

während ihre Zahl vom Geschwindigkeitsgrad abhängt. Bei gewöhnlichen Flüssigkeiten, wo die Orientierung keine Rolle spielt und die Wirkungen unabhängig vom Geschwindigkeitsgrad sind, ist die Reibungskraft nur proportional zu σ , während im Fall orientierter Moleküle, bei denen die Orientierung mit σ variiert, sie eine komplizierte Funktion dieser Größe sein wird. Im ersten Fall liegen Newton'sche, im zweiten Nicht-Newton'sche Flüssigkeiten vor.

Zusammenfassung.

Es wird über einige Messungen der inneren Reibung bei 5-, 4-, 3,5- und 2proz. Suspensionen von Bentonit berichtet. Die Messungen wurden mit einem Apparat mit rotierenden Zylindern nach Couette ausgeführt, wobei die Geschwindigkeit des äußeren Zylinders variiert wurde und bei jeder Messung solange gewartet wurde, bis das Viskositätsgleichgewicht erreicht worden war.

Alle untersuchten Suspensionen zeigen eine deutlich ausgeprägte Reibungshysteresis, die mit der Verdünnung zunimmt. Sehr stark ist auch der Einfluß des Geschwindigkeitsgrades auf den mittleren Reibungskoeffizienten. Bei den hohen Konzentrationen sind die Messungen vollkommen reproduzierbar, und die Reibungshysteresis hindert die exakte Messung der inneren Reibung

nicht. Sie gestattet vielmehr interessante Beobachtungen über die Tixotropie und Struktur jener Systeme. Bei niederen Geschwindigkeiten wird das Gleichgewicht hingegen erst nach so langer Zeit erreicht, daß die Messungen fast unmöglich werden.

Von besonderem Interesse sind einige Versuche, bei denen die Geschwindigkeit rasch geändert wurde. Diese Messungen führen zu dem Schluß, daß ein Gleichgewicht der Viskosität auch erreicht wird, wenn man die Flüssigkeit dauernd bei verschiedenen Geschwindigkeiten in Bewegung hält. Der scharfe Unterschied, der zwischen der Reibungshysteresis (oder auch der Tixotropie, Rheopexie usw.) und der Änderung der Reibung mit dem Geschwindigkeitsgrad besteht, wird hervorgehoben. Während die Tixotropie von der langsamen Bildung einer inneren Struktur abhängt, ist die Änderung der Reibung, wenn sie auch ihre Ursachen in der Existenz der Struktur hat, unabhängig von ihrer Bildung oder Zerstörung und ist wahrscheinlich rein hydrodynamischer Natur. Es werden auf Grund unserer experimentellen Ergebnisse und des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse auf diesem Gebiet Hypothesen über die Struktur dieser Systeme mit besonderer Hinsicht auf die Bindungen zwischen den dispersen Teilchen und den Molekülen des Dispersionsmittels entwickelt.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in aktiven Kohlen.

Von E. Wicke und R. Kallenbach (Göttingen).

(Eingegangen am 8. August 1941)

I. Einführung und Aufgabenstellung.

Durch die Arbeiten von M. Volmer und I. Langmuir wurde die zweidimensionale Beweglichkeit von Partikeln, die an verhältnismäßig glatten Oberflächen adsorbiert sind, zur experimentell sichergestellten Tatsache¹⁾. Volmer und Mitarbeiter wiesen die Oberflächendiffusion bei aufgedampften Metallatomen an Kristall- und Quarzflächen sowie von Benzophenonmolekülen an Glas, Glimmer und Diamant nach, Langmuir sowie Becker beobachteten Erscheinungen der Oberflächendiffusion von Sauerstoff- und Metallatomen an geheizten Wolframdrähten.

Diese Arbeiten liegen nunmehr über ein Jahrzehnt zurück, ohne daß an nichtglatten Oberflächen, z. B. den üblichen Adsorptionsmitteln Aktivkohle und Kieselgel, die entsprechenden Erscheinungen bisher nachgeprüft worden wären.

Es ist ja auch bei der bekannten Zerklüftung und Inhomogenität dieser „inneren“ Oberflächen, die sich zum Teil in der Krümmung der Adsorptionsisotherme, zum Teil in dem Abfall der Adsorptionswärme mit steigender Belegungsdichte bemerkbar macht, nicht ohne weiteres eine Beweglichkeit adsorbierter Gaspartikeln anzunehmen. Wenn überhaupt, so dürfte in diesen Fällen eine Oberflächendiffusion nur unter Überwindung erheblicher Potentialwälle möglich sein, deren Höhe einen beträchtlichen Bruchteil der Adsorptionswärme ausmachen dürfte.

¹⁾ Zusammenfassender Bericht über diese Arbeiten bei M. Volmer, Trans. Faraday Soc. 28, 359 (1932).

Tatsächlich sind in den letzten Jahren Anzeichen für das Vorhandensein von Oberflächendiffusion in porösen Stoffen gefunden worden. So berichten Riesenfeld und Chang²⁾, daß bei ihren Versuchen zur Trennung von O₂ und CO₂ mittels Diffusion durch porösen Ton der theoretische — auf dem Unterschied der mittleren Molekulargeschwindigkeiten beruhende — Trenneffekt bei weitem nicht erreicht wurde und daß hierfür wahrscheinlich eine zusätzliche Oberflächendiffusion des CO₂ verantwortlich zu machen sei. — Kürzlich veröffentlichte der eine von uns vorläufige Diffusionsmessungen von CO₂ durch einzelne Körner aktiver Kohle³⁾, deren geringer Temperaturkoeffizient nur durch das Vorhandensein teilweiser Oberflächendiffusion erklärt werden konnte. Theoretisch hat sich bisher allein Damköhler⁴⁾ mit einer Abschätzung des Anteils der Oberflächendiffusion am Gastransport in porösen Adsorbentien befaßt.

In der vorliegenden Arbeit konnte das Vorhandensein von Oberflächendiffusion an aktiver Kohle einwandfrei festgestellt werden. Zur Entscheidung wurden die Druck- und Temperaturabhängigkeit des stationären Gastransportes durch einzelne, eingekittete Kohlekörner herangezogen.

Die Versuchstechnik bestand darin, daß an der einen freien Stirnfläche der zylinderförmigen Körner ein Strom von N₂ + CO₂ mit stets gleichem Partialdruck von etwa 100 mm CO₂ vorbeigeführt wurde, während an der gegenüberliegenden Stirnfläche des Korns ein N₂-Strom konstanter Geschwindigkeit vorbeistrich, der die hindurchdiffundierte CO₂-Menge wegführte. Diese wurde dann in einer empfindlichen, differential arbeitenden Wärmeleitfähigkeitsanordnung bestimmt. Es wurde sorgfältig auf Druckgleichheit zu beiden Seiten des Korns geachtet. Der Gesamtdruck wurde — bei gleichbleibendem Partialdruck des CO₂ — von 760 bis 100 mm, die Temperatur von 0° bis 300° C verändert.

An dem Gesamttransport durch das eingekittete Korn beteiligen sich im allgemeinen drei Diffusionsarten:

1. Die normale Diffusion des adsorbierbaren Gases im Trägergas. Diese tritt auf in den Poren, deren Durchmesser groß ist gegenüber der mittleren freien Weglänge der adsorbierbaren Gasmolekeln.

2. Die Knudsen'sche Molekularströmung in den Poren, deren Durchmesser klein ist gegenüber der mittleren freien Weglänge.

3. Die Oberflächendiffusion der adsorbierbaren Moleküle an den Porenwandungen.

Im Prinzip tritt hierzu noch eine vierte Transportart, nämlich die Diffusion durch molekulare Spalte, deren Durchmesser so gering ist, daß sich die Zonen der Adsorptionskräfte von beiden Seiten her überdecken, in denen also keine Knudsen'sche Diffusion mehr möglich ist. Diese Transportart, die der bekannten „Korn-grenzendiffusion“ in Legierungen und dergleichen entspricht, dürfte jedoch wegen ihres verhältnismäßig hohen Diffusionswiderstandes für den Gesamttransport kaum ins Gewicht fallen, so daß sie von vornherein vernachlässigt werden soll. — Für jede dieser Diffusionsarten läßt sich der Charakter ihrer Druck- und Temperaturabhängigkeit voraussagen. Aus dem Vergleich dieser theoretischen Angaben⁵⁾ mit der gemessenen Druck- und Temperaturabhängigkeit des Gesamttransportes ergibt sich bei den untersuchten technischen Aktivkohlen zwangsläufig ein beträchtlicher Anteil an Oberflächendiffusion.

Einen weiteren, eindeutigen Hinweis auf das Vorhandensein von Oberflächendiffusion lieferte folgender, einfacher Versuch: Stellt man beide Gaströme ab, so daß sich auf der einen Seite des Korns reiner N₂, auf der anderen ein Gemisch von N₂ und CO₂ in Ruhe befinden, so steigt bei den technischen Aktivkohlen der Druck auf der N₂-Seite an, während er bei den anderen Diffusionsproben, dem Unterschied der Molekulargeschwindigkeiten entsprechend, auf der Seite des Gemisches zunimmt. Diese statische Methode eignet sich zur schnellen Entscheidung, ob bei einem porösen Stoff beträchtliche Oberflächendiffusion auftritt. Ihre Ergebnisse stimmten qualitativ mit den aus der Druck- und Temperaturabhängigkeit erhaltenen überein.

Wenn somit auch die Tatsache der Oberflächendiffusion einwandfrei nachgewiesen werden konnte, so muß doch darauf hingewiesen werden, daß auf die mitgeteilten Kurven und numerischen Werte kein zu großes quantitatives Gewicht gelegt werden darf. Dies gilt insbesondere für die Kurven der Temperaturabhängigkeit und ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß es uns trotz vieler Bemühungen nicht gelungen ist, einen gleichzeitig dichten und genügend temperaturbeständigen Kitt zur Einkittung der Diffusionskörner zu finden (Näheres S. 150). Eine zweite Beschränkung liegt in dem Meßprinzip begründet. Durch Messung an einzelnen Körnern

²⁾ E. H. Riesenfeld und T. L. Chang, Ark. Kem. Mineral. Geol. Ser. A 12, Nr. 19 (1937), ref. nach Chem. Zbl. 1938 I, 1090.

³⁾ E. Wicke, Kolloid-Z. 93, 129 (1940).

⁴⁾ G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A 174, 222 (1935).

⁵⁾ Im Zusammenhang mit Messungen an Diffusionsproben wie Glas, Ton u. dgl., an denen die eine oder andere Diffusionsart nachweislich nicht auftritt.

erhält man natürlich nur Einzelergebnisse und kann über die für eine bestimmte Art aktiver Kohle geltenden Durchschnittswerte nichts sagen. Die hierfür geeigneten Methoden müßten erst noch entwickelt werden.

Trotz dieser notwendigen Einschränkungen halten wir den Nachweis der Oberflächendiffusion an aktiven Kohlen für wichtig genug, um hierüber zu berichten. Die Bedeutung dieses Befundes dürfte jedoch weniger auf dem Gebiet der Adsorptionstechnik liegen als vielmehr auf dem der heterogenen Katalyse. Hier dürfte z. B. der Nachweis von Oberflächendiffusion an porösen Kontakten zu einer Reihe neuer und wichtiger Gesichtspunkte führen.

