

Abb. 3.
Wirkungsquerschnitt
für Photoablösung
bei NH_2^- .

Übergänge zu dem gemessenen Verlauf des Wirkungsquerschnittes beitragen.

In Abb. 1 ist der von ROBINSON und GELTMAN⁴ berechnete Wirkungsquerschnitt für Photoablösung aus dem ^4S -Grundzustand des Si^- eingezeichnet für eine Minimalenergie von 1,4 eV.

NH_2^- -Ionen wurden mit einer Stromstärke von $2 \cdot 10^{-8}$ A aus NH_3 erzeugt. Abbildung 2 zeigt den gemessenen Wirkungsquerschnitt. Eine korrigierte

Minimalenergie von $(0,76 \pm 0,04)$ eV ist erforderlich, um ein Elektron abzulösen.

Die Absolutwerte der Wirkungsquerschnitte wurden durch Relativmessungen zu den Wirkungsquerschnitten von O^- bzw. H^- -Ionen bei mehreren Photonenenergien bestimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. NEUERT danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

⁴ E. J. ROBINSON u. S. GELTMAN, Phys. Rev. **153**, 4 [1967].

Lösungskalorimetrische Bestimmung der Energieaufnahme von naßvermahlenem Aluminiumpulver

A. WAGENDRISTEL und R. BERGER

Institut für Angewandte Physik der Techn. Hochschule Wien
Walter Marx und Co KG, Salzburg

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1101—1103 [1971]; eingegangen am 22. April 1971)

Gitterdefekte erhöhen den Energieinhalt eines Festkörpers. Dies zeigt sich bei chemischen Umsetzungen in einem zusätzlichen Beitrag zur Reaktionsenthalpie. Im folgenden wird über die Veränderung der Lösungswärme von Aluminiumpulver durch eine Schwingmahlbehandlung mit steigender Mahldauer berichtet. Die Zunahme der Lösungswärme entspricht den bei einer Wärmebehandlung ermittelten Werten der Speicherenergie¹.

Einleitung

Zur Steigerung ihrer Reaktionsfähigkeit vornehmlich in chemischen Großprozessen werden Feststoffe häufig

durch eine mechanische Bearbeitung aktiviert. Bei Pulvern erfolgt dies meist durch eine Mahlbehandlung, wobei die erzielbaren Effekte wesentlich vom Ausgangsmaterial (Reinheit, Legierungszusätze, Korngröße, Herstellungsverfahren) und von den Mahlbedingungen (Mühlentyp, Einsatzmenge, Mahldauer, Zusätze und Atmosphäre) abhängen. In zahlreichen Untersuchungen über die Ursachen der Aktivierung wird ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der bei der Mahlung in Form zusätzlicher Kristallbaufehler (Defekte im Kristallinneren und freie Oberflächen) gespeicherten Energie und der Reaktionsfähigkeit festgestellt (vgl. z. B. Ann. ²⁻⁹).

Die Erhöhung des Energieinhaltes wird bei chemischen Umsetzungen als zusätzlicher Beitrag zur Reaktionsenthalpie oder aber bei einer Wärmebehandlung als Folge von Gittererholung und Rekristallisation wieder frei. Beide Effekte^{9, 10} können zur Messung der Energieaufnahme herangezogen werden, wobei im zweiten Fall nur der im Kornvolumen gespeicherte Anteil erfaßt wird.

¹ A. WAGENDRISTEL u. R. POLAK, Aluminium **47**, 195 [1971].

² R. SCHRADER, D. WEIGELT, G. WERNER u. I. WIEDUWILT, Plaste u. Kautschuk **16**, 739 [1969].

³ R. SCHRADER, G. TETZNER u. H. GRUND, Z. Anorg. Allg. Chem. **343**, 308 [1966].

⁴ R. SCHRADER, G. TETZNER u. H. RUMP, Z. Anorg. Allg. Chem. **350**, 120 [1967].

⁵ R. SCHRADER, Die Technik **24**, 88 [1969].

⁶ G. NAESER, W. SCHOLZ u. A. FIEDLER, Kolloid-Z. **188**, 147 [1963].

⁷ G. NAESER, W. SCHOLZ u. A. FIEDLER, Arch. Eisenhüttenw. **34**, 11 [1963].

⁸ G. NAESER u. W. SCHOLZ, Ber. Dt. Keram. Ges. **39**, 106 [1962].

⁹ F. EISENKOLB, Fortschritte der Pulvermetallurgie, Akademie-Verlag, Berlin 1963, S. 144.

