

Zur Wertbestimmung von Gastrocknungsmitteln

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

HANS WYTENBACH

Dipl. Ing. Chem.

aus Goldwil (Kt. Bern)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell



ZÜRICH 1944

Dissertationsdruckerei AG, Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

**Meiner lieben Mutter und meiner lieben Braut
gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| I. Einleitung | 7 |
| II. Theoretischer Teil | 9 |
| A. Allgemeine Grundlagen | 9 |
| B. Theorie der Sorption | 11 |
| 1. Allgemeines | 11 |
| 2. Die reine Adsorption | 12 |
| 3. Die Kapillarkondensation | 15 |
| 4. Die Absorption | 18 |
| 5. Die Chemosorption | 22 |
| C. Die Wasserdampfadsorptionsfähigkeit des Silicagels | 23 |
| 1. Allgemeines | 23 |
| 2. Allgemeine Adsorptionsgesetze | 23 |
| a) Grundbegriffe | 23 |
| b) Die Adsorptionsfähigkeit | 24 |
| a) Die physikalischen Eigenschaften | 24 |
| β) Die Adsorptionsisotherme | 33 |
| γ) Die Adsorptionsgeschwindigkeit | 39 |
| c) Die Adsorptionswärme | 40 |
| D. Das Trocknungsvermögen der Adsorptionsmittel | 41 |
| 1. Übersicht über die Trockenmittel | 41 |
| 2. Die Wirkungsweise | 43 |
| 3. Die Trocknungsleistung | 44 |
| 4. Die Regenerierbarkeit | 46 |
| 5. Die Anwendungsmöglichkeiten | 47 |
| E. Die Adsorptionsprüfungsmethodik | 49 |
| 1. Allgemeine Gesichtspunkte | 49 |
| 2. Die statische Methode | 51 |
| 3. Die dynamische Methode | 53 |
| III. Experimenteller Teil | 57 |
| A. Untersuchungen über die Wasserdampfadsorption | 57 |
| 1. Dynamische Adsorptionsprüfungsapparat | 57 |
| 2. Adsorptionsprüfung mit verschiedenen Trägergasen | 69 |
| 3. Prüfung von Aluminogelen diverser Herstellungsart | 74 |
| 4. Vergleichende Prüfung gekörnter Adsorbentien | 76 |
| 5. Prüfung flüssiger Trocknungsmittel | 88 |
| 6. Statische Prüfung pulverförmiger Adsorptionsmittel | 91 |
| 7. Vergleichsprüfung von Silicagelen verschiedener Provenienz | 94 |
| 8. Der Einfluß der Temperatur | 98 |
| 9. Variation der Dampfkonzentration | 100 |
| 10. Einfluß der Korngröße | 104 |
| 11. Prüfung von Silicagelen verschiedener Porosität | 107 |
| B. Prüfung der Qualitätsverschlechterung von Silicagel im Dauer- gebrauch | 114 |
| 1. Dynamische Beladungsapparat | 114 |
| 2. Statische Adsorptionsprüfungsapparat | 117 |
| 3. Prüfung der Ermüdungserscheinung | 120 |
| IV. Zusammenfassung | 124 |
| V. Zusammenfassende größere Abhandlungen | 125 |

Die vorliegende Promotionsarbeit wurde im anorganisch-technischen Laboratorium der E. T. H. in Zürich von Herbst 1940 bis Herbst 1942 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. A. GUYER

durchgeführt. An dieser Stelle sei meinem verehrten Lehrer für seine wohlwollende Unterstützung der beste Dank ausgesprochen.

Ein besonderer Dank gebührt auch seinem Mitarbeiter, Herrn Dr. H. Schütze, für sein unermüdlich hilfbereites Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

