentwicklung auftrat, die ein festes Haften des Piceins verhinderte. Diese Schwierigkeit konnte dadurch umgangen werden, daß man zunächst die Mantelflächen der Pille mit wenigen Tropfen einer sirupösen benzolischen Lösung von Picein bepinselte. Durch die so oberflächlich aufgebraachte Schicht wurde eine Gasentwick-

<sup>4)</sup> W. BRÖTZ u. H. SPENGLER, Brennstoff-Chem. **31**, 97 (1950).

lung beim folgenden Einkitten der Pille weitgehend unterbunden. Es war dabei darauf zu achten, daß beide Deckflächen der Pille vollkommen sauber blieben. Eine weitere Schwierigkeit bestand darin, daß keine Kontrolle darüber möglich war, ob die Pille wirklich dicht in die Fassung eingesetzt war, so daß keine Kapillarlöcher in der Dichtungsmasse vorhanden waren. Durch Ansetzen der Glasfassung mit eingesetzter Pille an eine evakuierte Röhre mit Manometer und Beobachtung der Druckzunahme war eine wenigstens orientierende Prüfung möglich. Es mußten

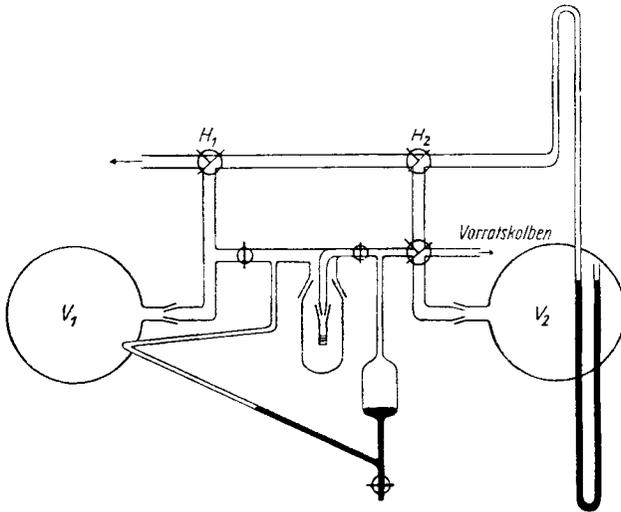


Abb. 3. Durchströmungsapparatur (nach BRÖTZ und SPENGLER<sup>4)</sup>)

deshalb jeweils mehrere Messungen mit der gleichen Probe nach erneutem Bestreichen mit Picein durchgeführt werden.

Als Meßgas wurde getrockneter Stickstoff verwendet, der keiner weiteren Reinigung unterworfen worden war. Das ganze System wurde vor der Messung mit einer Ölpumpe bis zu einem Endvakuum von  $10^{-1}$  Torr evakuiert. Nach Füllen des Differenzmanometers mit Quecksilber bis zur 0-Marke wurden etwa 60 mm Stickstoff in  $V_2$  gefüllt. Der Druckausgleich wurde am Differenzmanometer 25 Min. lang verfolgt, Ablesung geschah in Abständen von 5 Min. Nachdem vollständiger Druckausgleich in beiden Kolben über die „Kurzschlußleitung“ zwischen  $H_1$  und  $H_2$  hergestellt worden war, wurden abermals etwa 60 mm eingefüllt und wie vorher verfahren. Der sich nach Druckausgleich in beiden Kolben einstellende Druck ist  $p_m$ . Die Anfangsdruckdifferenz von etwa 60 mm wurde bei allen Versuchen eingehalten, um eine mögliche Abhängigkeit der Meßergebnisse von dieser Größe zu vermeiden. Die

angegebenen Zeiten und die Größe von  $\Delta p$  sind nach einer Anzahl von Vorversuchen für günstig befunden und deshalb bei allen Messungen beibehalten worden. Sie sind willkürlich festgesetzt und durch Substanz, Substrat und Dimensionen der Apparatur bedingt.

Trägt man die Druckdifferenzen  $\Delta p$  gegen die Zeit  $t$  auf, so ergeben sich gekrümmte Kurven, deren Neigung  $d \Delta p/dt$  nur durch umständliche Rechenverfahren zu ermitteln wäre.