II. Theoretische Grundlagen.

1. Die Berücksichtigung des Porengefüges.

Das gesamte innere Porengefüge eines Adsorbenskorns läßt sich auffassen als eine Unzahl hintereinander- und parallelgeschalteter kleinster Porenstückchen, die jedes für sich geradlinig (Länge x) und mit gleichbleibendem Querschnitt verlaufen. Für den Gastransport durch ein solches Porenstückchen gilt bei gewöhnlicher Diffusion (je Zeiteinheit und Einheit des Konzentrationsgefälles):

$$\frac{\dot{n}_{gi}}{\Delta c_i} = D_g \cdot \frac{f_{gi}}{x_{gi}}, \quad (1)$$

bei Knudsen'scher Molekularströmung:

$$\frac{\dot{n}_{k\mu}}{\Delta c_\mu} = D_{k\mu} \cdot \frac{f_{k\mu}}{x_{k\mu}}. \quad (2)$$

Für die dem Transport im Porenraum parallel laufende Oberflächendiffusion gilt in beiden

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \sum_{\pi} \frac{1}{\sum_i \frac{1}{D_g \cdot \frac{f_{gi}}{x_{gi}} + D_o B \cdot \frac{s_{gi}}{x_{gi}}} + \sum_{\nu} \frac{1}{D_{k\nu} \frac{f_{k\nu}}{x_{k\nu}} + D_o B \frac{s_{k\nu}}{x_{k\nu}}}}, \quad (4)$$

wobei \sum_i über alle Stückchen einer Längspore mit gewöhnlicher Diffusion, \sum_{ν} über alle Stückchen dieser Pore mit Knudsen'scher Strömung und \sum_{π} über alle Längsporen des Korns zu erstrecken ist.

2. Das Porengefüge ist in keiner Richtung ausgezeichnet. Senkrecht zur Transportrichtung sind soviel Verzweigungen und Querverbindungen vorhanden, daß die Konzentration des diffundierenden

Fällen:

$$\frac{\dot{n}_{ov}}{\Delta c_{ov}} = D_o \cdot \frac{s_{ov}}{x_{ov}}, \quad (3a)$$

(s = Porenumfang) oder mit $\Delta c_{ov} = B \cdot \Delta c_v$ (Adsorptionsisotherme):

$$\frac{\dot{n}_{ov}}{\Delta c_v} = D_o B \cdot \frac{s_{ov}}{x_{ov}}. \quad (3)$$

Der Gesamttransport setzt sich entsprechend dem Porengefüge des Korns aus einer großen Zahl der Ausdrücke (1) bis (3) zusammen. Zur Auswertung der Messungen bestehen nun grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Entweder man begnügt sich mit den Formeln (1) bis (3) und kombiniert sie an Hand der Meßergebnisse so miteinander, daß sich die gefundene Druck- und Temperaturabhängigkeit ergibt — was weitgehend willkürlich möglich ist — oder aber man macht von vornherein Annahmen über das Porengefüge des Korns und leitet aus (1) bis (3) zunächst kompliziertere Formeln ab, die man dann mit den Messungen vergleicht. Wir wählen den ersten Weg, da der zweite, obwohl komplizierter, doch zu denselben und zu keinen darüber hinausgehenden Ergebnissen führt.

Der zweite Weg soll hier kurz skizziert werden. Man macht zweckmäßig zwei einander entgegengesetzte Annahmen über das Porengefüge, zwischen denen der tatsächliche Porenbau liegen muß. Diese Annahmen sind:

1. Das Korn ist lediglich in Transportrichtung von Poren (Längsporen) durchzogen, in deren Porenraum sich gewöhnliche Diffusion und Knudsen'sche Molekularströmung stückweise abwechseln und an deren Wandung Oberflächendiffusion stattfindet. Porenverzweigungen und Querverbindungen zwischen den einzelnen Längsporen kommen nicht vor. Unter diesen Voraussetzungen lautet der Ausdruck für den Gesamttransport:

Gases an allen Stellen eines Kornquerschnitts dieselbe ist. Man denkt sich nun das Korn durch eine Anzahl Querschnitte senkrecht zur Transportrichtung derart unterteilt, daß die Porenstückchen in den einzelnen Kornscheiben als geradlinig und von gleichbleibendem Querschnitt angesehen werden können, in deren Gasraum entweder gewöhnliche Diffusion oder Knudsen'sche Strömung und an deren Wandung Oberflächendiffusion stattfindet. Diese Vorstellung führt für den Gesamttransport zu dem Ausdruck:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{\sum_{\sigma} \frac{x_{\sigma}}{D_g \cdot \sum_i \frac{f_{gi}}{x_{gi}} + \sum_{\nu} D_{k\nu} \frac{f_{k\nu}}{x_{k\nu}} + D_o B \cdot \sum_{i,\nu} (s_{gi} + s_{k\nu})}}, \quad (5)$$

in dem x_σ die Dicke der einzelnen Kornscheiben bedeutet und Σ über alle Kornscheiben zu erstrecken ist.

Um mit einer der Formeln (4) oder (5) die Meßergebnisse wiedergeben zu können, muß man Vereinfachungen vornehmen, die letzten Endes zu demselben Ergebnis führen, wie der erste, oben schon angedeutete einfachere Weg.

Sieht man von den Porenverhältnissen ab, so gilt für den Gesamttransport die Gleichung:

$$\frac{\dot{n}}{Ac} = D_i \cdot \frac{F}{d} \quad (6)$$

(F = Querschnitt, d = Dicke des Korns), worin D_i den schon früher eingeführten⁶⁾, effektiven inneren Diffusionskoeffizienten bedeutet, und der im folgenden an Hand der Meßergebnisse und der Formeln (1) bis (3) bzw. (4) und (5) in seine Bestandteile zerlegt werden soll.

2. Die Druckabhängigkeit der Diffusionsarten.

Aus gaskinetischen Überlegungen ergibt sich bekanntlich für den Koeffizienten der gewöhnlichen Diffusion Proportionalität mit $1/p$ [vgl. Gl. (9)], während der Koeffizient der Knudsen'schen Strömung unabhängig vom Gasdruck ist. Ebenso kann der Koeffizient der Oberflächendiffusion als unabhängig vom Gesamtdruck angesehen werden, da der Partialdruck des adsorbierbaren Gases (CO_2) stets konstant gehalten wird und eine Mischadsorption mit dem Trägergas (N_2) nur in verschwindendem Maße auftritt.

Der Koeffizient der gewöhnlichen Diffusion nimmt also mit abnehmendem Druck zu. Gleichzeitig vermindert sich jedoch die Zahl der Poren, in denen diese Diffusion stattfindet, da immer mehr dieser Poren zur Knudsen'schen Strömung übergehen⁷⁾. Der Koeffizient der Gesamtdiffusion wird also bei genügend hohen Drucken linear mit $1/p$ ansteigen, bei niederen Drucken dagegen immer weniger druckabhängig werden.

3. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsarten.

Aus der gaskinetischen Formel

$$D_g = 1/3 A \bar{u} \quad (7)$$

(A = mittlere freie Weglänge, \bar{u} = mittlere Molekulargeschwindigkeit), folgt mit

$$A = \frac{v}{N_L \pi \sigma^2 (1 + C/T)} \quad (8)$$

⁶⁾ E. Wicke, Kolloid-Z. 93, 129 (1940).

⁷⁾ Wir rechnen hier nur mit den beiden Extremfällen gewöhnliche Diffusion und Knudsen'sche Strömung, da die Verhältnisse im Übergangsbereich zu kompliziert sind, um auch nur annäherungsweise berücksichtigt werden zu können.

(v = Molvolumen, σ = Moleküldurchmesser, C = Sutherland-Konstante), bzw.

$$A = \frac{R \cdot T}{p N_L \pi \sigma^2 (1 + C/T)} \quad (8a)$$

und

$$\bar{u} = 2 \sqrt{\frac{2RT}{\pi M}}$$

die Abhängigkeit:

$$D_g = \text{konst.} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{T^{2,5}}{C + T} \quad (9)$$

Die Sutherland-Konstante beträgt für CO_2 : $C_1 = 274^\circ$ abs. und für N_2 : $C_2 = 118^\circ$ abs. (Landolt-Börnstein). Führt man in (9) für das Gemisch näherungsweise $C = \sqrt{C_1 \cdot C_2} = 180^\circ$ ein, so ergibt sich, daß man diese Beziehung in dem untersuchten Temperaturgebiet mit guter Näherung durch

$$D_g = \text{konst.} \cdot \frac{1}{p} \cdot T^{1,75} \quad (10)$$

ersetzen kann.

Der Knudsen'sche Diffusionskoeffizient besitzt die Temperaturabhängigkeit:

$$D_k = 2/3 r \cdot \bar{u} = \text{konst.} \cdot T^{0,5} \quad (11)$$

(r = Porenradius).

Die Erscheinung der Oberflächendiffusion beruht bekanntlich darauf, daß die an der Oberfläche adsorbierten Moleküle auf dieser eine gewisse Beweglichkeit besitzen. Zwar befinden sie sich zum weitaus größten Teil an bestimmten Stellen der Oberfläche mit bevorzugten adsorptiven Kräften, doch ist auch zwischen diesen einzelnen Zentren noch innerhalb des Adsorptionskraftfeldes der Oberfläche ein Übergang möglich. Diese Übergänge führen über die zwischen benachbarten Zentren liegenden mehr oder weniger hohen Potentialschwellen. Die Differenz der mittleren Energien aller Moleküle, die sich im Zeitmittel auf solchen Potentialschwellen befinden, gegenüber der mittleren Energie der anderen adsorbierten Moleküle⁸⁾, bezeichnen wir als mittlere Sattelergie⁹⁾ E_s . Beim Vorhandensein von Oberflächendiffusion muß also $E_s < Q_a$ sein (Q_a = Adsorptionswärme), da bei $E_s \geq Q_a$ die Moleküle beim Versuch des Überganges desorbiert würden.

Für die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten der Oberflächendiffusion ist in der Hauptsache die mittlere Sattelergie E_s maßgebend.

⁸⁾ Statt dessen kann man auch die mittlere Energie aller adsorbierten Moleküle nehmen, da der Bruchteil der Moleküle auf den Potentialschwellen nur gering ist.

⁹⁾ Dies ist also die für die Oberflächendiffusion wirksame mittlere Sattelergie.

Hierzu tritt noch ein statistischer Faktor $f'(T)$, dessen Temperaturabhängigkeit etwa $T^{0,5}$ bis $T^{1,5}$ betragen dürfte (vgl. unten). Es wird also:

$$D_o = f'(T) \cdot e^{-\frac{E_s}{RT}}. \quad (12)$$

Der Faktor $f'(T)$ berücksichtigt im wesentlichen die Wahrscheinlichkeit, mit der ein adsorbiertes Molekül eine für einen Übergang geeignete Potentialschwelle findet. Diese Wahrscheinlichkeit wird in erster Näherung proportional sein dem Ausdruck $\frac{1}{2} A_0 \cdot u_0$, worin A_0 die mittlere freie Weglänge und u_0 die mittlere Molekulargeschwindigkeit einer adsorbierten Partikel bedeuten. Dieser Ausdruck stellt nämlich in Analogie zu Gl. (7) den Koeffizienten der Oberflächendiffusion an einer ideal glatten Oberfläche (ohne Potentialschwellen) dar¹⁰⁾. n_0 ist nun proportional $\sqrt{\frac{T}{M}}$; auch A_0 nimmt mit steigender Temperatur zu, und zwar insbesondere wegen der mit steigender Temperatur infolge der geringeren Belegungsdichte abnehmenden Zahl der Zusammenstöße zwischen adsorbierten Molekülen. Insgesamt dürfte daher die Temperaturabhängigkeit von $f'(T)$ zwischen $T^{0,5}$ und $T^{1,5}$ liegen.

