

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen (Direktor: Prof. Dr. A. Eucken).

## Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen I.

Von E. Wicke.

Inhaltsverzeichnis.		Seite
Einleitung . . . . .		167
A. Strukturdaten der Adsorbentien		
1. Bezeichnung, äußere Charakterisierung, Herkunft . . . . .		168
2. Gesamtes Hohlraumvolumen . . . . .		168
3. Gerüstvolumen . . . . .		168
4. Verteilung der Hohlraumdimensionen		169
B. Sorption statisch mit Reingas		
I. Die Diffusion in den Makroporen als bestimmender Faktor der Sorptionsgeschwindigkeit		
1. Apparatur und Verfahren . . . . .		171
2. Der Anteil der aktivierten Adsorption		174
3. Deutung der Ergebnisse bei KM und KA; Diffusionstheorie . . . . .		175
4. Die Geschwindigkeit bei zum Teil aktivierter Adsorption . . . . .		179
5. Zusammenfassung und Verallgemeinerung der Ergebnisse . . . . .		179
II. Die Wärmeleitung als bestimmender Faktor der Sorptionsgeschwindigkeit		
1. Die Experimente:		
a) Geschwindigkeitsmessungen . . . . .		180
b) Temperaturmessungen . . . . .		181
2. Die Theorie:		
a) Die Adsorptionskurven . . . . .		182
b) Die Desorptionskurven . . . . .		185
3. Zusammenfassung . . . . .		186

### Einleitung.

Trotz der steigenden Bedeutung der porösen Adsorbentien Aktivkohle und Silikagel für technische Zwecke<sup>1)</sup> sind noch keineswegs alle bei ihrer Verwendung auftretenden Fragen geklärt. Insbesondere ist über die Geschwindigkeit der Ad- und Desorptionsvorgänge noch sehr wenig bekannt. Daher erschien eine eingehende Untersuchung der Sorptionsgeschwindigkeit<sup>2)</sup> an der technisch üblichen körnigen Form dieser Stoffe wünschenswert.

Um aber das eigentliche Ziel, die Aufklärung der Kinetik, erreichen zu können, war es zunächst nötig, sich mit der inneren Struktur und dem Adsorptionsvermögen der betreffenden Stoffe zu befassen. Über aktive Kohlen sind in neuerer Zeit ausführliche Arbeiten<sup>3)</sup> erschienen, in denen

<sup>1)</sup> Siehe z. B. A. Engelhardt, Sammelreferat Kolloid-Z. **71**, 236, 335 (1935).

<sup>2)</sup> Mit „Sorptionsgeschwindigkeit“ wird hier und im folgenden zusammenfassend Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit bezeichnet.

<sup>3)</sup> H. Fischer, Kolloid-Beih. **42**, 125 (1935); H. Herbst, Kolloid-Beih. **42**, 184 (1935); A. Lottermoser und Chun-Yen Tu, Kolloid-Beih. **46**, 425 (1937).

die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von Ausgangsmaterial, Herstellungsbedingungen und Aktivierungsprozeß untersucht wird, und auch zur allgemeinen Charakterisierung der Silikagele kann auf entsprechende, wenn auch etwas ältere Untersuchungen<sup>4)</sup> verwiesen werden. Doch treten bei diesen von Natur aus wenig definierten Substanzen von Fall zu Fall oft so beträchtliche Unterschiede auf, daß es trotzdem ratsam schien, noch eine besondere Untersuchung der inneren Struktur der benutzten Adsorbensproben vorzunehmen. Überdies wurden einige der so bestimmten Strukturdaten bei der späteren numerischen Auswertung der Geschwindigkeitsbeziehungen gebraucht.

Bei der Sorptionsgeschwindigkeit selbst sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Ad- und Desorption verlaufen isotherm. Dann wird die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs durch die Diffusion des adsorbierbaren Gases in den Adsorbenskörnern, also durch den Gastransport, bestimmt.

2. Es treten erhebliche Wärmeeffekte auf. Dann schreiten Ad- und Desorption in dem Maße fort, wie die Wärme zu- bzw. abgeleitet wird.

3. Die Adsorption an der inneren Oberfläche selbst verläuft so langsam, daß sie Einfluß auf die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs erhält, was gewöhnlich bei aktivierter Adsorption eintritt. Dieser Fall interessiert hier nur insofern, als er in den beiden erstgenannten Fällen — in denen reversible, physikalische Adsorption vorausgesetzt ist — als Störung auftreten kann.

Über die Geschwindigkeit der reversiblen Adsorption, die hier also fast ausschließlich behandelt werden soll, liegt ebenfalls bereits eine Anzahl von Arbeiten vor. Jedoch ist es bisher noch in keinem Falle gelungen, eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Meßergebnissen und Theorie zu erzielen, was bei der soeben dargelegten Kompliziertheit der Erscheinung ja nicht verwunderlich ist. Die meisten Autoren begnügen sich mit rein empirischen Methoden und qualitativer Kenntnis der geschwindigkeitsbestimmenden Einflüsse. Wo die Geschwindigkeit

<sup>4)</sup> J. M. van Bemmelen, Z. anorg. allg. Chem. **13**, 233 (1897); **18**, 14, 98 (1898); R. Zsigmondy, ebenda **71**, 356 (1911); W. Bachmann, ebenda **100**, 1 (1917); J. S. Anderson, Z. physik. Chem. **88**, 191 (1914).

quantitativ behandelt wird, findet man zwar gewöhnlich Diffusionsansätze<sup>5)</sup>, jedoch läßt deren experimentelle Bestätigung sehr zu wünschen übrig. Demgegenüber darf es als eins der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bezeichnet werden, eine Diffusionstheorie der isothermen Sorptionsgeschwindigkeit entwickelt zu haben, die von den Messungen in ausreichender Weise gestützt wird.

Da über den Einfluß der Wärmeeffekte auf die Sorptionsgeschwindigkeit in der Literatur so gut wie gar kein Material vorliegt, schien es angebracht, gerade diese Effekte etwas eingehender zu beobachten und theoretisch zu behandeln und ihnen einen besonderen Abschnitt zu widmen.

Schließlich wurden noch die Verhältnisse bei der technisch bevorzugten Betriebsform — gasdurchströmte Adsorbenschicht — durch eine Reihe systematisch durchgeführter Messungen untersucht. Hierbei konnte die theoretische Behandlung, da keine merklichen Wärmeeffekte festgestellt wurden, unmittelbar an die Vorstellungen der Diffusionstheorie der statischen Versuche anknüpfen. Es wurde auf dieser Grundlage eine umfassende und weitgehend exakte Theorie der isothermen Sorption mit strömenden Gasen entwickelt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht mehr vollständig quantitativ ausgewertet werden konnte.

### A. Strukturdaten der Adsorbentien.

1. Bezeichnung, äußere Charakterisierung, Herkunft.

Die untersuchten Adsorbentien werden folgendermaßen bezeichnet:

1. KA = Kohle A. Kleine Scheibchen, Durchmesser 4 mm, Dicke 1—2 mm, und deren Bruchstücke. Dunkelgraues, mattes, grobporöses Aussehen.

2. KB = Kohle B. Unregelmäßige, scharfkantige Bruchstücke von plattenförmigem Charakter, Dicke 1—2 mm, Länge und Breite je 1—7 mm. Bruchflächen schwarz glänzend, sehr dichtes Aussehen.

3. KM = Carbo medicinalis<sup>6)</sup>. Vollkommen regelmäßig geformte, flache Kompressen, Durchmesser 12 mm, Höhe 6 mm. Dunkelgraues, feinporiges Aussehen.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A. 174, 222 (1935); weitere Arbeiten dieser Art werden auf S. 176 zitiert.

<sup>6)</sup> Diese Kohle kam erst später hinzu, als die Bestimmung der Strukturdaten schon abgeschlossen war. Von einer nachträglichen Messung wurde abgesehen, da sie nichts grundsätzlich Neues mehr bringen konnte.

4. SiE = Silikagel E. Unregelmäßige Bruchstücke von kugeligem Charakter, Durchmesser 1—2 mm, glas-klar durchsichtig.

5. SiW = Silikagel W. Unregelmäßige Bruchstücke wie oben, Durchmesser 2—4 mm, milchig trübe.

Die Kohlen KA und KB wurden freundlicherweise von der „Carbo-Norit-Union“ Frankfurt a. M. zur Verfügung gestellt, die Silikagele von der „Chemischen Fabrik Coswig-Anhalt“. Die Kohle KM ist ein medizinisches Präparat der Firma E. Merck in Darmstadt, steht in ihrer Leistung den technischen Adsorptionsmitteln jedoch nur wenig nach.

### 2. Gesamtes Hohlräumvolumen.

Es wurde die Benzolmenge bestimmt, die das Hohlräumvolumen der Körner faßt, wenn sie bis zur äußeren Oberfläche angefüllt sind. Zu diesem Zweck wurden abgewogene Mengen der Adsorbentien einige Stunden in Benzol ausgekocht. Nach dem Abkühlen wurden die Proben auf einer flachen Glasschale in einkörniger Schicht zur Wägung gebracht und die Gewichtsabnahme beobachtet. Die Trocknung verläuft kontinuierlich, jedoch läßt sich der Augenblick der oberflächlichen Abtrocknung verhältnismäßig scharf bestimmen. Man kann leicht abschätzen, wann die Hälfte aller Körner einer Probe oberflächlich trocken ist. Dieser Punkt wurde für das Adsorbens als charakteristisch angesehen und aus dem zugehörigen Benzolgehalt der Probe mit der gewöhnlichen Dichte flüssigen Benzols ( $\rho = 0,88$ ) das Hohlräumvolumen  $V_H$  ccm/g berechnet.

Die Werte sind innerhalb  $\pm 3$  Proz. reproduzierbar und in Tabelle I, Spalte 2, angegeben.

### 3. Gerüstvolumen.

Die Bestimmung geschah mit der Mohrschen Waage (man kann auch ein Pyknometer benutzen). Die Proben wurden wie oben beschrieben in kleinen Präparatgläschen ausgekocht. Nach dem Abkühlen wurden die Gläschen an der Mohr'schen Waage in Benzol ins Gleichgewicht gebracht, zunächst mit der Probe, dann leer. Bedeutet  $\Delta G$  die Differenz der dazu nötigen Zusatzgewichte,  $V_G$  den Raumbedarf des Adsorbensgerüsts in ccm/g,  $A$  das Gewicht der Adsorbensprobe und  $\rho$  die Dichte des Benzols, so gilt:

$$\Delta G = A - A \cdot V_G \cdot \rho$$

$$V_G = \frac{A - \Delta G}{A \cdot \rho} \text{ ccm/g.}$$

Die Ergebnisse sind ebenfalls innerhalb  $\pm 3$  Proz.

reproduzierbar und in Tabelle I, Spalte 3, angegeben.

Das wahre spezifische Gewicht ist dann einfach:

$$d = 1/V_G \text{ g/ccm,}$$

Das scheinbare spezifische Gewicht:

$$s = 1/(V_H + V_G) \text{ g/ccm.}$$

#### 4. Verteilung der Hohlräumdimensionen.

Wie bereits in früheren Arbeiten<sup>7)</sup> nachgewiesen werden konnte, gliedert sich der Gesamthohlraum poröser Adsorbentien in zwei Porensysteme: ein System von Makroporen, deren mittlerer Radius bei  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  cm liegt, und ein System von Mikroporen mit Radien unterhalb  $10^{-6}$  cm. Beide Systeme sind bei den verschiedenen Adsorbentien mehr oder weniger scharf voneinander getrennt. Dieses Ergebnis wurde durch die im folgenden mitgeteilten Versuche in vollem Umfange bestätigt.

Zur Bestimmung der Querschnittsdimensionen des Mikroporensystems wurde das von P. Kubelka ausgearbeitete Verfahren<sup>8)</sup> mit Benzol als Kapillarenflüssigkeit benutzt. Es beruht auf dem Gedanken, daß für die Kondensation eines Dampfes in den Poren des Adsorbens die Thomson'sche Gleichung von der Dampfdruckerniedrigung in Kapillaren gelten muß:

$$\ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{M}{\rho \cdot RT}$$

Darin bedeuten:  $\sigma$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit; Benzol:  $\sigma = 29,4$  dyn/cm;  $\rho$  = Dichte der Flüssigkeit; Benzol:  $\rho = 0,88$  g/ccm;  $M$  = Molekulargewicht der Flüssigkeit; Benzol:  $M = 78$ ;  $p_s$  = Dampfdruck einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche; Benzol:  $p_s = 75$  mm Hg;  $p$  = Dampfdruck einer hohlen Flüssigkeitsoberfläche mit dem Krümmungsradius  $r$ , alles bei der Temperatur  $T$  ( $293^\circ$  abs.). Man bestimmt den Flüssigkeitsgehalt des Adsorbens in Abhängigkeit vom Dampfdruck  $p$ , die sog. Isotherme der Kapillarkondensation. Zu jedem Punkt dieser Isotherme läßt sich mit obiger Gleichung ein Radius  $r$  ausrechnen. Der zugehörige Flüssigkeitsgehalt gibt das Fassungsvermögen aller Hohlräume an, deren Querschnittsdimensionen  $\leq r$  sind. Trägt man nun den relativen Flüssigkeitsgehalt  $V/V_s$  ( $V$  = Volumen der enthaltenen Flüssigkeit beim Druck  $p$ ,  $V_s$  = Volumen der enthaltenen Flüssigkeit beim Druck  $p_s$ ) gegen

den Radius  $r$  auf, so erhält man die sog. „Strukturkurve“ des Adsorbens, die einen Überblick gibt über den Anteil der verschiedenen Porengrößen am Sättigungsvolumen  $V_s$ .

