

Forschung

auf dem Gebiete des Ingenieurwesens

Band 29

Düsseldorf 1963

Nr. 2

DK 541.183.001.1

Zur Theorie der Sorption

Von Franz Kollmann VDI, München

Mitteilung aus dem Institut für Holzforschung und Holztechnik der Universität München

Trotz der Verwickeltheit der Vorgänge bei der isothermen Sorption von Dämpfen in kapillarporösen Körpern gelang es, auf statistischer Grundlage eine Sorptionsgleichung herzuleiten, die die Sorptionsisothermen im gesamten Bereich der relativen Feuchtigkeit richtig wiedergibt und es auch ermöglicht, den Einfluß einer Vorbehandlung des Körpers auf den Verlauf der Sorptionsisothermen zu erfassen.

1. Einleitung

Ein Großteil der in Technik und Wirtschaft verwendeten Baustoffe und Werkstoffe, insbesondere alle, die Lignocellulose enthalten, sind hygroskopisch, d. h. sie nehmen aus feuchten Gasen (z. B. Luft) Wasser auf. Während bestimmte Chemikalien (wie CaCl_2 , P_2O_5 und konzentrierte Schwefelsäure) Wasser absorbieren und dabei neue chemische Verbindungen oder Lösungen mit kleinerem Dampfdruck bilden, handelt es sich bei der Wasseraufnahme durch organische Stoffe (z. B. Holz, Baumwolle, Tabak, Haare, Darmsaiten) um viel schwieriger zu erklärende Erscheinungen. Allerdings bieten sich dazu Ansatzpunkte in der organischen Natur und der Struktur solcher Festkörper. Durch Lebensvorgänge hervorgerufen und aufgebaut, unterliegen sie statistischen Gesetzen in der Verteilung ihrer Bauelemente. Auf den Stoffwechsel und den Flüssigkeitstransport während ihres „Lebens“, das der technischen Nutzung in allen Fällen vorausgeht, angewiesen, benötigen diese Körper eine Kapillarstruktur. Es handelt sich also um poröse Körper mit kapillaren Hohlräumen. Diese Hohlräume und Spalte können Weiten in der Bandbreite des sichtbaren Lichts haben, aber auch submikroskopisch sein. Sie lassen sich dann am besten durch das Verhältnis der inneren Oberfläche zur äußeren Oberfläche oder zum Volum kennzeichnen. Die sich dabei abspielenden Erscheinungen sind Oberflächen- oder besser Grenzflächenerscheinungen, die an der Grenzfläche zweier Phasen — z. B. gasförmig gegen fest oder flüssig gegen flüssig — auftreten. Solche Grenzflächenerscheinungen findet man bei kolloidalen Systemen.

Als gesichert kann heute gelten, daß in der verholzten Zellwand ein Kapillarsystem vorhanden ist, dessen Spaltweiten etwa bei $10 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ cm}$ beginnen. Während C. v. Nägeli [1], W. Seifritz [2] sowie K. H. Meyer und H. Mark [3] individuelle Micelle der kristallinen Cellulose in der pflanzlichen verholzten Zellwand annahmen, die etwa backsteinartig wie in einer Mauer aneinandergesetzt sind und Dicken von 50 bis 60 \AA sowie Längen von mindestens 600 \AA haben sollten, wurde später die heute allgemein übernommene Theorie der Fransenmicelle entwickelt, die

auf eine Diskussionsbemerkung von P. A. Thiessen [4] zurückgeht. Streng gittermäßig geordnete, kristallisierte Bereiche von schwankenden Abmessungen sind mit parakristallinen Lockerstellen und amorphen Gebieten zu einem netzartigen Gebilde vereinigt [5]. O. Kratky [6] hat darauf hingewiesen, daß es zweierlei submikroskopische Hohlräume in der Zellwand gibt: 1. die in der Molekülrichtung verlaufenden, statistisch verteilten, kleineren und größeren Spalte, deren mittlerer, seitlicher Abstand die Micelldicke bestimmt, und 2. die amorphen Verbindungsteile der kristallisierten Bereiche, die — bedingt durch die Neigung der Fransen, auseinanderzustreben — eine kleinere Dichte als die gittermäßig gefügten Teile aufweisen.

Nimmt man an, die vorstehend erwähnten, durch Röntgen-Interferenzuntersuchungen als glaubhaft gestützten Abmessungen gelten auch im Mittel für die gittermäßig geordneten Teile der Fransenmicelle, so läßt sich berechnen, daß die Volume der einzelnen kristallisierten Bereiche zwischen etwa $1,5 \cdot 10^{-18}$ und $2,2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ schwanken. G. L. Clark [7] hat die ähnlichen Werte $1 \cdot 10^{-18}$ bis $2 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ veröffentlicht. Für Holz mit einer Rohdichte von $0,65 \text{ g/cm}^3$ (z. B. Eichenholz) kommt man (wenn die Reindichte der verholzten Zellwand $1,50 \text{ g/cm}^3$ und der Celluloseanteil 50% betragen) zu einer auf das Volum bezogenen inneren Oberfläche von $13 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

Diese innere Oberfläche ist aber zerklüftet; ihre Rauigkeit läßt sich durch die Spaltweiten zwischen den kristallisierten Bereichen ausdrücken. Die Spaltweiten beginnen — wie erwähnt wurde — bei 10 \AA , also bei molekularen Abmessungen. Daraus können sich für quantitative Betrachtungen erhebliche Schwierigkeiten ergeben. Infolge der Zerklüftung darf man auch nicht mit der wirklichen inneren Oberfläche, sondern muß mit einem kleineren Wert rechnen. Außerdem ist nach I. Langmuir [8] anzunehmen, daß die Adsorptionskräfte nicht gleichmäßig über die innere Oberfläche wirken, sondern an bestimmten Stellen größer sind als an anderen. Die statistisch ermittelte innere Oberfläche bleibt aber eine reale Größe für die Berechnung von Adsorptionsvorgängen.

2. Phasen der Sorption

Bei der Sorption der Dämpfe von benetzenden Flüssigkeiten in kapillar-porösen Körpern erhält man für den Zusammenhang zwischen der Stoff-Feuchtigkeit und der relativen Luftfeuchtigkeit bei gleichbleibender Temperatur charakteristische S-förmige Isothermen für die Adsorption und die Desorption. Die Kurven für die Desorption liegen dabei höher als die für die Adsorption. Sie bilden eine Hysterese-Schleife, für deren Ursache es verschiedene Erklärungen gibt, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

Die Vorgänge bei der Sorption sind sehr verwickelt. Man muß mehrere Phasen unterscheiden, die sich allerdings nicht scharf gegeneinander abgrenzen lassen. Zu Beginn der Sorption im Bereich niedriger Feuchtigkeiten spielen molekulare Anziehungskräfte eine entscheidende Rolle. Unter ihrem Einfluß kommt es zu einer geordneten Anlagerung der Wassermoleküle, die als Dipole auf die oberständigen OH-Gruppen der Cellulose-Micelle ansprechen. Durch die Bindung verlieren die Wassermoleküle einen Teil ihres Energie-Inhalts, der als Quellungswärme frei wird. Dieser Vorgang der Hydratation von OH-Gruppen an der Micell-Oberfläche ist zweifellos an eine monomolekulare Schichtdicke des adsorbierten Wassers gebunden, Bild 1. Die durch Polarisation geordneten Wasser-

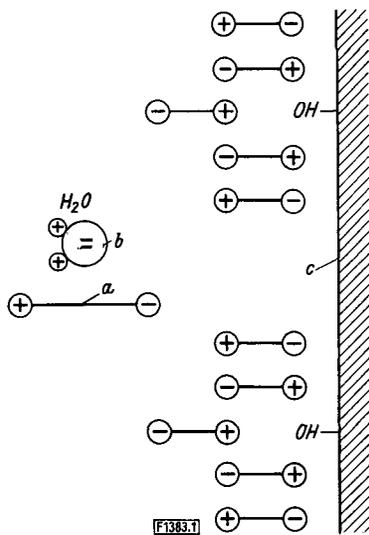


Bild 1. Hydratation von OH-Gruppen an einer Micell-Oberfläche nach A. Frey-Wyssling [11].