Trägt man aber  $\ln \Delta p$  gegen  $dt$  auf, so erhält man eine lineare Funktion<sup>5)</sup>, deren Steigungsfaktor graphisch oder rechnerisch leicht zu ermitteln ist. Trägt man nun die bei verschiedenen mittleren Drucken  $p_m$  erhaltenen Werte des Steigungsfaktors  $d \ln \Delta p/dt$  gegen  $p_m$  auf, so ergeben sich Kurven, deren prinzipieller Verlauf in Abb. 4 wiedergegeben ist.

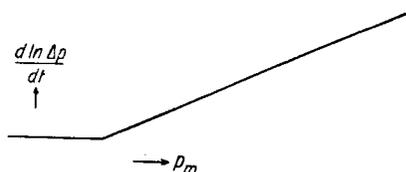


Abb. 4. Verlauf einer Durchströmungskurve. Durchgesetzte Menge (ausgedrückt als  $d \ln \Delta p/dt$ ) als Funktion des mittleren Druckes  $p_m$

Dabei wird der Anteil der druckunabhängigen KNUDSEN-Strömung durch den parallel zur Abszisse verlaufenden Ast der Kurve dargestellt. Für die Werte auf dem mit  $p_m$  ansteigenden Ast der Kurve sollte das Gesetz von POISEUILLE gültig sein. Ermittelt man nun gemäß Gl. (4) den durchschnittlichen Porenradius  $\bar{r}$  bei verschiedenen mittleren Drucken  $p_m$ , so ergibt sich eine Abhängigkeit des  $\bar{r}$  von  $p_m$ , wie sie in einem Beispiel in Tabelle 2 angegeben ist.

Diese Abhängigkeit dürfte nicht auftreten, wenn die Strömung in diesem Druckbereich nur dem Gesetz von POISEUILLE gehorchte. Bei den hier vorliegenden Untersuchungen ist das aber offenbar nicht der Fall, sondern die Strömung wird bei höheren Drucken noch durch andere Faktoren mitbestimmt. Man könnte einwenden, daß die Abweichungen vom POISEUILLE-Gesetz, das sich auf ideale Verhältnisse bezieht, durch die Strukturunregelmäßigkeiten der Tonerdepillen verursacht werden. Dem steht aber entgegen, daß der Kurvenast der POISEUILLE-Strömung linear

Tabelle 2

Nach Gl. (4) ermittelte durchschnittliche Porenradien  $\bar{r}$ . (Berstdruck  $100 \text{ kg/cm}^2$ ; Meßgas Argon)

$p_m$ [Torr]	$\bar{r}$ [ $10^{-4}$ cm]
100	4,28
200	2,62
300	2,06
400	1,79
500	1,62
600	1,51
700	1,45

<sup>5)</sup> W. GREBER, J. prakt. Chem. 1, 98 (1954).

verläuft, die Gefügeunregelmäßigkeiten also offenbar eliminiert werden. In Abb. 5 sind die Funktionen  $d \ln \Delta p / dt = f(p_m)$  für Pillen dargestellt,

die unter verschiedenen Drucken verpreßt wurden.

Von WICKE und VOIGT<sup>6)</sup>, WICKE und KALLENBACH<sup>7)</sup> sowie von BRÖTZ und SPENGLER<sup>4)</sup> ist die Deutung ähnlicher Erscheinungen mit der Annahme einer Oberflächendiffusion, die zusätzlich zur normalen Diffusion auftritt, versucht worden. Nach neueren Ergebnissen von WICKE und VOLMER<sup>7)</sup> kann die Oberflächendiffusion aber nur dann einen meßbaren Anteil am Gesamttransport liefern, wenn bei genügender Oberflächenentwicklung eines porösen Körpers (Größenordnung von  $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ) der Sättigungsdruck des Substrats in der Nähe des mittleren Meßdrucks liegt. Dadurch würde eine multimolekulare Adsorptionsschicht anzunehmen sein, deren quasi-flüssige Struktur einen zusätz-