Zur Aufnahme der Benzolisoothermen bei  $20^\circ$  C wurde eine einfache statische Methode benutzt. Mehrere Glaskugeln von 2,5 cm Durchmesser, die die Adsorbentien aufnahmen, waren mit Schliffen an die Vakuumapparatur angesetzt. Sie standen in direkter Verbindung mit einem U-Rohr-Manometer, an dem der jeweilige Benzoldampfdruck abgelesen wurde. Ein Quecksilberschluß führte zu dem Benzol-Vorratsgefäß; ein weiterer Quecksilberschluß mit Kühlfalle konnte den ganzen Apparaturteil von der übrigen Vakuumapparatur mit ihren fettgeschmierten Hähnen abtrennen. Vor den Messungen wurde das Benzol (pro analysi von E. Merck) unter Vakuum entgast und die Adsorbentienproben fünf Stunden lang bei  $280$ – $300^\circ$  C ausgepumpt (am Ende  $p \leq 10^{-4}$  mm Hg). Die Messungen selbst wurden so vorgenommen, daß man aus dem Benzolgefäß eine gewisse Dampfmenge zu den Adsorbentien herüberströmen ließ, dann wieder abschloß und auf Gleichgewicht wartete. Dies war nach durchschnittlich einer Stunde erreicht. Nach dem Ablesen des Druckes setzte man den Apparaturteil unter Wasserstoff und konnte nun unter dem Schutze des ausströmenden Wasserstoffs die Adsorptionsgefäße der Reihe nach abnehmen, schnell mit Gummistopfen verschließen und nach Entfernung des Hahnfetts, anhaften der Wassertropfen usw. wägen. Durch Vergleich mit früheren Wägungen ergab sich dann die zu der Druckzunahme gehörige einkondensierte Benzolmenge. Waren die Adsorbentien gesättigt, so wurde das Benzol wieder stufenweise abgepumpt. Auf diese Weise nahm man eine Befeuchtungs- und eine Trocknungskurve auf, maß auch zwischendurch mal von oben, mal von unten, und legte besonderen Wert auf die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts bei  $p = p_s = 75$  mm.

Die unmittelbaren Ergebnisse, die Isothermen, sind in Fig. 1 dargestellt<sup>9)</sup>. Fig. 2 zeigt die aus den Isothermen berechneten Strukturkurven. Die Kurven für KA, KB und SiE ähneln den von P. Kubelka gefundenen; die

<sup>7)</sup> P. Kubelka und M. Müller, Kolloid-Z. 58, 192 (1932); H. Herbst, a. a. O., S. 202f.; A. Engelhardt, a. a. O., S. 238.

<sup>8)</sup> P. Kubelka, a. a. O. und Kolloid-Z. 55, 129 (1931).

<sup>9)</sup> Die Mengenangaben der Adsorbentien beziehen sich hier wie überhaupt in der ganzen Arbeit auf die Trockengewichte, d. h. auf die nach dem oben beschriebenen Ausheizen noch vorhandenen Gewichte. Die Gewichtsabnahme betrug bei KA 6 Proz.; KB 11 Proz.; SiE 19 Proz.; SiW 9 Proz.; KM 7 Proz. vom Gewicht in der Lieferpackung.

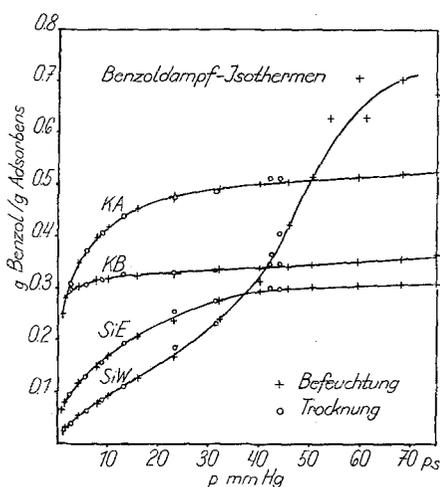


Fig. 1. Die Benzoldampfisothermen verschiedener untersuchter Adsorbentien bei 20°C.

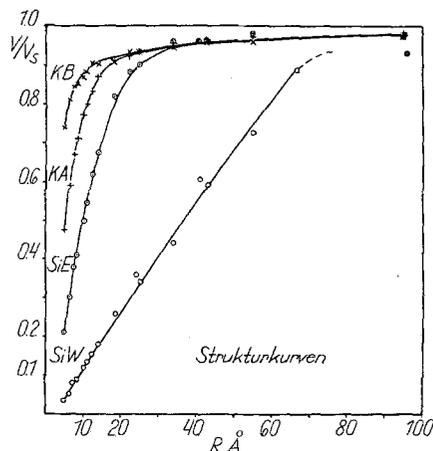


Fig. 2. Die aus den Isothermen der Fig. 1 berechneten Strukturkurven der Adsorbentien.

Porenradien liegen unterhalb 30 Å<sup>10)</sup> (größter Durchmesser des Benzolmoleküls nach Landolt-Börnstein  $\approx$  5 Å). Von einem Dampfdruckverhältnis  $p/p_s = 0,6$  an wird kaum noch Benzol

<sup>10)</sup> Eine einfache Abschätzung der inneren Oberfläche führt zu denselben Hohlraumdimensionen (vgl. z. B. H. Herbst, a. a. O., S. 202f.). Eine innere Oberfläche von 1000 qm läßt sich gar nicht anders in 1 g Adsorbens unterbringen. Die Größenbestimmung der Graphitkriställchen in aktiven Kohlen mit Röntgeninterferenzen ergibt ebenfalls  $\approx 10^{-7}$  cm (D. Wilm und U. Hofmann, Kolloid-Z. 70, 21 [1935]). Denselben Wert erhält man für die Porenradien frisch gefällter Kieselsäuregele aus der Diffusionsgeschwindigkeit gelöster Moleküle (Z. W. Wolkowa, Kolloid-Z. 66, 292 [1934]). Die Größenordnung der Porenradien wird also durch die Kubelkache Methode sicher richtig wiedergegeben. Obwohl sich gegen die Methode zum Teil berechnete Einwände erheben lassen (Beanspruchung der Thomson'schen

aufgenommen (Fig. 1); die Makroporen beginnen erst oberhalb  $r = 10^{-5}$  cm<sup>11)</sup>).

Den Volumanteil der Makroporen liefert ein Vergleich der Sättigungswerte bei der Kapillarkondensation mit den Benzolgehalten bei der Wägungstrocknung (g Benzol/g Adsorbens):

	KA	KB	SiE
Kapillarkondensation:	0,53	0,36	0,31
Wägungstrocknung:	1,12	0,57	0,43

Die Werte für  $V_{Mikro}$  und  $V_{Makro}$  sind in Tab. I, Spalte 7 und 8, gegeben, und man sieht, daß die Volumanteile der beiden Systeme größenordnungsmäßig dieselben sind. Die Anteile an der gesamten inneren Oberfläche lassen sich mit Hilfe der Beziehung:

$$0 = 2,5 \cdot V/r \text{ qcm}$$

abschätzen.

Tabelle I. Strukturdaten.

	$V_H$ ccm/g	$V_C$ ccm/g	$d$ g/ccm	$s$ g/ccm	$\gamma$ g/ccm	$V_{Mikro}$ ccm/g	$V_{Makro}$ ccm/g
KA	1,27	0,55	1,81	0,55	0,36	0,60	0,67
KB	0,65	0,48	2,08	0,89	0,53	0,41	0,24
SiE	0,49	0,42	2,38	1,10	0,85	0,35	0,14
SiW	0,87	0,44	2,28	0,76	0,47	—	—

$V_H$  = gesamtes Porenvolumen,  $V_C$  = Gerüstvolumen,  $d$  = wahres spezifisches Gewicht,  $s$  = scheinbares spezifisches Gewicht,  $\gamma$  = Schüttgewicht, bestimmt nach P. Kubelka, Kolloid-Z. 55, 1 (1931),  $V_{Mikro}$  = Mikroporenvolumen,  $V_{Makro}$  = Makroporenvolumen.

(Bei der Kugel gilt:  $0 = 3 \cdot V/r$ , beim Zylindermantel  $0 = 2 \cdot V/r$ .)

Setzt man:  $r = \bar{r}_{Mikro} = 10^{-7}$  cm, so wird  $0_{Mikro} = 2,5 \cdot V_{Mikro} \cdot 10^7$  qcm = 900 bis 1500 qm, setzt man:  $r = \bar{r}_{Makro} = 10^{-4}$  cm, so wird  $0_{Makro} = 2,5 \cdot V_{Makro} \cdot 10^4$  qcm = 0,35 bis 1,7 qm.

Der Anteil der Makroporen an der adsorbierenden Oberfläche ist also zu vernachlässigen, das gesamte Adsorptionsvermögen der Adsorbentien sitzt im Mikroporensystem.

Die Isotherme und die Strukturkurve des SiW sind von ganz anderem Typ. Hier verteilen

Gleichung bis zu sehr kleinen Radien hinab; Vernachlässigung der Adsorption neben der Kapillarkondensation, siehe A. A. Schuchowitzki, Kolloid-Z. 66, 139 [1934]), benutzen wir sie deshalb doch als einfache Arbeitshypothese, in welcher Form sie sich auch in der Praxis bewährt hat (vgl. A. Engelhardt a. a. O. S. 237).

<sup>11)</sup> Eine Kapillare von  $r = 10^{-5}$  cm verursacht nur noch eine Dampfdruckerniedrigung des Benzols von 2 Proz. und erreicht damit die Fehlergrenze der Messungen bei KA, KB und SiE.

sich die Querschnittsdimensionen gleichmäßig über den Mikroporenbereich, und das Makroporensystem dürfte sich ziemlich kontinuierlich anschließen. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt eine von H. N. Holmes und A. L. Elder<sup>12)</sup> mit Benzin an Silikagel erhaltene Isotherme (Fig. 3). Diese Figur stellt sehr schön den Übergang der Isothermen vom Typ des SiE zu immer kontinuierlicherer Porenradienverteilung dar bis zu einem Isothermentyp, der in der Nähe des Sättigungspunktes steil ansteigt und den man sich bei der Kapillarkondensation gewöhnlich vorstellt<sup>13)</sup>.

Es soll hier schon vorweggenommen werden, daß die Makroporen hauptsächlich für die Sorptionsgeschwindigkeit maßgebend

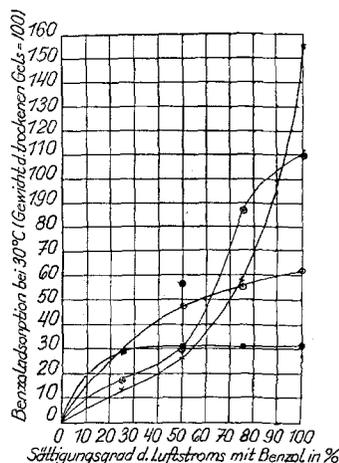


Fig. 3. Benzoladsorption durch verschiedene Silikagele.



Fig. 4. Aktives Adsorbens (280mal). Die groben Diffusionshöhlräume sind schwarz; weiß ist die feste Substanz mit den aktiven Kapillaren, welche außerhalb des mikroskopisch Sichtbaren liegen (Aus: A. Engelhardt, Kolloid-Z. 71, 238 [1935]).

<sup>12)</sup> H. N. Holmes und A. L. Elder, J. physic. Chem. 35, 90 (1931).

<sup>13)</sup> Solche Isothermen z. B. bei W. Bachmann, a. a. O.

sind. Sehr instruktiv ist in dieser Hinsicht eine Aufnahme von A. Engelhardt a. a. O., S. 238 (Fig. 4; es handelt sich wahrscheinlich um eine aktive Kohle). Der mittlere Radius der Makroporen ergibt sich hier zu etwa  $10^{-3}$  cm (die kleinen schwarzen Punkte in den weißen Flecken sind mitzuzählen). A. Engelhardt nennt die Makroporen Diffusionshöhlräume, die Mikroporen aktive Kapillaren und deutet hiermit schon die Funktion an, die das betreffende Hohlräumssystem bei der Sorption erfüllt.

### B. Sorption statisch mit Reingas.

#### I. Die Diffusion in den Makroporen als bestimmender Faktor der Sorptionsgeschwindigkeit.

##### Einleitung.

Die Sorptionsgeschwindigkeit von reinen Gasen an körnigen Adsorbentien läßt sich, wie die weiter unten besprochenen Ergebnisse zeigen, dann als Diffusionsproblem behandeln, wenn drei Bedingungen erfüllt sind:

1. Der Gasdruck muß so klein sein, daß in den Makroporen Knudsen'sche Molekularströmung<sup>14)</sup> vorliegt, bei normalen Gasen mit  $\bar{\lambda} \approx 10^{-5}$  cm bei Atmosphärendruck also  $p \leq 10$  mm.

2. Die pro Zeiteinheit adsorbierten Mengen müssen so gering sein, daß keine merkliche Erhitzung der Adsorbensmasse eintritt. Diese Bedingung wird im allgemeinen nur dann in ausreichendem Maße erfüllt sein, wenn der Druck noch erheblich kleiner als 10 mm ist.

3. Die Bruttoadsorptionsgeschwindigkeit muß ausschließlich durch den Gastransport bestimmt werden, nicht durch hemmende Vorgänge, die sich an der Oberfläche selbst abspielen. Eine aktivierte Adsorption muß daher ausgeschlossen werden.

Die Messungen wurden mit Kohlendioxyd bei 0° C ausgeführt. Der maximale Druck betrug etwa 1 mm, um den ersten beiden Bedingungen zu genügen (bei 10 mm machten sich bereits Wärmeeffekte bemerkbar). Über den Anteil der aktivierten Adsorption siehe S. 174f, 179.

#### i. Apparatur und Verfahren.

Reinigung des Kohlendioxyds: Aus der Bombe wurde das Gas durch ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr in einer mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle ausgefroren und dann unter ständigem Abpumpen zweimal in eine

<sup>14)</sup> M. Knudsen, Ann. Physik. 28, 75 (1909); vgl. auch die Lehrbücher der kinetischen Gastheorie, z. B. K. F. Herzfeld in Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, 11. Auflage, Band III, Teil 2 (Braunschweig 1925), S. 75f.

andere Falle hinüberkondensiert. Das so gereinigte  $\text{CO}_2$  wurde von konzentrierter Kalilauge praktisch vollständig absorbiert (bis auf  $10^{-3}$  Proz. gegenüber 0,7 Proz. vorher) und diente, im Vorratskolben K (Fig. 5) aufbewahrt, zu allen statischen Messungen.

Vorbehandlung der Adsorbentien: 0,5 bis 4 g der einzelnen Adsorbentien wurden in das Adsorptionsgefäß A (Fig. 5; Kugel von 2 cm Durchmesser) eingewogen<sup>15)</sup> und drei Stunden lang unter dauerndem Pumpen ausgeheizt, Kohle A auf  $350^\circ\text{C}$ , die Silikagele auf  $250^\circ\text{C}$ . Gegen Ende war der Druck immer  $\leq 10^{-4}$  mm Hg. Kohle M und Kohle B wurden, um die Bedingungen zu variieren, nicht ausgeheizt, sondern nur bei Zimmertemperatur mehrmals mit  $\text{CO}_2$  beladen und wieder abgepumpt.