a Dipolschema eines Wassermoleküls, b Wassermolekül, c Micell-Oberfläche

moleküle beanspruchen weniger Raum als der ungeordnete Molekülschwarm in einem flüssigen Wassertropfen. Das durch Chemosorption gebundene Wasser ist gewissermaßen verdichtet. A. J. Stamm [9] berechnete die Dichte ρ des Quellungswassers in völlig trockenem Holz (Stoff-Feuchtigkeit $u = 0$) bei 25 °C zu $\rho = 1,30 \text{ g/cm}^3$. Er fand weiter $\rho = 1,20 \text{ g/cm}^3$ für $u = 0,10$, $\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$ für $u = 0,20$ und $\rho = 1,113 \text{ g/cm}^3$ für $u = 0,30$. Auch andere Forscher haben sich mit der Veränderung der Dichte des sorbierten Wassers in Abhängigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt u befaßt. Hierüber gab kürzlich B. Alinčič [10] einen Übersichtsbericht und nannte auf Grund eigener Versuche als Dichte für die ersten Anteile des von Cellulose sorbierten Wassers den Wert $1,4 \text{ g/cm}^3$. Daraus läßt sich schließen, daß das sorbierte Wasser im hygroscopischen Bereich von einem geordneten, anisotropen Zustand über Zwischenstufen zu einem ungeordneten, amorphen Zustand übergeht. Einleuchtend legte A. Frey-Wyssling [11] dar, daß die Chemosorption günstigste Ansatzpunkte an den Lockstellen der Fransenmicelle finden muß, da dort die Dipolfelder von mehr OH-Gruppen freiliegen als in der festen

Packung der kristallisierten Bereiche. Mit der restlosen Absättigung aller freien OH-Gruppen ist die Chemosorption beendet. Man kann schätzen (und manche physikalische Befunde, z. B. das Auftreten von Maxima in den Kurven, die die Abhängigkeit bestimmter mechanischer Eigenschaften von der Stoff-Feuchtigkeit im hygroscopischen Bereich wiedergeben, stützen dies), daß die Chemosorption bei 6 bis 8% Stoff-Feuchtigkeit (bezogen auf das reine Trockengewicht) abgeschlossen ist.

Andererseits verlaufen die Vorgänge der Chemosorption und der Adsorption in mancher Hinsicht ähnlich. Ferner spielt der Aufbau der pflanzlichen Zellwand aus Bestandteilen mit sehr unterschiedlichem Sorptionsvermögen eine solche Rolle, daß die Chemosorption und die Adsorption ineinander übergehen und sich überlagern. Bei der Adsorption kommt es mit steigendem relativem Dampfdruck zur Ausbildung mehrfach molekularer Schichten des Sorbenden auf der inneren Oberfläche des Adsorbens. F. Kollmann [12] gelangte auf Grund einfacher geometrischer Überlegungen zu der Erkenntnis, daß sich bereits bei dreifach molekularer Schicht an der Wand in zylindrischen Kapillaren eine halbkugelige Grenzfläche, also ein für die Kapillarkondensation charakteristischer Meniskus auszubilden vermag. Unter Zuhilfenahme der Thomsonschen Gleichung läßt sich aus dem dafür in Betracht kommenden Kapillarradius von etwa $9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ bei einer Temperatur von 23 °C ein relativer Dampfdruck von 30% und dementsprechend eine Ausgleichsfeuchtigkeit von 7 bis 8% berechnen. Dies würde bedeuten, daß die Grenze zwischen Kapillarkondensation und Adsorption etwa die gleiche wie die zwischen Chemosorption und Adsorption ist. Ein Widerspruch zwischen diesen Befunden besteht nicht; vielmehr wird nur von einer neuen Seite her die enge Verknüpfung von Chemosorption, Adsorption und Kapillarkondensation bewiesen. Allerdings sollte man dabei beachten, daß es sich bei der Kapillarkondensation in einem System submikroskopischer Kapillaren nicht um eine Füllung mit amorphem Wasser, sondern um eine Füllung durch mehrfache Molekülschichten in endlicher Anzahl in einem mehr oder minder anisotropen Zustand handelt. Die Kapillarkondensation in mikroskopischen Kapillaren entspricht hingegen einer Füllung mit Wasser im amorphen, isotropen Aggregatzustand.

3. Analytische Ansätze für die Sorptionsisothermen

Die kurz dargelegte Verwickeltheit und die wechselseitige Verketzung der Sorptionserscheinungen bereitete von Anfang an einer exakten analytischen Lösung große Schwierigkeiten. Vielfach wurden Ansätze versucht, mit denen sich vor allem H. Freundlich [13], E. Hückel [14] und F. Kollmann [15; 16] kritisch befaßten. Wegen der meist getroffenen vereinfachenden Annahmen erwiesen sich die entwickelten Formeln als den tatsächlichen Befunden lediglich näherungsweise oder nur in bestimmten Bereichen gerecht. Dies gilt auch für die von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller [17] erweiterte Theorie von I. Langmuir [8], die nach P. Görling [18] für Holz nur bis zum relativen Dampfdruck $\varphi = 0,8$ brauchbare Ergebnisse liefert. Eine von B. A. Posnow [19] hergeleitete empirische Gleichung trifft nach A. W. Lykow [20] ebenfalls nur in einem bestimmten Bereich zu, und zwar im Bereich $0,3 \leq \varphi \leq 1,0$.

Eine Theorie, die den Gesamtbereich der Sorption vom völlig trockenen Zustand bis zur Fasersättigung erfassen soll, hat vor kurzem L. Malmquist [21; 22] vorgelegt. Diese Theorie beruht im wesentlichen darauf, daß die Sorption von der geometrischen Struktur des Adsorbens abhängt und aus ihr mathematisch beschrieben werden kann („Raumtheorie der Sorption“). Aus dieser Vorstellung ergibt sich als wichtigste Einflußgröße ein Kohäsionsfaktor k_c , der auch den jeweiligen chemischen Zustand erfaßt. Als allgemeine Sorptionsgleichung ergab sich hiernach [23]

$$\varphi = \frac{1 - k_c [1 - (u/u_s)]}{1 + \frac{1}{64} \{ \sqrt{1 + 8 [(u_s/u) - 1]} - 1 \}^3} \dots (1).$$

In Gl. (1) bedeuten $\varphi = p/p_s$ den relativen Dampfdruck bzw. die relative Luftfeuchtigkeit, d. h. das Verhältnis des Dampfdruckes p in der Umgebung des Adsorbens zum Sättigungsdruck p_s des sorbierten Mediums (Wasser), u die Stoff-Feuchtigkeit und u_s den Feuchtigkeitsgehalt am Fasersättigungspunkt. *L. Malmquist* [23], der auch eine empirische Gleichung zum Berechnen von u_s als inverse Exponentialfunktion aufstellte, benutzte Gl. (1) und eine Gleichung für u_s als Funktion des Sättigungsdruckes von Wasser, um aus durch Versuche bestimmten Isothermen im hygroskopischen Bereich den Kohäsionsfaktor k_c zu berechnen. Er fand dabei Kurven, die eine sprunghafte Abnahme des Kohäsionsfaktors von 6/9 auf 3/9 oder weniger in Abhängigkeit vom Verhältnis u/u_s ergaben.

Unterzieht man Gl. (1), indem man sie zuerst nach k_c auflöst, einer Grenzwertbetrachtung¹⁾ für $u/u_s \rightarrow 1$ und $u/u_s \rightarrow 0$, so liefert diese für $u = u_s$ (hierfür ist $\varphi = 1$) den Grenzwert $\lim_{u \rightarrow u_s} k_c \rightarrow 0$. Für $u \rightarrow 0$ gilt $\varphi \rightarrow 0$; die

Grenzwertbetrachtung führt nach einigen Umformungen zu

$$\lim_{u \rightarrow 0} k_c = 1 - \lim_{u \rightarrow 0} \left[\frac{\partial^2 \varphi / \partial u^2}{48 u^{-1/2}} (8 u_s)^{3/2} \right] \dots (2).$$

Man nimmt nun an, daß sich im Anfangsbereich der Sorption die hygroskopischen Isothermen durch den Ansatz

$$u = a \varphi^{1/m} \dots (3)$$

von *H. Freundlich* [13] mit a und m als zwei Konstanten wiedergeben lassen. Für $1/m < 1$ ist der zur φ -Achse konkave Verlauf der Isothermen qualitativ richtig erfaßt. Aus Gl. (3) folgt

$$\frac{d^2 \varphi}{d u^2} = \frac{1}{a^m} m(m-1) u^{m-2} \dots (4).$$

Setzt man den Ausdruck nach Gl. (4) in Gl. (2) ein, so ergibt sich mit der Abkürzung $k = m(m-1)/a^m$ der Grenzwert

$$\lim_{u \rightarrow 0} k_c = 1 - \lim_{u \rightarrow 0} (k u^{m-3/2}) \dots (5).$$