Außer dem Diffusionskoeffizienten ist für die Temperaturabhängigkeit des durch Oberflächendiffusion bewirkten Gastransportes der Faktor B zwischen Oberflächen- und Gaskonzentration maßgebend [vgl. Gl. (3)]. Für B gilt analog zu (12):

$$B = f''(T) \cdot e^{-\frac{Q_a}{RT}}, \quad (13)$$

(Q_a = mittlere Adsorptionswärme bei der Temperatur T). Für die Temperaturabhängigkeit des Faktors $f''(T)$ kann aus Messungen der Adsorptionswärme lediglich ausgesagt werden, daß sie in einer kleinen (positiven oder negativen) Potenz von T besteht.

Die Temperaturabhängigkeit des Gastransportes durch Oberflächendiffusion wird also insgesamt:

$$D_o \cdot B = f(T) \cdot e^{-\frac{Q_a - E_s}{RT}}, \quad (14)$$

worin $f(T)$ mit T^0 bis T^2 gehen dürfte.

Mit steigender Temperatur nimmt die Adsorptionswärme Q_a bekanntlich ab, während E_s , die mittlere Höhe der von den adsorbierten Molekülen überwindbaren Potentialschwellen, zunimmt. Mit steigender Temperatur gleichen sich also Q_a und E_s immer mehr einander an, bis schließlich $E_s = Q_a$ wird. Bei dieser Temperatur hört dann die Oberflächendiffusion im eigentlichen Sinne auf. Da die Oberflächendiffusion jedoch um so langsamer abnimmt, je geringer

$Q_a - E_s$ wird, dürfte diese Temperatur beträchtlich hoch liegen. Jedenfalls wird sich die Oberflächendiffusion noch bei Temperaturen bemerkbar machen, bei denen von merklicher Adsorption nicht mehr gesprochen werden kann, da die

adsorbierte Menge mit $e^{-\frac{Q_a}{RT}}$ wesentlich stärker abnimmt als die Oberflächendiffusion.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsarten verhältnismäßig kompliziert ist und vor allem nicht so genau angegeben werden kann wie ihre Druckabhängigkeit. Dieser Eindruck wird bei der Diskussion der Meßergebnisse noch verstärkt werden. Wir stützen uns beim Nachweis der Oberflächendiffusion daher hauptsächlich auf die Druckabhängigkeit.

III. Apparatur und Meßmethode.

1. Angaben über das Versuchsmaterial.

Als Meßgase wurden reiner Stickstoff und ein Gemisch von Kohlendioxyd und Stickstoff benutzt, bei dem der Partialdruck des CO_2 unabhängig vom Gesamtdruck auf 100 mm gehalten wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit des N_2 war bei sämtlichen Messungen 0,12 ccm NTP/sec¹¹⁾. Die Geschwindigkeit des Gasgemisches betrug maximal 1,90 ccm NTP/sec und minimal 0,25 ccm NTP/sec.

Adsorbentien waren verschiedene Sorten aktiver Kohle, Ton und Glas. Die Bezeichnungen lehnen sich an die schon früher benutzten an, soweit es sich um das gleiche Material handelt.

Kohle A und S, abgekürzt KA und KS von der Deutschen Aktivkohlegesellschaft, sowie Kohle M = KM von der Firma Merck sind bereits früher verwendet worden.

Mit T wurde ein engporiger Ton bezeichnet, der in Form von Hohlzylindern als Unterlage für das Wickeln von elektrischen Öfen dient.

G_3 ist die handelsübliche Bezeichnung für ein Filter aus Jenaer Gerätglas von genormter Porosität.

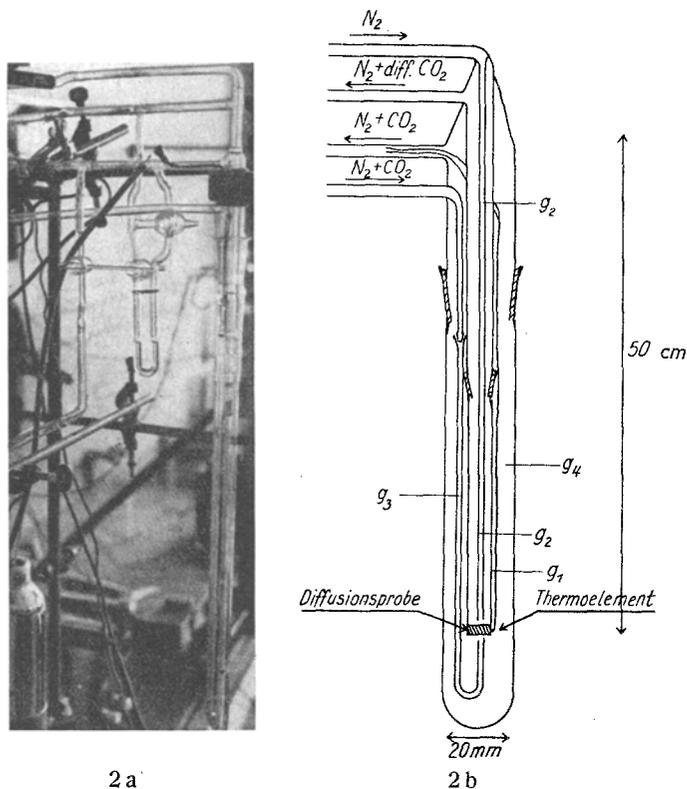
Für die Versuche wurden besonders zylindrische Kohlekörner KA und KS ausgesucht. KM hatte Komprettform, und T wurde aus einer Tonscherbe zylindrisch gefeilt.

Als Kitt wurde allgemein eine bis über 200° temperaturbeständige Bakelitpaste P der Bakelitgesellschaft m. b. H., Berlin-Erkner, verwendet. Die betreffenden Flächen der Körner und der Glaswandung erhielten einen dünnen Anstrich mit der Paste und mußten dann bei ca. 50° zwei Stunden lang trocknen. Dieses Bestreichen wurde mit einer etwas größeren Menge wiederholt, das Material getrocknet und danach das Korn in das Glasrohr gepreßt. Das eingekittete Korn mußte noch 8 Stunden auf 80° erwärmt werden, bis der Kitt gehärtet war und das Korn verwendet werden konnte.

In einem Falle, bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion bis 300° an KM, fand ein nur beschränkt verwendungsfähiger, feuerbeständiger

¹⁰⁾ Vgl. hierzu G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A 174, 228 (1935) sowie P. Clausing, Ann. Physik 7, 560f. (1930).

¹¹⁾ NTP bedeutet: bei Normaldruck und -temperatur, d. h. bezogen auf 0° C und 760 mm.



2 a
2 b
Fig. 2a und 2b. Diffusionsgefäß. Ansicht und schematische Zeichnung.

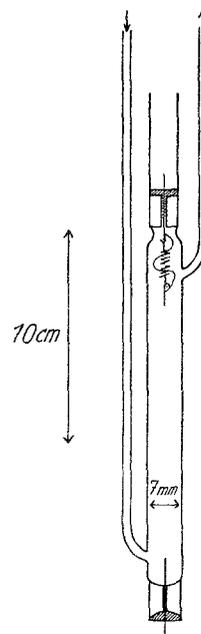


Fig. 3. Wärmeleitfähigkeitsgefäß.

wechseln der Meßdrähte und ermöglichte eine gute Zentrierung. Beide Wärmeleitfähigkeitsgefäße tauchten samt Zu- und Ableitung in einen eisernen Mantel mit Quecksilberfüllung, die gleichzeitig als elektrischer Anschluß diente. Der zweite Anschluß an den Stromkreis erfolgte durch Quecksilber in dem Glasrohr oberhalb des Kapillarrohrstückchens.

5. Die elektrische Schaltung.

Die Messung der Widerstandsänderung der Wärmeleitfähigkeitsgefäße erfolgte in einer Brückenschaltung (Schaltskizze Fig. 4). Die Platindrähte von W_1 und W_2 hatten unter den Versuchsbedingungen im N_2 -Strom einen Widerstand von 56 und 57 Ohm. Sie wurden mit den Widerständen R_1 und R_2 von 53 und 54 Ohm roh auskompensiert. Die geringen CO_2 -Konzentrationen, die in den Stickstoff hineindiffundierten, erforderten die genaue Messung von Bruchteilen von Ohm. Dieses erreichte man dadurch, daß den Normalwiderständen von 3 Ohm, die zusätzlich in den Stromkreis geschaltet waren, die Regulierwiderstände (0 bis 10 000 Ohm) R_3 und R_4 parallel geschaltet wurden. Die Einschaltung von R_3 und R_4 erniedrigte die Normalwiderstände von 3 Ohm um einen gewissen Betrag $\Delta W = 3 - W_g$, wobei W_g durch $W_g = \frac{3R}{R+3}$ gegeben ist.

Als Nullinstrument diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer (5,5 Ohm innerer Widerstand). Der Widerstand R_3 fand nur zur Einstellung des Nullpunktes der Analysenapparatur Verwendung.

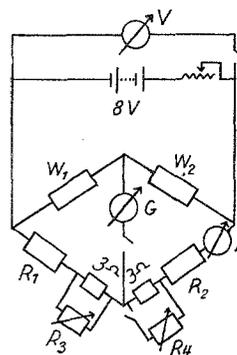


Fig. 4. Elektrische Meßanordnung.

Hierzu wurde durch beide W -Gefäße ein N_2 -Strom geschickt und bei abgeschaltetem R_4 das Galvanometer auf den Nullpunkt eingestellt. Die Messung der diffundierten CO_2 -Menge in W_2 erfolgte als Differenzmessung gegenüber dem W_1 -Gefäß mit reinem N_2 unter Änderung von R_4 . Das Ampèremeter A war bei allen Messungen auf eine Heizstromstärke von 0,05 Amp. einreguliert.

Eine weitere Möglichkeit der Messung von Widerstandsänderungen des W_2 -Gefäßes bestand in der Ablesung der Skalenteile des Galvanometers bei abgeschaltetem R_4 .

Zwischen beiden Methoden bestand ein linearer Zusammenhang, der durch einige Vergleichsmessun-

gen gefunden wurde:

$$1 \text{ Sktl. (cm)} = 0,00136 \text{ Ohm (bei } 0,05 \text{ Amp.)}$$

Im allgemeinen wurden bei der Messung geringer Konzentrationen Widerstandsänderungen und Skalenteilausschläge gleichzeitig ermittelt. Bei höheren CO_2 -Konzentrationen wurden wegen der Empfindlichkeit des Galvanometers nur Änderungen des Widerstandes gemessen.

6. Eichung des Wärmeleitfähigkeitsgefäßes.

Die Bestimmung des Absolutwertes der CO_2 -Konzentration im N_2 -Strom bei der Diffusion durch das Adsorbens Korn erfolgte durch eine Eichmessung unter Versuchsbedingungen. Der N_2 -Strom wurde mit der Strömungsgeschwindigkeit von $0,12 \text{ ccm NTP/sec}$ durch W_1 und dann über destilliertes festes CO_2 innerhalb des Temperaturbereiches von -118°C bis -145°C geschickt. Durch das auf 0°C gehaltene W_2 -Gefäß gelangte der Gasstrom ins Freie. Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines teilweise in flüssige Luft getauchten Aluminiumblocks eingestellt und konnten auf diese Weise genügend lange konstant gehalten werden. Die Temperaturablesung geschah mit einem in den Aluminiumblock eingeführten Pentanthermometer.