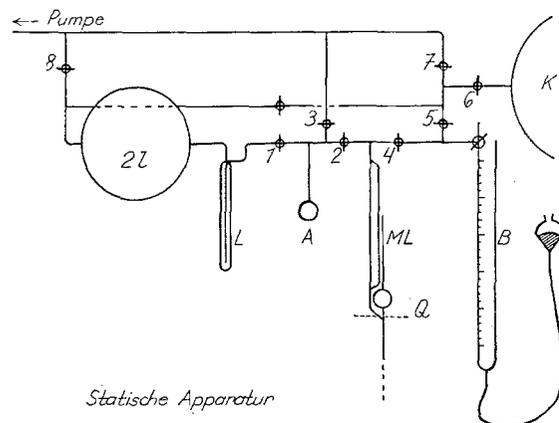


Fig. 5. Apparatur zur Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit unter statischen Bedingungen.

Die Apparatur ist schematisch dargestellt in Fig. 5. Sie besteht im wesentlichen, wie alle Apparaturen dieser Art, aus Adsorptionsgefäß A, Manometer ML und Gasbürette B. Das Meßverfahren gliederte sich in die Aufnahme der Isotherme und die Bestimmung der Sorptionsgeschwindigkeit.

Zur Aufnahme der Isotherme tauchte man die Adsorptionskugel in ein Dewargefäß mit luftdurchperlter Eis-Wasser-Mischung und füllte den Adsorptionsraum stufenweise mit abgemessenen Gasmenngen.

Die Berechnung der Isothermenpunkte aus den erhaltenen Druckwerten ist wegen der verschiedenen dabei in Frage kommenden Volumina ein wenig kompliziert. Es bedeuten:

$V$  das Leervolumen des Adsorptionsgefäßes zwischen den Hähnen 1, 2, 3 (Fig. 5) im meßfertigen Zustand (betrug jeweils 20 bis 25 ccm und wurde bei jeder Adsorbensprobe von neuem mittelst der Gasbürette mit Wasserstoff bestimmt).

<sup>15)</sup> Von KM wurden 3 Kompnetten zu je 0,35 g in ein besonderes, zylindrisches Adsorptionsgefäß eingeschlossen; für die Messung von KB wurden einigermaßen kugelförmige Körner vom Durchmesser 2 bis 3 mm ausgesucht.

$V_{\text{III}}$  das Leervolumen des ML zwischen den Hähnen 2, 4 und dem Quecksilberstand dicht unterhalb des Mündungsquerschnitts  $Q$  ( $V_{\text{III}} = 17$  ccm).

$v_v$ ;  $v_{\text{III}}$  die bei einem bestimmten Druck  $p$  in  $V_V$  bzw.  $V_{\text{III}}$  enthaltenen Gasmenngen in  $\text{mm}^3$  bei Normalumständen, also:

$$v_v = V_V \cdot p / 760 \cdot 273 / 293 = 1,227 \cdot V_V \cdot p \text{ mm}^3 \text{ NTP}$$

$$V_{\text{III}} = 1,227 \cdot V_{\text{III}} \cdot p = 21 \cdot p \text{ mm}^3 \text{ NTP}$$

(für Zimmertemperatur gleichbleibend  $20^\circ\text{C}$  eingesetzt).

$v_s = v_v + v_{\text{III}}$  die Gasmenge im schädlichen Volumen.

$v_{\text{ads}}$  die adsorbierte Gasmenge in  $\text{mm}^3$  NTP.

$v = v_{\text{ads}} + v_s$  die gesamte Gasmenge im System zwischen den Hähnen 1, 3, 4 (kurz „System 1, 3, 4“ genannt). Die Menge des Adsorbens wurde immer so gewählt, daß  $v_s$  nicht mehr als 10 Proz. von  $v$  ausmachte.

Das Meßvolumen des ML oberhalb des Querschnitts  $Q$  (9,3 ccm) diente als Gaspipette. Dort konnte man eine kleine  $\text{CO}_2$ -Menge einschließen, und, nachdem der übrige Raum des ML durch Hahn 4 leergepumpt war, an der größten Skala ihren Druck  $p_{a_1}$  ablesen. Die Gasmenge selbst war dann:

$$\Delta v_1 = 9,3 \cdot p_{a_1} / 760 \cdot 273 / 293 = 11,4 \cdot p_{a_1} \text{ mm}^3 \text{ NTP.}$$

Darauf wurde Hahn 4 geschlossen, Hahn 2 geöffnet, (das Adsorptionsgefäß war natürlich vorher evakuiert worden), das Quecksilber dicht unterhalb  $Q$  eingestellt und nach Erreichen des Gleichgewichts der Enddruck  $p_{e_1}$  abgelesen. Damit konnte das zugehörige  $v_{\text{ads}}$  berechnet werden:

$$\begin{aligned} v_{\text{ads}} &= \Delta v_1 - v_v(p_{e_1}) - v_{\text{III}}(p_{e_1}) \\ &= \Delta v_1 - 1,227 (V_V + 17) \cdot p_{e_1} \text{ mm}^3 \text{ NTP.} \end{aligned}$$

Nun wiederholte man dasselbe Verfahren mit einer zweiten  $\text{CO}_2$ -Ladung. Die dadurch dem System 1, 3, 4 zugeführte Gasmenge betrug:

$$\Delta v_2 = 11,4 \cdot p_{a_2} - 21 \cdot p_{e_1},$$

die bei dem Gleichgewichtsdruck  $p_{e_2}$  adsorbierte Menge:

$$v_{\text{ads}} = \Delta v_1 + \Delta v_2 - 1,227 (V_V + 17) \cdot p_{e_2} \text{ mm}^3 \text{ NTP}$$

und so fort.

Allgemein kann man also schreiben:

$$v = \Sigma \Delta v$$

$$v_{\text{ads}} = \Sigma \Delta v - 1,227 (V_V + 17) \cdot p_e = v - v_s.$$

Tabelle II zeigt das Verfahren der Isothermenbestimmung im Einzelnen am Beispiel der KM, einmal vor der Geschwindigkeitsmessung, einmal hinterher. Fig. 6 (oben) gibt das graphische Bild der Isotherme, und zwar  $v$  und  $v_{\text{ads}}$ .

Die Adsorptionsgeschwindigkeit wurde im Interesse einer leichten Auswertung bei kon-

Tabelle II. Isotherme von KM.  
(Beispiel einer Meßreihe.)

Messung von  $V_V$  mit  $H_2$ : 42,6 ccm 27,3 ccm  
27,3 ccm 12,1 ccm  
15,3 ccm 15,2 ccm

$\Delta v = 11,4 \cdot p_a - 21 \cdot p_e'$  mm<sup>3</sup>  
( $p_e'$  = vorher gemessener Gleichgewichtsdruck)  
 $v_s = 1,227 \cdot (15,2 + 17) \cdot p_e = 39 \cdot p_e$  mm<sup>3</sup>.

$p_a$ mm	$\Delta v$ mm <sup>3</sup>	$v = \Sigma \Delta v$ mm <sup>3</sup>	$p_e$ mm	$v_s$ mm <sup>3</sup>	$v_{ads}$ = $v - v_s$
Vor der Geschwindigkeitsmessung:					
14,0	160	160	0,44	17	143
9,3	97	257	0,74	29	228
8,9	86	343	1,01	39	304
Nach der Geschwindigkeitsmessung:					
8,8	100	100	0,27	10	90
13,8	151	251	0,73	28	223
12,4	126	377	1,14	44	333

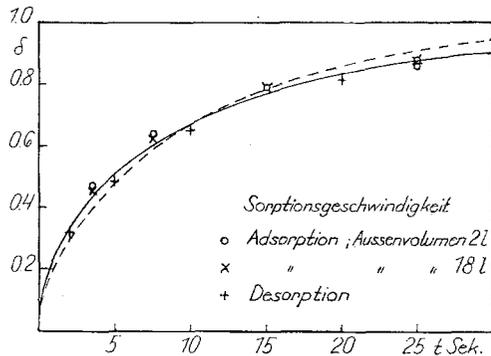
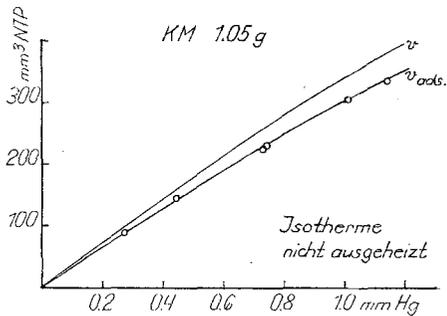


Fig. 6. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit der medizinischen, pulvergepreßten Kohle KM. Versuchsgas:  $CO_2$ ; Temperatur:  $0^\circ C$ ; Anfangsdruck: 1 mm. — und - - - - theoretische Geschwindigkeitskurven.

stantem Druck gemessen<sup>16</sup>). Das geschah folgendermaßen. Während das Adsorptionsgefäß bei geschlossenen Hähnen 1 und 2 durch Hahn 3

<sup>16</sup> Bis vor kurzem stand zur Auswertung von Messungen der Sorptionsgeschwindigkeit nur die Theorie G. Damköhlers (a. a. O.) zur Verfügung, die einen konstanten Außendruck voraussetzt.

15—20 Minuten lang evakuiert wurde, füllte man das übrige Apparatevolumen zwischen den Hähnen 7 und 8 mit  $CO_2$  bis zu einem Druck von  $p_a' \cong 1$  mm. Dann wurde Hahn 3 geschlossen, Hahn 1 geöffnet und gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach einer bestimmten Zeit  $t$  sec wurde Hahn 1 wieder geschlossen<sup>17</sup>) und mit dem ML der Druck  $p_a$  im äußeren System gemessen, der gegenüber  $p_a'$  etwas nachgelassen hatte (siehe Tabelle III, Spalte 2; 3). Nach Schließen von Hahn 4 und Öffnen von Hahn 2 wartete man auf Gleichgewicht und bestimmte den Enddruck  $p_e$ . Die beim Schließen von Hahn 1 adsorbierte Gasmenge (denn auf diese kommt es ja an) ist dann:

$$v_{adse} = v(p_e) - v_s(p_a).$$

Als kennzeichnend für die Adsorptionsgeschwindigkeit wurde das Verhältnis

$$\frac{v_{adse}}{v_{adsa}} = \delta_{ads}(t) \quad (1a)$$

gebildet ( $v_{adsa}$  = die beim Druck  $p_a$  im Gleichgewicht adsorbierte Menge) und gegen  $t$  aufgetragen (Fig. 6 unten; Kreise<sup>18</sup>). Für jeden Punkt mußte eine solche Messung ausgeführt werden. Eine vollständige Meßreihe ist in Tabelle III angegeben, wieder für KM.

Tabelle III.  
Adsorptionsgeschwindigkeit von KM.  
(Beispiel einer Meßreihe.)

$v_s(p_a) = 39 \cdot p_a$  mm<sup>3</sup>;  $v_{adse} = v(p_e) - v_s(p_a)$ . Abb. 6: ○

$t$ sec	$p_a'$ mm	$p_a$ mm	$v_{adsa}$ mm <sup>3</sup>	$v_s(p_a)$ mm <sup>3</sup>	$p_e$ mm	$v(p_e)$ mm <sup>3</sup>	$v_{adse}$ mm <sup>3</sup>	$\delta_{ads}$
3,5	1,10	1,04	313	41	0,52	187	146	0,47
7,5	1,03	0,96	293	37	0,63	225	188	0,64
25	1,19	1,08	324	42	0,93	320	278	0,86
15	1,08	1,01	305	39	0,80	280	241	0,79
25	1,12	1,04	313	41	0,91	315	274	0,88

Die Desorptionsgeschwindigkeit wurde gegen den gleichbleibenden Druck 0 gemessen. Zu diesem Zweck evakuierte man bei

Mittels einer im Teil C dieser Arbeit angedeuteten Theorie (erscheint demnächst in dieser Zeitschrift), ist jedoch neuerdings auch bei zeitlich veränderlichem Außendruck eine Auswertung möglich.

<sup>17</sup> Hahn 1 besaß eine Bohrung von 5 mm und war mit weichem Hahnfett geschmiert. Er ließ sich mit einer Hand innerhalb 0,1 sec herumdrehen.

<sup>18</sup> Die schräg liegenden Kreuze sind mit einem äußeren System von 18 Litern aufgenommen. Die Werte für  $\delta_{ads}(t)$  sind praktisch dieselben wie bei 2 Litern. Der Druckabfall von  $p_a'$  nach  $p_a$  während der Adsorption hat also keinen merklichen Einfluß auf die Ergebnisse.

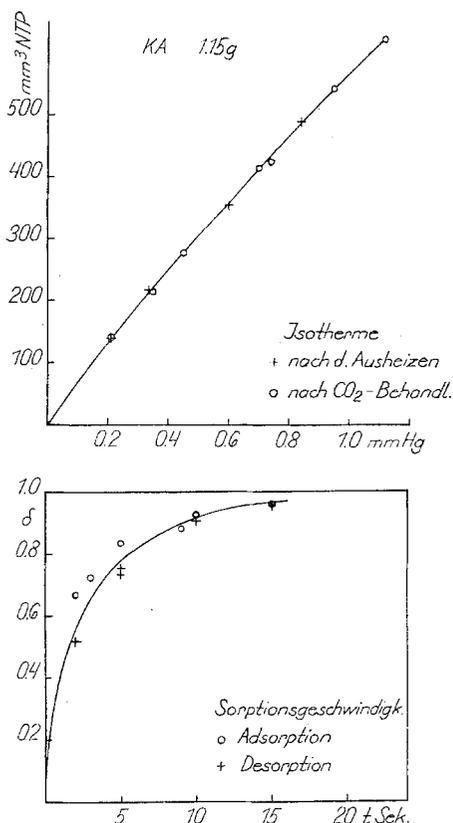


Fig. 7. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit der großporigen Kohle KA. Versuchsgas: CO<sub>2</sub>; Temperatur: 0° C; Anfangsdruck: 1 mm.

geschlossenen Hähnen 1, 3, 5 das ganze übrige System und kühlte die Falle L mit flüssiger Luft. Inzwischen wurde das Adsorbens mit CO<sub>2</sub> bis zu einem Druck  $p_a \approx 1$  mm beladen. Zur Messung schloß man Hahn 2 und öffnete Hahn 1  $t$  sec lang, ebenso wie bei der Adsorption. Während dieser Zeit arbeitete hinter dem 2 l-Kolben ein gutes Pumpenaggregat aus Diffusions- und Dampfstrahlpumpe und Leybold'scher Ölpumpe, das den Druck  $< 10^{-3}$  mm Hg hielt<sup>19)</sup> (mit einem zweiten ML gemessen). Darauf schloß man Hahn 1, öffnete Hahn 2 und bestimmte nach Gleichgewichtseinstellung den Enddruck  $p_e$ . Die beim Schließen von Hahn 1 noch im Adsorbens befindliche Gasmenge ist dann:

$$v_{adse} = v(p_e) - v_{III}(p_a).$$

Als kennzeichnend für die Desorptionsgeschwindigkeit wurde das Verhältnis

$$\frac{v_{adsa} - v_{adse}}{v_{adsa}} = \delta_{des}(t) \quad (2a)$$

<sup>19)</sup> Hahn 8 hatte eine 5 mm-Bohrung.