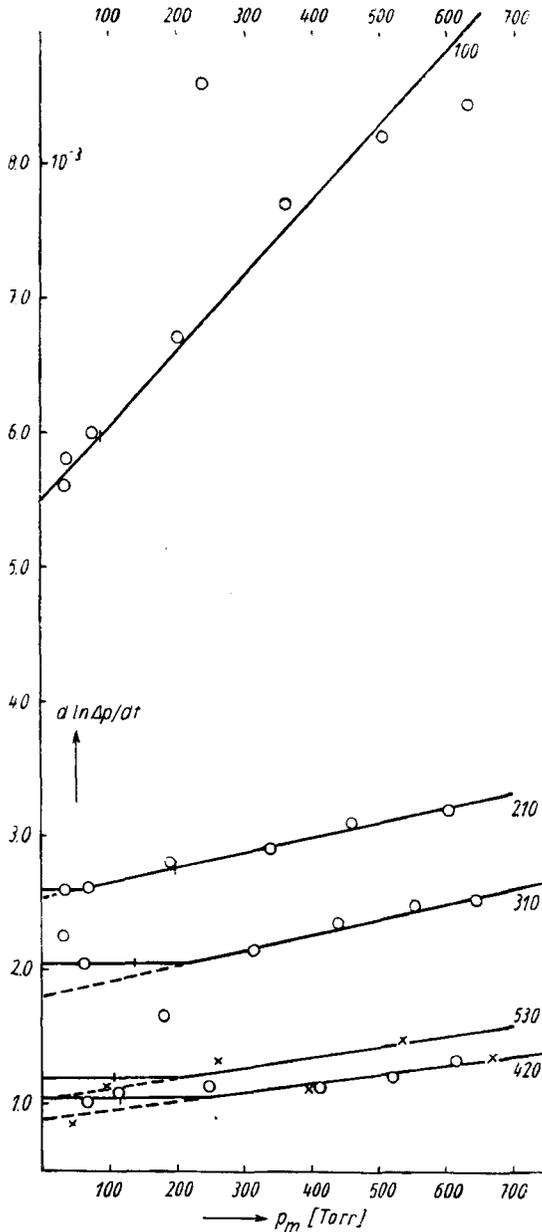


Abb. 5. Durchströmungskurven für verschieden verpreßte Pillen. (Die Zahlen an den Kurven bezeichnen den Berstdruck der Pille  $[\text{kg}/\text{cm}^2]$ )

<sup>6)</sup> E. WICKE u. U. VOIGT, Z. angew. Chem. (B) **19**, 94 (1947).

<sup>7)</sup> E. WICKE u. R. KALLENBACH, Kolloid-Z. **97**, 135 (1941).

lichen Transport des Substrats durch die Kapillaren ermöglichen würde. Von diesen beiden Voraussetzungen trifft zweifellos nur die erste betreffend die Oberflächengröße zu, während die zweite, Sättigungsdruck des Substrats ungefähr gleich dem mittleren Meßdruck, unter den Bedingungen der vorliegenden Arbeit auch nicht annähernd erfüllt ist. WICKE und VOLMER<sup>8)</sup> weisen darauf hin, daß die „Gleitung“ bei porösen Substanzen im Gebiet höherer Drucke, wo also die m. f. W. der Substratmolekeln klein ist gegen  $\bar{r}$ , einen maßgebenden Einfluß hat auf den Gesamttransport. Das Zustandekommen einer Gleitung in den Kapillaren ist damit zu erklären, daß an der Kapillarwand ein „Geschwindigkeitssprung“ auftritt, also die Strömungsgeschwindigkeiten direkt an der Kapillarenwand und im Innern der Kapillare verschieden sind. Ein Maß für die Größe dieses „Gleitungs-faktors“ ist der Schnittpunkt des verlängerten Kurvenastes mit der Ordinate im Diagramm  $\dot{n}/\Delta p = f(p_m)$ , der bei strenger Gültigkeit des POISEUILLESchen Gesetzes im 0-Punkt liegen müßte. Er schneidet aber tatsächlich die Ordinate bei einem endlichen Wert von  $\dot{n}_0$ . Dieser Gleitungsfaktor beträgt das 0,81fache der druckunabhängig durchgeströmten Menge  $\dot{n}_K$ <sup>9)</sup>. Durch Einführung dieses Gleitungsfaktors geht Gl. (4) über in

$$r = 0,81 \frac{16}{3} \eta \bar{u} \frac{1}{p_m} \left( \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_0} - 1 \right) \tag{6}$$

$\dot{n}_0$  = ist dabei der Ordinatenschnittpunkt der verlängerten Geraden der POISEUILLE-Strömung.

Die mit Hilfe der Gl. (6) berechneten Kapillarradien sind unabhängig von  $p_m$ . Wie die folgende Tabelle 3 zeigt, gruppieren sich sämtliche durchschnittliche Porenradien  $\bar{r}$  um den Wert von  $2 \cdot 10^{-5}$  cm.

Aus den relativ geringen Schwankungen ist nicht auf wesentliche Texturunterschiede der unter verschiedenen Drucken verpreßten Pillen zu schließen. Diese Gleichmäßigkeit des Gefüges wurde auch schon bezüglich der noch kleineren Kapillarradien, ermittelt aus den Adsorptionsisothermen, festgestellt.