Aus Gl. (5) folgt für $m < 3/2$ (bzw. $2/3 < 1/m < 1$) der Grenzwert

$$\lim_{u \rightarrow 0} k_c = -\infty,$$

für $m = 3/2$ (bzw. $1/m = 2/3$) der Grenzwert

$$\lim_{u \rightarrow 0} k_c = 1 - k$$

und für $m > 3/2$ (bzw. $0 < 1/m < 2/3$) der Grenzwert

$$\lim_{u \rightarrow 0} k_c = 1.$$

Bei Adsorptionsversuchen mit Eichenholz, das thermisch 6 h lang bei 70, 150 bzw. 180 °C vorbehandelt worden war, ergaben sich die in Bild 2 aufgetragenen 20 °C-Isothermen [16]. Bemerkenswert ist der außerordentlich flache, wenig gekrümmte Verlauf im Bereich niedriger φ - bzw. u -Werte. Greift man aus Bild 2 für die einzelnen Isothermen die zugehörigen Werte von u , u_s und φ heraus und setzt sie in Gl. (1) ein, so kann man die Kohäsionsfaktoren k_c berechnen. Bild 3 zeigt das Ergebnis. Unterhalb von $u/u_s = 0,3$

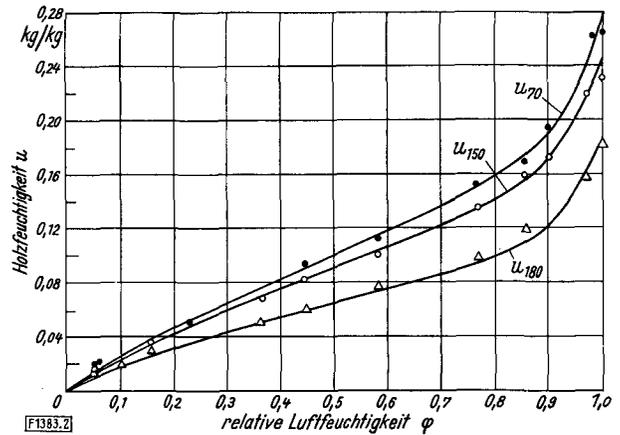


Bild 2. 20 °C-Adsorptions-Isothermen für Eichenholz, das vor der Sorption 6 h lang bei 70, 150 bzw. 180 °C vorbehandelt worden war.

Die die Meßpunkte ausgleichenden Kurven entsprechen Gl. (8a) bis (8c); u_{70} , u_{150} und u_{180} Holzfeuchtigkeit u nach Vorbehandlung bei 70, 150 bzw. 180 °C.

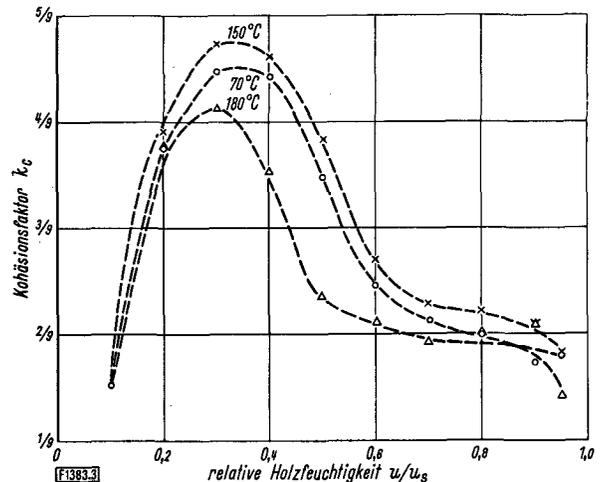


Bild 3. Abhängigkeit des Kohäsionsfaktors k_c von der relativen Holzfeuchtigkeit u/u_s für die drei 20 °C-Adsorptions-Isothermen nach Bild 2 mit 6 h langer Vorbehandlung bei 70, 150 bzw. 180 °C.

fallen die k_c -Werte rasch ab und streben für sehr kleine Werte von u/u_s sogar negative Werte von k_c an (aus Bild 3 nicht ersichtlich). *L. Malmquist* [23] hatte einen negativen Kohäsionsfaktor $k_c = -2/3$ für Holzkohle gefunden und die Erklärung hinzugefügt, ein negativer Kohäsionsfaktor bedeute, daß der Stoff „wasserabstoßend“ geworden sei. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die thermische Vorbehandlung des Holzes eine Wirkung in dieser Richtung hat. Es muß aber gesagt werden, daß auch Adsorptions-Isothermen von unbehandeltem Holz oft bei niedrigen φ -Werten sehr flach verlaufen. Einen steilen Anstieg mit stärkerer Krümmung der u , φ -Kurven findet man im wesentlichen nur bei Desorptions-Isothermen; bei ihnen können die Werte $0 < 1/m < 2/3$ erreicht werden. Die Raumtheorie der Sorption nach *L. Malmquist* wird dadurch in ihrer Anwendbarkeit eingeschränkt oder bedarf eines weiteren Ausbaus, wenn sie gleichermaßen für Desorption und Adsorption gelten soll.

4. Eine statistische Theorie der Sorption

In kapillar-porösen Körpern mit entsprechender Affinität zwischen dem Sorbenden und dem Adsorbens muß nach der ersten Phase der monomolekularen Adsorption (Chemosorption) eine Feuchtigkeitsaufnahme stattfinden, die zunächst mehrfach-, dann vielfach-molekulare Schicht-

¹⁾ Für die Ausführung vieler Rechenarbeiten im Zusammenhang mit dieser Untersuchung dankt der Verfasser den Herren Dipl.-Ing. *H. Schneider* und Dipl.-Ing. *L. Weichert*.

dicken der sorbierten Moleküle herbeiführt. Wie nachgewiesen wurde, besteht Überlagerung und fließender Übergang von Adsorption und Kapillarkondensation im ganzen Bereich der Sorption, also von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 1$. Je nach dem Sättigungsgrad und der Temperatur der Luft dürfte die Adsorption oder die Kapillarkondensation überwiegen [16].

Die Kapillarkondensation bewirkt eine Füllung zunächst der submikroskopischen Poren. Ihre kleinste Spaltweite wurde schon zu etwa 10^{-7} cm angegeben. Soweit sich diese Spalte zwischen den kristallisierten Bereichen in der Zellwand als Micellabstände oder als lichte Weiten von amorphen Lockerstellen erstrecken, mögen sie nach oben etwa durch den Wert 10^{-6} cm begrenzt sein, wie sich aus polarisations- und röntgenoptischen Untersuchungen herleiten läßt [24; 25]. Holz ist ein biologisch gewachsener Körper. Biologisch gewachsene Körper folgen in der Verteilung ihrer stabilen Eigenschaften Verteilungsgesetzen, die sich mehr oder minder eng an die *Gaußsche* Normalverteilung (Zufallskurve) anlehnen. Beispielsweise erhält man solche eingipfelige, im wesentlichen symmetrische Verteilungskurven, wenn man die Korngrößen von Samen, die Baumhöhen in einem Fichtenbestand, die Körperlängen ausgewachsener Lebewesen der gleichen Art und Rasse, die Anzahl der Fiedern im Eschenblatt oder die Rohdichte (und davon abhängig die Druckfestigkeit) von Proben einer Holzart bei gleicher Feuchtigkeit untersucht und graphisch darstellt. Unter diesen Umständen ist der Schluß berechtigt, daß auch die Weite der submikroskopischen Poren im Holz einer statistischen Verteilung unterliegt. Der Porenfüllungsvorgang und – durch ihn bedingt – die Zunahme der Holzfeuchtigkeit infolge der Kapillarkondensation dürften deshalb mit hoher Wahrscheinlichkeit ebenfalls einem Verteilungsgesetz folgen. Es ist dabei sinnvoll, nur den aufsteigenden Ast der Normalverteilung bis zu ihrem ersten Wendepunkt heranzuziehen.