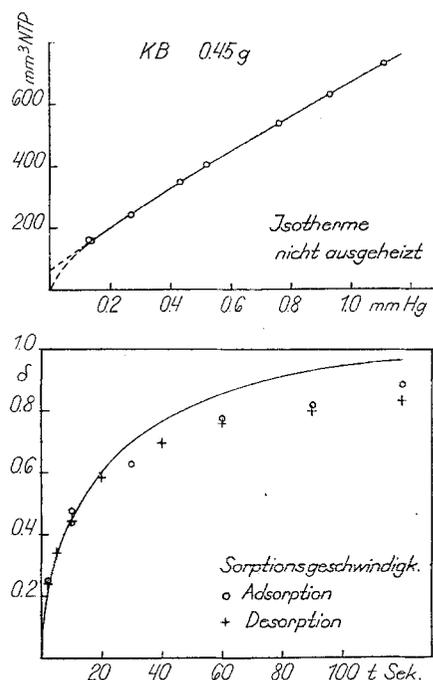


Fig. 8. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit der engporigen Kohle KB. Versuchsgas: CO<sub>2</sub>; Temperatur: 0° C; Anfangsdruck: 1 mm.

gebildet ( $v_{adsa}$  = die beim Öffnen von Hahn 1, also beim Druck  $p_a$  adsorbierte Gasmenge). Eine Meßreihe für die Desorptionsgeschwindigkeit von KM gibt Tabelle IV, die graphische Darstellung zeigt ebenfalls Fig. 6 (gerade Kreuze).

Die Ergebnisse für die übrigen 4 Adsorbentien sind in gleicher Weise in den Fig. 7—10 dargestellt.

Tabelle IV.

Desorptionsgeschwindigkeit von KM. (Beispiel einer Meßreihe.)

$$v_{III}(p_a) = 21 \cdot p_a \text{ mm}^3; v_{adse} = v(p_e) - v_{III}(p_a). \text{ Abb. 6: } +$$

$t$ sec	$p_a$ mm	$v_{adsa}$ mm <sup>3</sup>	$v_{III}(p_a)$ mm <sup>3</sup>	$p_e$ mm	$v(p_e)$ mm <sup>3</sup>	$v_{adse}$ mm <sup>3</sup>	$\delta_{des}$
10	1,01	305	21	0,36	128	107	0,65
20	1,14	337	24	0,23	85	61	0,82
30	1,12	333	23	0,15	55	32	0,90
5	1,13	335	24	0,54	195	171	0,49
2	1,06	317	22	0,67	237	215	0,32

Die maximalen Fehler der Werte von  $\delta(t)$  betragen bei Zeiten über 5 sec etwa  $\pm 1,5$  Proz., bei kleineren Zeiten etwa  $\pm 3$  Proz.

2. Der Anteil der aktivierten Adsorption.

Die Isothermen von KB und SiW (Fig. 8 und 10) zeigen einen Charakter, der auf eine

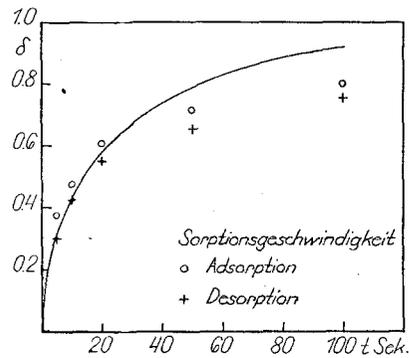
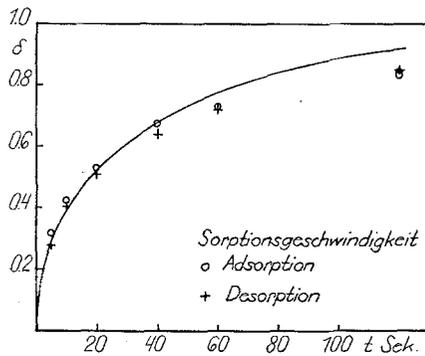
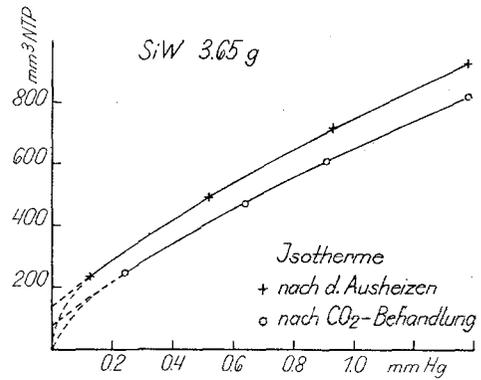
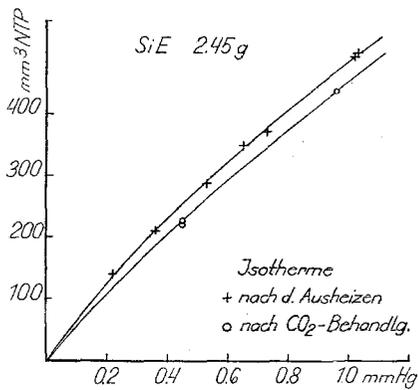


Fig. 9. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit des engporigen Silikagels SiE. Versuchsgas:  $\text{CO}_2$ ; Temperatur:  $0^\circ\text{C}$ ; Anfangsdruck: 1 mm.

Fig. 10. Isotherme und Sorptionsgeschwindigkeit des weitporigen Silikagels SiW. Versuchsgas:  $\text{CO}_2$ ; Temperatur:  $0^\circ\text{C}$ ; Anfangsdruck: 1 mm.

komplexe Natur des gesamten Adsorptionsvorgangs schließen läßt. Bei kleinen Drucken nimmt die Adsorption sehr stark zu und geht bei größeren Drucken in einen fast linearen Anstieg über. Extrapoliert man diesen linearen Anstieg, so erhält man für  $p = 0$  eine merkliche adsorbierte Menge. Diese ist unmittelbar nach dem Ausheizen größer als bei einer Wiederholungsisotherme nach Evakuieren bei  $0^\circ$  (Fig. 10). Ein ähnlicher Differenzeffekt zeigt sich beim SiE (Fig. 9). Daraus folgt, daß bei den Silikagelen und bei Kohle B zum Teil aktivierte Adsorption vorliegt, die sich der physikalischen überlagert<sup>20)</sup>. Bei KA ist dieser Effekt nicht vorhanden (Fig. 7) und auch bei KM ist er wegen der einwandfrei linearen Isotherme und dem sonstigen Verhalten nicht anzunehmen.

Während sich das Gleichgewicht bei KM und KA in wenigen Minuten einstellt, wird der Druck bei SiE erst nach ungefähr 10 Minuten, bei SiW und KB erst nach etwa 30 Minuten konstant.

<sup>20)</sup> Dieselbe Erscheinung ist bereits beobachtet worden von A. I. Allmand und R. Chaplin, Proc. Roy. Soc. A 132, 460 (1931), und zwar bei  $\text{CO}_2$  an aktiven Kohlen bei  $25^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  bis  $0,15$  mm Hg.

Berechnet man die  $\delta(t)$ -Punkte mit der Isotherme des frisch ausgeheizten Adsorbens, so verläuft die Adsorption scheinbar viel schneller als die Desorption, berechnet man sie mit der Wiederholungsisotherme, wie das ja auch vernünftig ist, so erhält man die in den Figuren gezeichneten Punkte<sup>21)</sup>.

Die fünf Adsorbentien teilen sich also hinsichtlich ihres Adsorptionscharakters in zwei Gruppen. Davon ist die mit rein physikalischer Adsorption (KM und KA) zweifellos die einfachere. Deshalb sollen die theoretischen Betrachtungen zunächst an diesen beiden Adsorbentien entwickelt und geprüft werden, um sie dann später auch auf die übrigen Adsorbentien, genauer auf den physikalischen Anteil ihrer Adsorption anwenden zu können.

### 3. Deutung der Ergebnisse bei KM und KA; Diffusionstheorie.

Über die Diffusion von Gasen und Dämpfen in porösen Körpern sind schon häufig Berech-

<sup>21)</sup> Streng genommen müßte man, um eine exakte quantitative Auswertung zu ermöglichen, je einen  $\delta(t)$ -Wert für die physikalische und für die aktivierte Adsorption bestimmen.

nungen angestellt worden, und es ist besonders eine Formel, die in den Arbeiten immer wiederkehrt:

$$Q = \text{const.} \cdot \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \cdot e^{-(2m+1)^2 \cdot \tau} \right] \quad (3a)$$

$Q$  = insgesamt hinein- bzw. herausdiffundierte Menge,  $\tau = \frac{\pi^2}{4L^2} \cdot t$ ;  $t$  = Zeit,  $L$  = Dicke der Diffusionsschicht.

J. W. Mc Bain<sup>22)</sup> wendet sie bereits im Jahre 1910 auf die Diffusion von Wasserstoff in Holzkohle an (wobei er annimmt, daß es sich um die Bildung einer „festen Lösung“ handelt), gibt jedoch keine experimentelle Bestätigung. M. C. Mc Kay nennt sie die „Simple Diffusion Function“<sup>23)</sup> und hat sie tabelliert<sup>24)</sup>.

R. M. Barrer und E. K. Rideal<sup>25)</sup> wenden die Formel (3a) auf ihre Geschwindigkeitsmessungen von  $H_2$ ,  $N_2$  und  $O_2$  bei 78 bzw. 195° abs. an aktiver Kohle an, zeigen jedoch gleichzeitig, daß sich die Werte ebensogut mit einer einfachen  $e$ -Funktion darstellen lassen.

Eine ausführliche Theorie der Adsorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Adsorbentien auf der Grundlage der Porendiffusion hat G. Damköhler gegeben<sup>26)</sup>, wobei er formal wiederum zu Gl. (3a) gelangt. Die vorliegende Arbeit war ursprünglich als experimentelle Stütze dieser Theorie gedacht<sup>27)</sup>. Im Hinblick auf die in Teil A dargestellten Hohlraumverhältnisse<sup>28)</sup> bedurfte es jedoch einer gewissen Umgestaltung der Theorie Damköhler's<sup>29)</sup>. Für die Mikro-

poren war dort eine rund 1000mal so große Oberfläche gefunden worden wie für die Makroporen. Die Oberfläche der Makroporen wird von den Mikroporen gleichsam fjordartig durchsetzt. In den Makroporen muß also 1000mal soviel Gas transportiert werden, als wenn sie nur eine normale, glattwandige Oberfläche hätten. In jede Mikropore braucht jedoch nur soviel Gas einzuströmen, wie zur Absättigung ihrer im Vergleich mit den Makroporen als glatt anzusehenden Oberfläche nötig ist. Daher scheint die Annahme berechtigt, daß im wesentlichen die Transportgeschwindigkeit durch die Makroporen die gemessene Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt, daß dagegen die Mikroporen sich verhältnismäßig schnell absättigen und praktisch nur als Vergrößerung der adsorbierenden Oberfläche der Makroporen in Erscheinung treten. Wenn diese

bestimmen ja die Sorptionsgeschwindigkeit) in der Form geschrieben werden:

$$(\tau/t = \pi^2/4L^2 \cdot D_g/A).$$

Ersetzt man nun  $D_g$  und  $A$  ihrer Definition gemäß durch den Porenradius  $r$ ; das Porenvolumen  $V = 0,4 \cdot 0 \cdot r$  (grobe Näherung, s. S. 170) und das Adsorptionsvermögen  $n_1$  (= die bei  $p = 1$  mm Hg adsorbierte Gasmenge in  $\text{mm}^3$  NTP pro g Adsorbens), so erhält man hieraus:

$$\left( \frac{L^2}{r} = 0,1 \cdot \frac{V_{\text{Makro}}}{n_1} \cdot \frac{t}{\tau} \right).$$

Die numerische Auswertung dieser Beziehung gibt folgende Tabelle:

Tabelle IX.

	$V_{\text{Makro}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$t/\tau$ sec	$n_1$ $\text{mm}^3$	$L^2/r$ cm	$r$ cm	$L$ cm	$R$ cm
KA	0,67	2,5	500	345	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,19	0,15
KB	0,24	25	1480	400	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,14	0,12
SiE	0,14	40	185	3000	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,08	0,07

Die Werte für  $t/\tau$  wurden dadurch erhalten, daß man statt der in den Fig. 7—10 gezeichneten  $\delta(t)$ -Kurven die entsprechenden Damköhler'schen Kurven durch die bei kleinen Zeiten gemessenen Punkte legte. Für  $r$  ist ein solcher Wert gewählt, daß die Porenlänge  $L$  von der Größenordnung der Kornradien  $R$  wird. Wie man sieht, ist das bei den Kohlen mit dem aus den Strukturdaten gefolgerten Makroporenradius von  $r \approx 10^{-4}$  cm möglich. Bei den Silikagelen ist die Übereinstimmung weniger gut (andersartige Struktur, s. S. 180). Die Meßergebnisse stehen also mit der Theorie von G. Damköhler nicht in Widerspruch. Daß trotzdem diese Theorie hier nicht übernommen wurde, hat rein praktische Gründe: In die Formel Damköhler's (a. a. O., S. 230) gehen an maßgebender Stelle die nur größenordnungsmäßig bekannten Porenradien und Porenlängen ein, während in der hier abgeleiteten Beziehung (9a) (S. 177) nur Größen auftreten, die sehr viel einfacher und genauer in makroskopischer Weise bestimmt werden können.

<sup>22)</sup> J. W. Mc Bain, Z. physik. Chem. 68, 471 (1910).

<sup>23)</sup> A. T. Mc Kay, Trans. Faraday Soc. 28, 721 (1932).

<sup>24)</sup> A. T. Mc Kay, Proc. physic. Soc. 42, 235 (1930).

<sup>25)</sup> R. M. Barrer und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A 149, 231 (1935).

<sup>26)</sup> G. Damköhler, Z. physik. Chem. Abt. A. 174, 222 (1935).

<sup>27)</sup> Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. Damköhler für die wohlwollende Förderung und Unterstützung beim Beginn der Arbeit herzlichst danken.

<sup>28)</sup> Daß für KM, deren Strukturkurve ja nicht aufgenommen wurde, grundsätzlich dasselbe gilt wie für KA und KB, darf man nach den umfangreichen Untersuchungen von P. Kubelka, a. a. O., und anderen Autoren als sicher annehmen.