Es wurden nun die Widerstandsänderungen bei den entsprechenden Temperaturen gemessen. Einige Messungen wurden auch bei einer größeren Strömungsgeschwindigkeit ($0,31 \text{ ccm NTP/sec}$) durchgeführt. Sie zeigten keine Abweichungen und bewiesen, daß sich der N_2 -Strom mit dem vollen Sättigungsdruck des CO_2 beladen hatte.

Anschließend erfolgte unter den gleichen Bedingungen die Aufnahme einer Dampfdruckkurve des CO_2 im Temperaturbereich von -110 bis -130°C .

Der Vergleich der vorher aufgenommenen Widerstandsänderungen bzw. Skalenteilausschläge

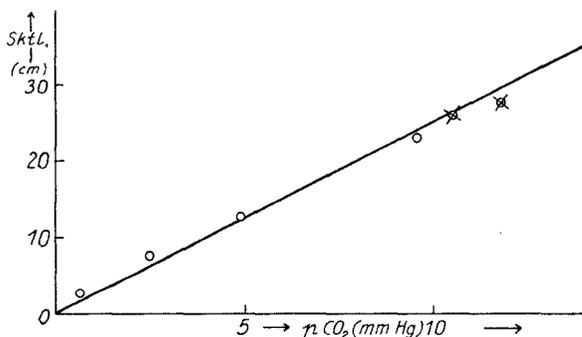


Fig. 5. Eichkurve der elektrischen Meßanordnung für CO_2 -Partialdrucke. \circ = N_2 -Strömungsgeschwindigkeit $0,12 \text{ ccm NTP/sec}$; \otimes = N_2 -Strömungsgeschwindigkeit $0,31 \text{ ccm NTP/sec}$.

mit dem bei gleicher Temperatur bestimmten CO_2 -Dampfdruck ergab die in Fig. 5 dargestellte Eichkurve.

Ergebnis der Eichung für N_2 -Strömungsgeschwindigkeit $0,12 \frac{\text{ccm NTP}}{\text{sec}}$ bei 0°C :

$$1 \text{ Sktl. (cm)} = 0,00136 \text{ Ohm} = 6,36 \cdot 10^{-5} \frac{\text{ccm NTP}}{\text{sec}} \text{CO}_2 \quad (15)$$

7. Meßverfahren der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion.

Bei den Druckmessungen war es zur Konstanthaltung des Druckes erforderlich, die Meßgase in die künstliche Atmosphäre zu leiten und bei der Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit der Tatsache eines vom Meßdruck abhängigen Druckgefälles hinter den Strömungsmanometern Rechnung zu tragen. Dieses geschah mittels der Feinregulierventile V_1 und V_2 ¹³⁾. Die Meßgase wurden zuerst durch die Strömungsmanometer geschickt und durch die Dreiweghähne 1 und 2 ins Freie geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit und das Mischungsverhältnis (100 mm Hg CO_2) wurden eingestellt und dann die Hähne 1 und 2 auf die Apparatur geschaltet. Die Gase strömten so durch die beiden bereits beschriebenen Stromkreise in die auf den Meßdruck eingestellte künstliche Atmosphäre. Hierbei waren die Ventile V_1 und V_2 so einreguliert, daß beim Umstellen der Dreiweghähne 1 und 2 von Atmosphärendruck auf die Apparatur die Anzeige der Strömungsmanometer sich nicht änderte. Auf diese Weise konnten die bei einer Atmosphäre aufgenommenen Eichkurven der Strömungsmanometer für sämtliche Messungen benutzt werden. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäß und das Diffusionsgefäß waren mit den üblichen Eiswasserbädern umgeben. Vor jeder Messung wurde der Nullpunkt der Analysenapparatur nachgeprüft. Dieses geschah durch Öffnen von Hahn 8 und Schließen der Hähne 6 und 7, so daß der Stickstoff nach dem Passieren von W_1 unmittelbar durch W_2 strömte. Nach dem Umschalten zur Messung des stationären Stromes der durchdiffundierten CO_2 mußte dann noch einige Zeit gewartet werden, bis die in dem abgeschlossenen Teil des Stickstoffkreislaufes aufgespeicherte

¹³⁾ Die Ventile bestanden aus einer Anordnung von drei Quetschhähnen, die zwischen zwei schmalen Eisenplatten auf 10 cm Länge den Druckschlauch zusammenpreßten. Stellte man zuerst die beiden Endquetschhähne grob ein, so konnte mit Hilfe des mittleren Hahnens mit ausreichender Feinheit nachreguliert werden.

CO₂-Menge wieder abgeströmt war. Dieses dauerte bei Atmosphärendruck etwa 10 Minuten, bei 100 mm Hg etwa 1 Minute. Nach der Messung der Skalenteilausschläge oder Widerstandsänderungen wurde sofort wieder der Nullpunkt nachgeprüft, der sich im allgemeinen um einige Millimeter Skalenteilausschlag geändert hatte, und gleich anschließend noch ein zweiter Meßwert abgelesen. Dann mußte wieder einige Zeit gewartet werden, bis die CO₂-Ansammlung das W₂-Gefäß passiert und der stationäre Strom sich wieder eingestellt hatte. So wurden bei jedem Druck etwa 6—8 Messungen durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt. Beispiel eines Meßprotokolls siehe Tabelle II. Die Meßgenauigkeit

Tabelle II. Beispiel einer Messung.

Diffusionsprobe: KA₁; Druck: 600 mm; Temperatur: 0° C. Stickstoff: 0,12 ccm NTP/sec. Gemisch: 0,25 ccm NTP/sec CO₂ + 1,24 ccm NTP/sec N₂.

W ₁ (Nullpunkt)		W ₂ (CO ₂ -Konz.)		Δ Sktl.	
R ₃	Sktl.	R ₄	Sktl.		
02275 ←	30,1	←	05020 ←	42,8	12,7
	2 ↓		3		
02280 →	30	→	05030 →	42,8	12,8
			1		
02280 ←	30,15	←	05040 ←	42,8	12,65
	2 ↓		3		
02290 →	30	→	05050 →	47,7	12,7
			1		
02290 ←	30,2	←	05030 ←	42,8	12,6
	2 ↓		3		
02308 →	30	→	05050 →	42,6	12,6
			1		
02308 ←	30,2	←	04960 ←	43,0	12,8
	2 ↓		3		
02323 →	30	→	04990 →	42,75	12,75

Mittel: 12,7 ± 0,1

$$\Delta W = 0,0173 \Omega.$$

$$\dot{n} = 8,09 \cdot 10^{-4} \text{ ccm NTP/sec CO}_2.$$

Meßzeiten:

Meßweg 1 = 1 Min. Meßweg 2 = 0,5 Min.
Meßweg 3 = 1 Min. Meßweg 4 = 8 Min.

hing vom Adsorbensmaterial und vom Druck ab. Bei grobporigen Körnern zeigte ein geringer Druckunterschied des Glyzerinmanometers einen starken Einfluß auf die Meßergebnisse und rief beträchtliche Streuung dieser Werte hervor (vgl. Messungen an G₃, Fig. 7a). Sonst betrug die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert nie mehr als ± 5 Proz. und war im allgemeinen geringer.

Die Temperaturmessungen wurden in gleicher Weise bei einer Atmosphäre durchgeführt.

Es erübrigte sich also, die Meßgase in die künstliche Atmosphäre zu führen. Sie traten durch die Hähne 9 und 11 gleich ins Freie. Das Diffusionsgefäß wurde mittels eines elektrischen Ofens auf die Meßtemperatur gebracht. Die Messung der Temperatur erfolgte durch ein Thermoelement unmittelbar am Kohlekorn (vgl. Fig. 2b). Die Temperaturmessungen waren von etwas größerer Genauigkeit als die Druckmessungen, weil hier die Strömungsgeschwindigkeit und das Mischungsverhältnis bei allen Messungen unverändert blieben. Zur Umrechnung der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Meßergebnisse auf die einheitliche Konzentrationsdifferenz von 100 mm CO₂ bei 0° C wurden die Meßwerte $\dot{n}(T)$ mit $\frac{T}{273}$ multipliziert.

IV. Meßergebnisse und Diskussion.

1. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion, Überblick.

In Fig. 6a sind die Kurven der Druckabhängigkeit aller gemessenen Diffusionsproben bei 0° C, in Fig. 6b die der Temperaturabhängigkeit bei 760 mm aufgetragen. Als Ordinaten wurden zweckmäßigerweise \dot{n} und $1/p$ bzw. $\log \left(\dot{n} \cdot \frac{T}{273} \right)$ (also auf die Einheitskonzentrationsdifferenz bei 0° C umgerechnet) und $\log T$ gewählt. Die Druckkurven (Isothermen) steigen im Gebiet höherer Drücke im allgemeinen geradlinig, also proportional $1/p$ an und biegen bei kleineren Drücken im Sinne geringerer Druckabhängigkeit um. Dies läßt, wie bereits S. 138 erwähnt, auf den mit sinkendem Druck wachsenden Einfluß der Knudsen'schen Molekularströmung schließen. Hinsichtlich des linearen Anstiegs teilen sich die Diffusionsproben in zwei Gruppen. Bei den technischen Aktivkohlen KA und KS schneiden die Verlängerungen des geradlinigen Anstiegs von der Ordinatenachse positive Abschnitte ab, bei den anderen Diffusionsproben geht diese Verlängerung durch den Nullpunkt. Lediglich bei dem Tonkorn T ist diese Extrapolation nicht ganz eindeutig durchzuführen. — Dieselbe Einteilung läßt sich bei der Temperaturabhängigkeit, Fig. 6b, erkennen. Die Temperaturkurven von KA und KS sind zur Abszissenachse konvex gekrümmt, die Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion nimmt also bei diesen Stoffen mit steigender Temperatur zu. Die Kurven der anderen Diffusionsproben verlaufen im wesentlichen geradlinig, die des Tonkorns sogar konkav zur Abszisse.

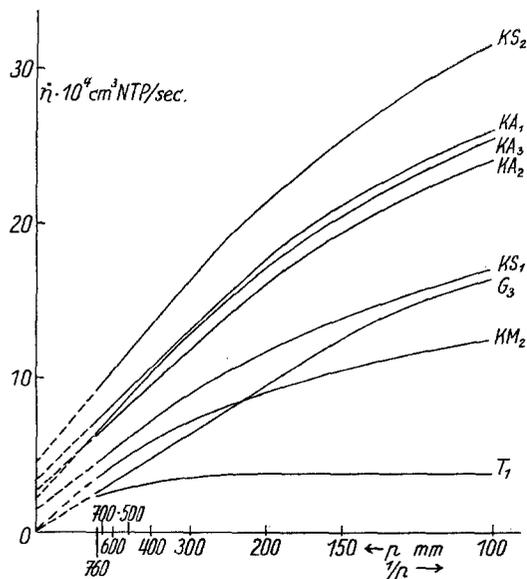


Fig. 6a. Überblick über die Druckabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 0°C an allen untersuchten Proben. (Bei G_3 und KM_2 beträgt die Ordinate $\dot{n} \cdot 10^8$ ccm NTP/sec.)