¹⁰ I. L. WHITE u. K. KOYAMA, Rev. Sci. Instrum. **34**, 1104 [1963].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

An vermahlenem Aluminiumpulver liegen im Hinblick auf die Verwendung als Sinterwerkstoff bereits röntgenographische und elektronenmikroskopische Strukturuntersuchungen (z. B.¹¹⁻¹⁸) vor. Wegen der steigenden Bedeutung als Reaktionspartner in der chemischen Industrie ist jedoch auch die Aktivität und damit die gespeicherte Energie von Interesse. Aus diesem Grunde wurde vor kurzem über die Messung des Energieinhaltes mit Hilfe einer Wärmebehandlung berichtet¹. Der folgende Beitrag ist als Ergänzung zu dieser Arbeit gedacht und beschreibt die lösungskalorimetrische Messung am gleichen Material.

Experiment

a) Material

Die Untersuchungen erfolgten an druckverdüstern Aluminium technischer Reinheit mit Titanzusätzen von 0,15% und 0,25% in zwei Körnungen (44 μm und 60 bis 100 μm), welches in 10-proz. benzoliger Triisobutylaluminiumlösung in einer Laborschwingmühle bei Mahldauern von 1, 2, 3, 5, 7 und 10 Stunden vermahlen wurde.

Zur Bestimmung der bei der Mahlung aufgenommenen Energie ist zweckmäßigerweise eine solche Umsetzung zu wählen, welche selbst nur eine geringe Wärmetönung und damit einen geringen Leereffekt zeigt. Einen relativ kleinen Wert besitzt die Reaktionswärme der Aluminatbildung in wäßriger Natronlauge. Sie wurde in einem Vorversuch zu 97,8 kcal/mol bestimmt. Demgegenüber liegt der Beitrag der Speicherenergie, wie DTA-Messungen zeigen, bei etwa 200 cal/mol, also um einen Faktor 0,001 niedriger. Es ist klar, daß zur Erfassung derart geringer Effekte höchste Anforderungen an die Meßgenauigkeit zu stellen sind. Nach einer sorgfältigen Prüfung aller Möglichkeiten erwies sich schließlich die von CATHARIN¹⁹ angegebene adiabatische Methode zur Messung der Reaktionsenthalpie als zielführend.

b) Meßprinzip

Das Kalorimetergefäß wird von einem Wassermantel vollständig umgeben, welcher mit Hilfe einer Regelung stets auf der Temperatur des Kalorimeterinneren gehalten wird. Auf diese Weise wird einerseits der Wärme- fluß von den Versuchssubstanzen in die Umgebung unterbunden und andererseits die Messung der Temperatur aus dem Reaktionsraum in den Wassermantel verlegt, wo sie einfach mit einem Beckmann-Thermometer durchgeführt werden kann. Die Steuerung der Regelung erfolgt durch den Vergleich eines im Reaktionsgefäß und eines im Wassermantel liegenden Platin-

widerstandes, die Regelung selbst durch Wasserkühlung und elektrische Heizung. Entsprechende Umwälzeinrichtungen sorgen für raschen Temperatursgleich im Reaktions- und Außenraum.

c) Versuche

Das Kalorimetergefäß enthält 800 g 0,5-n. Natronlauge, sowie einen Pulverbehälter mit 3,5 g Aluminiumpulver. Die Reaktion wird nach dem Temperatursgleich zwischen Kalorimeter, Pulverbehälter und Lösungsmittel eingeleitet. Er ist an einem durch den Rührer hervorgerufenen linearen Temperaturanstieg erkenntlich, ebenso das Ende der Reaktion. Die Parallelverschiebung dieser beiden Geraden ist für die Lösungswärme repräsentativ. Der Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur folgt aus der Kalibrierung mit getempertem Pulver, dessen Lösungswärme in einem isothermen Kalorimeter mit elektrischer Eichung ermittelt wurde.

Ergebnisse

Wie bei den DTA-Messungen erfolgte die Messung an Pulver mit und ohne Wärmebehandlung aus jeder Mahlcharge. Aus der Differenz der Lösungswärmen der getemperten und ungetemperten Pulver wird die Speicherenergie ermittelt. Eine Gegenüberstellung dieser Werte mit jenen, welche differentialthermoanalytisch bestimmt wurden, erfolgt in Abb. 1 und 2. Qualitative und quantitative Übereinstimmung sind gut. Die systematische Abweichung der lösungskalorimetrischen Daten zu etwas größeren Werten ist teils auf die unvermeidlichen Fehler in der Kalibrierung der beiden Lösungskalorimeter und der DTA-Anlage, andererseits mög-