Dies ergibt sich zwingend daraus, daß die Sorptionsisotherme im Wirkungsbereich der Kapillarkondensation nach der positiven Seite der u -Achse mit steiler werdendem Anstieg bei Annäherung an den Sättigungspunkt ($\varphi = 1$) sein muß. Hieraus wiederum folgt, daß der erste Wendepunkt der Normalverteilung ($u'' = d^2 u/d \varphi^2 = 0$) auf einer Parallelen zur u -Achse mit dem Abszissenwert $\varphi = 1$ liegt, da die Kurve aus physikalischen Gründen nicht aus der konkaven in die konvexe Form übergehen darf. Allerdings erhebt sich die Frage, wie sich diese mathematisch-physikalisch bedingte Annahme mit der Vorstellung verbinden läßt, daß die submikroskopischen Spalte im Micellargefüge in ihren Weiten statistisch nach einer Normalverteilung zunehmen. Tatsächlich vergrößern sich aber die Spalte nur bis zum ersten Wendepunkt der Glockenkurve; von dort an werden die Werte unreal. Hierfür läßt sich, zumindest qualitativ, aus der Struktur eine Erklärung geben. In dem biologischen Gebilde „verholzte Zellwand mit ihrem Micellargefüge in den einzelnen Schichten (Lamellen)“ waltet zunächst das beim Aufbau der stabilen Eigenschaften (zu denen auch die submikroskopischen Spaltweiten zählen) gültige Gesetz der Normalverteilung. Dieses Gesetz kann aber nur wirken, solange die Spaltweiten einen kritischen Wert nicht überschreiten. Dieser kritische Wert ergibt sich aus der Kohäsion des Micellargefüges. Die intermicellaren Spalte (sei es als Micellabstände, sei es als Weiten der parakristallinen oder amorphen Lockerstellen) dürfen über eine bestimmte Weite nicht hinausgehen, damit die Kohäsion nicht leidet oder sogar aufgehoben wird. Das allgemeine Gesetz der Normalverteilung ist also in seinem Gültigkeitsbereich durch das Gesetz der Bauplan-Erfüllung eingeschränkt, das in diesem Falle die Herstellung und die Sicherung der Kohäsion gebietet. Gemäß Bild 4 wird also nur der ausgezogene Teil der Glockenkurve beim Entstehen der micellaren Spalte ausgenutzt; als oberer Grenzwert wurde bereits 10^{-6} cm geschätzt. Weitere intermicellare Spalte gibt es nicht.

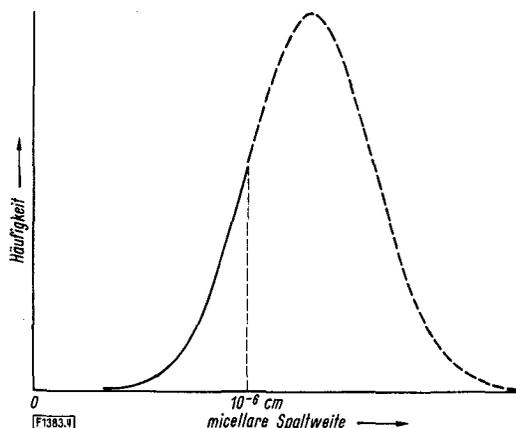


Bild 4. Schema der Verteilung der submikroskopischen (micellaren) Spalte, die an der submikroskopischen Kapillarkondensation mitwirken.

Die Häufigkeitsverteilung der Spaltweite wird durch den ausgezogenen gezeichneten Teil der *Gaußschen* Normalverteilung wiedergegeben.

Die Gleichung der Sorptions-Isotherme lautet nun

$$u = a \varphi^n + c e^{-b_0(\varphi - \mu)^2} \dots \dots \dots (6)$$

mit a , c , n und b_0 als für jeweils eine Isotherme konstanten Parametern und mit der Abkürzung $\mu = 1 + (1/\sqrt{2} b_0)$. Führt man noch die Abkürzungen $\psi = \varphi - 1$ und $b = \sqrt{2} b_0$ ein, so geht Gl. (6) in

$$u = a \varphi^n + c e^{-\frac{1}{2}(b\psi - 1)^2} \dots \dots \dots (7)$$

über. Die in Bild 2 eingezeichneten Sorptionsisothermen wurden nach Gl. (7) berechnet. Man sieht, daß Gl. (7) die Sorptionserscheinungen von Holz im Gesamtbereich des relativen Dampfdrucks bzw. der relativen Luftfeuchtigkeit qualitativ und quantitativ einwandfrei beschreibt und sich auch dazu eignet, Änderungen des Sorptionspotentials des Adsorbens (z. B. durch thermische Vorbehandlung) wiederzugeben. Im Falle der schon erwähnten 20 °C-Adsorptions-Isothermen des 6 h lang vorbehandelten Eichenholzes wurden die nachstehenden numerischen Formen von Gl. (7) für die Holzfeuchtigkeit u_{70} , u_{150} und u_{180} nach der Vorbehandlung bei 70, 150 bzw. 180 °C berechnet:

$$u_{70} = 0,183 \varphi^{0,85} + 0,1556 e^{-\frac{1}{2}(10,0\psi - 1)^2} \dots (8a),$$

$$u_{150} = 0,168 \varphi^{0,88} + 0,1270 e^{-\frac{1}{2}(10,5\psi - 1)^2} \dots (8b),$$

$$u_{180} = 0,115 \varphi^{0,82} + 0,1187 e^{-\frac{1}{2}(9,5\psi - 1)^2} \dots (8c).$$

Aus einer näheren Betrachtung dieser numerischen Gleichungen läßt sich der Schluß ziehen, daß a und c von der Temperatur und den Eigenschaften des Adsorbens, hingegen n und b wahrscheinlich nur von der Temperatur abhängige Konstanten sind.

In der Folge wurde die Brauchbarkeit von Gl. (7) zur Auswertung der sehr umfangreichen, über mehrere Jahre hinweg an verschiedenen Hölzern ohne und mit verschiedener Vorbehandlung bei wechselnden Temperaturen vorgenommenen Sorptionsversuche überprüft. Dabei stellte sich heraus, daß die allgemeine Gültigkeit der Gleichung für die Sorptions-Isotherme erst durch den erweiterten Ansatz

$$u = a \varphi^n + c_1 e^{-\frac{1}{2}(b_1\psi - 1)^2} + c_2 e^{-\frac{1}{2}(b_2\psi - 1)^2} \dots (9)$$

mit c_1 , b_1 und c_2 , b_2 als neuen Konstanten an Stelle von c , b in Gl. (7) erreicht wird. Es wurde also ein zweites Glied angefügt, das ebenfalls eine Verteilungsfunktion enthält. Begründen läßt sich dies damit, daß das Holz außer den submikroskopischen Spalten auch mikroskopische Kapil-

laren enthält, die ebenfalls nach einer Normalverteilung vorkommen. Die engsten mikroskopischen Kapillaren sind jene in den Schließhäuten der Hofstüpfel mit etwa 0,02 bis 0,1 µm Dmr. ($2 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm), während die Lumina der Librifasern, die den Geweben der Laubhölzer die Festigkeit verleihen, 5 bis 50 µm Dmr. ($5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ cm), die der Nadelholztracheiden 4 bis 80 µm Dmr. ($4 \cdot 10^{-4}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ cm) und die der Laubholzgefäße 10 bis 500 µm Dmr. ($1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ cm) aufweisen [26]. Mit Hilfe der Thomsonschen Gleichung für den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche läßt sich berechnen, daß einem Kapillarradius von 10^{-6} cm bei etwa 23 °C ein relativer Dampfdruck von etwa 0,9 entspricht [26]. Oberhalb dieses Grenzwerts des relativen Dampfdrucks kann man von

Tafel 1. Konstanten der statistischen Sorptionsgleichung für unbehandelte Hölzer und Preßvollholz bei verschiedenen Sorptionstemperaturen.

Holzart	Sorptionstemperatur °C	Konstante in Gl. (9)					
		a	n	c ₁	b ₁	c ₂	b ₂
Fichte	25	0,113	0,54	0,192	2,70	0,09	20,5
	50	0,102	0,66	0,182	3,47	0,07	18,5
	75	0,095	0,67	0,169	4,84	0,09	16,1
	100	0,095	0,83	0,115	5,51	0,07	14,2
Rotbuche	25	0,108	0,64	0,202	2,75	0,10	21,0
	50	0,097	0,62	0,209	3,16	0,06	17,4
	75	0,072	0,63	0,203	3,64	0,07	16,7
	100	0,065	0,65	0,175	4,32	0,07	13,4
Preßvollholz	25	0,095	0,54	0,187	2,95	—	—
	50	0,091	0,60	0,187	3,60	—	—
	75	0,082	0,72	0,183	4,00	—	—
	100	0,076	0,80	0,136	4,24	—	—

Kapillarkondensation in dem Sinne sprechen, daß das Wasser als Flüssigkeit, d. h. im amorphen Aggregatzustand, in den Zellhohlräumen vorhanden ist.