Wie die nachfolgende Diskussion ergibt, hat diese Gruppeneinteilung ihren Grund darin, daß bei den Aktivkohlen KA und KS in beträchtlichem Ausmaß Oberflächendiffusion vorhanden, bei den anderen Stoffen jedoch nicht merkbar ist. Wir beginnen mit der Besprechung der Stoffgruppe ohne Oberflächendiffusion.

2. Poröse Stoffe ohne Oberflächendiffusion.

a) Die Glasfritte G_3 . In Fig. 7a und 7b sind die Druck- und Temperaturkurven dieser Stoffe noch einmal in größerem Maßstabe allein dargestellt. Die Meßwerte der Druckkurve von G_3 liegen bis zu $p = 150$ mm herab gut auf einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden, es gilt also:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{a_1 \cdot p}, \quad (16)$$

($a_1, a_2, a_3, \dots = \text{Konstante}$).

In diesem Druckgebiet besteht also der Gastransport durch die Glasfritte lediglich in gewöhnlicher Diffusion (vgl. S. 138). Erst unterhalb 150 mm biegt die Druckkurve ab, so daß hier statt (16):

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{a_1 p + a_2} \quad (17)$$

zu setzen ist, wobei a_2 denjenigen Porenanteil enthält, in dem bei diesen Drucken Knudsen'sche Molekularströmung einsetzt.

Aus der im doppelt-logarithmischen Diagramm im wesentlichen geradlinigen Isobare der Glasfritte (Fig. 7b) ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit des Gastransports (bzw. von D_i) von $T^{1,85}$ bei 1 Atm. Dies stimmt gut überein mit der

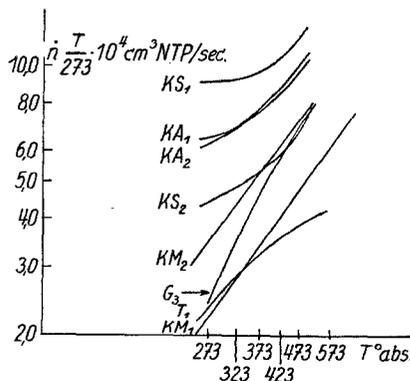


Fig. 6b. Überblick über die Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 1 Atm. an allen untersuchten Proben. (Bei G_3 und KM beträgt die Ordinate $\dot{n} \cdot 10^8$ ccm NTP/sec.)

in Gl. (10) für die gewöhnliche Diffusion von CO_2 in N_2 berechneten Temperaturabhängigkeit von $T^{1,75}$. Es ergibt sich also auch auf diesem Wege, daß in der Glasfritte G_3 in der Nähe von Atmosphärendruck ausschließlich gewöhnliche Diffusion vorliegt.

b) Die medizinische Aktivkohle KM. Bei dieser Diffusionsprobe macht sich, wie aus der stetigen Krümmung der Druckkurve, Fig. 7a, folgt, die Knudsen'sche Strömung bereits bei Atmosphärendruck bemerkbar. Es ist hier also im gesamten Druckgebiet:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{a_1 p + a_2} \quad (17)$$

zu setzen. Daß der Summand a_2 allein Knudsen'sche Diffusion enthält, folgt eindeutig aus den logarithmischen Geraden der Temperaturabhängigkeit von KM (Fig. 7b). (Von der Diffusionsprobe KM_1 wurde, wie schon erwähnt, mit einem besonderen Kitt nur die Temperaturabhängigkeit bis 300°C aufgenommen.) Aus den Geraden ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit von $T^{1,4}$. Das Vorhandensein von Oberflächendiffusion müßte sich infolge ihrer exponentiellen Temperaturabhängigkeit [Gl. (14)] in einer Krümmung dieser Kurven bemerkbar machen.

Hier tritt der interessante Fall auf, daß eine Aktivkohle, die in ihren Adsorptionseigenschaften den technischen Kohlen KA und KS kaum nach-

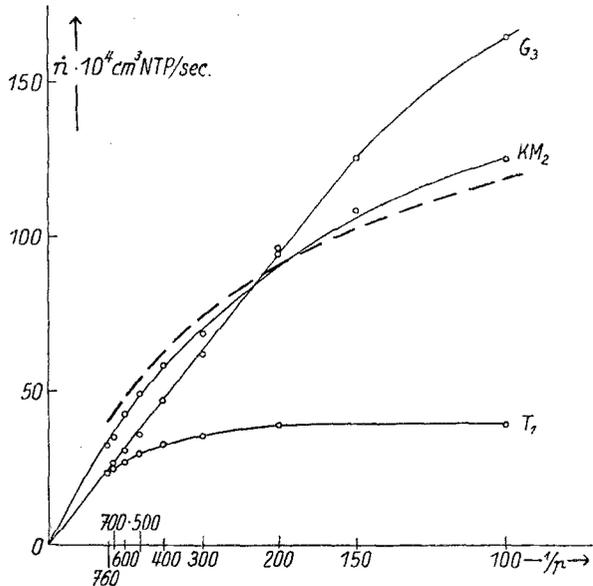


Fig. 7a. Druckabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 0° C (Isothermen) G_3 = Glasfritte; KM_2 = medizinische Aktivkohle; T_1 = Tonkorn. (Bei T_1 beträgt die Ordinate $\dot{n} \cdot 10^5$ ccm NTP/sec.) — — — für KM_2 berechnete Druckabhängigkeit nach Gl. (18b).

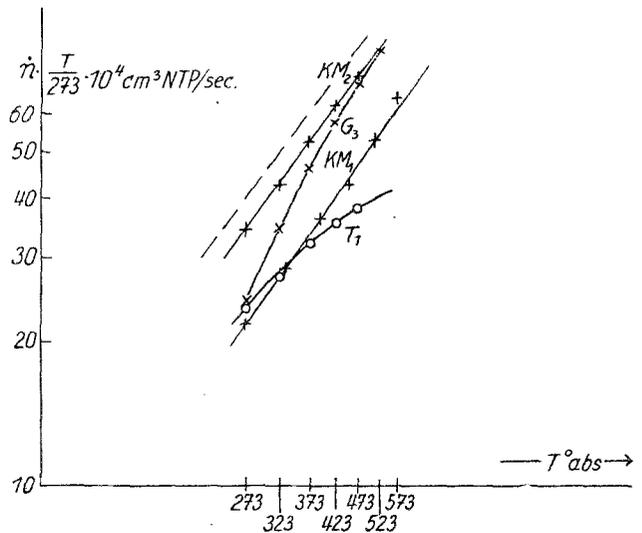


Fig. 7b. Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 1 Atm. (Isobaren). G_3 = Glasfritte; KM_2 und KM_1 = medizinische Aktivkohle; T_1 = Tonkorn. (Bei T_1 beträgt die Ordinate $\dot{n} \cdot 10^5$ ccm NTP/sec.) — — — für KM berechnete Temperaturabhängigkeit nach Gl. (18b).

steht¹⁴⁾, im Gegensatz zu diesen keine Oberflächendiffusion aufweist. Der Grund hierfür liegt zweifellos darin, daß die Kohle KM aus sehr feinkörnigem Pulver unter Beigabe von Bindestoffen und dergleichen zu Kompressen gepreßt ist. Hierdurch bereitet einerseits der Übergang von einem der mikroskopisch kleinen Körnchen zum andern der Oberflächendiffusion gewisse Schwierigkeiten, andererseits machen die an der inneren Oberfläche angereicherten Zusatzstoffe diese Diffusion unmöglich.

Um das Zusammenwirken von gewöhnlicher und Knudsen'scher Diffusion bei der Kohle M zu zeigen, soll ein einfaches, hierfür geeignetes Modell, Fig. 8, durchgerechnet werden. Zwei zylindrische Poren, Länge x_1 und x_2 , Radien R_1 und R_2 , in denen ge-

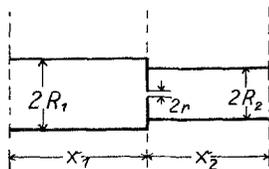


Fig. 8. Modell einer Diffusionspore bei KM .

wöhnliche Diffusion stattfindet, seien durch eine enge Blende vom Radius r voneinander getrennt, in der der Gastransport nur durch molekulare Strömung

¹⁴⁾ Vgl. E. Wicke, Kolloid-Z. 86, 167 (1939).

erfolgen kann¹⁵⁾. Die zylindrischen Poren mögen hierbei zwischen den mikroskopischen Körnchen der Kohle KM befindlichen Räumen entsprechen, die Blende gelegentlich auftretenden engen Durchgängen. Für den Gastransport durch das Modell, Fig. 8, erhält man:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{\frac{1}{D_g} \left(\frac{x_1}{\pi R_1^2} = \frac{x_2}{\pi R_2^2} \right) + \frac{1}{\pi r^2} \sqrt{\frac{2 \pi M}{RT}}} \quad (18)$$

wenn Δc die gesamte (stationäre) Konzentrationsdifferenz bedeutet. Diese Gleichung tritt in diesem speziellen Fall an Stelle von Gl. (17).

Setzt man nun $x_1 = x_2 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ cm; $R_1 = R_2 = 10^{-4}$ cm; $r = 10^{-5}$ cm (dies entspricht etwa der mittleren freien Weglänge von CO_2 in N_2 bei Atmosphärendruck) und für den Diffusionskoeffizienten von

$$CO_2 \text{ in } N_2: D_g = 0,14 \cdot \frac{760}{p} \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{1,85} \text{ qcm/sec,}$$

— wobei die Temperaturabhängigkeit der bei der Glasfritte gefundenen entspricht —, so erhält man:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{10^{-5}}{11,4 \cdot \frac{760}{p} \cdot \left(\frac{273}{T} \right)^{1,85} + 3,5 \cdot \left(\frac{273}{T} \right)^{0,5}} \quad (18a)$$

Nimmt man schließlich $\Delta c = \frac{1}{7,6} = 0,132$ ccm NTP

pro ccm — entsprechend einer Partialdruckdifferenz von 100 mm CO_2 — und eine Porenzahl von $4,5 \cdot 10^4$,

¹⁵⁾ Analog der Bunsen'schen Ausströmungsmethode zur Bestimmung des Molekulargewichts von Gasen.

so ergibt sich:

$$\bar{n} = \frac{5,95 \cdot 10^{-2}}{11,4 \cdot \frac{760}{p} \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^{1,85} + 3,5 \cdot \left(\frac{273}{T}\right)^{0,5}} \quad (18b)$$

Die nach dieser Gleichung berechnete Temperaturabhängigkeit gibt im doppeltlogarithmischen Diagramm, Fig. 7b, die gestrichelt eingezeichnete Gerade und geht mit $T^{1,4}$, stimmt also gut mit der bei den beiden Körnern der Kohle KM gefundenen Temperaturabhängigkeit überein. Auch die Druckkurve, in Fig. 7a gestrichelt, gibt den Charakter der an Kohle KM gefundenen gut wieder.

c) Das Tonkorn T. Während die Glasfritte G_3 den Grenzfall der gewöhnlichen Diffusion darstellt und die Kohle KM im Zwischengebiet liegt, zeigt der untersuchte Ton den Grenzfall ausgeprägter Knudsen'scher Molekularströmung. Mit abnehmendem Druck nimmt der Gastransport \bar{n} nur wenig zu und wird unterhalb 200 mm überhaupt konstant (Fig. 7a); von diesem Druck ab liegt somit der gesamte Transportwiderstand in der Knudsen'schen Strömung. Auch die Temperaturabhängigkeit bei 760 mm (Fig. 7b), die im Mittel mit $T^{0,85}$ geht, zeigt den überwiegenden Einfluß dieser Diffusionsart [vgl. Gl. (10) und (11)].

