

Die Änderung der katalytischen Aktivität von Kupfer durch α -Bestrahlung

Von G.-M. SCHWAB

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

R. SIZMANN

Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München

und N. TODO

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo

(Z. Naturforsch. 16 a, 985—991 [1961]; eingegangen am 10. Mai 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Die katalytische Aktivität von Kupfer für die Äthylenhydrierung wird bereits durch eine Dosis von nur $2 \cdot 10^{12}$ α -Teilchen (5,3 MeV)/cm² stark vermindert. Durch mehrstündiges Erhitzen auf 250° in Wasserstoffatmosphäre läßt sich der Katalysator wieder nahezu völlig regenerieren.

Es zeigt sich, daß hauptsächlich die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen adsorbiertem Äthylen und Wasserstoff durch die Bestrahlung beeinflusst wird, nicht dagegen das Adsorptionsvermögen für Äthylen.

Es wird angenommen, daß durch die Verlagerung von Oberflächenatomen vor allem katalytisch aktive Zentren gestört werden.

Im folgenden werden Messungen über den Einfluß von α -Bestrahlung auf die katalytische Aktivität von Kupferpulver bei der Hydrierung von Äthylen ($C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$) mitgeteilt. An Metalloberflächen ablaufende Gasreaktionen sind besonders geeignet zum Studium der bei Bestrahlung sich ergebenden Oberflächenveränderungen. Wenige mg des Metalls genügen oft zur Erzielung unschwer meßbarer Reaktionsgeschwindigkeiten. Das bringt den Vorteil, daß die Bestrahlungseinrichtungen unkompliziert gehalten werden können und man häufig bereits mit einem bequem zu handhabenden radioaktiven Präparat als Strahlenquelle auskommt. Im vorliegenden Falle wurde ein 0,1 Curie starkes Polonium-210-Präparat, das 5,3 MeV α -Teilchen liefert, verwendet.

Unter den vielen bekannten heterogenen Gaskatalysen hat die Hydrierungsreaktion des Äthylens den Vorzug, daß sie bereits bei Zimmertemperatur gut und bei tieferen Temperaturen noch merklich abläuft. Es sind Messungen von -78° bis über 200° bekannt geworden^{1,2}. Damit steht ein weiterer Spielraum für die Bestrahlungs- und Versuchstemperatur des Katalysators zur Verfügung. Das ist deshalb von Bedeutung, weil gewisse Strahlungseffekte bei höherer Temperatur sich umbilden oder wieder ausheilen.

Zunächst werden Aufbau der verwendeten einfachen Umlaufapparatur und Herstellung des Kupferkatalysators beschrieben. Anschließend werden erste Versuchsergebnisse mitgeteilt und diskutiert.

Experimentelles

Apparatur

Abb. 1 zeigt schematisch die verwendete Glasapparatur. Die Bedeutung der einzelnen Teile ist der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. Eine TÖPLER-Pumpe H besorgt das Umwälzen des Gasgemisches. Sie steuert sich selbst elektrisch über drei eingeschmolzene Kontakte K_0 , K_1 , K_2 , die nach Abb. 2 das Belüftungsmagnetventil J betätigen. Mittels des Hahnes 12 läßt sich die Umwälzgeschwindigkeit einstellen.

Die zahlreichen Hähne dienen hauptsächlich zum Evakuieren und Füllen der verschiedenen Apparaturteile. — Die Falle F wird mit Trockeneis gekühlt. Sie enthält Blattgold zur völligen Adsorption von Quecksilberdämpfen, die mit dem strömenden Gas aus der Umwälzpumpe verschleppt werden könnten. — Das Volumen des durchströmten Gasraumes beträgt rund 200 cm³.

Die Temperatur des Katalysators (zu messen durch das in unmittelbarer Nähe von A befindliche Thermoelement) bestimmt der elektrische Ofen C. Bei der Reduktion und Aktivierung des Katalysators muß dieser Teil der Apparatur bis auf 250° geheizt werden.

Sorgfalt wurde auf die Reinigung des Wasserstoffs und des Äthylens verwendet. Sogenannter nachgereinigter Bomben-Wasserstoff durchlief einen auf 170° geheizten Kupferturm und zum Trocknen schließlich konz. Schwefelsäure. Das Äthylen³ wurde mehrmals in einer Vakuumapparatur zwischen zwei Fallen destilliert (flüssiger Stickstoff diente hierbei als Kühlmittel). Das Reaktionsgemisch wurde für mehrere Versuche in einem

¹ G. H. TWIGG, Disc. Faraday Soc. 8, 152 [1950].

² R. J. BEST u. W. W. RUSSELL, J. Amer. Chem. Soc. 76, 838 [1954].

³ Bezugsquelle Carl Roth OHG, Karlsruhe.