<sup>29)</sup> Indessen können die erhaltenen Meßergebnisse auch im Sinne dieser Theorie ausgewertet werden. Der Verlauf der  $\delta(t)$ -Kurve nach der Damköhler'schen Formel (16) (a. a. O., S. 230) ist in Fig. 6 gestrichelt eingezeichnet (mit  $\tau = 0,91 \cdot t$ ) und die Übereinstimmung ist bemerkenswert gut (vgl. hierzu Fußnote 31, S. 177). Die Gl. (15) bei Damköhler kann für die Makroporen (denn diese

Annahme zutrifft, so muß man die Adsorptionsgeschwindigkeit als Diffusion des Gases in das Adsorbens Korn hinein berechnen können.

Man stelle sich zu diesem Zweck vor, daß das Adsorbensmaterial auf Grund seiner Makroporen eine gewisse Durchlässigkeit für das Gas besitzt, die pro qcm Fläche, pro Einheit des Konzentrationsgefälles und pro Sekunde definiert werden kann, also einen effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_i$  qcm/sec. Die Adsorbenskörner selbst sollen für die Ausführung der Rechnung als Kugeln gedacht werden. Es werden folgende Bezeichnungen gebraucht:

$D_i$  = effektiver (innerer) Diffusionskoeffizient,

$R$  = äußerer Kugelradius (Kornradius),

$r$  = laufender Radius  $0 \leq r \leq R$ ,

$c_g(r, t)$  = Konzentration im freien Porenraum; Gasmenge/ccm,

$n(t)$  = adsorbierte Gasmenge/g Adsorbens zur Zeit  $t$ ,

$n_1$  = im Gleichgewicht adsorbierte Gasmenge/g Adsorbens bei  $p = 1$  mm,

$s$  und  $d$  = scheinbares und wahres spezifisches Gewicht des Adsorbens g/ccm,

$c_a(r, t)$  = Konzentration im Adsorbens, Gasmenge/ccm poröser Adsorbensmasse (adsorbiertes Gas + freies Gas im Porenraum)  $c_a = n \cdot s + (1 - s/d) \cdot c_g$ ,

$A = (c_a - c_g)/c_g$  = Adsorptionsfaktor, unabhängig von  $c_g$  (also Annahme einer geradlinigen Isotherme). Es ist:  $c_a = (1 + A) \cdot c_g$ . Bei den hier untersuchten Adsorbentien wird  $A = 100$  bis  $1000$  (Tabellen V und VII). Man kann also ohne Gefahr  $c_a = A \cdot c_g$  setzen. Aus demselben Grunde darf man in der vorherigen Formel für  $c_a$  das zweite Glied vernachlässigen und  $c_a = n \cdot s$  setzen. Es folgt damit für  $A$ :

$$A = \frac{n \cdot s}{c_g} = 0,76 \cdot s \cdot n_1 \quad (n_1 \text{ in mm}^3 \text{ NTP}).$$

Für den Diffusionsvorgang im Kugellinnern gilt:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = \frac{D_i}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial c_g}{\partial r} \right). \quad (4a)$$

Betrachtet man statt  $c_a$  die Konzentration im freien Porenraum, die an allen Stellen der Kugel durch  $c_g = c_a/A$  bestimmt ist, so wird:

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \frac{D_i}{A} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial c_g}{\partial r} \right). \quad (5a)$$

Die Anfangs- und Randbedingungen sind:

Desorption	Adsorption
für $t = 0$ : $c_g = c_0$ für $r < R$	$c_g = 0$ für $r < R$
$c_g = 0$ für $r = R$	$c_g = c_0$ für $r = R$
für $r = R$ : $c_g = 0$	$c_g = c_0$

Zur Durchführung der Rechnung führt man zweckmäßig die Variable:  $u = r \cdot c_g$  ein und erhält dadurch:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{D_i}{A} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \quad (6a)$$

mit entsprechend abgeänderten Grenzbedingungen für  $u$ . Die Lösung ist nun mit den üblichen Methoden für die Wärmeleitung in einem von zwei festen Ebenen begrenzten Körper durchführbar<sup>30</sup>). In den Ausdruck für  $u$  kann man dann wieder  $c_g$  einsetzen und daraus die zur Zeit  $t$  in der ganzen Kugel enthaltene Gasmenge durch Integration bestimmen:

$$n(t) = (1 + A) \cdot \int_0^R 4 \pi r^2 \cdot c_g(r; t) dr.$$

Das Ergebnis lautet für die Desorption:

$$n(t) = (1 + A) \cdot c_0 \cdot R^3 \cdot \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi}{R}\right)^2 \frac{D_i}{A} \cdot \nu^2 \cdot t} \quad (7a)$$

und für die Adsorption:

$$n(t) = (1 + A) \cdot c_0 \cdot R^3 \left[ \frac{4}{3} \pi - \frac{8}{\pi} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} \cdot e^{-\left(\frac{\pi}{R}\right)^2 \frac{D_i}{A} \cdot \nu^2 \cdot t} \right] \quad (8a)$$

Bildet man nun

$$\delta_{des}(t) = \frac{n(0) - n(t)}{n(0)}$$

und

$$\delta_{ads}(t) = \frac{n(t)}{n(\infty)},$$

wobei  $n(0)$  und  $n(\infty)$  gleich  $(1 + A) \cdot c_0 \cdot 4/3 \cdot \pi R^3$  zu setzen sind, so ergibt sich in beiden Fällen dieselbe Formel:

$$\delta(\tau) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} \cdot e^{-\nu^2 \tau} \quad (9a)^{31}$$

<sup>30</sup>) Vgl. z. B. Riemann-Weber, II. Teil, 8. Auflage (1935), 558.

<sup>31</sup>) Die gleiche Formel hat A. F. H. Ward, Proc. Roy. Soc. A 133, 522 (1931), für die Diffusion von Wasserstoff in Kupferteilchen angewandt. Die entsprechende Endformel lautet bei Damköhler:

$$\delta(\tau) = 1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \cdot e^{-(2m+1)^2 \cdot \tau}$$

(a. a. O., Formel (16), S. 230).

Der geringe formale Unterschied gegenüber (9a) hat rein geometrische Ursachen: Damköhler berechnet die Diffusion in einen Zylinder hinein, während Formel (9a) für die Diffusion in eine Kugel gilt. Dieser Unterschied ist praktisch bedeutungslos; der wesentliche Fortschritt gegenüber der Theorie Damköhler's liegt vielmehr in der Bedeutung der exponentiellen Größe  $\tau$ , also in Gl. (10a) (vgl. auch Fußnote 29, S. 176),

mit

$$\tau = \pi^2 \cdot \frac{D_i}{R^2 \cdot A} \cdot t. \quad (10a)$$

Die Funktion (9a) ist in Fig. 11 graphisch dargestellt. Die Übertragung auf eine gemessene  $\delta(t)$ -Kurve geschieht einfach dadurch, daß man für ein bestimmtes  $\delta_1$  den gemessenen  $t_1$ -Wert und den zugehörigen  $\tau_1$ -Wert feststellt. Die  $\tau$ -Achse der Fig. 11 geht dann durch Multiplizieren mit  $\frac{t_1}{\tau_1}$  in den Maßstab der  $t$ -Achse über.

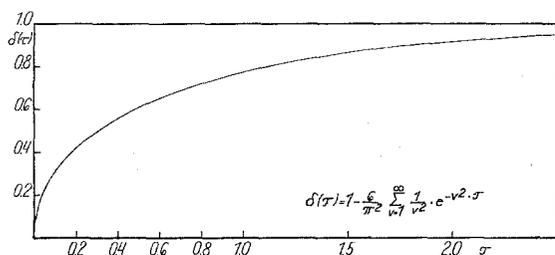


Fig. 11. Der theoretische Verlauf der isothermen Sorption bei reduziertem Zeitmaß  $\tau$ .

In dieser Weise sind in den  $\delta(t)$ -Diagrammen von KM und KA (Fig. 6 und 7) die ausgezogenen Kurven erhalten. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Punkten ist befriedigend; auch bei KA, wenn man die kleinen Meßzeiten bedenkt.

Es ist nun nach (10a):

$$\frac{\tau_1}{t_1} = \frac{\pi^2 \cdot D_i}{R^2 \cdot A}$$

Setzt man hierin die Werte für  $A$  und  $R$  ein, so lassen sich die effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_i$  berechnen. Die numerischen Werte für die in Frage kommenden Größen sind in Tabelle V angegeben. Der Kugelradius  $R$  läßt sich aus den auf S. 168 gegebenen Korndimensionen abschätzen; das scheinbare spezifische Gewicht für KA entnimmt man der Tabelle I, für KM ist es leicht aus Volumen und Gewicht einer Kompresse zu berechnen:  $s = G/\pi r^2 \cdot h = 0,35/1,13 \cdot 0,6 = 0,52$  g/ccm, die Werte für  $n_1$  folgen aus den Isothermen (Fig. 6 und 7).

Zur Prüfung, ob diesen  $D_i$ -Werten physikalische Realität zukommt, wurde die Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{CO}_2$  durch das Adsorbensmaterial direkt gemessen. Man kittete zu diesem Zweck ein scheibenförmiges Adsorbens Korn, bei KM eine ganze Kompresse, mit weißem Siegelack in ein passendes Glasröhrchen ein, das wiederum in den einen Schenkel eines U-Rohres eingeschaltet wurde. Auf der einen Seite schloß man an dieses Rohr ein bekanntes Volumen  $V$  an (100 bis

1000 ccm), das mit etwa 1 mm  $\text{CO}_2$  gefüllt war, auf der anderen Seite ließ man hinter einer mit flüssiger Luft gekühlten Gasfalle das oben beschriebene Pumpenaggregat arbeiten, das U-Rohr selbst wurde in ein Eiswasserbad getaucht.

Gemessen wurde die zeitliche Abnahme des Druckes  $p$  im Volumen  $V$  mit dem bei den Adsorptionsversuchen benutzten MacLeod'schen Manometer. (Vorher wurde das betreffende Korn einige Male mit  $\text{CO}_2$  beladen und wieder leerpumpt.)

Die zu irgendeiner Zeit im Volumen  $V$  enthaltene Gasmenge ist

$$m = \text{const} \cdot p \cdot V.$$

Für die in der Zeiteinheit durch das Adsorbens Korn vom Querschnitt  $F$  und der Dicke  $l$  ausströmende Gasmenge gilt:

$$\frac{dm}{dt} = -D_s \cdot F \cdot \frac{\text{const} \cdot p}{l}. \quad (11a)$$

Der Druck nahm bei den Messungen immer so langsam ab, daß dieser lineare Ansatz zulässig ist. Die bei diesen Strömungsversuchen maßgebenden Diffusionskoeffizienten bezeichnen wir mit  $D_s$ . Setzt man für  $m$  seinen Wert ein, so wird

$$\text{const} \cdot V \cdot \frac{dp}{dt} = -D_s \cdot F \cdot \frac{\text{const} \cdot p}{l}.$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{D_s \cdot F}{V \cdot l} \cdot t; \quad (12a)$$

$p_0$  = Anfangsdruck.

Solche Strömungsversuche wurden mit vier verschiedenen Kompresen von KM und mit drei verschiedenen Körnern von KA ausgeführt. Die gemessenen Drucke liegen, logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen, auf einer Geraden.

Bezeichnet man die Halbwertszeit mit  $t_{0,5}$  (in Minuten), so wird

$$D_s = 0,69 \cdot \frac{V \cdot l}{60 \cdot t_{0,5} \cdot F} = 0,0115 \cdot \frac{V \cdot l}{t_{0,5} \cdot F} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Tabelle VI gibt die numerischen Werte für die sieben Körner. Der Vergleich der  $D_s$ -Werte unter sich zeigt, daß wirklich die Diffusion durch ein definiertes Medium gemessen wurde, nicht etwa durch Undichtigkeiten der Einkittung oder zufällige Spalten und Risse im Korn. Sonst wäre die Übereinstimmung bis auf einen Faktor 1,5 bis 2 nicht zu verstehen. Beim Vergleich der Werte von  $D_s$  mit denen von  $D_i$  muß man jedoch berücksichtigen, daß bei der Strömungsmethode die größeren Makroporen gegenüber den kleineren Makroporen viel mehr ins Gewicht fallen als bei der Adsorption, erstens, weil hauptsächlich die

großen Poren durch das ganze Korn hindurchgehen, und zweitens, weil durch einen einzigen Spalt im Korn der Wert von  $D_s$  schon viel zu groß ausfallen kann. So betrachtet, erscheint die Übereinstimmung der  $D_s$ - und  $D_i$ -Werte durchaus befriedigend.

Die bei Kohle M und Kohle A gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeiten sind also tatsächlich die Transportgeschwindigkeiten des Kohlendioxyds in den Makroporen.

Tabelle V. Diffusionskoeffizienten aus Sorptionsgeschwindigkeit.

	$\tau/t$ sec <sup>-1</sup>	R cm	s g/cm <sup>3</sup>	$n_1$ mm <sup>3</sup> /g	A	$D_i$ cm <sup>2</sup> /sec
KM	0,065	0,5	0,52	290	115	0,19
KA	0,19	0,15	0,55	500	205	0,09

Tabelle VI. Diffusionskoeffizienten aus Strömungsversuchen.

	V cm <sup>3</sup>	l cm	F cm <sup>2</sup>	$t_{0,5}$ Min.	$D_s$ cm <sup>2</sup> /sec
KM I	975	0,6	1,13	19	0,31
KM II	1030	0,58	1,13	25	0,24
KM III	1030	0,6	1,13	25	0,24
KM IV	1030	0,6	1,13	19	0,32
KA I	305	0,15	0,10	38	0,14
KA II	115	0,25	0,12	26	0,11
KA III	285	0,20	0,10	34	0,19

#### 4. Die Geschwindigkeit bei zum Teil aktivierter Adsorption.

Bei Kohle B und den Silikagelen genügen die gemessenen  $\delta(t)$ -Werte nicht der Diffusionsformel (9a), was bei der komplexen Natur ihrer Adsorption ja nicht verwunderlich ist. Immerhin darf man annehmen, daß bei kleinen Zeiten die Störung durch die aktivierte Adsorption noch nicht merklich wird, sondern daß sie erst eintritt, wenn die physikalischen Vorgänge im wesentlichen abgelaufen sind. Es erscheint daher vernünftig, die bei kleinen Zeiten gemessenen  $\delta(t)$ -Werte durch eine Diffusionskurve nach Fig. 11 anzunähern<sup>32)</sup>. Das ist in den Fig. 8 bis 10 geschehen. Man sieht, daß bei größeren Zeiten die gemessenen Geschwindigkeiten hinter den nach der Diffusionstheorie zu erwartenden zurückbleiben. Die Differenz entspricht der weit langsamer fortschreitenden aktivierten Adsorption<sup>33)</sup>.