Tabelle 3  
Nach Gl. (6) berechnete Werte für die mittleren Kapillarradien für verschieden verpreßte Tonerdepillen

Berstdruck [kg/cm <sup>2</sup> ]	$\dot{n}_0$	$\bar{r}$ [10 <sup>-5</sup> cm]
100	$5,50 \cdot 10^{-3}$	2,65
210	$2,54 \cdot 10^{-3}$	1,16
310	$1,80 \cdot 10^{-3}$	1,69
420	$0,88 \cdot 10^{-3}$	1,98
530	$1,02 \cdot 10^{-3}$	2,11

<sup>8)</sup> E. WICKE u. E. VOLMER, Chem. Engng. Sci. 1, 282 (1952).

<sup>9)</sup> Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Privatdozent Dr. W. BRÖTZ.

Der bei den Durchströmungsversuchen ermittelte Kapillardurchmesser liegt in der Größenordnung der m. f. W. von Stickstoff bei 100 Torr (Tabelle 4). In den Kurven der Abb. 5 ist jeweils der Druck markiert, der der m. f. W. bei dem ermittelten Kapillardurchmesser entsprechen würde.

Tabelle 4  
m. f. W.  $\lambda$  von Stickstoff als Funktion  
des Druckes

p [Torr]	$\lambda$ [cm]
1	$4,5 \cdot 10^{-3}$
100	$4,5 \cdot 10^{-5}$
200	$2,2 \cdot 10^{-5}$
300	$1,5 \cdot 10^{-5}$
400	$1,1 \cdot 10^{-5}$
500	$0,9 \cdot 10^{-5}$
600	$0,75 \cdot 10^{-5}$
700	$0,64 \cdot 10^{-5}$
760	$0,59 \cdot 10^{-5}$

Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse war bei diesem Verfahren wenig befriedigend. Die Ursache dafür wird hauptsächlich in der Ungleichmäßigkeit der einzelnen Pillen untereinander zu suchen sein. Sie zeigen schon bei makroskopischer Betrachtung, daß in ganz verschiedenem Verhältnis grobe Brocken mit feinen Anteilen zusammen verpreßt sind. Einen weiteren Nachteil der Methode bedeutet die relativ lange Dauer einer

Messung. Sie erscheint damit ungeeignet für Untersuchungen im Betriebslabor. Dieser letzte Punkt erscheint besonders wesentlich, weil die Untersuchung von Tonerdepillen ein vorwiegend technisches Interesse besitzt.

Wesentlich einfacher zur Gefügeuntersuchung mit Hilfe einer Durchströmungsmethode erschien die von PECHUKAS<sup>10)</sup> beschriebene Arbeitsweise. Sie gründet sich auf die von KOZENY<sup>11)</sup> entwickelten Vorstellungen über den Strömungsmechanismus in einem Bündel von Kapillaren. Diese Vorstellungen wurden vervollständigt und ergänzt durch Arbeiten von CARMAN<sup>12)</sup> und von LEA und NURSE<sup>13)</sup>.

Der Weg des strömenden Gases wird von Kanälen gebildet, deren Dimensionen für die pro Zeiteinheit durchgesetzte Gasmenge bestimmend sind. Die Wände dieser Kapillaren bilden die „äußere Oberfläche“ des durchströmten Mediums, während die „innere Oberfläche“ auch die Wände der einseitig geschlossenen Poren mit umfaßt. Die Größe der „äußeren Oberfläche“ steht mit der durchgeströmten Menge in Zusammenhang nach der Gleichung

$$S_w = K_2 \sqrt{\frac{t}{Q} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2}} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{14}{\rho} \sqrt{\frac{A \cdot \Delta p}{\eta \cdot L}} \quad (7a)$$

<sup>10)</sup> A. PECHUKAS u. F. W. GAGE, Ind. Engng. Chem. (Anal. Ed.) **18**, 370 (1946).

<sup>11)</sup> J. KOZENY, S.-B. Akad. Wiss. Wien; Math.-Naturw. Kl. **136**, (IIa) 271 (1927).

<sup>12)</sup> P. C. CARMAN, J. Soc. Chem. Ind. **15**, 150 (1937); **57**, 725 (1938); **58**, 1 (1939).

<sup>13)</sup> F. M. LEA u. R. W. NURSE, J. Soc. Chem. Ind. **58**, 277 (1939).