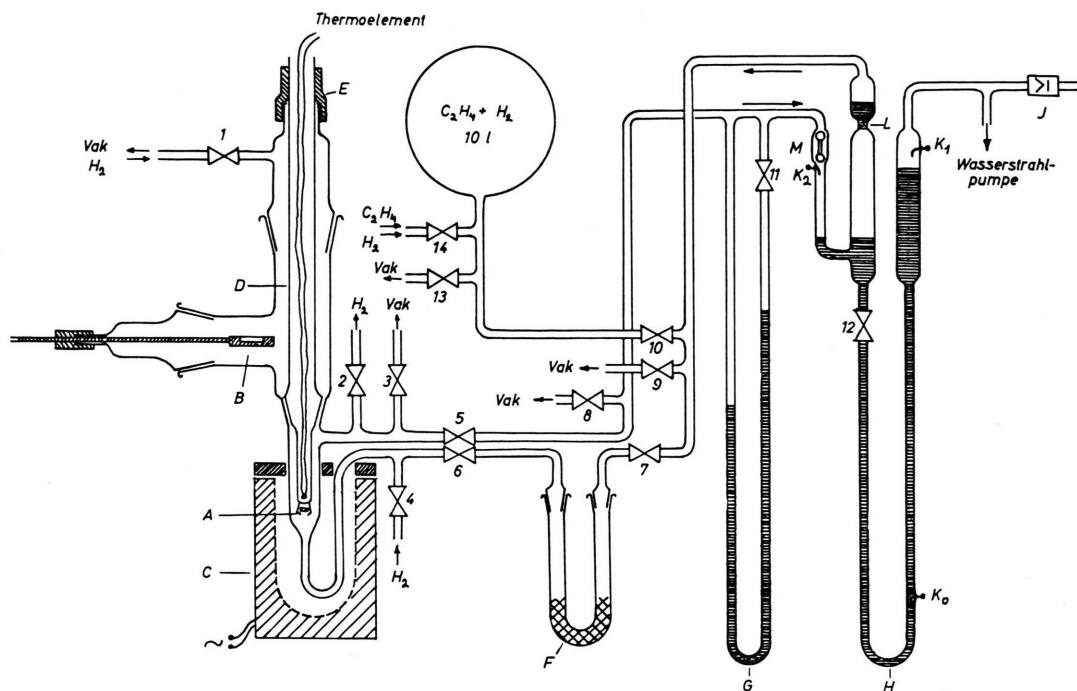


Abb. 1. Umlaufapparat zur katalytischen Hydrierung von Äthylen an einem Kupferkontakt. A Katalysator; B α -Strahlenquelle (Polonium-210-Präparat); C Elektrischer Ofen; D Bestrahlungsraum; E Gummimanschette; F Kühlfalle mit Blattgold; G Ablesemanometer mit Quecksilberfüllung; H elektrische TÖPLER-Pumpe; J Magnetventil zur Belüftung der TÖPLER-pumpe; K_0 , K_1 , K_2 Platinkontakte (s. Abb. 2); L Glassinterplatte mit übergeschichtetem Quecksilber (Gasventil); M Rückschlagventil; 1–11 SCHIFFSche Hähne; 12 Durchgangshahn.

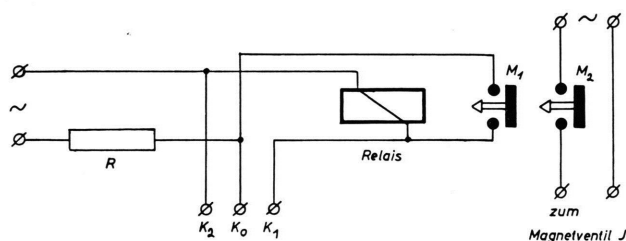


Abb. 2. Schaltung zur elektrischen Pumpensteuerung. Die Kontakte K_0 , K_1 , K_2 befinden sich an der TÖPLER-Pumpe H, Abb. 1. R Widerstand $5\text{ k}\Omega$, 10 W , für ein 220 V -Relais; r_1 , r_2 Arbeitskontakte. Das Magnetventil J ist im stromlosen Zustand geschlossen.

10 l Vorratsballon (Abb. 1) im Molverhältnis 1 : 1 bis zu einem Gesamtdruck von einer Atmosphäre zusammengemischt.

Herstellung des Katalysators

Aus einer Kupferrnitratlösung wurde mit Ammoniak Kupferhydroxyd ausgefällt, abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 120° wurde das Pulver 5 Stunden lang auf 450° erhitzt. Das zusammengebackene schwarze Kupferoxyd wurde im Mörser zerkleinert und ist dann für die Herstellung des Katalysators unmittelbar verwendbar.

Rund 5 mg des CuO werden in einer Stahlpresse mit hochglanzpolierten Stempeln ($8\text{ mm } \phi$) gegeben und

mit einem Gewicht von 1 kg zusammengepreßt. Es entsteht so ein sehr dünnes Scheibchen von rd. 10 mg CuO/cm^2 , das vorsichtig bei A (Abb. 1) in die Versuchsanordnung eingelegt wird. Nach der Reduktion des CuO zu Cu hat das Scheibchen ein Flächengewicht von rd. 8 mg/cm^2 . Es muß so dünn sein, damit die α -Teilchen es völlig zu durchdringen vermögen. Die Reichweite von 5.3 MeV α -Teilchen ist in Kupfer rd. $10\text{ }\mu$, entsprechend einem Flächengewicht von rd. 9 mg/cm^2 .

Die Reduktion des gepreßten Kupferoxyds vollzog sich nach folgendem Schema: 10 Stunden erhitzen bei 200° in stehendem Wasserstoff; 2 Stunden erhitzen bei 250° in strömendem Wasserstoff. Anschließend läßt man im Wasserstoffstrom abkühlen. Zur Prüfung der katalytischen Aktivität wurde dann bei 45° mit umlaufendem C_2H_2 – H_2 -Gemisch kurze Zeit die Geschwindigkeit der Hydrierung gemessen (s. w. u.). War sie zufriedenstellend, erhielt der Katalysator nochmals eine Behandlung von 5 Stunden bei 250° in strömendem Wasserstoff. — Bei zu geringer Aktivität des Kupfers kann man die ganze Reduktionsprozedur noch einmal wiederholen. Am besten ist es jedoch, das Scheibchen gegen neues gepreßtes CuO auszuwechseln. Inaktive Katalysatoren entstanden vor allem bei einem zu hohen Preßdruck auf das CuO .