<sup>32)</sup> Verfasser ist sich dabei dessen bewußt, daß die Anwendung der Diffusionsformel auf die aus den dualistischen Isothermen gewonnenen  $\delta(t)$ -Werte streng genommen nicht zulässig ist, sondern daß die  $\delta(t)$ -Werte vorher noch auf die physikalische Adsorption korrigiert werden müßten (vgl. Fußnote 21, S. 175). Diese Korrektur hat jedoch auf die hier ausgeführten qualitativen Betrachtungen keinen Einfluß.

Die Diffusionskoeffizienten, die man aus den in Fig. 8—10 gezeichneten Kurven ableiten kann, sind in Tabelle VII gegeben. Tabelle 8 zeigt zum Vergleich die Ergebnisse einiger Strömungsversuche. Für die Geschwindigkeit der physikalischen Adsorption von KB scheint demnach grundsätzlich dasselbe zu gelten wie bei den anderen Kohlen. Beim SiW gelang der Strömungsversuch nur mit einem dünnen, scheibenförmigen Stück; bei normalen, kugeligen Körnern zeigte sich nach Stunden kaum Druckabnahme. Dasselbe traf zu bei SiE. Auf weitere Strömungsversuche mit den Silikagelen wurde daher verzichtet.

Tabelle VII. Diffusionskoeffizienten aus Sorptionsgeschwindigkeit.

	$\tau/t$ sec <sup>-1</sup>	R cm	s g/cm <sup>3</sup>	$n_1$ mm <sup>3</sup> /g	A	$D_i$ cm <sup>2</sup> /sec
KB	0,025	0,12	0,89	1480	1000	0,036
SiE	0,017	0,07	1,10	185	155	0,0013
SiW	0,021	0,15	0,76	180	105	0,005

Tabelle VIII. Diffusionskoeffizienten aus Strömungsmessungen.

	V cm <sup>3</sup>	l cm	F cm <sup>2</sup>	$t_{0,5}$ Min.	$D_s$ cm <sup>2</sup> /sec
KB . .	115	0,10	0,08	35	0,047
SiW . .	115	0,07	0,10	88	0,010

#### 5. Zusammenfassung und Verallgemeinerung der Ergebnisse.

Kohle M und Kohle A können gleichsam als Modellsubstanzen der aktiven Kohlen angesehen werden. Die Kompressen von KM sind aus sehr feinem Kohlepulver gepreßt, und auch die Körner von KA dürften, ihrem mikroskopischen Aussehen und sonstigen Verhalten nach zu urteilen, Schwamm- oder Kugelhaufwerk-Struktur besitzen (siehe Fig. 4). Es ist durchaus plausibel,

<sup>33)</sup> A. Lendle, Z. physik. Chem., Abt. A. 172, 77 (1935), stellt z. B. bei der Adsorption von Sauerstoff an Kohle bei normalen Drucken ähnliche Verhältnisse in sehr verstärktem Maße fest, wie sie hier bei kleinen Drucken für CO<sub>2</sub> gefunden wurden. Auch er deutet die beiden Arten der Adsorption im obigen Sinne (physikalische Adsorption + chemische Adsorption bzw. Reaktion an besonders aktiven Stellen). Den zeitlichen Verlauf der chemischen Adsorption kann er durch den empirischen Ansatz:

$$n(t) = A \cdot (1 - e^{-kt})$$

darstellen. Diesen Ansatz findet man in der Literatur allgemein für den Verlauf der aktivierten Adsorption, und er kann natürlich im Bedarfsfalle der Diffusionsformel (9a) entsprechend dem Anteil der aktivierten Adsorption überlagert werden.

daß bei einem solchen Aufbau die Diffusionsgeschwindigkeiten bei der Sorption und bei den Strömungsversuchen größenordnungsmäßig dieselben sein müssen, denn das ganze Korn ist gerade wegen seiner unregelmäßigen Struktur doch ein homogenes Stück.

Da dieses Strukturbild mehr oder weniger für alle aktiven Kohlen gilt<sup>34)</sup>, darf man annehmen, daß die Beziehung (9a) auch bei anderen aktiven Kohlen wenigstens annähernde Gültigkeit besitzt.

Das Wesentlichste an dieser Gleichung ist der Exponent

$$\tau = \pi^2 \cdot \frac{D_i}{R^2 \cdot A} \cdot t. \quad (10a)$$

Er besagt, daß die Sorptionsgeschwindigkeit eines bestimmten Gases an verschiedenen Kohlen proportional ist ihrer Makroporosität ( $D_i$ ), umgekehrt proportional ihrer Mikroporosität oder Adsorptionsfähigkeit ( $A$ ) und umgekehrt proportional dem Quadrat des Korndurchmessers. Die Größe  $D_i/R^2A$  kann als Kenngröße der (Isothermen) Sorptionsgeschwindigkeit aktiver Kohlen angesehen werden. Zu ihrer größenordnungsmäßigen Bestimmung genügt eine Messung des Strömungswiderstandes zur Ermittlung von  $D_i$ , ein Isothermenpunkt für  $A$  und eine Schublehre für  $R$ . Beim Übergang zu einem anderen Gase ändert sie sich mit  $\frac{A_1}{A_2} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$  ( $M$  = Molekulargewicht)<sup>35)</sup>, beim Übergang zu einer anderen Temperatur mit  $e^{-\frac{Q}{RT}}$  ( $Q$  = Adsorptionswärme).

Bei den Silikagelen ist von vornherein eine weniger scharfe Abgrenzung des Mikro- und Makrosystems zu erwarten. Ihre innere Struktur hat man sich vielmehr ihrer Entstehung gemäß als zusammenhängendes Adernetzwerk vorzustellen<sup>36)</sup>, wobei die Poren von der Kornoberfläche ins Innere hinein allmählich immer enger werden.

<sup>34)</sup> Bei aktiven Kohlen, in denen noch die Holzfasernstruktur erhalten ist, wird dagegen die Adsorptionsgeschwindigkeit in Richtung der Fasern größer sein als senkrecht dazu. Trotzdem darf man auch hier noch eine annähernde Gültigkeit der Gl. (9a) erwarten, da es ja, wie in Fußnote 31, S. 177, gezeigt wurde, für die Form der Gleichung nicht viel ausmacht, ob die Diffusion radial in eine Kugel oder axial in einen Zylinder hinein erfolgt.

<sup>35)</sup> Denn bei Knudsen'scher Diffusion ist ja  $D_i$  proportional  $\frac{1}{\sqrt{M}}$ , vgl. M. Knudsen a. a. O. oder auch K. F. Herzfeld a. a. O.

<sup>36)</sup> Vgl. z. B. E. A. Hauser und C. E. Reed, J. phys. Chem. 41, 911 (1937), die die Gelbildung ultramikroskopisch verfolgten.

Ein solches Strukturbild stimmt überein mit den Kondensationsisothermen von SiW (Fig. 1) und der entsprechenden von H. N. Holmes und A. L. Elder, a. a. O., untersuchten Silikagele (Fig. 3), mit mikroskopischen Beobachtungen und schließlich auch mit dem Mißlingen der direkten Durchströmungsversuche.

Bei einem solchen Hohlraumssystem sind natürlich Abweichungen von der Formel (9a) zu erwarten. Da jedoch die rechnerische Behandlung dieses Systems sehr viel schwieriger ist, erscheint es angebracht, die gefundene Beziehung auch hierbei als Näherungsformel zu verwenden, wenn man auch auf die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D_i$  durch einen einfachen Durchströmungsversuch verzichten muß.

## II. Die Wärmeleitung als bestimmender Faktor der Sorptionsgeschwindigkeit.

### 1. Die Experimente.

a) Geschwindigkeitsmessungen. Um den Einfluß der bei der Sorption entwickelten

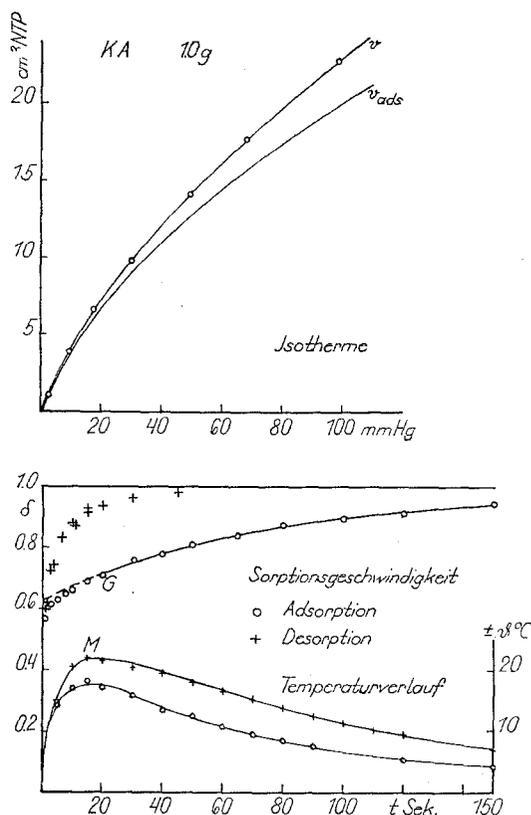


Fig. 12. Isotherme, Sorptionsgeschwindigkeit und Temperaturverlauf der weitporigen Kohle KA bei einem Anfangsdruck von 100 mm  $\text{CO}_2$ . Außentemperatur:  $0^\circ \text{C}$ .

bzw. verbrauchten Wärme zu untersuchen, wurden ähnliche Versuche wie im vorigen Abschnitt bei Drucken von  $p_a = 100$  mm Hg ausgeführt. Apparatur und Meßverfahren waren dieselben wie oben, allein das MacLeod'sche Manometer in Fig. 5 wurde durch ein gewöhnliches U-Rohr-Manometer ersetzt. Die Isothermen wurden unmittelbar nach dem Ausheizen aufgenommen oder nach vorheriger  $\text{CO}_2$ -Behandlung, und auch wenn die Adsorbenzien überhaupt nur bei Zimmertemperatur abgepumpt und mit  $\text{CO}_2$  ausgespült wurden, ergaben sich fast dieselben Isothermen. Die  $\delta(t)$ -Werte (Fig. 12 und 13 unten) erwiesen sich völlig unabhängig von diesen Variationen der Vorbehandlung. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Zeiten über 5 Sekunden etwa  $\pm 1$  Proz.

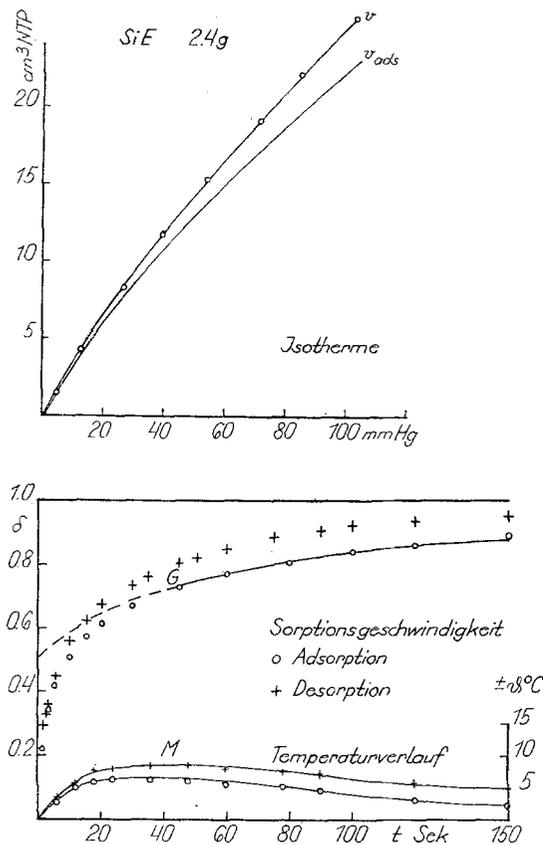


Fig. 13. Isotherme, Sorptionsgeschwindigkeit und Temperaturverlauf des engporigen Silikagels SiE bei einem Anfangsdruck von 100 mm  $\text{CO}_2$ . Außentemperatur:  $0^\circ\text{C}$ .

b) Temperaturmessungen. Zur Feststellung des Temperaturverlaufs im Adsorbens wurden einzelne Körner angebohrt (gewöhnlicher 0,3 mm-Spiralbohrer) und in die Löcher Thermoelemente von 0,1 mm Kupfer- und Konstantandrath gesteckt, so daß die Lötstelle ungefähr in Kornmitte lag (siehe Fig. 15, Thermoelement IV<sub>1</sub>). Beim SiE wurde zu diesem Zweck ein besonders großes Korn von etwa 2 mm Durchmesser ausgesucht. Die Adsorptionskugel A (Fig. 5) war von den zu untersuchenden Proben etwa zur Hälfte angefüllt, und das Korn mit dem Thermoelement wurde in die Mitte dieser Halbkugelschicht dirigiert. Die gemessenen Temperaturkurven sind in die Geschwindigkeitsdiagramme der Fig. 12 und 13 mit eingetragen. Man sieht, daß mit dieser relativ rohen Meßmethode schon ganz erhebliche Wärmeeffekte nachgewiesen werden können<sup>37)</sup>.

Zur Ermittlung der räumlichen Temperaturverteilung wurde der Verlauf nacheinander an fünf verschiedenen Stellen in verschiedenen Körnern beobachtet. Die bei der Desorption aufgenommenen Kurven zeigt Fig. 14, bei der Adsorption zum Teil Fig. 19. Korn I lag, wie oben beschrieben in der Mitte der Halbkugelschicht, Korn II am Boden, Korn III am oberen, äußeren Rande. Korn IV hatte dieselbe Lage wie

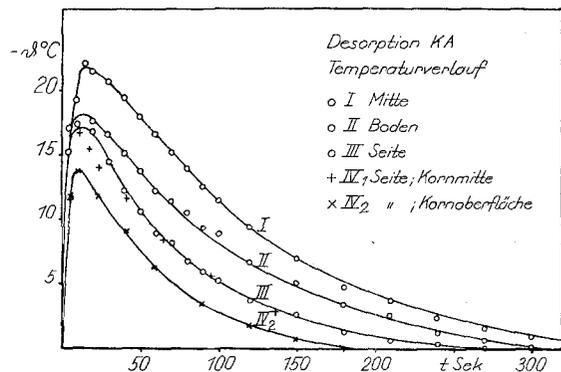


Fig. 14. Der Temperaturverlauf an verschiedenen Stellen des Adsorptionsgefäßes und eines einzelnen Kohlekorns bei KA.