Dabei bedeuten:

- $S_w$  = spez. Oberfläche [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ],  
 $\rho$  = Dichte des durchströmten Mediums,  
 $Q$  = durchgeströmte Menge [ $\text{cm}^3$ ],  
 $\Delta p$  = Druckdifferenz vor und hinter der Pille [ $\text{g}/\text{cm}^2$ ],  
 $\eta$  = Zähigkeit des Meßgases [Poise],  
 $A$  = Querschnitt der Pille [ $\text{cm}^2$ ],  
 $L$  = Länge der Pille [cm],  
 $\varepsilon$  = Porosität = nichterfüllter Raum in der Pille =  $1 - \frac{w}{\rho \cdot A \cdot L}$ ;  $w$  = Gewicht der Pille [g].

Nimmt man an, daß die einzelnen Partikeln, aus denen sich die Pille zusammensetzt, die regelmäßige Gestalt von Würfeln oder Kugeln besitzen, so steht deren Kantenlänge bzw. Durchmesser mit der „äußeren Oberfläche“ in folgendem Zusammenhang

$$S_w = \frac{6}{d_m \cdot \rho}, \quad (8)$$

wobei  $d_m$  den mittleren Teilchendurchmesser in [ $\mu$ ] angibt. Bei unregelmäßiger Ausbildung der Teilchen, wie sie in der Praxis in den meisten Fällen auftritt, ist diese Beziehung nicht mehr exakt gültig. Durch Hilfsannahmen gelangt man zu sehr komplizierten Ausdrücken. Gl. (8) kann nur als grobe Näherung betrachtet werden, deren Anwendung vergleichende Betrachtungen ermöglicht<sup>14)</sup>.

Die angewandte Apparatur (Abb. 6) besteht aus einer Haltevorrichtung für die Pille, deren Befestigung ebenso erfolgt, wie auf S. 187ff. beschrieben ist. Durch Schiffe ist über eine mit Blaugel gefüllte Erweiterung eine Pipette angesetzt, deren Dimension von der Durchlässigkeit der zu untersuchenden Probe abhängt. Bei den Tonerdepillen wurde mit 10- oder 25- $\text{cm}^3$ -Pipetten gearbeitet. Die Pipette taucht mit ihrer Spitze in ein Gefäß mit Flüssigkeit, im vorliegenden Fall wurde Wasser verwendet. Über ein Manometer wird die ganze Anordnung bei geschlossenen Hähnen  $H_1$  und  $H_2$  mit einer Ölpumpe vollständig evakuiert. Bei laufender Pumpe wird dann  $H_1$  geöffnet und die Zeit vom Beginn des Wasseraufsteigens bis zum Erreichen der Marke an der Pipette abgestoppt.  $H_1$  wird dann sofort geschlossen und die Pipette abgenommen, um ein weiteres Aufsteigen der Flüssigkeit über das Blaugel bis zur Pille zu verhindern. Die gemessenen Zeiten sind befriedigend reproduzierbar bis auf  $\pm 5$  Sekunden bei Durchlaufzeiten von 300 bis 400 Sekunden.

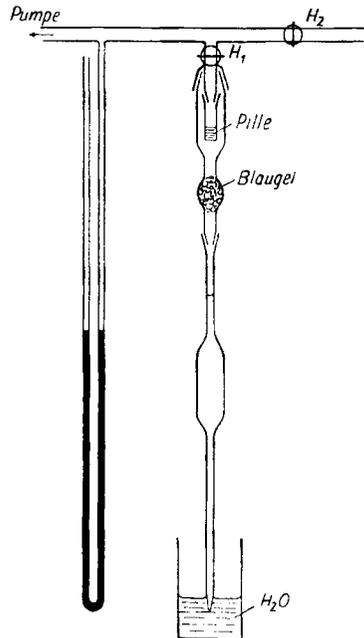


Abb. 6. Durchströmungsapparatur nach PECHUKAS<sup>10)</sup>

<sup>14)</sup> S. J. GREGG, The Surface Chemistry of Solids, Chapt. VII, S. 130ff. London 1951.

Die Auswertung der Messungen geschah nach Gl. (7) und (8). Die dabei erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 aufgeführt, die Abb. 7 und 8 zeigen ihre graphische Darstellung als Funktionen des Berstdruckes.