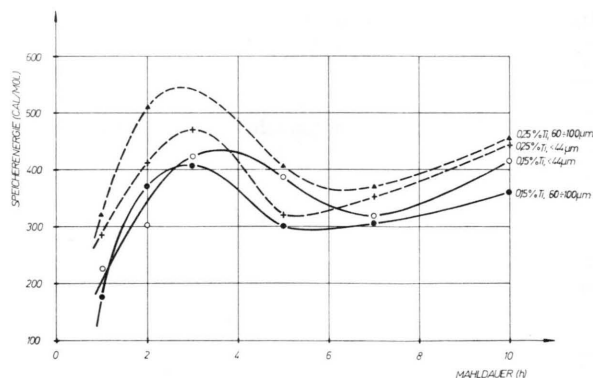


Abb. 1. Lösungskalorimetrisch ermittelte Speicherenergie in Abhängigkeit von der Mahldauer.

¹¹ H. HUGH u. H. BICHEL, Metallwissensch. u. Technik **15**, 19 [1961].

¹² P. ROYEN u. H. ROMEIS, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 126 [1962].

¹³ P. ROYEN u. W. STERZEL, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie **68**, 153 [1964].

¹⁴ P. ROYEN u. W. STERZEL, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie **67**, 716 [1963].

¹⁵ G. L. COPELAND, M. M. MARTIN, D. G. HARMAN u. W. R. MARTIN, Powder Technol. **3**, 136 [1970].

¹⁶ N. HANSEN, Acta Met. **18**, 137 [1970].

¹⁷ D. ALTENPOL, Aluminium und Aluminiumlegierungen, Springer-Verlag, Berlin 1965, S. 818.

¹⁸ I. G. SOLOMIR, Schweizer Archiv **1965**, 49.

¹⁹ P. CATHARIN, Tonind.-Ztg. **90**, 554 [1966].

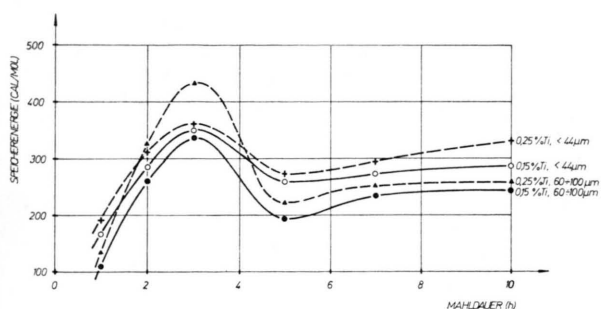


Abb. 2. Differentialthermoanalytisch ermittelte Speicherenergie in Abhängigkeit von der Mahldauer.

licherweise auf unvollständige Gitterausheilung während der DTA-Messung zurückzuführen.

Dies ist besonders bei Proben hoher Mahldauer wahrscheinlich, bei welchen auch durch eine längere Wärmebehandlung wegen der im Korn besonders fein dispergierten Verunreinigungen und des eingebetteten stärkeren Mahlkörperabriebes keine vollständige Gefügerholung erzielt werden kann. An den geglähten Pulvern war aus diesem Grunde bei zehnstündiger

Mahlung eine Zunahme der Lösungswärme zu beobachten, obwohl die Mahlung schon bei geringerer Mahldauer keine Veränderung der Partikelgröße bewirkte. Der Anstieg der Speicherenergie nach fünfstündiger Mahlung dürfte demnach etwas stärker verlaufen. Zur Deutung des Zusammenhanges zwischen Mahldauer und Energieinhalt kann auf ¹ verwiesen werden. Abschließend sei festgestellt, daß die Lösungskalorimetrie kürzere Meßzeiten benötigt, jedoch meßtechnisch aufwendiger ist und bei der Untersuchung von Aluminium geringere Reproduzierbarkeit wie die DTA zeigt. Die Relativmessung gegen erholte Proben aus der gleichen Mahlcharge ist auch bei dieser Methode sinnvoll, zumal störende Nebeneffekte, wie beispielsweise Oxydation der Pulver während der Mahlung oder der Lagerung, Mahlmittelreste usw. an der paarweisen Streuung der Meßwerte von getempertem und ungetempertem Pulver erkannt werden können.

Den Herren Dr. H. WEGLEITNER, Dr. P. CATHARIN und Dipl.-Ing. FEDERSPIEL danken wir für die experimentelle Unterstützung, dem Forschungsinstitut der Österr. Zementindustrie für die Möglichkeit, einen Großteil der Messungen durchzuführen und Herrn Prof. Dr. F. LIHL für sein Interesse an der Arbeit.