<sup>37)</sup> Die einzigen Messungen ähnlicher Art, die Verfasser in der Literatur auffinden konnte, sind die von A. W. Lykow über den Temperaturverlauf in Chromleder (Kolloid-Z. 71, 333 [1935]) und in Zellosekugeln (Kolloid-Z. 74, 179 [1936]) während der Sorption von Wasserdampf aus feuchter Luft. Seine Temperaturkurven sind von demselben Typ wie die in den Fig. 15, 16 und 23 dargestellten. Jedoch läßt sich aus dem Temperaturverlauf nicht auf die Sorptionsgeschwindigkeit schließen, wie in vorliegender Arbeit weiter unten geschieht, da diese Geschwindigkeit hier von der langsamen Diffusion des Wasserdampfs durch das kompakte Material bestimmt wird.

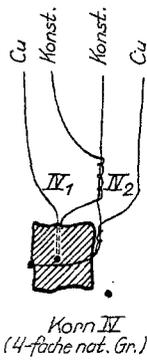


Fig. 15. Die Anbringung der Thermoelemente in der Mitte und auf der Oberfläche eines Kornes von KA.

Korn III, besaß aber zwei Thermoelemente  $IV_1$  und  $IV_2$ , die, wie Fig. 15 darstellt, in Kornmitte und an der äußeren Kornoberfläche angebracht waren (dem Eiswasserbad zugekehrt). Aus den Kurven der Fig. 14 und 19 geht hervor, daß die Temperaturgradienten innerhalb der Adsorbenschicht zwar beträchtlich sind, daß man jedoch bei einer quantitativen Behandlung näherungsweise mit einem mittleren Temperaturverlauf  $\bar{\vartheta}(t)$  der gesamten Adsorbensmasse wird rechnen dürfen.

2. Die Theorie.

a) Die Adsorptionskurven. Es ist unmittelbar einleuchtend, daß der Verlauf der Ad- und Desorption unter diesen Umständen wesentlich vom Wärmetransport beeinflusst wird. Z. B. zeigen die Adsorptionskurven der Fig. 12 und 13 bei größeren Zeiten eine auffallende Ähnlichkeit mit den Temperaturabfallkurven. Tatsächlich läßt sich der Fortgang der Adsorption in diesem Gebiet durch eine Funktion von der Form

$$\delta_{ads}(t) = 1 - a \cdot e^{-kt} \quad (1b)$$

darstellen, deren Verlauf in den Figuren eingezeichnet und — gestrichelt — nach kleinen Zeiten zu extrapoliert ist. Es soll deshalb zunächst die Geschwindigkeit der Adsorption näher betrachtet werden. Die Einmündung der gemessenen Kurven in die  $e$ -Funktion (Punkt G) erfolgt zeitlich ein wenig später als das Durchschreiten des Temperaturmaximums (Punkt M). Die logarithmische Darstellung der Adsorptionskurven (Fig. 16) zeigt die Verhältnisse besonders deutlich. Hiernach besteht der Adsorptionsvorgang aus zwei Abschnitten: einem Anlaufvorgang, der im einzelnen ziemlich kompliziert sein kann (im wesentlichen Aufheizung des Adsorbens) und einem nach einer  $e$ -Funktion verlaufenden Abklingvorgang, der offenbar mit dem Temperatureausgleich (Newton'sches Abkühlungsgesetz) zusammenhängt.

Um die Vorstellung zu präzisieren, ist es zweckmäßig, die Zustandsänderung des Adsorbens während der Adsorption im Isothermenfeld (Fig. 17) zu verfolgen. Zur Zeit  $t = 0$  sei

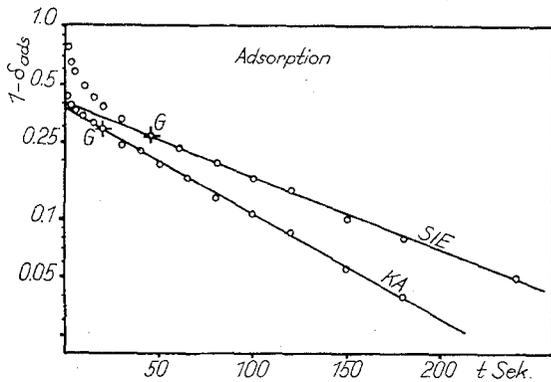


Fig. 16. Der Verlauf der Adsorption bei hohem Außen- druck, logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen.

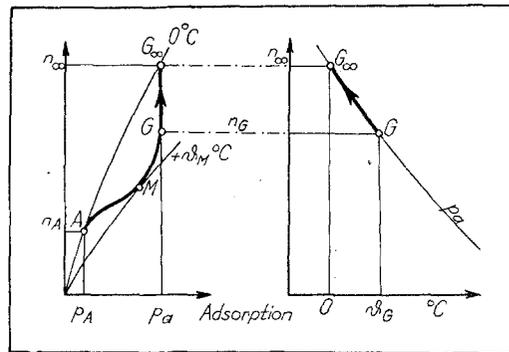


Fig. 17. Der Verlauf der Adsorption mit Wärme- effekten, qualitativ dargestellt im Isothermenfeld (links) und im Isobarenfeld (rechts). Anlaufperiode A-G und Gleichgewichtsperiode G— $G_\infty$ .

der Zustand durch den Punkt A ( $n_A, p_A$ ) dargestellt. Wir behandeln hier gleich den allgemeineren Fall, daß das Adsorbens zur Zeit 0 schon mit einer Gasmenge  $n_A$  unter dem Gleichgewichtsdruck  $p_A$  beladen ist. Nun steigt der Außendruck plötzlich auf den Wert  $p_a$ . Das Adsorbens erwärmt sich und wandert von der  $0^\circ$ -Isotherme weg nach höheren Isothermen. Die Erhitzung dauert so lange an, wie die freiwerdende Adsorptionswärme größer ist als die abgeleitete Wärme. Sobald die weggeleiteten Wärmemengen überwiegen, wird das Maximum durchschritten, und das Adsorbens kühlt sich wieder ab. Schließlich kommt es zu einem Punkt G, wo es sich im Adsorptionsgleichgewicht befindet mit dem Außendruck  $p_a$ , jedoch noch nicht im Temperaturegleichgewicht mit seiner Umgebung. Von jetzt an ist der Fortgang der Adsorption nur abhängig von dem Wärmetransport nach außen. Das Adsorbens bleibt dauernd im Adsorptionsgleichgewicht und gleitet längs der Isobare des Druckes  $p_a$  (Fig. 17

rechts) in das Temperaturgleichgewicht, also ins endgültige Gleichgewicht  $G_\infty$  hinein.

Daß der oben erwähnte Punkt G mit der Einmündung der Adsorptionskurve in die  $e$ -Funktion identisch ist, wird die nachfolgende Rechnung zeigen. Unmittelbar läßt sich jedoch einsehen, daß dieser Punkt zeitlich immer hinter dem Temperaturmaximum liegen muß. Höchstens im Grenzfall kann er in das Maximum hineinrücken.

Für die quantitative Behandlung werden folgende Bezeichnungen gebraucht:

$R$  = innerer Radius eines kugelförmigen, vollständig mit Adsorbenskörnern gefüllten Gefäßes,

$r$  = Laufradius  $0 \leq r \leq R$ ,

$\vartheta(r, t)$  = Temperatur an der Stelle  $r$  zur Zeit  $t$ ,

$\bar{\vartheta}(t) = \frac{1}{4/3 \pi R^3} \cdot \int_0^R 4 \pi r^2 \vartheta(r, t) dr$  = mittlere Temperatur,

$n(r, t)$  = an der Stelle  $r$  zur Zeit  $t$  adsorbierte Gasmenge in Molen/g Adsorbens

$\bar{n}(t) = \frac{1}{4/3 \pi R^3} \cdot \int_0^R 4 \pi r^2 \cdot n(r, t) dr$  = mittlere adsorbierte Menge,

$Q$  = Adsorptionswärme cal/Mol,

$c$  = spezif. Wärme des Adsorbens cal/g · °C.

$\gamma$  = Schüttgewicht des Adsorbens,

$\lambda$  = effektive Wärmeleitfähigkeit durch die Adsorbenschicht cal/cm · sec · °C.

Während des ganzen Vorgangs gilt die Wärmebilanzgleichung

$$\gamma \cdot c \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \gamma \cdot Q \cdot \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\lambda}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right) \quad (2b)$$

Nachdem der Zustand des Adsorbens den Punkt G passiert hat, befindet er sich auf der Isobaren des Außendruckes  $p_a$ . Daher gilt für diesen Abschnitt des Vorgangs zweitens die Beziehung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left( \frac{\partial n}{\partial \vartheta} \right)_{p_a} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (3b)$$

die, in (2b) eingeführt,

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\lambda}{\gamma \cdot \left[ c - Q \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial \vartheta} \right)_{p_a} \right]} \cdot \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right) \quad (4b)$$

liefert. Diese Gleichung beschreibt den Abklingvorgang. Die fortschreitende Adsorption bewirkt formal lediglich eine scheinbare Vergrößerung der spezifischen Wärme von  $c$  auf  $c - Q \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial \vartheta} \right)_{p_a}$  ( $\frac{\partial n}{\partial \vartheta}$  ist negativ und kann, wie weiter unten geschehen, in erster Näherung als temperaturunabhängig angesehen werden). Gleichung (4b) wäre also nach

den üblichen Methoden lösbar, wenn man die Anfangsbedingung kennen würde. Diese Anfangsbedingung ist aber die durch den Anlaufvorgang entstandene Temperaturverteilung<sup>38)</sup>, und im Anlaufvorgang überlagern sich Diffusion und Wärmeeffekte in komplizierter Weise. Man könnte daher für die Anfangsbedingung der Gleichung (4b) nur Näherungsannahmen machen. Uns kommt es hier jedoch nicht auf die Temperaturverteilung im einzelnen an, sondern auf die gesamte, zur Zeit  $t$  adsorbierte Gasmenge. Daher genügt hier eine mehr summarische Auswertung, und wir führen zu diesem Zweck in (4b) die mittlere Temperatur  $\bar{\vartheta}(t)$  ein.

Dadurch erhalten wir

$$\frac{d\bar{\vartheta}}{dt} = \frac{\lambda}{\gamma \left[ c - Q \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial \vartheta} \right)_{p_a} \right]} \cdot \frac{3}{R} \cdot \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (5b)$$

Hierin ist  $\lambda \cdot \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right)_{r=R}$  die Wärmestromdichte durch die äußere Oberfläche der Adsorbensmasse. Wir setzen dafür

$$\lambda \cdot \left( \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{1}{4 \pi R^2} \cdot \frac{\bar{\vartheta}}{W} \quad (6b)$$

wobei  $W$  den effektiven Wärmeübergangswiderstand von der Oberfläche der außen liegenden Adsorbenskörner bis ins Temperaturbad hinein bedeutet ( $W$  wird weiter unten experimentell bestimmt). Es wird also der gesamte Temperaturgradient in die Übergangsschicht Adsorbensmasse — Temperaturbad verschoben. Daß dieser Ansatz physikalisch nicht sinnlos ist, zeigten ja die oben besprochenen Temperaturmessungen.

Damit vereinfacht sich Gl. (5b) zu

$$\frac{d\bar{\vartheta}}{dt} = \frac{\bar{\vartheta}}{W \cdot m \left[ c - Q \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial \vartheta} \right)_{p_a} \right]} \quad (7b)$$

worin  $m = 4/3 \cdot \pi R^3$  die gesamte Adsorbensmenge bezeichnet.  $\left( \frac{\partial n}{\partial \vartheta} \right)_{p_a}$  kann in erster Nähe-

rung als temperaturunabhängig — also das Isobarenstück  $GG_\infty$  in Fig. 17 als geradlinig — angesehen werden (wieweit dies für  $KA$  erfüllt ist, zeigt Fig. 18). Dann ergibt die Integration von (7b) von  $t_c$  bis  $t$

$$\bar{\vartheta}(t) = \bar{\vartheta}_G \cdot e^{-k(t-t_G)} \quad (8b)$$

worin

$$k = \frac{1}{W \cdot m \left[ c - Q \cdot \left( \frac{\partial n}{\partial \vartheta} \right)_{p_a} \right]} \quad (9b)$$

<sup>38)</sup> Abgesehen davon, daß die Gültigkeit der Gleichung (4b) an den verschiedenen Stellen der Adsorbensmasse zu verschiedenen Zeiten einsetzt.

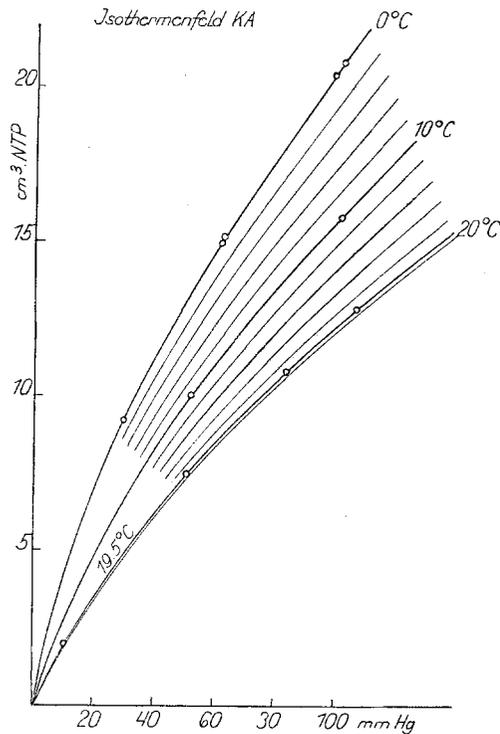


Fig. 18. Das Isothermenfeld der Kohle KA. Versuchsgas: CO<sub>2</sub>.

und  $\bar{\vartheta}_G$  = mittlere Temperatur zur Zeit  $t_G$ . Mit derselben Annahme erhält man für die adsorbierte Gasmenge (pro g Adsorbens) einfach

$$\bar{n}(t) = n_\infty + \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a} \cdot \bar{\vartheta}(t). \quad (10b)$$

Nun kann man bilden

$$\delta_{ads}(t) = \frac{\bar{n}(t) - n_A}{n_\infty - n_A} = 1 + \frac{1}{n_\infty - n_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a} \cdot \bar{\vartheta}_G \cdot e^{-k(t-t_G)} = 1 - a \cdot e^{-kt} \quad (11b)$$

mit

$$a = -\frac{1}{n_\infty - n_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{p_a} \cdot \bar{\vartheta}_G \cdot e^{+kt_G} \quad (12b)$$

und  $k$  wie in Gl. (9b).