I. Einleitung

Die Verwendung von bestimmten Stoffen zu Trocknungs- und Trennungszwecken ist in gewissen Zweigen der chemischen Industrie schon seit langem bekannt, wie z. B. die Entfärbung der Zuckerlösungen, die Entfernung der Fuselöle in Branntweinen mit Holz- und Knochenkohle usw. Während man sich naturgemäß anfangs nur an empirisch gefundene Trocknungs- und Adsorptionsstoffe hielt, setzte mit dem Aufschwung der modernen chemischen Großindustrie mit ihrer sowohl in quantitativer wie qualitativer Hinsicht gesteigerten Nachfrage nach Adsorptionsmaterialien mit immer vielseitiger werdenden Ansprüchen an ihre adsorptiven Eigenschaften, eine systematische Bearbeitung und Erforschung des Gebietes der Adsorbentien ein. Die früher verwendeten Produkte wurden dabei teilweise durch neuere, bzw. verbesserte Mittel ersetzt. So trat z. B. an Stelle der Knochenkohle die stärker adsorbierende Aktivkohle. Auch den verschiedenen Naturaktiverden, wie den Bleicherden, Fullererden etc., welche die hauptsächlichsten Reinigungs- und Trennungsmittel in der Öl- und Fettindustrie darstellten, sowie den chemisch wirkenden Trocknungsmitteln der Gase sind in den modernen Adsorptionsmitteln sehr leistungsfähige Konkurrenten entstanden.

Dank der technischen und wissenschaftlichen Erforschung des Gebietes wurden durch geeignete Herstellungs- und Veredlungsmethoden neue Adsorptionsstoffe mit gesteigerten adsorptiven Eigenschaften, wie Silicagel, Aluminogel und Aktivkohle bekannt. Altbewährte Adsorptionsmittel lernte man durch Aktivierungsprozesse verbessern. Sehr große Fortschritte wurden auch dadurch erzielt, daß durch modifizierte Herstellungs- und Veredlungsmethoden die selektiven Adsorptionseigenschaften bei ein und demselben Adsorptionsmittel je nach dem gewünschten Verwendungszweck variiert werden können.

Obwohl heute die Anwendungsmöglichkeiten der Adsorp-

tionsstoffe weit über den ursprünglich auf empirischen Beobachtungen fußenden Verwertungsbereich hinausgewachsen sind und sich über scheinbar ganz fremde Gebiete erstrecken, so beruht die ganze Adsorptionstechnik doch allgemein auf der Ausnützung des den Adsorptionsmitteln innewohnenden Vermögens, der Umgebung gas- oder dampfförmige, flüssige, echt oder kolloidal gelöste Stoffe zu entziehen, an ihrer Oberfläche festzuhalten und unter gewissen Bedingungen wieder abzugeben. Dieses Adsorptionsvermögen tritt besonders dann stark in Erscheinung, wenn die zu adsorbierenden Stoffe in geringer Konzentration vorliegen; in diesem Falle werden sie vielfach quantitativ der Umgebung entzogen. Diese Adsorptionseigenschaft bedingt die große technische Verwendung der Adsorptionsmittel überall dort, wo es gilt, schädliche oder auch wertvolle Stoffe wegen den genannten Eigenschaften zu entfernen bzw. zurückzugewinnen.

Mit der Entwicklung der Adsorptionstechnik ergab sich auch die Notwendigkeit zur Ausarbeitung geeigneter Prüfungsverfahren zur exakten Bestimmung und Kontrolle des Aufnahmevermögens der Adsorptionsstoffe. Eine Universalmethode, eine Wertbestimmung beispielsweise des Kieselsäuregels für die verschiedenen Anwendungsgebiete gibt es aber nicht. Das selektive Aufnahmevermögen und die Verschiedenartigkeit des Anwendungszweckes machen es notwendig, daß die Adsorptionsfähigkeit eines zu prüfenden Adsorbens stets für denjenigen Stoff ermittelt wird, für den das Adsorbens bei seiner technischen Verwendung bestimmt ist. Als weiterer Grundsatz der Wertbestimmungsmethodik hat zu gelten, daß dabei möglichst die gleichen Arbeitsbedingungen eingehalten werden sollen wie bei der Anwendung im großen Maßstabe.

Ziel und Zweck dieser Arbeit liegen in der Ausarbeitung und Verbesserung von Prüfungsverfahren zur Bewertung der Adsorptionsstoffe für Trocknungszwecke, einer übersichtlichen und kritischen Sichtung der Theorien und Gesetzmäßigkeiten der Adsorption, der Wertbestimmungsmethodik und des Anwendungsbereiches der Adsorptionsstoffe und endlich in einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Adsorptionseigenschaften der Adsorbentien, unter besonderer Berücksichtigung des Silicagels.