Versuchsführung

Die Apparatur mit dem aktiven Katalysator wird evakuiert und nach Schließen der Hähne 5 und 6 und

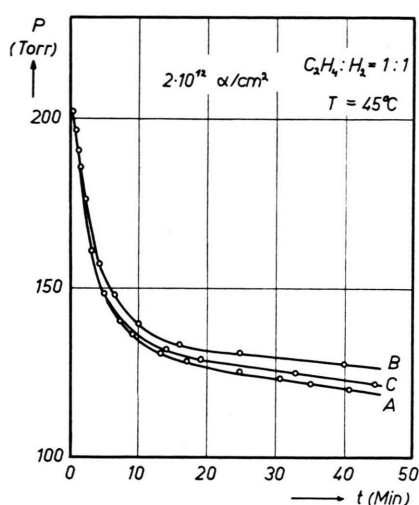


Abb. 3

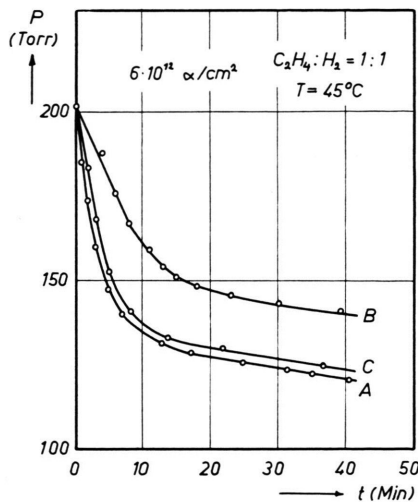


Abb. 4

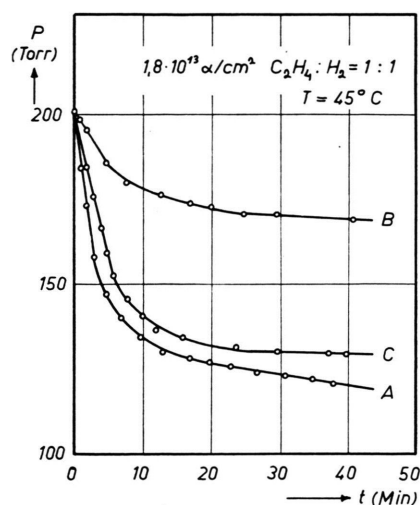


Abb. 5

Abb. 3–5. Zeitlicher Verlauf des Druckabfalls während der Äthylenhydrierung an verschiedenen vorbehandelten Kupferkatalysatoren. Der Anfangsdruck ist in allen Fällen 202 Torr (Äthylen : Wasserstoff = 1 : 1). Arbeitstemperatur 45°. Die Kurven A sind vor der Bestrahlung aufgenommen; B nach der Bestrahlung mit der angegebenen α -Dosis; C nach fünfständiger Temperung des bestrahlten Katalysators bei 250° im Wasserstoffstrom.

des Manometerhahnes 11 (Abb. 1) mit Äthylen-Wasserstoff-Gemisch (Molverhältnis 1 : 1) bis zu einem Gesamtdruck von 260 Torr gefüllt. Dieser Druck wird am Manometer G abgelesen. Nun erhitzt man den Katalysator auf die Versuchstemperatur, die hier bei allen Versuchen zu 45° gewählt wurde. Die Hähne 5 und 6 werden geöffnet; der Gasdruck fällt dadurch auf rd. 200 Torr ab. Man bringt nun die elektrisch gesteuerte TÖPLER-Pumpe H in Gang, die das Gasgemisch mit etwa 600 cm³/h umpumpt.

Bei der Hydrierung des Äthylens zu Äthan am Katalysator entsteht Druckverminderung (aus zwei Molen Gas wird ein Mol), deren zeitlicher Verlauf am Manometer G genau verfolgt wird und das unmittelbare Meßresultat darstellt.

Vor jedem neuen Versuch wurde der Kupferkatalysator 5 Stunden bei 250° in strömendem Wasserstoff erhitzt. Das hatte den Zweck, etwaige vergiftete Stellen (durch Reaktionsprodukte während der Hydrierung oder durch Spuren von eingedrunenem Luftsauerstoff) zu regenerieren.

Für die Bestrahlungsexperimente wurde die ganze Apparatur, einschließlich des Raumes D (Abb. 1) mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt. Das Glasrohr mit dem Katalysator A wurde soweit hochgezogen, daß das Poloniumpräparat B gerade unter die Katalysatorscheibe geschoben werden konnte. Bestrahlt wurde nun entweder in der Wasserstoffatmosphäre oder auch im Vakuum. Beide Versuchsführungen ergaben gleiche Resultate.

Nach der Bestrahlung konnte der Katalysator wieder in den Reaktionsraum zurückgeschoben und seine Aktivität in der bekannten Weise bestimmt werden.