Der Form nach stimmt die Beziehung (11b) also mit der empirisch gefundenen Gl. (1b) überein.

Die numerische Prüfung der Theorie geschieht im folgenden in doppelter Weise: erstens durch Vergleich der empirisch gefundenen Werte von  $k$  und  $a$  mit den aus (9b) und (12b) berechneten, zweitens durch Vergleich des gemessenen Temperaturverlaufs mit dem aus der Adsorptionskurve erhaltenen. Beide Methoden werden für KA durchgeführt.

1. Methode: Aus den Fig. 12 und 16 ergibt sich  $k = 0,0125 \text{ sec}^{-1}$ ;  $a = 0,37$ .

Für die in (9b) vorkommenden Größen hat man

$$m = 1 \text{ g},$$

$$\left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{100 \text{ mm}} = -0,4 \text{ ccm}^{\circ} \text{ C} = -1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Mole pro }^{\circ} \text{ C im Mittel zwischen } 0 \text{ und } +20^{\circ} \text{ (aus dem Isothermenfeld Fig. 18),}$$

$$Q = 6500 \text{ cal/Mol im Mittel zwischen } 0 \text{ und } 20 \text{ ccm/g Kohle (ebenfalls aus Fig. 18),}$$

$$c \approx 0,20 \text{ nach Landolt-Börnstein (cal}^{\circ} \text{ C),}$$

Für  $W$ , den effektiven Wärmeleitwiderstand, ergab sich<sup>39)</sup>:  $W = 255 \text{ sec}^{\circ} \text{ C/cal}$ .

Setzt man alle gegebenen Werte in Gl. (9b) ein, so ergibt sich:

$$k = 1/255 (0,2 + 6500 \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}) = 0,0123 \text{ sec}^{-1}.$$

Diese frappante Übereinstimmung mit dem empirischen Wert ist natürlich Zufall, zumal die Wärmeleitfähigkeit von Ar 20 Proz. größer ist als die von CO<sub>2</sub> (siehe Fußnote 39).

Zur Auswertung der Gl. (12b) braucht man noch

$$\frac{1}{n_\infty - n_A} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial \vartheta}\right)_{100 \text{ mm}} = -\frac{0,4}{20,5} = -0,02 \quad (\text{aus Fig. 18})$$

$$\bar{\vartheta}_G \approx 14^{\circ} \text{ C} \quad (\text{aus Fig. 12})$$

$$t_G = 20 \text{ sec} \quad (\text{aus Fig. 12})$$

<sup>39)</sup> Dieser Wert wurde auf folgende Weise bestimmt: das Adsorptionsgefäß wurde anstatt mit CO<sub>2</sub> mit 100 mm Ar angefüllt, das eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit besitzt. (Nach Landolt-Börnstein:  $\lambda_{\text{CO}_2} = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cmsec}^{\circ} \text{ C}$ ,  $\lambda_{\text{Ar}} = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cmsec}^{\circ} \text{ C}$  bei 0°C.) Nun brachte man das Gefäß auf etwa 50°C, tauchte es dann rasch in ein luftdurchperltes Eiswasserbad, wie es auch zu den Geschwindigkeitsmessungen benutzt worden war, und beobachtete mit dem Thermolement in der Mitte der Adsorbenschicht den Temperaturverlauf. Aus dem Gl. (7b) analogen linearen Ansatz:

$$\frac{d\bar{\vartheta}}{dt} = -\frac{\bar{\vartheta}}{m \cdot c \cdot W}$$

berechnet man:

$$\ln \frac{\bar{\vartheta}(t)}{\bar{\vartheta}(0)} = -\frac{t}{m \cdot c \cdot W},$$

und in der Tat stellten die gemessenen Temperaturkurven in der Form  $\log \bar{\vartheta}$  gegen  $t$  aufgetragen, gerade, einander parallele Linien dar (der Unterschied zwischen  $\bar{\vartheta}$  und dem gemessenen  $\vartheta_{Max}$  ist hierbei für die größenordnungsmäßige Bestimmung von  $W$  zu vernachlässigen). Aus ihrer Neigung wurde

$$m \cdot c \cdot W = 51 \text{ sec}$$

$$W = 255 \text{ sec}^{\circ} \text{ C/cal}$$

berechnet.

und berechnet daraus:  $a = 0,02 \cdot 14 \cdot e^{0,0125 \cdot 20} = 0,36$  in Übereinstimmung mit dem empirischen Wert.

2. Methode: Aus der Adsorptionskurve (Fig. 12) und dem Isothermenfeld (Fig. 18) wurde unter der Annahme, daß in jedem Augenblick Adsorptionsgleichgewicht herrscht, der Verlauf des Temperaturabfalls berechnet. Er ist in Fig. 19 zusammen mit den in der Mitte und am Rande der Adsorptionsschicht gemessenen Temperaturkurven aufgetragen. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie nur wünschen kann.

Aus all dem ergibt sich, daß die zur Durchführung der Rechnung gemachten Vereinfachungen, insbesondere die Einführung der mittleren Temperatur, zulässig sind und zu einem Ergebnis führen, das mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Dasselbe dürfte für SiE gelten, denn es ist ja in der Theorie nichts über die spezielle Art des Adsorbens enthalten<sup>40)</sup>.

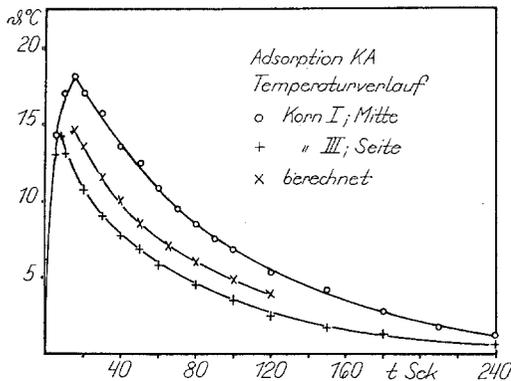


Fig. 19. Vergleich des an verschiedenen Stellen des Adsorptionsgefäßes gemessenen Temperaturverlaufs mit dem berechneten mittleren Verlauf.

b) Die Desorptionskurven. Bei der Desorption sind die Verhältnisse nur wenig anders als bei der Adsorption. Fig. 20 zeigt den Verlauf der Desorption von einem Anfangsdruck  $p_A$  gegen einen endlichen Außendruck  $p_a$  im Isothermenfeld. Wie man sieht, kann sich der nach der  $e$ -Funktion verlaufende Abklingvorgang  $G \rightarrow G_\infty$  nur dann ausbilden, wenn die Desorption wirklich gegen einen endlichen äußeren Druck  $p_a$  erfolgt.

Dies wurde durch Desorptionsmessungen gegen stufenweise abnehmenden Außendruck bestätigt (Fig. 21). Die Desorptionskurve gegen  $p_a = 30$  mm ist von demselben Typ wie die Adsorptionskurve in Fig. 12. Die Rechnung ergibt,

<sup>40)</sup> Ebenso ist nichts über die spezielle Art der Adsorption vorausgesetzt. Die Theorie kann z. B. in unveränderter Form auch auf die Kapillarkondensation angewandt werden.

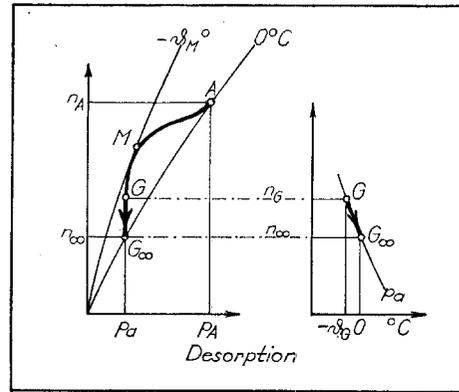


Fig. 20. Der Verlauf der Desorption mit Wärmeeffekten, qualitativ dargestellt im Isothermenfeld (links) und im Isobarenfeld (rechts). Anlaufperiode A—G und Gleichgewichtsperiode G— $G_\infty$ .

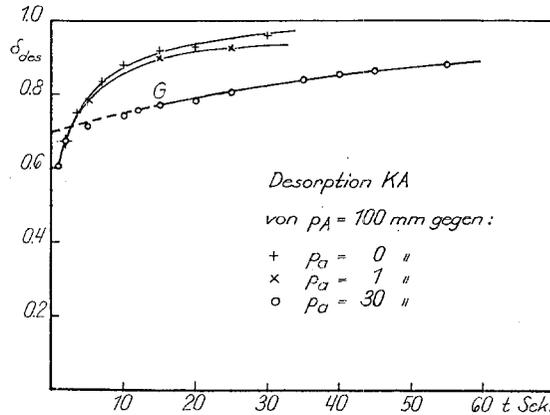


Fig. 21. Die allmähliche Verkümmern der Gleichgewichtsperiode bei der Desorption beim Übergang zu immer geringeren Außendruck.

daß die Gleichungen (8b) bis (12b) in unveränderter Form auch für die Desorption gelten, und für die obige Desorptionskurve lassen sich die Konstanten  $k$  und  $a$  ebenfalls aus den Beziehungen (9b) und (12b) berechnen. Doch soll auf die numerische Durchführung hier verzichtet werden.

Mit abnehmendem Außendruck verliert der Vorgang  $G \rightarrow G_\infty$  immer mehr an Bedeutung, bis schließlich bei  $p_a = 0$   $G$  und  $G_\infty$  im Nullpunkt des Isothermenfeldes zusammenfallen. Die dann gemessenen Desorptionsgeschwindigkeiten — das sind die in den Fig. 12 und 13 dargestellten — werden zwar auch noch wesentlich durch den Wärmetransport bestimmt, nur kann man sie nicht berechnen, da zur Wärmebilanzgleichung (2b) die zweite Beziehung fehlt, die man braucht, um die beiden Unbekannten  $\bar{\vartheta}$  und  $\bar{n}$  zu bestimmen.

### 3. Zusammenfassung.

Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen ist offenbar die starke Unsymmetrie in der Ad- und Desorption. Der Grund dieser Verschiedenartigkeit ist unmittelbar einzusehen: bei der Adsorption kann sich der zu dem Außendruck gehörige Gleichgewichtszustand verhältnismäßig schnell einstellen, während bei der Desorption gegen verschwindenden Außendruck ein solcher hemmender Gleichgewichtszustand entweder gar nicht oder höchstens gegen Ende der Entleerung erreicht wird.

Mit der Geschwindigkeit sind natürlich auch die Temperatureffekte bei der Desorption größer als bei der Adsorption. Diese Verstärkung der Temperatureffekte hat jedoch noch eine zweite Ursache: bei der Desorption wird das Gas aus den

Kornzwischenräumen herausgezogen, und dadurch nimmt die Wärmeleitfähigkeit der gesamten Adsorbensmasse wesentlich ab. Auf diese Weise erklären sich die bei der Ad- und Desorption gefundenen Unterschiede im Temperaturverlauf.

Die durch die Wärmeeffekte hervorgerufene Verschiedenartigkeit der Ad- und Desorption wird hier deshalb so besonders stark hervorgehoben, weil sie bei der Sorption mit strömenden Gasen — soweit dort merkliche Wärmeeffekte auftreten — gewiß eine Rolle spielen wird<sup>41)</sup> und weil man bisher bei Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit diese Fragen anscheinend vollständig vernachlässigt hat.

<sup>41)</sup> Im folgenden Kapitel werden Unterschiede in der Ad- und Desorption beim Betrieb mit strömendem Trägergas noch eingehend behandelt werden, die hier allerdings nicht auf Wärmeeffekten beruhen.

Schluß folgt.

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Prof. Dr. E. Manegold).

## Über Kapillarsysteme XXII<sub>2</sub>.

### Das Dialysepotential.

(Eingegangen am 6. Dezember 1938)

Von Erich Manegold und Karl Kalauch.

Um die Ursache und den Mechanismus der Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen näher kennenzulernen, ist es zweckmäßig, zunächst die Ursachen zu diskutieren, die das Auftreten eines Dialysepotentials bedingen. Beide Erscheinungen sind letzten Endes auf das gleiche Grundphänomen zurückzuführen: auf eine Veränderung der Ionenbeweglichkeit innerhalb des Kapillarsystems von Membranen.

Systematische Untersuchungen über Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen liegen bislang höchst spärlich in der Literatur vor. Die experimentellen Schwierigkeiten sind hier in vieler Hinsicht recht groß.

Mit dem Dialysepotential verhält es sich anders: hier ist die meßtechnische Seite des Problems ziemlich einfach und der Mechanismus des sich abspielenden Vorganges relativ durchsichtig.

Die große Zahl der darüber ausgeführten systematischen Experimentaluntersuchungen ermöglichte die Aufstellung einer sehr umfassenden quantitativen Theorie des Dialysepotentials.

Aus diesem Grunde wollen wir an den experimentellen und theoretischen Grundlagen des Dialysepotentials anknüpfen, um von hier aus die systematische Bearbeitung der Neutralitätsstörung an stromdurchflossenen Membranen vorzubereiten.

Diese Zusammenfassung erscheint um so notwendiger, da das in vielen — oft nicht leicht zugänglichen — Zeitschriften zerstreute Material eine eingehende zusammenfassende Behandlung noch nicht erfahren hat.

#### A. Die experimentellen Ergebnisse.

##### 1. Definitionen.

Wird eine konzentrierte Lösung eines  $1 \times 1$ -wertigen Elektrolyten von der Konzentration ( $c_e$ ) mit einer verdünnten Lösung desselben Elektrolyten ( $c_a$ ) überschichtet, so entsteht augenblicklich ein Diffusionsstrom in Richtung zur verdünnteren Lösung. Mit diesem Diffusionsstrom bildet sich gleichzeitig eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen aus, die allgemein als „Diffusionspotential  $E_D$ “ bezeichnet wird.

Nach Nernst ist die Größe dieser Potentialdifferenz bestimmt durch die Beziehung:

$$E_D = \frac{(U - V)}{(U + V)} \frac{RT}{F 0,4343} \log \frac{c_e}{c_a} \text{ Volt} \quad (1)$$

$$= \frac{(U - V)}{(U + V)} 0,0577 \log \frac{c_e}{c_a} \text{ Volt. } t = 18^\circ \text{ C.}$$

$U$  = Beweglichkeit des Kations.  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{Volt}^{-1}$ .

$V$  = Beweglichkeit des Anions.  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{Volt}^{-1}$ .

$R$  = 8,313 Volt. Coulomb.  $F$  = 96540 Coulomb.

$T$  = absolute Versuchstemperatur.