Infolge der starken Krümmung der Druckkurve des Tonkornes bei 760 mm ist die Extrapolation auf $1/p \rightarrow 0$ in diesem Fall nicht ganz sicher. Es besteht die Möglichkeit eines kleinen, positiven Ordinatenabschnittes, also einer geringen Oberflächendiffusion (vgl. nächsten Ab-

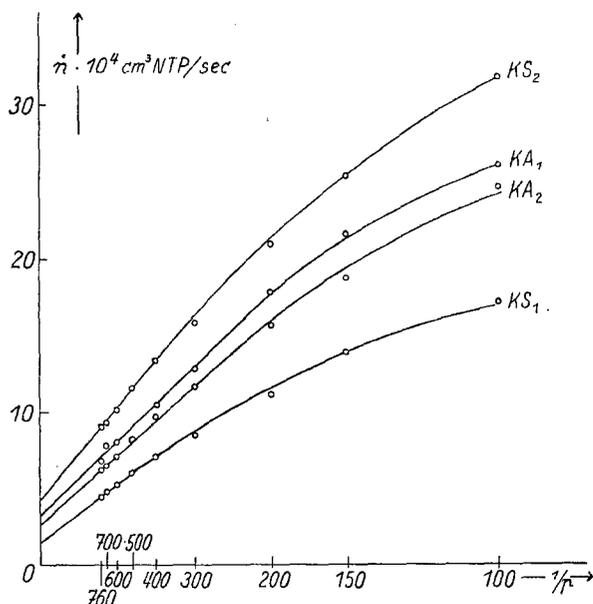


Fig. 9a. Druckabhängigkeit (Isothermen) der Gesamtdiffusion bei 0° C der technischen Aktivkohlen KA und KS.

schnitt), wie sie von Riesenfeld für CO_2 an einer Tonprobe gefunden wurde (vgl. S. 136).

3. Poröse Stoffe mit Oberflächendiffusion.

a) Druckabhängigkeit. Die Fig. 9a und 9b zeigen die Druck- und Temperaturabhängigkeit des Gastransportes durch je zwei Körner der technischen Aktivkohlen KA und KS. Die Druckkurven (Isothermen) verlaufen ähnlich den bei der medizinischen Kohle KM gefundenen, die Extrapolation auf $1/p \rightarrow 0$ geht jedoch nicht durch den Nullpunkt. Die Gleichung (17) muß daher auf die Form

$$\frac{\bar{n}}{\Delta c} = \frac{1}{a_1 p + a_2} + a_3 \quad (19)$$

gebracht werden, um diese Kurven darstellen zu können. Der Summand a_3 stellt einen weiteren, der gewöhnlichen und Knudsen'schen Diffusion parallellaufenden Transport dar. Um eine zusätzliche gewöhnliche Diffusion kann es sich wegen der Druckunabhängigkeit von a_3 nicht handeln, auch nicht um eine zusätzliche Knudsen'sche Strömung; denn diese Diffusionsart kann sich infolge ihres verhältnismäßig großen Transportwiderstandes nur in Hintereinanderschaltung zur gewöhnlichen Diffusion bemerkbar machen, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, nicht aber in Parallelschaltung. Es muß sich somit bei a_3 um eine neue Diffusionsart handeln, für die nur die Oberflächendiffusion in Frage kommt. Man kann daher das Glied a_3 in (19), d. h. den Ordinatenabschnitt der extrapolierten Druckkurven in Fig. 9a, größenordnungsmäßig dem Gastransport

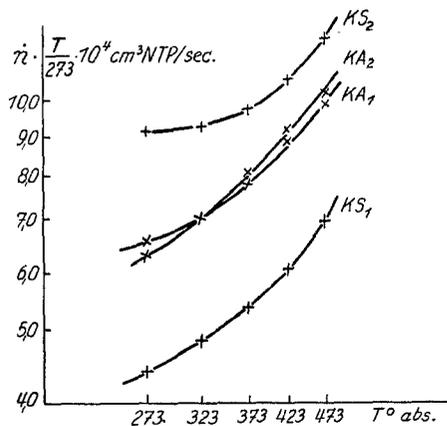


Fig. 9b. Temperaturabhängigkeit (Isobaren) der Gesamtdiffusion bei 1 Atm. der technischen Aktivkohlen KA und KS.

gleichsetzen, den die Oberflächendiffusion durch das Korn bewirkt (genauere Diskussion s. u.), und zwar bei einem Gesamtdruck von 760 mm. Der übrige Teil des Gesamttransportes entfällt auf gewöhnliche Diffusion und Knudsen'sche Strömung.

In Tabelle III sind die numerischen Werte für die einzelnen Körner bei 0° und 760 mm zusammengestellt, und zwar der Gesamttransport, der effektive Diffusionskoeffizient nach Gl. (6) und der Transport durch Oberflächendiffusion

Tabelle III. Gesamttransport \dot{n} , effektiver Diffusionskoeffizient D_i und Anteil der (durchgehenden) Oberflächendiffusion bei 0° C und 1 at.

Ad-sorbens	$10^4 \cdot \dot{n}$ ccm NTP/sec	$10^3 \cdot D_i$ qcm/sec	$10^4 \cdot a_3 \cdot \Delta c$ (Gl. 19) ccm NTP/sec	$\frac{a_3 \cdot \Delta c}{\dot{n}}$
KA ₁	7,1	9,0	3,4	0,48
KA ₂	6,2	12,5	2,7	0,44
KA ₃	6,4	7,2	2,2	0,34
KS ₁	4,5	5,7	1,5	0,33
KS ₂	9,1	7,6	4,4	0,48
KM ₁	21,9	8,4	—	—
KM ₂	34,5	13,2	—	—
T ₁	2,35	4,8	—	—
G ₃	24,5	7,0	—	—

D_i berechnet nach Gl. (6) mit $\Delta c = 0,132$ und F/d nach Tabelle I.

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{D_g \frac{f_{gi}}{x_{gi}} + D_o B \alpha_i \frac{S_{gi}}{x_{gi}}} + \sum_v D_{k_v} \frac{f_{k_v}}{x_{k_v}} + D_o B \alpha_v \frac{S_{k_v}}{x_{k_v}}} + D_o B \cdot \sum_{\mu} \alpha_{\mu} \frac{S_{\mu}}{x_{\mu}} \quad (20)$$

ableiten. Hierin ist \sum_i über alle Porenstücke mit gewöhnlicher Diffusion, \sum_v über alle Porenstücke mit Knudsen'scher Strömung und \sum_{μ} über sämtliche Porenstücke des Korns zu erstrecken. α_i und α_v bedeuten den Bruchteil der nur stückweisen Oberflächendiffusion, α_{μ} denjenigen der durchgehenden Oberflächendiffusion. Diese Verteilungszahlen sind natürlich, wenn auch in geringem Masse, abhängig von Druck und Temperatur¹⁶⁾.

Der Vergleich von Gl. (20) mit den Kurven der Fig. 9a zeigt, daß im Gebiet um Atmosphärendruck die Glieder $D_o B \cdot \alpha_i \frac{S_{gi}}{x_{gi}}$ und \sum_v — wegen des mit $1/p$ linearen Anstiegs von \dot{n} — gegenüber den anderen klein sind. Immerhin kann der lineare Anstieg durch diese Glieder etwas herabgedrückt werden. Die Ordinatenabschnitte bei der Extrapolation auf $1/p \rightarrow 0$ können daher nur als obere Grenzwerte für die durchgehende Oberflächendiffusion $D_o B \cdot \sum_{\mu}$ angesehen werden.

¹⁶⁾ Gl. (20) läßt sich auch aus Gl. (4) oder (5) ableiten, wenn man die obigen Überlegungen betreffs der zwei Arten von Oberflächendiffusion mit hinzunimmt.

sowie dessen Prozentanteil. Der Anteil der Oberflächendiffusion ist demnach von gleicher Größenordnung wie derjenige der Raumdifusion.

Wenn man nun schon das Vorhandensein von Oberflächendiffusion annimmt — die Druckkurven der Fig. 9a und die Temperaturkurven, Fig. 9b, lassen unseres Erachtens keine andere Deutung zu —, so folgt aus einer einfachen Überlegung, daß diese keineswegs auf das Glied a_3 in Gl. (19) beschränkt sein kann. Das Verhältnis der Oberflächendiffusion zur Raumdifusion in einem beliebigen Porenstück hängt ja nicht allein vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ab, sondern auch von dem Quotienten

$$\frac{\text{Porenumfang}}{\text{Porenquerschnitt}} = \frac{1}{\text{Porenradius}}$$

Der Anteil der Oberflächendiffusion an dem Gas-transport durch ein Porenstück ist um so größer, je kleiner der Porenradius ist. In engeren Porenstücken wird daher ein zusätzlicher Transport über die Oberfläche gehen, der dann in weiteren Porenstücken wieder zur Raumdifusion hinüberwechselt. Die gesamte Oberflächendiffusion läßt sich somit einteilen in einen Teil, der zur gewöhnlichen Diffusion und zur Knudsen'schen Strömung parallel und von diesen verhältnismäßig unabhängig verläuft (dieser wird durch den Summanden a_3 in Gl. (19) dargestellt¹⁷⁾, und einen zweiten Teil, der nur stückweise auftritt und durch das Ausweichen des Gasstromes auf den Weg geringsten Diffusionswiderstandes hervorgerufen wird. Dieser zweite Teil ist der Raumdifusion in dem betreffenden Porenstück jeweils parallel geschaltet. Mit Hilfe der Gleichungen (1) bis (3) läßt sich hiernach aus (19):

Bemerkenswert an den Zahlen der Tabelle III ist weiterhin die geringe Größe der effektiven Diffusionskoeffizienten D_i ¹⁸⁾, beträgt doch der normale Diffusionskoeffizient von CO₂ in N₂ bei 0° C und 1 Atm. 0,14 qcm/sec (Landolt-Börnstein). Die Daten der Tabelle III betragen $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{300}$ dieses Wertes. Die starke Verringerung beruht auf zwei Ursachen: erstens auf der Verengung des freien Diffusionsquerschnitts durch das Gerüst des porösen Stoffes und durch

¹⁷⁾ Umgekehrt ist das Auftreten dieses Summanden in Gl. (19) bzw. der positive Ordinatenabschnitt bei der Extrapolation der Druckkurven auf $1/p \rightarrow 0$ der Beweis für das Auftreten und für die Abtrennbarkeit dieses parallelgeschalteten Teils der Oberflächendiffusion.