5. Experimentelle Überprüfung

Nun wurden Gl. (9) und damit die statistische Theorie der Sorption auf sämtliche durch Versuche gewonnenen Sorptionsisothermen angewendet und die auftretenden Konstanten nach Vorgabe jeweils einiger Meßpunkte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die Auflösung der einzelnen Bestimmungsgleichungen wäre dabei so zeitraubend geworden, daß es zweckmäßig erschien, die Rechnung nach entsprechender Programmierung mittels einer elektronischen Datenverarbeitungsanlage vorzunehmen. Für die berechneten Kurven ergab sich an keiner Stelle eine größere Abweichung als $\pm 0,1\%$ von den Eingabewerten. Dies beweist, daß Gl. (9) den Verlauf der Sorptionsisotherme allgemein richtig beschreibt. Die Konstanten a, n, c₁, b₁, c₂, b₂ sind in Tafel 1 für unbehandelte Hölzer bei verschiedenen Sorptionstemperaturen,

Tafel 3. Konstanten der statistischen Sorptionsgleichung für verschieden stark bestrahlte Hölzer bei einer Sorptionstemperatur von 25 °C.

Holzart	Behandlung	Konstante in Gl. (9)					
		a	n	c ₁	b ₁	c ₂	b ₂
Fichte	unbestrahlt	0,112	0,55	0,25	3,86	0,04	17,0
	einmal bestrahlt	0,107	0,57	0,22	3,76	0,05	15,8
	zweimal bestrahlt	0,103	0,56	0,21	3,74	0,16	21,0
Rotbuche	unbestrahlt	0,125	0,64	0,24	3,85	0,05	16,4
	einmal bestrahlt	0,110	0,62	0,23	3,56	0,05	12,7
	zweimal bestrahlt	0,100	0,63	0,21	3,91	0,12	15,0

Tafel 2. Konstanten der statistischen Sorptionsgleichung für thermisch vorbehandelte Hölzer bei einer Sorptionstemperatur von 25 °C.

Holzart	Temperatur bei der Vorbehandlung °C	Konstante in Gl. (9)																	
		a bei einer Vorbehandlungsdauer von			n bei einer Vorbehandlungsdauer von			c ₁ bei einer Vorbehandlungsdauer von			b ₁ bei einer Vorbehandlungsdauer von			c ₂ bei einer Vorbehandlungsdauer von			b ₂ bei einer Vorbehandlungsdauer von		
		6 h	24 h	48 h	6 h	24 h	48 h	6 h	24 h	48 h	6 h	24 h	48 h	6 h	24 h	48 h	6 h	24 h	48 h
Kiefer	70	0,153	0,152	0,153	0,677	0,674	0,677	0,119	0,118	0,116	4,03	3,91	4,03	0,13	0,12	0,13	20,4	21,1	20,4
	100	0,151	0,146	0,147	0,682	0,668	0,679	0,117	0,116	0,113	3,93	3,63	3,91	0,12	0,12	0,11	20,2	20,6	20,1
	130	0,149	0,137	0,140	0,693	0,653	0,706	0,108	0,109	0,087	4,17	3,84	4,70	0,13	0,13	0,12	20,8	20,6	21,5
	150	0,143	0,124	0,117	0,686	0,662	0,695	0,093	0,082	0,062	4,41	4,04	4,25	0,13	0,13	0,13	20,7	21,5	21,5
	180	0,123	0,113	0,113	0,679	0,658	0,665	0,067	0,036	0,022	5,38	5,12	5,38	0,11	0,10	—	21,7	23,1	—
Rotbuche	70	0,151	0,151	0,151	0,777	0,777	0,777	0,158	0,159	0,158	3,17	3,51	3,49	0,11	0,10	0,10	13,4	14,0	13,6
	100	0,150	0,145	0,141	0,772	0,772	0,766	0,153	0,152	0,153	3,42	3,40	3,32	0,11	0,10	0,10	13,1	14,1	15,2
	130	0,145	0,133	0,134	0,774	0,752	0,775	0,141	0,138	0,126	2,98	2,89	3,08	0,12	0,11	0,10	14,6	14,7	14,8
	150	0,142	0,121	0,106	0,787	0,738	0,716	0,134	0,128	0,117	3,54	3,25	3,14	0,11	0,10	0,09	14,0	15,8	17,5
	180	0,109	0,103	0,090	0,735	0,715	0,717	0,123	0,111	0,087	3,92	6,36	4,43	0,12	0,06	—	16,1	16,9	—
Eiche	70	0,147	0,149	0,150	0,711	0,715	0,718	0,114	0,111	0,111	2,86	2,93	2,97	0,10	0,10	0,09	19,9	19,2	19,3
	100	0,144	0,144	0,145	0,702	0,704	0,715	0,115	0,112	0,111	2,79	3,43	2,91	0,10	0,08	0,09	19,4	22,0	19,3
	130	0,139	0,129	0,131	0,710	0,684	0,706	0,110	0,108	0,108	2,81	2,60	3,55	0,08	0,09	0,07	19,4	19,2	29,7
	150	0,131	0,115	0,108	0,715	0,679	0,685	0,103	0,093	0,080	2,93	3,29	2,92	0,08	0,08	0,08	21,6	20,8	21,8
	180	0,101	0,091	0,120	0,659	0,663	0,728	0,086	0,056	0,035	2,88	4,51	2,90	0,06	0,05	0,07	24,6	20,5	23,1

in Tafel 2 für thermisch vorbehandelte Hölzer bei einer Sorptionstemperatur von 25 °C und in Tafel 3 für mit einem Gemisch starker γ -Strahlen und Neutronenstrahlen von verschiedener Dosisleistung (vgl. später Bild 16) bestrahlte Hölzer bei einer Sorptionstemperatur von 25 °C zusammengestellt worden.

Mit den aus Tafel 1 entnommenen Konstanten für Fichtenholz bei den Sorptionstemperaturen 25 und 100 °C als Beispiele wurden die einzelnen Glieder von Gl. (9) berechnet und die ihnen entsprechenden Kurven in Bild 5 und 6 aufgezeichnet. Man sieht, welche Anteile bei den einzelnen relativen Dampfdrücken das Adsorptionsglied und die Glieder der submikroskopischen sowie der mikroskopischen Kapillarkondensation am gesamten Kurvenverlauf haben. Die Kapillarkondensation wirkt sich praktisch erst oberhalb $\varphi = 0,8$ aus. Mit steigender Sorptionstemperatur werden die Adsorptionskurven wesentlich flacher. Bemerkenswert ist auch, daß sich für Preßvollholz die Konstanten c_2 und b_2 nicht mehr angeben ließen, da die Adsorptionsisothermen für relative Luftfeuchtigkeiten $\varphi > 0,9$ plötz-

lich steil nach oben strebten. Erwartet wurde demgegenüber ein Entfallen der mikroskopischen Kapillarkondensation für das unter hohem Druck von etwa 280 kp/cm² verdichtete Holz, das mit einer Dichte von 1,46 g/cm³ praktisch porenfrei ist (das rechnerische Porenvolum beträgt nur mehr 2,67%). Das Ausbrechen der Adsorptionsisotherme nach oben dürfte durch Ausbilden stark hygroskopischer Gruppen bei der die Anwendung von Druck und Wärme auf Holz begleitenden Hydrolyse bestimmter Holzbestandteile verursacht sein.

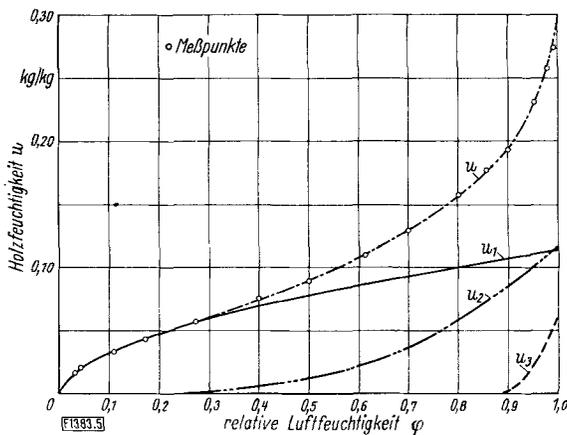


Bild 5. Vergleich der berechneten und der gemessenen Sorptionsisotherme für unbehandeltes Fichtenholz bei einer Sorptionstemperatur von 25 °C.