Die Bestrahlungsdosis ergibt sich aus der Präparatstärke und der Bestrahlungszeit. Die radioaktive Fläche des Präparates hat 8 mm ϕ und enthält 0,10 Curie

Polonium-210. Die ebenfalls 8 mm große Katalysatorscheibe wurde bis auf 3 mm herangebracht. Damit treffen in erster Näherung $2 \cdot 10^9$ α -Teilchen auf das Kupfer, was einem Fluß von rd. $4 \cdot 10^9$ α /s.cm² entspricht. Für eine Dosis von z. B. 10^{13} /cm² mußte daher nur 42 min bestrahlt werden. — Bei älteren Präparaten ist der Radioaktivitätsverlust durch Zerfall zu berücksichtigen; die Halbwertszeit von ^{210}Po ist 139 Tage.

Ergebnisse

Drei Kurvenscharen für Versuchsreihen mit Bestrahlungsdosen $2 \cdot 10^{12}$, $6 \cdot 10^{12}$ und $1,8 \cdot 10^{13}$ α /cm² sind in den Abb. 3, 4 und 5 wiedergegeben. Gemessen wurde die katalytische Aktivität bei 45°, bestrahlt wurde bei 25°.

Die Kurven A sind vor der Bestrahlung aufgenommen. Nach Erhitzen bei 250° (5 Stunden, Wasserstoffatmosphäre) wurde derselbe Katalysator bestrahlt und seine Aktivität erneut bestimmt: Kurven B. Nach fünfständigem Erhitzen bei 250° in Wasserstoff wurden schließlich die Kurven C erhalten, die in allen drei Fällen die nahezu völlige Erholung des Katalysators erkennen lassen.

An diesen Katalysatoren wurden auch BET-Oberflächenbestimmungen (mit Stickstoff) durchgeführt. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse. Erst bei der hohen Dosis von 10^{14} α /cm² war eine Oberflächenverminderung um rd. 10% feststellbar; nach dieser Dosis war jedoch die Aktivität des Katalysators unmeßbar klein geworden.

α -Dosis α/cm^2	spezifische Oberfläche m^2/g
0	2,7
$2 \cdot 10^{13}$	2,7
$1 \cdot 10^{14}$	2,4

Tab. 1. Änderung der spezifischen Oberfläche eines Kupfer-Katalysators nach Bestrahlung mit α -Teilchen einer Polonium-210-Quelle.

Auswertung der Meßergebnisse

Die Kinetik der Äthylenhydrierung an Metallkontakten (vor allem Kupfer und Nickel) ist vielfach untersucht worden⁴. Die Reaktion ist bezüglich des Wasserstoffdrucks p_{H_2} von 1. Ordnung, bezüglich des Äthylens nach gebrochener Ordnung. Als Differentialgleichung für den Reaktionsablauf wird gesetzt

$$-\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = k p_{\text{H}_2} \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4}}{1 + b p_{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (1)$$

k bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Äthylen und Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche; in b ist das Adsorptionsvermögen für Äthylen enthalten.

Die Integration der Gl. (1) führt für äquimolares Verhältnis von Äthylen und Wasserstoff mit Anfangskonzentrationen $(p_{\text{H}_2})_{t=0} = (p_{\text{C}_2\text{H}_4})_{t=0} = a$ zu

$$x/(a-x) + b a \ln[a/(a-x)] = k a t \quad (2)$$

x steht für $p_{\text{C}_2\text{H}_6} = a - p_{\text{H}_2} = a - p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ in einem beliebigen Zeitpunkt nach Beginn der Reaktion.

Gemessen wird am Manometer G, Abb. 1, immer nur der Gesamtdruck des Gasgemisches

$$P = p_{\text{H}_2} + p_{\text{C}_2\text{H}_4} + p_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

Es ist also $P = 2a - x$ und hieraus ist x zu berechnen.

Die Auswertung der Meßergebnisse (Abb. 3, 4 und 5) zur Bestimmung der Koeffizienten k und b geschieht am einfachsten graphisch: man trägt gegen $1/t \cdot \ln a/(a-x)$ als Abszisse die zugehörigen Werte $1/t \cdot x/(a-x)$ auf der Ordinate eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf. Wie aus Gl. (2) nach einer geringfügigen Umstellung hervorgeht, sollten dann die Meßpunkte auf einer Geraden mit der Neigung $\text{tg } \beta = b a$ liegen. Der Ordinatenabschnitt y_0 der Geraden gibt $y_0 = k a$.

Abb. 6 a, b ist die graphische Darstellung der Kurvenscharen der Abb. 5 nach diesem Verfahren.

⁴ H. EYRING, C. COLBURN u. B. J. ZWOLINSKI, Disc. Faraday Soc. 8, 39 [1950].