¹⁸⁾ Bei den vorläufigen Messungen [Kolloid-Z. 93, 129 (1940)] waren an zwei Körpern von KA die noch niedrigeren Werte von 2 bis $2,5 \cdot 10^{-3}$ qcm/sec gefunden worden, während sich bei KS in guter Übereinstimmung mit den obigen Werten 6 bis $7 \cdot 10^{-3}$ qcm/sec ergab.

die Sackporen — es kommen ja hier nur die das ganze Korn durchziehenden Poren in Frage — und zweitens auf der Vergrößerung der Poren­längen durch vielfache Windungen und Krümmungen. Diese beiden Effekte auseinanderzu­trennen, ist leider bisher nicht möglich, da z. B. für eine Abschätzung der mittleren Porenlänge jede Handhabe fehlt. Aus diesem Grunde kann auch der numerische Wert des Koeffizienten D_0 der Oberflächendiffusion aus den Zahlen der Tabelle III nicht abgeschätzt werden, da hierzu eine Kenntnis der mittleren Porenlänge nötig ist.

b) Die Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturkurven (Isobaren) der Gesamtdiffusion, Fig. 9b, verlaufen bei niederen Temperaturen mit geringer Steigung, bei dem Korn KS_2 fast horizontal. Mit höheren Temperaturen nimmt die Steigung dagegen bis $200^\circ C$ und wahr­scheinlich auch noch darüber hinaus beträchtlich zu. Diese Kurvenform durch Überlagerung ver­schiedener T -Potenzen, etwa nach Art von Gl. (18a) oder ähnlich zu erhalten, gelingt nicht. Man kommt somit auch hier mit der Raum­diffusion allein nicht aus, vielmehr erweist es sich, ebenso wie oben bei der Druckabhängigkeit, als nötig, Oberflächendiffusion, also ein Glied mit exponentieller Temperaturabhängigkeit, mit hin­zuzunehmen. Die Kurven der Fig. 9b erhalten hiermit folgende Deutung: sie stellen die — bei dieser Auftragung im wesentlichen geradlinige — Temperaturabhängigkeit der Raumdiffusion dar

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = a_4 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,5 \pm 0,3} + a_5 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_s}{R}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right). \quad (21a)$$

In dieser Schreibweise sind a_4 und a_5 mit den numerischen Werten der Tabelle III für den Transport durch Raumdiffusion und denjenigen durch Oberflächendiffusion identisch.

Allerdings ist mit dieser Gleichung nicht viel gewonnen, da man von dem Exponenten x nach den Ausführungen von S. 139 nur aussagen kann, daß er zwischen 0 und 2 liegt. Diese Unsicherheit fällt so stark ins Gewicht, daß eine Auswertung der Kurven in Fig. 9b zur Zeit nicht eindeutig durchgeführt werden kann. Wir müs­sen uns daher zunächst, bis eine genauere Fest­legung von x möglich ist, mit einer groben Ab­schätzung begnügen.

Hierzu gehen wir von dem Befund aus, daß: erstens der Transport durch Oberflächendiffusion im Gebiet um 273° abs. nach Tabelle III größenordnungs­mäßig gleich ist demjenigen durch Raumdiffusion, also nach Gl. (21):

$$a_4' \cdot T^{1,5 \pm 0,3} \simeq a_5' \cdot T^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_s}{RT}} \quad (22)$$

(vgl. Fig. 7b), die durch den Einfluß der Ober­flächendiffusion [gemäß Gl. (14)] herabgedrückt wird. Da die Kurven bei 1 Atm. aufgenommen wurden, ist hierfür hauptsächlich die durch­gehende Oberflächendiffusion [Gl. (20)] verant­wortlich. Mit steigender Temperatur nimmt ihr Einfluß ab, so daß sich die Temperaturabhän­gigkeit immer mehr derjenigen der Raumdiffusion angleicht, ohne diese jedoch bis $200^\circ C$ zu erreichen.

Wie die Diskussion der Druckkurven im vor­hergehenden Abschnitt in Verbindung mit Gl. (20) gezeigt hat, kommt hier bei 1 Atm. als Raumdiffusion die gewöhnliche Diffusion in Be­tracht, in geringem Maße beeinflusst durch Knudsen'sche Strömung und stückweise Ober­flächendiffusion. Infolge dieses, wenn auch ge­ringen Einflusses kann jedoch für die Raum­diffusion nicht die Temperaturabhängigkeit $T^{1,85}$ der gewöhnlichen Diffusion (vgl. S. 144) einge­setzt werden, da, wie S. 146 gezeigt, schon ein geringer Anteil an Knudsen'scher Strömung die Temperaturabhängigkeit merklich herab­drückt. Wir setzen daher für die Raumdiffusion $T^{1,5 \pm 0,3}$ an und entnehmen die Temperatur­abhängigkeit der durchgehenden Oberflächen­diffusion Gl. (14). Damit liefert Gl. (19) oder (20):

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = a_4' \cdot T^{1,5 \pm 0,3} + a_5' \cdot T^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_s}{RT}} \quad (21)$$

oder in anderer Form:

$$\frac{\dot{n}}{\Delta c} = a_4 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^{1,5 \pm 0,3} + a_5 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_s}{R}} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273}\right). \quad (21a)$$

und daß zweitens der Temperaturanstieg der Raum­diffusion im Gebiet um 273° abs. nach Fig. 9b durch den Temperaturabfall der Oberflächendiffusion unge­fähr kompensiert wird, also:

$$a_4' \cdot \frac{d}{dT} (T^{1,5 \pm 0,3}) \simeq -a_5' \cdot \frac{d}{dT} \left(T^x \cdot e^{\frac{Q_a - E_s}{RT}} \right) \quad (23)$$

Nach Differenzierung und Division durch Gl. (22) ergibt sich:

$$1,5 \pm 0,3 \simeq -x + \frac{Q_a - E_s}{RT},$$

woraus:

$$Q_a - E_s \simeq (x + 1,5 \pm 0,3) \cdot RT. \quad (24)$$

Für $T = 273$ und $x = 0$ wird:

$$Q_a - E_s \simeq 800 \pm 150 \text{ cal},$$

für $x = 2$:

$$Q_a - E_s \simeq 1900 \pm 150 \text{ cal},$$

$Q_a - E_s$ liegt also je nach dem Wert von x zwi­schen 1 und 2 kcal¹⁹⁾.

¹⁹⁾ Hiermit wird auch klar, warum die direkte Anwendung von Gl. (21) oder (21a) auf die Kurven der Fig. 9b zu keinem Ergebnis führt. Denn schon

Die Adsorptionswärme Q_a berechnet sich aus den früher veröffentlichten²⁰⁾ Adsorptionsisothermen von CO_2 an Kohle A bei 0° , 20° und 100°C und $p_{\text{CO}_2} = 0$ bis 100 mm zu 7,5 bis 6,5 kcal, abnehmend mit steigender Belegungsdichte und Temperatur. Für Kohle S gelten praktisch dieselben Werte. Es ergibt sich also:

$$Q_a = 6,5 \text{ bis } 7,5 \text{ kcal};$$

$$E_s = 4,5 \text{ bis } 6,5 \text{ kcal},$$

das heißt:

$$E_s = 70 \text{ bis } 85 \text{ Proz. von } Q_a.$$

Bei den hier untersuchten Aktivkohlen macht also die Sattelergie einen ganz erheblichen Bruchteil der Adsorptionswärme aus. Dieses Ergebnis, das schon in der Einleitung vermutet wurde, darf wohl auf alle porösen Adsorbentien mit Oberflächendiffusion verallgemeinert werden.

Hierdurch wird auch verständlich, warum die Kurven der Fig. 9b noch bis zu 200°C hinauf deutlich gekrümmt sind, also selbst bei diesen Temperaturen noch Oberflächendiffusion vorhanden ist. (Bei größerem $Q_a - E_s$ müßten die Kurven bei niederen Temperaturen ein Minimum

durchlaufen und die geradlinige Temperaturabhängigkeit der reinen Raumdifusion bereits unterhalb 200°C erreichen.) Infolge der hohen Sattelergie ist der Bruchteil der „aktiven“ Moleküle, die bei 0°C die Potentialschwellen überwinden können, zwar gering, nimmt aber mit steigender Temperatur sehr stark zu, so daß trotz der starken Verminderung der Zahl der insgesamt adsorbierten Moleküle mit steigender Temperatur die Zahl der „aktiven“ Moleküle nur verhältnismäßig wenig abnimmt. Die Oberflächendiffusion ist also, wie bereits S. 139 ausgeführt, noch bei Temperaturen vorhanden, bei denen von merklicher Adsorption kaum mehr gesprochen werden kann.

c) Die „Diffusionsfläche“. Um einen vollständigen Überblick über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gesamtdiffusion zu erhalten, wurde an einem Korn A_3 der Kohle A die Druckabhängigkeit bei allen Temperaturen (0 , 50 , 100 , 150 und 200°C) gemessen. Die Ergebnisse zeigen Fig. 10a und 10b in der auch bisher schon angewandten Darstellungsform.

Die Isobaren, Fig. 10b, zeigen den erwarteten, sich an die früheren Messungen anschließenden Verlauf. Auch hier kann bei 200°C die Oberflächendiffusion noch keinesfalls vernachlässigt werden. Mit abnehmendem Druck wird einerseits

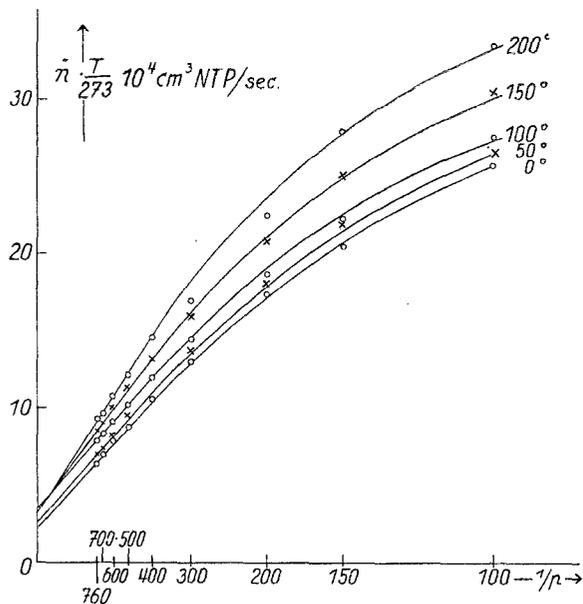


Fig. 10a. Druckverlauf der Gesamtdiffusion bei KA_3 im gesamten, untersuchten Temperaturgebiet (Isothermenfeld).

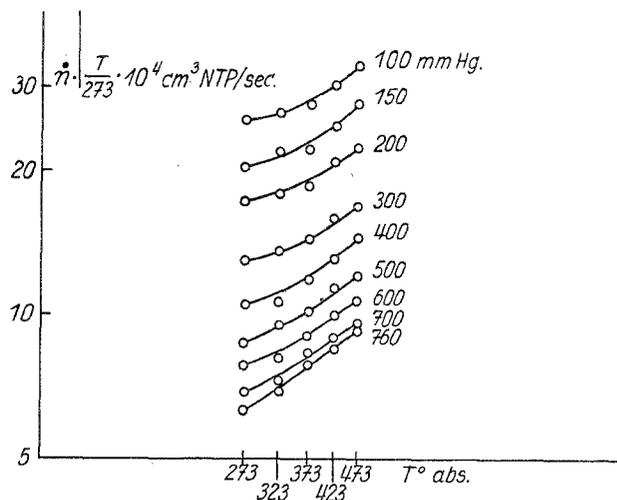


Fig. 10b. Temperaturverlauf der Gesamtdiffusion bei KA_3 im gesamten untersuchten Druckgebiet (Isobarenfeld).

eine Temperaturabhängigkeit mit T^1 entspricht in dem untersuchten Temperaturgebiet einer Aktivierungsenergie nach $e^{-\frac{Q}{RT}}$ von $Q = 750 \text{ cal}$, also derselben Größenordnung wie $Q_a - E_s$. Es tritt hier der z. B. im Gebiet der chemischen Reaktionskinetik

äußerst seltene Fall ein, daß die Temperaturabhängigkeit der T -Potenzen von derselben Größenordnung ist wie die des Exponentialgliedes.