$u = u_1 + u_2 + u_3$ Holzfeuchtigkeit mit den nach Gl. (9) berechneten Anteilen $u_1 = 0,113 \varphi^{0,54}$ der Adsorption, $u_2 = 0,192 e^{-\frac{1}{2}(2,7\psi-1)^2}$ der submikroskopischen Kapillarkondensation und $u_3 = 0,09 e^{-\frac{1}{2}(20,5\psi-1)^2}$ der mikroskopischen Kapillarkondensation

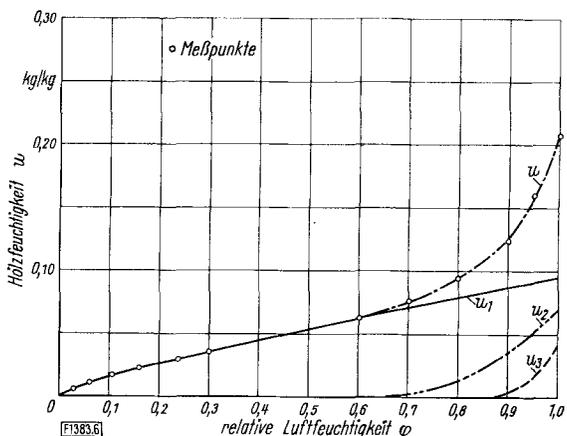


Bild 6. Vergleich der berechneten und der gemessenen Sorptionsisotherme für unbehandeltes Fichtenholz bei einer Sorptionstemperatur von 100 °C.

$u = u_1 + u_2 + u_3$ Holzfeuchtigkeit mit den nach Gl. (9) berechneten Anteilen $u_1 = 0,095 \varphi^{0,83}$ der Adsorption, $u_2 = 0,115 e^{-\frac{1}{2}(5,51\psi-1)^2}$ der submikroskopischen Kapillarkondensation und $u_3 = 0,07 e^{-\frac{1}{2}(14,2\psi-1)^2}$ der mikroskopischen Kapillarkondensation

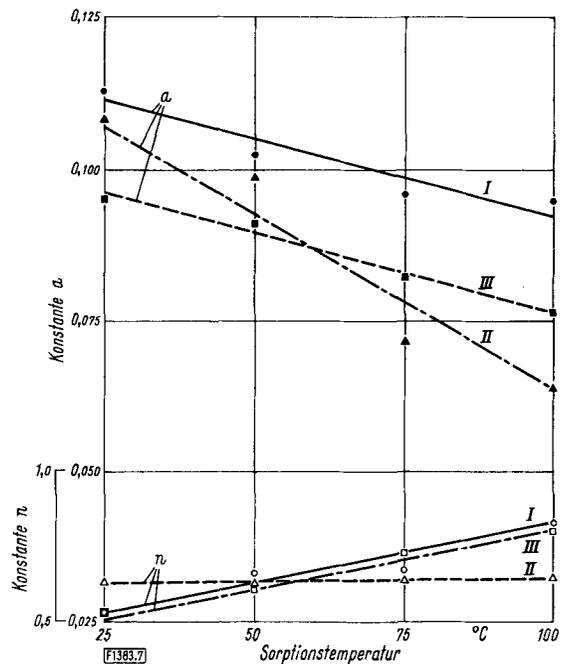


Bild 7. Abhängigkeit der Konstanten a und n in Gl. (9) von der Sorptionstemperatur für unbehandelte Holzsorten.

I Fichte, II Buche, III Preßvollholz

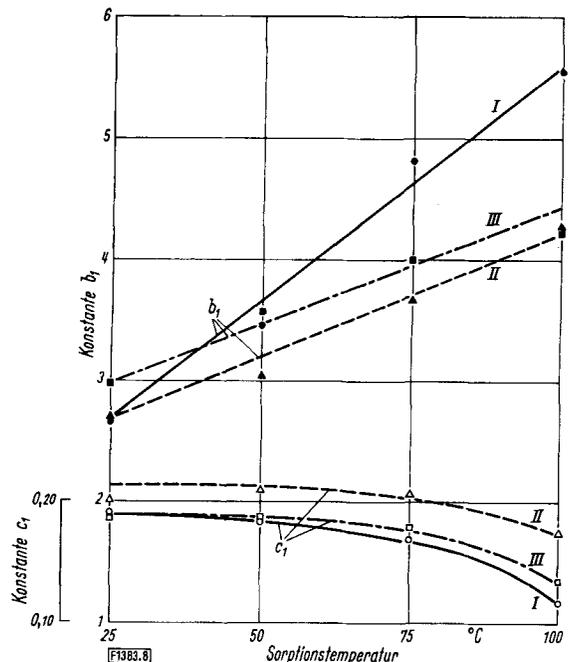


Bild 8. Abhängigkeit der Konstanten b_1 und c_1 in Gl. (9) von der Sorptionstemperatur für unbehandelte Holzsorten.

I bis III wie bei Bild 7

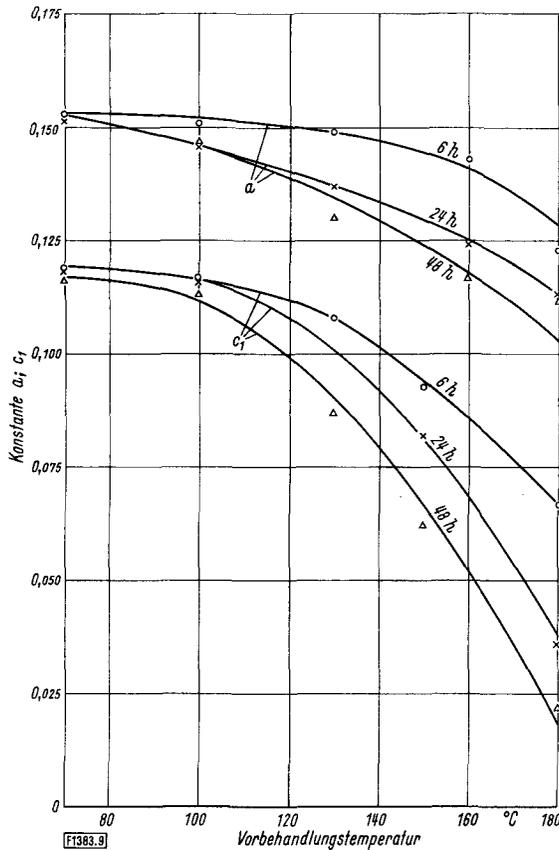


Bild 9. Verlauf der Konstanten α und c_1 für Kiefernholz.

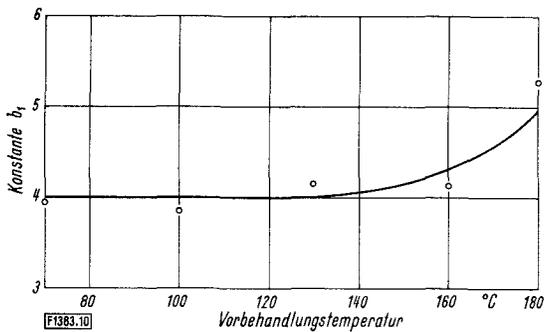


Bild 10. Verlauf der Konstante b_1 für Kiefernholz als Mittelwert der Einzelwerte für 6, 24 und 48 h Vorbehandlungsdauer.

Bild 9 und 10. Abhängigkeit der Konstanten in Gl. (9) von der Vorbehandlungstemperatur bei verschiedener Vorbehandlungsdauer für Kiefernholz bei einer Sorptionstemperatur von 25 °C. Für die Konstanten n , b_2 und c_2 gelten im Bereich der Vorbehandlungstemperatur und der Vorbehandlungsdauer die Mittelwerte $n = 0,68$, $b_2 = 21,0$ und $c_2 = 0,122$.