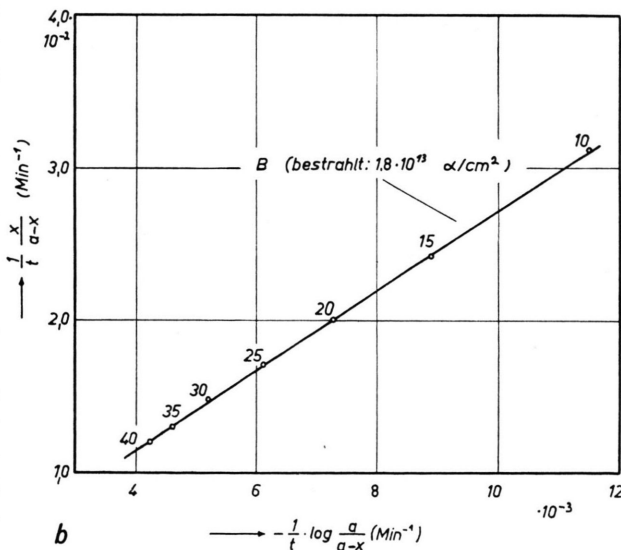
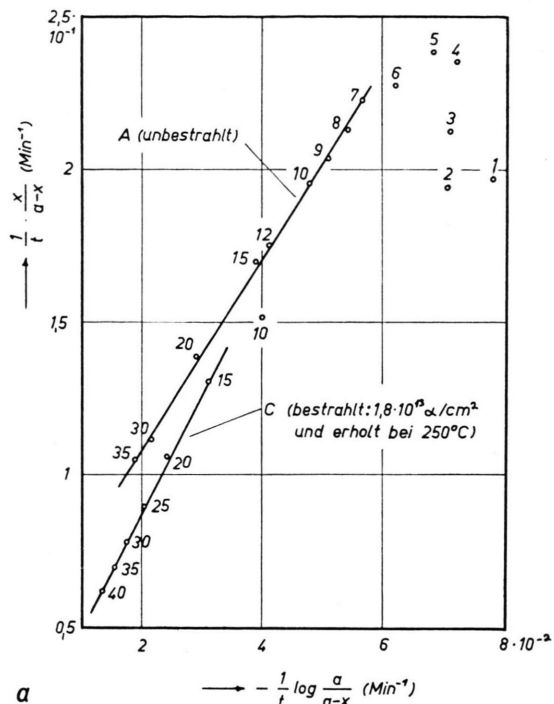


Abb. 6 a, b. Graphische Auswertung der Kurven Abb. 5 mittels der umgeformten Reaktionsgleichung (2):

$$\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x} = -b a 2,303 \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} + k a$$

Kurve A: vor der Bestrahlung; B: nach Bestrahlung mit $1,8 \cdot 10^{13} \alpha/\text{cm}^2$; C: nach Erholung bei 250° . Wegen des starken Rückgangs der katalytischen Aktivität fällt die Gerade B in einen anderen Koordinatenbereich. Die Zahlen an den berechneten Punkten sind die Zeiten (in min) nach Reaktionsbeginn. Unter 5 min streuen die Punkte.

Es ergeben sich tatsächlich sehr gute Geraden. Nur die Anfangspunkte (für t bis 5 min) streuen stark. Ursache hierfür ist außer der nur ungenauen Ablesbarkeit des Druckes P während der anfänglichen hohen Reaktionsgeschwindigkeit vor allem das Versagen des einfachen Ansatzes (1) in diesem Gebiet.

α -Dosis α/cm^2		k $\text{Torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	b Torr^{-1}
0	unbestrahlt	$4,68 \cdot 10^{-4*}$	$-1,50 \cdot 10^{-2*}$
$2 \cdot 10^{12}$	bestrahlt	$2,80 \cdot 10^{-4}$	$-1,34 \cdot 10^{-2}$
	erholt	$4,02 \cdot 10^{-4}$	$-1,52 \cdot 10^{-2}$
$6 \cdot 10^{12}$	bestrahlt	$0,97 \cdot 10^{-4}$	$-1,25 \cdot 10^{-2}$
	erholt	$3,83 \cdot 10^{-4}$	$-1,55 \cdot 10^{-2}$
$1,8 \cdot 10^{13}$	bestrahlt	$0,12 \cdot 10^{-4}$	$-1,10 \cdot 10^{-2}$
	erholt	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$-1,63 \cdot 10^{-2}$

* Gilt für alle drei Kurven A in den Abb. 3, 4 und 5.

Tab. 2. k und b nach Reaktionsgleichung (1), ermittelt nach dem graphischen Verfahren aus den Meßwerten der Abb. 3, 4 und 5.

Tab. 2 enthält die so aus den Messungen ermittelten Zahlenwerte k und b in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis. Es sind ebenfalls die Werte nach der thermischen Erholung des Bestrahlungseffektes bei 250° eingetragen.

Diskussion

Aus der Zusammenstellung der Ergebnisse in Tab. 2 ergeben sich folgende Merkmale über die Beeinflussung der katalytischen Aktivität des Kupfers durch α -Beschuß:

1. Der Katalysator reagiert sehr empfindlich auf α -Bestrahlung. Bereits eine Dosis von $2 \cdot 10^{12} \alpha/\text{cm}^2$, entsprechend nur rd. 10^{-3} α -Teilchen/Cu-Oberflächenatom bei kompaktem Kupfer setzt die Aktivität erheblich herab;

2. der Aktivitätsverlust läßt sich durch mehrstündiges Erhitzen bei 250° bis auf einen kleinen Rest rückgängig machen. Der Betrag dieses Restes steigt mit der vorangegangenen Bestrahlungsdosis an;

3. Die Koeffizienten k und b in der Reaktionsgleichung (2) verhalten sich bei der Bestrahlung völlig unterschiedlich; b , das Maß für die Adsorption des Äthylens an der Katalysatoroberfläche, bleibt praktisch konstant; k , das Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit von adsorbiertem Äthylen mit Wasserstoff, wird durch die Bestrahlung herabgesetzt.

Für die nähere Diskussion des Bestrahlungseffektes seien zunächst die Faktoren zusammengestellt, die

hauptsächlich die chemische Aktivität des Katalysators bestimmen. Es sind dies: die Größe der Katalysatoroberfläche; das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff; Zahl und Aktivität reaktionsfähiger Zentren. Änderungen der Katalysatoraktivität müssen auf Änderungen dieser Größen zurückgeführt werden.