²⁰⁾ E. Wicke, Kolloid-Z. 86, 167 (1939); E. Wicke und E. Weyde, Kolloid-Z. 90, 156 (1940).

die Krümmung stärker, andererseits der gesamte Temperaturanstieg geringer. Beide Erscheinungen lassen sich zwanglos durch den mit abnehmendem Druck erfolgenden Übergang der normalen in die Knudsen'sche Diffusion erklären (Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Raumdiffusion mit abnehmendem Druck).

Auch die Isothermen, Fig. 10a, zeigen bis zu 200° C den üblichen Verlauf. An den bei den verschiedenen Temperaturen durch Extrapolation gewonnenen Ordinatenabschnitten läßt sich allerdings nicht die Temperaturabhängigkeit der Oberflächendiffusion erkennen, wie wir gehofft hatten. Anstatt mit steigender Temperatur abzunehmen, durchlaufen sie bei etwa 100° C ein flaches Maximum. Das einfache Verfahren der geradlinigen Extrapolation ist für die Aufdeckung solcher feineren Abhängigkeiten doch zu grob, außerdem dürfte die bisher erreichte Meßgenauigkeit hierfür nicht ausreichen (vgl. den nächsten Abschnitt). Wir legen jedenfalls diesem negativen Ergebnis keinen entscheidenden Wert bei.

d) Einfluß von Kittung und Temperatur. Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit der Diffusion bestand die Schwierigkeit, ein Material zu bekommen, mit dem man die einzelnen Proben in die Meßapparatur einkitteten konnte, das temperaturbeständig und ohne Einwirkung auf die Körner war, außerdem einen geeigneten Ausdehnungskoeffizienten bzw. genügende Plastizität besaß, um Spannungen, die zu Rissen in den Körnern führen konnten, zu vermeiden. In dieser idealen Weise verhielt sich die verwendete Bakelitpaste nicht, wenn sie auch vor allen anderen ausprobierten Kitten den Vorrang verdient. In Fig. 11 sind die Druckkurven der Proben KS_2 und KA_3 vor der Ausheizung bei 150° C — lediglich nach Vorbehandlung mit durch P_2O_5 getrocknetem Stickstoff — wiedergegeben. Der Vergleich mit den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Druckkurven der ausgeheizten Körner läßt ein Absinken sowohl des Absolutwertes als auch des prozentualen Anteils der Oberflächendiffusion (bei KA_3 von 48 auf 34 Proz., bei KS_2 von 57 auf 50 Proz.) erkennen. Außerdem wird bei KS_2 die Neigung des geradlinigen Anstiegs der Druckkurve durch das Ausheizen verändert. Beides dürfte darauf zurückzuführen sein, daß der Kitt beim Ausheizen in geringerer Menge schwerflüchtige Dämpfe abgibt, die von der Kohle adsorbiert werden und dadurch vor allem die Oberflächendiffusion störend beeinflussen.

Ein weiterer Einfluß der Temperatur machte sich dadurch bemerkbar, daß bei einigen Kohlekörnern die Kontrollmessung bei 0° C und 1 Atm. nach der 200°-Messung eine höhere Diffusion als bei der ersten Messung ergab, was auf eine Ribbildung in den Körnern schließen läßt. Hierdurch konnten jedoch die Meßergebnisse nicht entstellend werden, da die 200°-Messung stets zum Schluß durchgeführt wurde und die Ribbildung sehr wahrscheinlich erst beim nachträglichen Abkühlen auf Zimmertemperatur eintrat.

Trotz dieser in Ermangelung eines besseren Kittes unvermeidbaren Fehler halten wir die grundsätzlichen

Ergebnisse dieser Arbeit: Nachweis von Oberflächendiffusion und beträchtlicher Wert der Sattelernergie E_s für gesichert.

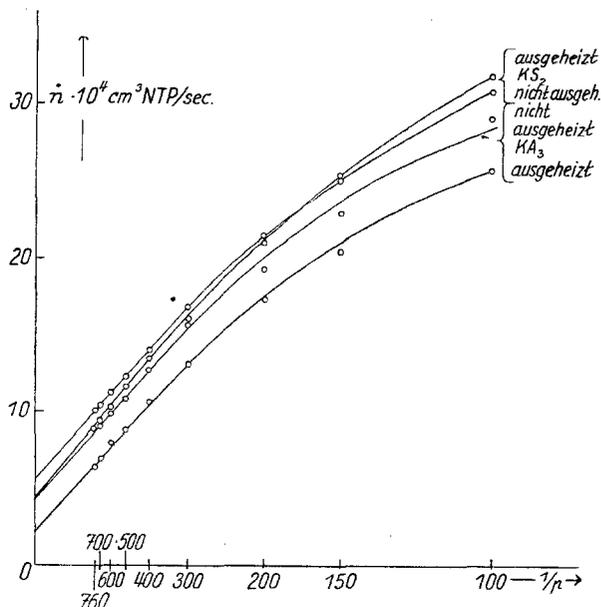


Fig. 11. Einfluß des Ausheizens (150° C) auf die Druckabhängigkeit der Gesamtdiffusion bei 0° C.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Druck- und Temperaturabhängigkeit der drei Diffusionsarten: gewöhnliche Diffusion, Knudsen'sche Strömung und Oberflächendiffusion nach dem heutigen Stande des Wissens zusammengestellt.

2. An einer Glasfritte, einem Tonkorn und einer medizinischen Aktivkohle werden die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion gemessen. Diffundierendes Gas ist CO_2 , das mit stets gleichbleibendem Partialdruck von 100 mm von einem Stickstoffstrom an der einen Seite der Diffusionsprobe vorbeigeführt wird, während ein zweiter Stickstoffstrom an der gegenüberliegenden Seite die durchdiffundierten CO_2 -Mengen wegführt. Diese werden in einer empfindlichen, differential arbeitenden Wärmeleitfähigkeitsanordnung bestimmt. Die Druckabhängigkeit des Gesamttransportes wurde bei 0° C von 1 Atm. bis 100 mm gemessen, die Temperaturabhängigkeit bei 1 Atm. von 0 bis 200° C (in einem Falle bis 300° C).

3. Die Diskussion der Druck- und Temperaturkurven (Isothermen und Isobaren) ergibt, daß bei der Glasfritte der Transport bis zu geringen Drucken vorwiegend über normale Diffusion geht, während bei dem Tonkorn von 1 Atm. ab die Knudsen'sche Strömung überwiegt. Die medi-

zinische, pulvergepreßte Kohle liegt dazwischen; während um 1 Atm. die normale Diffusion vorherrscht, nimmt mit abnehmendem Druck der Anteil der Knudsen'schen Strömung in den engeren Porenstücken — also in Hintereinanderschaltung — immer mehr zu. Die rechnerische Erfassung dieser Verhältnisse an einem einfachen Porenmodell liefert für Temperatur- und Druckabhängigkeit quantitativ befriedigende Übereinstimmung.

4. Dieselben Messungen werden an mehreren Diffusionsproben zweier technischer Aktivkohlen durchgeführt.

5. Die Diskussion der hierbei erhaltenen Isothermen und Isobaren ergibt im Gegensatz zu den vorher gefundenen Kurven einwandfrei einen erheblichen Anteil von Oberflächendiffusion am Gesamttransport. An Hand einer einfachen Überlegung wird gezeigt, daß die Oberflächendiffusion in zwei Anteilen auftritt: erstens als „durchgehende“ Oberflächendiffusion, die von der einen bis zur anderen Seite des Kornes der Raumdiffusion parallel läuft und verhältnismäßig unabhängig von dieser ihren besonderen Transport bewerkstelligt, und zweitens als „stückweise“ Oberflächendiffusion, die in besonders engen Porenstücken einen Teil des Transportes übernimmt, der sonst über die Raumdiffusion geht.

Die durchgehende Oberflächendiffusion läßt sich graphisch und rechnerisch von den anderen Transportarten abtrennen. Es zeigt sich, daß bei 0° C und Drucken um 1 Atm. rund die Hälfte

des Gesamttransportes durch diese Oberflächendiffusion bewältigt wird.

6. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gesamtdiffusion (Isobaren) bei diesen technischen Aktivkohlen ergibt eine Abschätzung, daß die für die (durchgehende) Oberflächendiffusion wirksame Sattelenergie nur um 1 bis 2 kcal kleiner ist als die Adsorptionswärme von 6,5 bis 7,5 kcal. Infolgedessen nimmt der Transport durch Oberflächendiffusion mit steigender Temperatur verhältnismäßig langsam ab; an der Form der Isobaren ist er selbst bei 200° C noch deutlich zu erkennen. Es ergibt sich hieraus, daß Oberflächendiffusion noch bei Temperaturen vorhanden sein kann, bei denen Adsorption in merklichem Maße nicht mehr auftritt.

7. Eine weitere Versuchsreihe ermittelt an einem Korn dieser Aktivkohlen die gesamte „Diffusionsfläche“, d. h. den Verlauf aller Isothermen und Isobaren in dem untersuchten Druck- und Temperaturgebiet.

8. Die störenden Einwirkungen der Einkittung der Diffusionsproben bei höheren Versuchstemperaturen, die durch besondere Versuche aufgezeigt wurden, werden besprochen. Sie sind auf die grundsätzlichen Ergebnisse dieser Arbeit ohne Einfluß.

* * *

Herrn Prof. Dr. A. Eucken danken wir für wohlwollende Förderung der Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge und Anregungen.

Aus der Chemischen Abteilung des Staatlichen Braunkohlenforschungsinstituts, Freiberg/Sa.

Über die Adsorption von Oxybenzolen an Bleicherden.

Von W. Bielenberg und H. Goldhahn (Freiberg i. Sa.).

(Eingegangen am 8. August 1941)

Unsere Versuche zur chromatographischen Bestimmung von Oxybenzolen¹⁾ hatten ergeben, daß diese Körper in Form ihrer Azofarbstoffe auf Aluminiumoxyd (nach Brockmann) verschieden stark festgehalten werden. Dabei ergab sich, daß die Adsorption vom Lösungsmittel in der Weise abhing, daß die schmalsten Farbzonen erhalten wurden, wenn Kohlenwasserstoffe oder andere von OH-Gruppen freie Lösungsmittel verwendet wurden. Aus Lösungsmitteln, die OH-Gruppen enthalten (z. B. Alkoholen) nehmen die

Farbstoffe auf der Al₂O₃-Säule in breiteren Ringen Platz, um sich schließlich bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel über die ganze Säule zu verteilen bzw. überhaupt der Adsorption zu entziehen.

Die durch die erhaltenen Chromatogramme zum Ausdruck kommende teilweise überraschende selektive Adsorption des Al₂O₃ gegenüber den Azofarbstoffen der Oxybenzole mußte — bei gleicher Azokomponente — letzten Endes als eine solche gegenüber den einzelnen Oxybenzolen gewertet werden und legte den Gedanken nahe, die selektive Adsorption von Bleicherden usw.

¹⁾ Bielenberg-Goldhahn, Brennstoff-Chemie 21, 236 (1940).