Man beachte ferner die annähernde Konstanz der Werte von c_2 in Tafel 1 und 2. Für die übrigen Konstanten bestehen klare Abhängigkeiten von der Temperatur und von der Erwärmungsdauer bei thermischer Vorbehandlung (vgl. Tafel 2), wie aus den Kurven in Bild 7 bis 14 hervorgeht. Der lineare Abfall von α besagt, daß das Sorptionsvermögen mit steigender Temperatur abnimmt. Diese Tatsache ist aus Versuchen bekannt. Das Steigen von n (eine Ausnahme bildet Buche mit gleichbleibendem n) bedeutet, daß die Adsorptionskurven mit zunehmender Temperatur flacher verlaufen. Der späte Beginn und der steile Verlauf (zu niedrigen Werten für $\varphi = 1$ hin) der Funktionen für das zweite und das dritte Glied in Gl. (9) bei 100 °C Sorptionstemperatur läßt erkennen, daß bei der Verdampfungs-

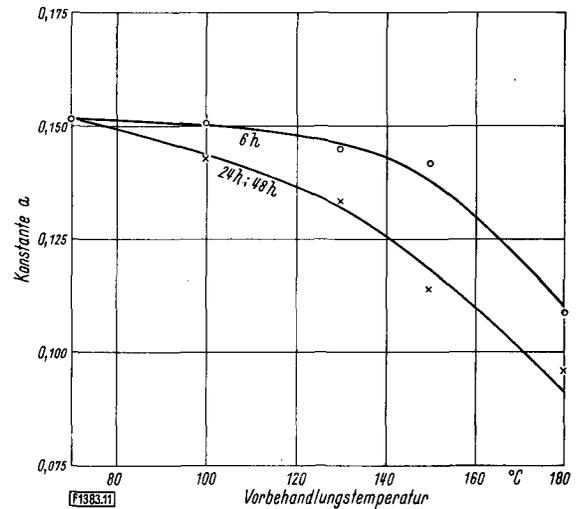


Bild 11. Verlauf der Konstante α für Buchenholz.

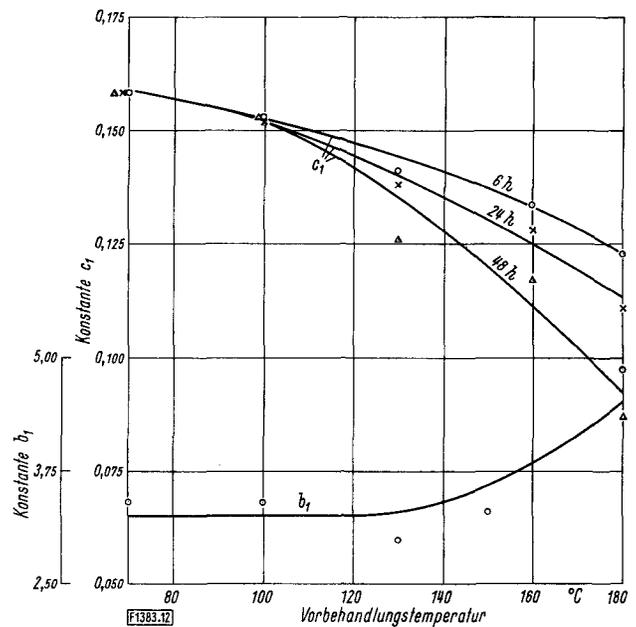


Bild 12. Verlauf der Konstante c_1 und der Konstante b_1 für Buchenholz. b_1 als Mittelwert der Einzelwerte für 6, 24 und 48 h Vorbehandlungsdauer.

Bild 11 und 12. Abhängigkeit der Konstanten in Gl. (9) von der Vorbehandlungstemperatur bei verschiedener Vorbehandlungsdauer für Buchenholz bei einer Sorptionstemperatur von 25 °C. Für die Konstanten n , b_2 und c_2 gelten im Bereich der Vorbehandlungstemperatur und der Vorbehandlungsdauer die Mittelwerte $n = 0,76$, $b_2 = 14,9$ und $c_2 = 0,102$.

temperatur des Wassers die submikroskopische und die mikroskopische Kapillarkondensation sehr an Bedeutung verlieren. Tatsächlich erreicht das Sorptionsverhalten von Holz für $\varphi = 1$ bei 100 °C und 760 Torr einen kritischen, instabilen Punkt. Schon bei einer kleinen Erhöhung der Temperatur über 100 °C fällt die hygroskopische Ausgleichfeuchtigkeit im Heißdampfgebiet sehr steil ab [27], Bild 15. Die mikroskopische und die submikroskopische Kapillarkondensation verschwinden völlig; aber auch die mehrfach molekulare Adsorption kann immer weniger stattfinden, da die Bewegungen der Wassermoleküle zu lebhaft werden.

Aus den Werten von Tafel 3 geht hervor, daß die Bestrahlung den Krümmungscharakter der Adsorptionskurve nicht verändert, da n konstant bleibt. Der Abfall von α mit zu-

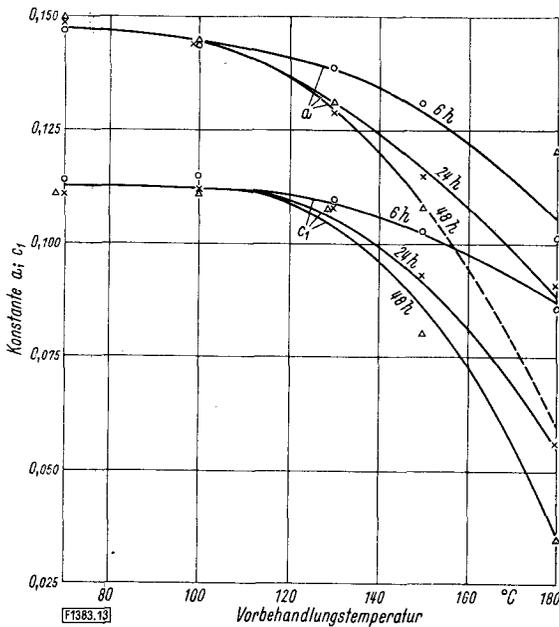


Bild 13. Verlauf der Konstanten a_1 und c_1 für Eichenholz.

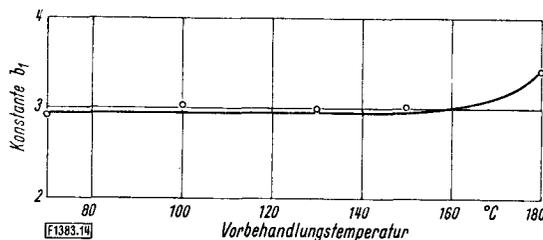


Bild 14. Verlauf der Konstante b_1 für Eichenholz als Mittelwert der Einzelwerte für 6, 24 und 48 h Vorbehandlungsdauer.

Bild 13 und 14. Abhängigkeit der Konstanten in Gl. (9) von der Vorbehandlungstemperatur bei verschiedener Vorbehandlungsdauer für Eichenholz bei einer Sorptionstemperatur von 25 °C. Für die Konstanten n , b_2 und c_2 gelten im Bereich der Vorbehandlungstemperatur und der Vorbehandlungsdauer die Mittelwerte $n = 0,70$, $b_2 = 21,3$ und $c_2 = 0,082$

nehmender Dosisleistung gemäß Bild 16 besagt aber, daß die Sorptionskapazität infolge der Bestrahlung abnimmt. Man kann dies mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus erklären, daß durch die energiereichen Teilchen freie OH-Gruppen weggeschossen werden. Da die Trefferwahrscheinlichkeit von Bestrahlung zu Bestrahlung abnehmen muß, ist es auch verständlich, daß die erste Bestrahlung eine größere Wirkung als die zweite hatte.

Außergewöhnlich starke und summierte Bestrahlungen können allerdings auch dazu führen, daß bestimmte chemische Bestandteile des Holzes zertrümmert werden. In diesem Falle bilden sich sehr wahrscheinlich — ähnlich wie bei der Erzeugung von Preßvollholz — auch in höherem Maße hygroskopische Komplexe.