Eine Verminderung (Glättung) der Katalysatoroberfläche durch Teilchenbeschuß beobachteten SPILNERS und SMOLUCHOWSKI⁵. Sie bestimmten spezifische Oberfläche und katalytische Wirksamkeit von Kupferfolien für die Zersetzung von (dampfförmiger) Ameisensäure ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) vor und nach Bestrahlung mit etwa 10^{15} schnellen Protonen ($350 \text{ MeV}/\text{cm}^2$) und fanden eine angenäherte Parallelität zwischen Oberflächenverminderung und Rückgang an katalytischer Aktivität. Im vorliegenden Fall konnte dagegen — selbst bei der höchsten angewandten Dosis von $2 \cdot 10^{13} \alpha/\text{cm}^2$ — aus BET-Messungen keine eindeutige Verminderung der Katalysatoroberfläche festgestellt werden (Tab. 1). Gegen einen vorherrschenden Einebnungseffekt durch den α -Beschuß spricht auch die nahezu vollständige Regenerierbarkeit der katalytischen Aktivität durch Erhitzen auf 250° ; eine Oberflächenglättung ließe sich nicht auf diesem Wege rückgängig machen. (Tatsächlich war im Falle des Protonenbeschusses keine Regenerierung des Katalysators durch Erhitzen auf 200° möglich⁶.) Es ist allerdings denkbar, daß der geringe, nach α -Bestrahlung nicht mehr regenerierbare Teil von einer solchen irreversiblen Glättung der Kupferflächen herrührt.

Aus dem Vergleich des Reaktionsablaufs der Äthylenhydrierung am unbestrahlten und α -bestrahlten Kupfer ergab sich die überraschende Konstanz des Faktors b in Gl. (1), was auf eine unveränderte Adsorption von Äthylen hindeutet. Daraus folgt, daß der größte Teil der Katalysatoroberfläche in seiner Struktur von der Bestrahlung unangetastet bleibt. Nach diesem Befund darf man wohl annehmen, daß auch eine etwaige Adsorption des zweiten Reaktionspartners, des Wasserstoffs, von der Bestrahlung nicht wesentlich verändert wird.

⁵ A. SPILNERS u. R. SMOLUCHOWSKI, 4th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Amsterdam 1960, paper 53.

⁶ Die in ⁷ beschriebene thermische Erholung nach Protonenbeschuß war nicht mehr zu reproduzieren (nach freundlicher Mitteilung von R. SMOLUCHOWSKI).

⁷ C. C. ROBERTS, A. SPILNERS u. R. SMOLUCHOWSKI, Bull. Amer. Phys. Soc. (2) 3, 116 [1958]; s. a. R. SMOLUCHOWSKI, Radiation Res. Suppl. 1, 50 [1959].

Als letzte Möglichkeit der starken Aktivitätsabnahme des Katalysators bei α -Beschuß bleibt somit eine Beeinflussung von sog. aktiven Zentren. Über die Struktur dieser Zentren ist wenig bekannt. Es sind Stellen in der Katalysatoroberfläche mit einer spezifischen Struktur, an denen die chemische Umsetzung bevorzugt abläuft.

Wie können solche Zentren von den α -Teilchen beeinflusst werden? Zur Klärung dieser Frage ist es zunächst erforderlich, quantitative Angaben über die Wirkung energiereicher α -Teilchen auf Metalloberflächen zu machen.

Bei der Bestrahlung des Kupfers mit energiereichen α -Teilchen werden durch Stoßwechselwirkung Gitteratome von ihren regulären Plätzen verlagert⁸. Es entstehen paarweise Leerstellen und Zwischengitteratome, sog. FRENKEL-Defekte. Die Atomverlagerung kommt nur dann zustande, wenn dem Gitteratom durch Stoß eine Mindestenergie E_V übertragen wird. Diese Verlagerungsenergie E_V ist für Kupfer 23 eV. Wird durch Stoß weniger Energie als 23 eV übertragen, erfolgt keine Verlagerung. — Der Wirkungsquerschnitt σ_V für die FRENKEL-Defektbildung ist bei schnellen Teilchen (RUTHERFORD-Streuung)

$$\sigma_V = 16 \pi a_B^2 Z_1^2 Z_2^2 \frac{M_1^2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot \frac{E_R^2}{E_V} \cdot \frac{E_M - E_V}{E_M^2}.$$

Z_1, Z_2 sind die Kernladung, M_1, M_2 die Masse des schnellen Teilchens bzw. des ruhenden Gitteratoms; a_B (BOHRSCHE Elektronenbahnradius im Wasserstoffatom) = $5,29 \cdot 10^{-9}$ cm; E_R (RYDBERG-Energie) = 13,54 eV. E_M bedeutet die maximale, durch einen zentralen Stoß übertragbare Energie,

$$E_M = E_0 \cdot 4 M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2,$$

mit E_0 kinetische Energie des stoßenden Teilchens.

Für Kupfer, beschossen mit α -Teilchen der Energie E_0 ergibt sich $E_M = 0,223 \cdot E_0$ und damit, vorausgesetzt $E_M \gg E_V$,

$$\sigma_V (\text{cm}^2) = 5,933 \cdot 10^{-13} / E_0 (\text{eV}). \quad (3)$$

Der mittlere Weg L des einfallenden Teilchens zwischen zwei Verlagerungen ist $L = 1/N_0 \sigma_V$, mit N_0 : Gitteratome/cm³; für Kupfer und 5,3 MeV α -Teilchen ist

$$L = 1,05 \mu.$$

Beim Durchgang durch Materie werden geladene Teilchen stark abgebremst und zwar überwiegend infolge der Wechselwirkung mit den Elektronen (Ionisation und Elektronenanregungen). Die Reichweite von 5,3 MeV α -Teilchen ist in Kupfer so nur rd. 10 μ . Wegen der abnehmenden kinetischen Energie E_0 eines das Kupfer durchdringenden α -Teilchens verändert sich entlang des Weges nach Gl. (3) auch der Wirkungsquerschnitt für die Atomverlagerung. Wenn jedoch die

bestrahlte Kupferschicht dünner ist als die Reichweite der α -Teilchen, darf man in der Schicht näherungsweise mit einem konstanten Wirkungsquerschnitt σ_V rechnen.