Tabelle 5  
Mittlere Teilchendurchmesser  $d_m$  und „äußere Oberfläche“  $S_w$  als Funktionen des Berstdruckes

Berstdruck [kg/cm <sup>2</sup> ]	$d_m$ [10 <sup>-5</sup> cm]	$S_w$ [10 <sup>4</sup> cm <sup>2</sup> /g]
100	2,71	6,92
210	1,94	9,65
310	1,05	17,85
420	1,17	16,00
530	0,795	23,6

Es ist eine deutliche Abhängigkeit der so ermittelten Oberflächengrößen und Teilchendurchmesser vom Berstdruck der Pillen festzustellen. Die Größenordnung von  $10 \cdot 10^4$  cm<sup>2</sup>/g für die „äußere Oberfläche“ der Tonerdepillen läßt darauf schließen, daß nur in relativ großen Abständen von einer Deckfläche der

Pille zur anderen offene Kanäle vorhanden sind, die die Durchströmung der Kontaktpillen bei einer katalytischen Reaktion ermöglichen. Es erscheint demnach ausgeschlossen, das das Innere der Kontaktkörper bei einer katalytischen Reaktion eine wesentliche Rolle spielt, worauf schon auf S. 186 hingewiesen wurde.

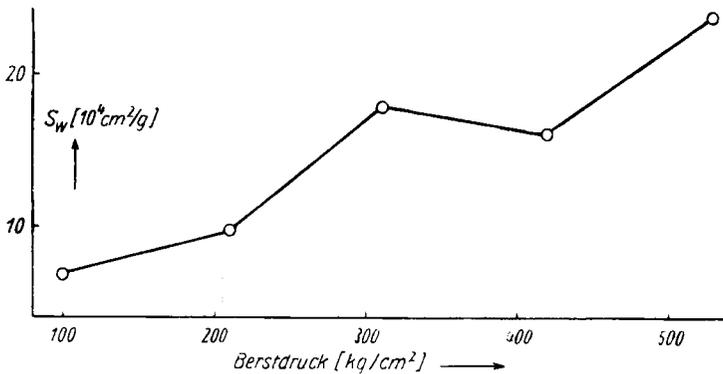


Abb. 7. Größe der „äußeren Oberfläche“  $S_w$  als Funktion des Berstdruckes

Die gemäß Gl. (8) ermittelten Größen der „äußeren Oberfläche“ mit  $1 \cdot 10^4$  bis  $1 \cdot 10^5$  cm<sup>2</sup>/g liegen damit um 1 bis 2 Größenordnungen niedriger als die nach BET ermittelten Größen der „inneren Oberfläche“ mit  $2,5 \cdot 10^6$  cm<sup>2</sup>/g. Die Verkleinerung der Teilchendurchmesser bzw. die Vergrößerung der „äußeren Oberfläche“ mit steigendem Berstdruck und der Pillen zeigt, daß wohl die Grobstruktur der Pillen verändert wird durch Zerbrechen von großen Teilchen, was sich aber auf die Größe der „inneren Oberfläche“ nicht auswirkt.

Es ist jedenfalls mit Hilfe der beschriebenen Methoden nicht möglich, Aussagen machen zu können über die Veränderung der Teilchengrößen bzw. der Kapillarradien  $>10^{-5}$  cm durch Veränderung des Berstdruckes bei Herstellung der Tonerdepillen.

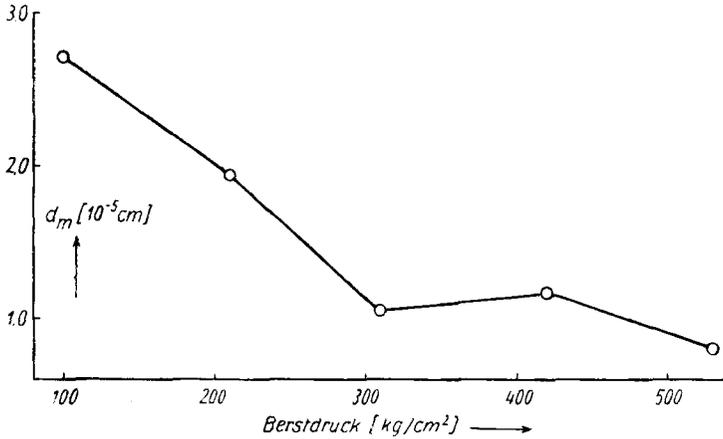


Abb. 8. Mittlerer Teilchendurchmesser  $d_m$  als Funktion des Berstdruckes

*Berlin, Institut für Katalysforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1955.