6. Zusammenfassung

Bei organischen Baustoffen und Werkstoffen, die Lignocellulose enthalten, spielt die Sorption eine bedeutende Rolle. Diese Körper zeichnen sich durch ihre Porenstruktur aus. In der verholzten Zellwand sind gittermäßig geordnete kristallisierte Bereiche neben parakristallinen und amorphen Lockerstellen vernetzt. Die innere Oberfläche ist zerklüftet. Die Spaltweiten der kristallisierten Bereiche beginnen bei 10 Å. Bei der Sorption der Dämpfe von benetzenden Flüssigkeiten durch kapillarporöse Körper

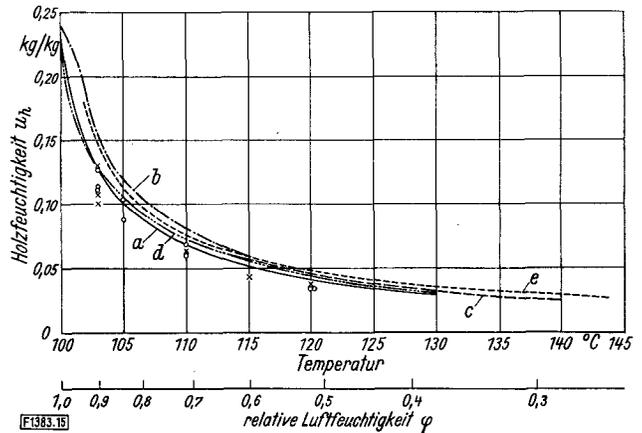


Bild 15. Abhängigkeit der hygroskopischen Ausgleichsfeuchtigkeit u_h des Holzes von der Heißdampf Temperatur bei 760 Torr bzw. von der relativen Luftfeuchtigkeit φ nach [27].

a nach H. Sturany, b nach Versuchen von F. Kollmann und L. Malmquist, c extrapolierter Verlauf von b, d nach R. Keylwerth aus Isothermen im hygroskopischen Bereich extrapoliert, e Mittelwert aus Araucaria cunninghamii und Eucalyptus regnans nach M. Grumach, Kreise und Kreuze Versuchswerte für Buche bzw. Fichte nach R. Keylwerth

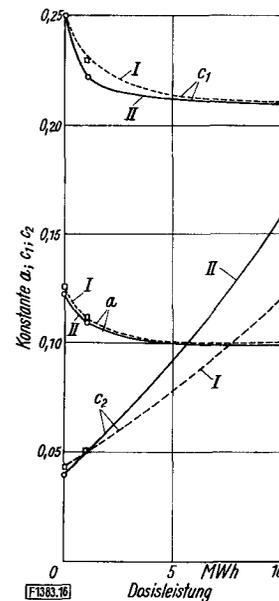


Bild 16. Abhängigkeit der Konstanten in Gl. (9) von der Dosisleistung der Bestrahlung.

I Buche, II Fichte; die Kurven geben den Verlauf der Konstanten a_1 und c_2 wieder. Für die übrigen Konstanten gelten als Mittelwerte $n = 0,63$, $b_1 = 3,80$ und $b_2 = 14,0$ für Buche bzw. $n = 0,56$, $b_1 = 3,80$ und $b_2 = 18,0$ für Fichte.

erhält man charakteristische S-förmige Isothermen. Die sich dabei abspielenden verwickelten Vorgänge lassen sich nicht scharf voneinander abgrenzen. Auf die monomolekulare Chemosorption folgen mehrfach und vielfach molekulare Adsorption, überlagert von submikroskopischer und mikroskopischer Kapillarkondensation. Der Aggregatzustand des gebundenen Wassers ist dabei zuerst durch Polarisation gekennzeichnet, die allmählich abnimmt. Die Verwickeltheit und die Verkettung der Sorptionserscheinungen bereiten einer exakten analytischen Lösung große Schwierigkeiten. Die hergeleiteten empirischen Gleichungen galten stets nur in begrenzten Bereichen. Auch die Raumtheorie der Sorption von L. Malmquist ist in ihrer Anwendbarkeit noch eingeschränkt. Eine neu entwickelte statistische Theorie der Sorption eignet sich aber zu einer mathematischen Beschreibung der Vorgänge im gesamten Bereich

der relativen Luftfeuchtigkeit. Es konnte gezeigt werden, daß sich auch innere Einflußgrößen (z. B. die Vorbehandlung des Adsorbens mit höheren Temperaturen oder durch Bestrahlung) außer den äußeren Einflußgrößen (z. B. der Sorptionstemperatur) einwandfrei erfassen lassen.

7. Schrifttum

- [1] *v. Nägeli, C.*: Die Stärkekörner. Zürich 1858.
- [2] *Seifriz, W.*: The contractility of protoplasm. *Amer. Naturalist* **63** (1929) Nr. 688 S. 410/34.
- [3] *Meyer, K. H., u. H. Mark*: Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe. Leipzig 1930.
- [4] *Thiessen, P. A.*: Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten in Göttingen vom 25. — 27. 2. 1938. Diskussionsbemerkung zum Vortrag von *P. H. Hermans*: Quellungsanisotropie und Deformationsmechanismus der Hydratcellulose. *Angew. Chemie* **51** (1938) Nr. 12 S. 170.
- [5] *Frey-Wyssling, A.*: Der Aufbau der pflanzlichen Zellwände. *Protoplasma* **25** (1936) S. 261/300.
- [6] *Kratky, O., K. Kainz u. R. Treer*: Ein Beitrag zur Micellarstruktur der nativen Zellulose. *Holz als Roh- u. Werkstoff* **2** (1939) Nr. 12 S. 409/13.
- [7] *Clark, G. L., G. J. Ritter u. W. A. Sisson*: Cellulose as it is completely revealed by X-rays. Special application to the growth and classification of cotton, the structure of wood and the manufacture of rayon. *Industr. Engng. Chem.* **22** (1930) Nr. 5 S. 474/87.
- [8] *Langmuir, I.*: The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Amer. chem. Soc.* **40** (1918) Nr. 9 S. 1361/1403.
- [9] *Stamm, A. J.*: Calculations of the void volume in wood. *Industr. Engng. Chem.* **30** (1938) Nr. 11 S. 1280/81.
- [10] *Alinčič, B.*: Zur Frage der Dichte an Cellulose sorbierten Wassers. *Svensk Papperstidning* **65** (1962) Nr. 6 S. 216/21.
- [11] *Frey-Wyssling, A.*: Der Feinbau der Zellwände. *Naturwiss.* **28** (1940) Nr. 25 S. 385/94.
- [12] *Kollmann, F.*: Sorption und Quellung des Holzes. *Naturwiss.* **32** (1944) Nr. 14/26 S. 121/39.
- [13] *Freundlich, H.*: Kapillarchemie. 3. Aufl. Leipzig 1923.
- [14] *Hückel, E.*: Adsorption und Kapillarkondensation. *Kolloidforschung in Einzeldarstellungen*, Bd. 7. Leipzig 1928.
- [15] *Kollmann, F.*: Über die Sorption von Holz und ihre exakte Bestimmung. *Holz als Roh- u. Werkstoff* **17** (1959) Nr. 5 S. 165/71.
- [16] *Kollmann, F.*: Eine Gleichung der Sorptionsisotherme. *Naturwiss.* **49** (1962) Nr. 9 S. 206/07.
- [17] *Brunauer, S., P. H. Emmet u. E. Teller*: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. chem. Soc.* **60** (1938) Nr. 2 S. 309/19.
- [18] *Görling, P.*: Untersuchungen zur Aufklärung des Trocknungsverhaltens pflanzlicher Stoffe. VDI-Forsch.-Heft 458. Düsseldorf 1956.
- [19] *Posnov, B. A.*: Verallgemeinerte Gleichung über die Geschwindigkeit der Wärme- und Masseaustauschvorgänge fester Körper verschiedener Form im gewöhnlichen Ablauf (russ.). *J. techn. Phys. Moskau* **23** (1953) Nr. 5 S. 865/78.
- [20] *Lykow, A. W.*: Transporterscheinungen in kapillarporösen Körpern. Berlin 1958.
- [21] *Malmquist, L.*: Sorption as deformation of space. *Kylteknisk Tidskrift* **17** (1958) Nr. 4 S. 1/11.
- [22] *Malmquist, L.*: Die Wasserdampfsorption des Holzes vom Standpunkt einer neuen Sorptionstheorie. *Holz als Roh- u. Werkstoff* **17** (1959) Nr. 5 S. 171/78.
- [23] *Malmquist, L., u. H. Meichsner*: Study of the influence on lumber quality of dielectric drying of three inch soft wood at moderate temperature under controlled air humidity conditions. Vortrag auf der First Technical Session, International Wood Research Society, 19. Juli 1962. Vervielfältigung der FAO/WTP/62 IWRS/1-1.
- [24] *Frey, A.*: Der submikroskopische Feinbau der Zellmembranen. *Naturwiss.* **15** (1927) Nr. 37 S. 760/65.
- [25] *Frey, A.*: Über die Intermicellarräume der Zellwände. *Ber. Dt. Bot. Ges.* **46** (1928) Nr. 7 S. 444/56.
- [26] *Kollmann, F.*: Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Bd. 1; 2. Aufl. Berlin/Göttingen/Heidelberg 1951; insbes. S. 23 u. S. 118.
- [27] *Kollmann, F.*: Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe. Bd. 2; 2. Aufl. Berlin/Göttingen/Heidelberg 1955; insbes. S. 351.

Eingegangen am 24. 10. 1962

F 1383