Die Konzentration N_F/N_0 der FRENKEL-Defekte nach einer Bestrahlungsdosis von Φt α -Teilchen/cm² (Φ : Fluß der α -Teilchen in 1/cm²·s; t : Bestrahlungszeit in s) berechnet sich aus

$$N_F/N_0 = \sigma_V \bar{v} \Phi t. \quad (4)$$

\bar{v} ist der mittlere Vervielfachungsfaktor, der die Kaskade von sekundären FRENKEL-Defekten berücksichtigt, die von einem primär angestoßenen, aus seinem Gitterplatz verlagerten und im allgemeinen noch energiereichen Atom bis zur vollständigen Abbremsung ausgelöst wird. Bei einer mittleren Anfangsenergie $\bar{E} \gg 2 E_V$ des primär verlagerten Atoms ist $\bar{v} = \bar{E}/2 E_V$. Im vorliegenden Fall, Beschuß mit schweren geladenen Teilchen, ist

$$\bar{E} = \frac{E_V E_M}{E_M - E_V} \cdot \ln \frac{E_M}{E_V}, \quad (5)$$

woraus folgt

$$\bar{v} = 0,5 \cdot \ln E_M/E_V.$$

Für 5,3 MeV α -Teilchen in Kupfer erhält man eine Vervielfachung von abgerundet $\bar{v} = 5,4$.

Für eine Dosis von $\Phi t = 10^{12}$ α -Teilchen/cm² von 5,3 MeV ist die nach Gl. (4) in einer dünnen Kupferschicht zu erwartende FRENKEL-Defektdichte nur $N_F/N_0 = 6 \cdot 10^{-7}$. Ihr entspricht ein mittlerer Abstand der FRENKEL-Defekte von rd. 100 Atomen.

Es ist nun zu beachten, daß die durch Bestrahlung in Kupfer gebildeten FRENKEL-Defekte bei Zimmertemperatur rasch rekombinieren. (Erst unterhalb 20° K ist keine thermische Erholung mehr nachweisbar!) Bereits ab -30° sind die Zwischengitteratome in Kupfer beweglich; sie diffundieren im Gitter und vereinigen sich mit den in gleicher Zahl bei der Bestrahlung entstandenen Leerstellen. Nur ein sehr geringer Bruchteil (<1%) der Leerstellen überlebt diese Rekombination, da einige der Zwischengitteratome an die Kristalloberfläche, an Korngrenzen, Versetzungen oder anderen Fehlstellen gelangen und dort angelagert werden.

Leerstellen sind in Kupfer erst oberhalb 180° beweglich. Auch sie wandern dann an Oberflächen, Korngrenzen oder Versetzungen.

Da die Bestrahlung immer bei Raumtemperatur, die Hydrierung bei 45° ausgeführt wurde, waren die Leerstellen immobil, die Zwischengitteratome diffundierten dagegen rasch und rekombinierten in kurzer Zeit überwiegend mit Leerstellen. Jedoch nahe der Oberfläche wird die Rekombination der wandernden Zwischengitteratome mit Leerstellen oder die Anlagerung an die oberflächliche Gitterschicht vergleichbar wahrscheinlich. Es bleiben deshalb nach

⁸ G. J. DIENES u. G. H. VINEYARD, Radiation Effects in Solids, New York 1957; R. SIZMANN, Nukleonik 1, 357 [1959].

Bestrahlung immer nahe der Oberfläche Leerstellen erhalten.

Die zur Oberfläche gelangenden Zwischengitteratome können dort Unebenheiten, Ätzgrübchen, flache Korngrenzen und dgl. auffüllen und dadurch die Oberfläche glätten. Dieser von MARTH erstmals beobachtete Glättungseffekt tritt allerdings bei ausgeglühtem Kupfer erst nach sehr hoher Bestrahlungsdosis (10^{16} α -Teilchen/cm²) und elektronenmikroskopischer Beobachtung merkbar auf^{9, 10}.

Eine weiterer Bestrahlungseffekt beeinflusst die Grenzflächen erheblich mehr als die oben angeführte Volumenerzeugung und Abwanderung von FRENKEL-Defekten. Während der Stoßwechselwirkung der einfallenden schnellen Teilchen mit den Gitteratomen des Metalls wird mit nur geringer Dämpfung entlang dichtgepackten Gittergeraden ($\langle 110 \rangle$, aber auch $\langle 100 \rangle$ im kubisch flächenzentrierten Kupfer) in einer Folge zentraler Stöße Energie fortgeleitet. Führt eine solche Stoßfolge an die Kristalloberfläche, so wird das letzte, also an der Oberfläche befindliche Gitteratom der Reihe, weggeschleudert. Es entstehen so spezifisch an der Oberfläche in hoher Ausbeute Leerstellen und verlagerte Gitteratome.

Auf die Stoßenergiefortleitung in dichtgepackten atomaren Strukturen hat zuerst SILSBEE^{11, 12, 13} hingewiesen. Die in ausgeprägten Gitterrichtungen laufende Stoßenergie konnte bei der Kathodenzerstäubung (sputtering) an Einkristallen und auch bei der Durchstrahlung von Einkristallfolien aus Gold mit schnellen Protonen nachgewiesen werden: Goldatome wurden hauptsächlich entlang den 110-Richtungen aus der Metalloberfläche geschleudert¹⁴. Eigene Untersuchungen dieses Effektes lassen eine Abschätzung der Ausbeute an verlagerten Oberflächenatomen zu. 5 μ dicke Goldfolien wurden mit 5,3 MeV α -Teilchen bestrahlt und durch radioaktive Messungen (Goldatome lassen sich im Reaktor leicht aktivieren und sind dann durch ihre β - und γ -Strahlung bequem nachweisbar) die Zahl der herausgeschleuderten Au-Atome bestimmt. Man findet, daß pro 100 α -Teilchen auf der angestrahlten Seite der Folie rd. 3,5 Au-Atome, auf der durchstrahlten Folienseite etwa 10 Au-Atome herausgeschleudert werden. Bei dieser Versuchsführung lassen sich allerdings nur die Oberflächenatome bestimmen, die so hohe kinetische Energie erhalten, daß sie aus dem Kräftefeld der Oberfläche austreten können. Die Zahl der nur auf anderen Oberflächenstellen verlagerten Atome wird ein Vielfaches davon sein.

MÜLLER¹⁵ konnte die Verlagerungen der Oberflächenatome durch Bestrahlung auf feldionenmikroskopischen Aufnahmen einer mit 5,3 MeV α -Teilchen beschossenen Wolframspitze unmittelbar sichtbar machen. An der Ausschußstelle eines α -Teilchens traten 15 bis 30 Leerstellen und Zwischengitteratome auf; an einigen Kristallflächen, die seitlich von der Einschubrichtung lagen, wurden infolge der bevorzugten Stoßenergiefortleitung entlang dichtgepackten Gittergeraden ebenfalls mehrere Oberflächenatome verlagert.

Die beiden erörterten Mechanismen — die Volumenerzeugung von FRENKEL-Defekten mit Abwanderung der Zwischengitteratome und die Stoßfokussierung zur Oberfläche — geben eine recht intensive Rückwirkung des α -Beschusses auf Oberflächen. Die verwendeten Kupferkatalysatoren hatten z. B. bei 10 mg Gewicht eine Oberfläche von rd. 0,2 m², woraus sich eine mittlere Größe der Metallkriställchen von einigen hundert Ångström berechnet. Bei diesem oberflächenreichen Gefüge durchqueren die α -Teilchen viele Grenzflächen. Die Oberflächenatomverlagerung wird somit überaus wirksam sein.

Der Reaktionsablauf zwischen C₂H₄ und H₂ an Metallkontakten ist noch nicht völlig geklärt. Es stellte sich sogar heraus, daß nicht eigentlich reines Kupfer als Katalysator wirksam ist, sondern erst das mit Wasserstoff oberhalb 100° vorbehandelte Metall¹⁶. Nach Messungen von McCABE und HALSEY¹⁷ enthält ein solcher mit Wasserstoff aktivierter, pulverförmiger Kupferkatalysator rd. $2 \cdot 10^{-5}$ H/Cu-Atom. Diese geringe Konzentration ist durchaus mit der nahe und an der Metalloberfläche durch die oben angeführten Mechanismen bei Bestrahlung mit nur rd. 10^{12} α /cm² entstehenden Defektdichten vergleichbar. Es ist anzunehmen, daß verlagerte Oberflächenatome die Zahl und Reaktionsfähigkeit dieser „Wasserstoffzentren“ beeinflussen und damit die Aktivität des Katalysators empfindlich stören. Beim Erhitzen auf 250° in Wasserstoffatmosphäre ist die Ausheilung dieser Störung mit Neubildung von aktiven Zentren denkbar. Weitere Untersuchungen müssen das noch klären.

Herrn H. BRADATSCHE danken wir für freundliche Unterstützung bei der Ausführung der Experimente.

⁹ N. RIEHL, W. MARTH u. R. SIZMANN, 4th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Amsterdam 1960, paper 50.

¹⁰ W. MARTH, Z. angew. Phys. **13**, 224 [1961].

¹¹ R. H. SILSBEE, J. Appl. Phys. **28**, 1246 [1957].

¹² G. LEIBFRIED, J. Appl. Phys. **30**, 1388 [1959]; **31**, 177 [1960]. — M. W. THOMPSON, Phil. Mag. **4**, 139 [1959]. — CHR. LEHMANN u. G. LEIBFRIED, Z. Phys. **162**, 203 [1961].

¹³ J. B. GIBSON, A. N. GOLAND, M. MILGRAM u. G. H. VINEYARD, Phys. Rev. **120**, 1229 [1960].

¹⁴ R. S. NELSON u. M. W. THOMPSON, Proc. Roy. Soc., Lond. A **259**, 458 [1961].

¹⁵ E. W. MÜLLER, 4th Intern. Symp. on the Reactivity of Solids, Amsterdam 1960, paper 79.

¹⁶ W. K. HALL u. P. H. EMMET, J. Phys. Chem. **63**, 1102 [1959].

¹⁷ CH. L. McCABE u. G. D. HALSEY JR., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2732 [1952].