II. Theoretischer Teil

A. Allgemeine Grundlagen

Die Kräfte, auf welche die hygroskopische Wirkung der Trocknungsmittel zurückgeführt werden kann, sind verschiedener Natur. Sie können rein chemischer oder mehr physikalischer Art sein. Im wesentlichen können folgende Erscheinungsformen des Trocknungsvermögens unterschieden werden:

1. Chemosorption,
2. Absorption,
3. Adsorption und
4. Kapillarkondensation.

Diese Phänomene treten entweder einzeln oder gemeinsam auf, indem sich zwei oder mehrere dieser Erscheinungsformen in verschiedener Stärke überlagern können. Die einzelnen Vorgänge lassen sich meist nicht quantitativ voneinander trennen und deshalb bezeichnet man unter Sorption ganz allgemein die Aufnahme von Gasen und Dämpfen, von Flüssigkeiten oder gelösten Stoffen an festen Medien.

Man nennt den Körper, der sorbiert, Sorbens, den Stoff, der aufgenommen wird, Sorptiv und die sorbierte Menge auch Sorbat.

Chemosorption liegt vor, wenn die Aufnahme des Sorptivs auf die Bildung einer chemischen Verbindung zurückzuführen ist, wie z. B. bei der Sorption von Wasserdampf an Calciumchlorid.

Dringt das aufgenommene Gas oder der Dampf ins Innere des flüssigen oder festen Sorbens ein, indem eine flüssige oder feste Lösung gebildet wird, und spielen daneben Oberflächenerscheinungen keine wesentliche Rolle, so bezeichnet man das Phänomen als Absorption.

Handelt es sich aber um Anreicherung eines Stoffes ausschließlich an der Oberfläche eines festen Körpers, so spricht man von Adsorption im eigentlichen Sinne.

Wird schließlich die Dampfaufnahme eines porösen Körpers durch Kapillaritätswirkungen hervorgerufen, wobei eine Verflüssigung des Dampfes in den Hohlräumen stattfindet, so wird dieser Vorgang als Kapillarkondensation bezeichnet.

Diese vier erwähnten Erscheinungsformen der Sorption treten bei der Aufnahme von Wasser oder Wasserdampf an flüssigen oder festen Sorbentien meist nicht einzeln auf, sondern überlagern sich in ihren Wirkungen.

Im weiteren Sinne wird die Bezeichnung Adsorption allgemein für die Aufnahmefähigkeit des festen Körpers verwendet, während bei flüssigen Sorbentien ausschließlich von Absorption gesprochen wird.

Die Entfernung des Wassers in dampfförmiger oder flüssiger Phase, um die es sich beim Trocknungsvorgang handelt, kann durch folgende Trocknungsverfahren erreicht werden:

1. Erhitzen,
2. Tiefkühlung,
3. Kühlung und Kompression,
4. Überleiten eines Gases (trocken oder heiß),
5. Absorption und
6. Adsorption (Sorption).

Die Wahl des Verfahrens richtet sich nach dem Aggregatzustand und der Widerstandsfähigkeit des Trockengutes, dem zu erreichenden Trocknungsgrad, der Regenerierungsmöglichkeit des Trocknungsmittels und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Für festes Trockengut fallen die Methoden 1 und 4, für Flüssigkeiten die Verfahren 1 und 6 in Betracht, während Gase durch Tiefkühlung, Kompression, Absorption und Adsorption getrocknet werden können.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die Untersuchung der Sorptionsstoffe zur Trocknung von Flüssigkeiten und Gasen nach den beiden letztgenannten Trocknungsmethoden, der Absorption und der Adsorption.

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden aus Gründen der Einheitlichkeit in der Hauptsache mit Silicagel, als einem der wichtigsten Repräsentanten der modernen Trockentechnik, durchgeführt.

B. Theorie der Sorption

1. Allgemeines

Die Aufnahme von Wasserdampf oder Wasser durch die Adsorptionsstoffe ist in erster Linie eine Grenzflächeneigenschaft. Die in der vorliegenden Untersuchung betrachteten Erscheinungsformen der Sorption sind Adsorption, Kapillarkondensation, Absorption und Chemosorption. Die ersten beiden Sorptionsformen treten z. B. bei Silicagel und Aluminogel stets zusammen auf. Im weiteren wird das Verhalten der festen Trocknungsmittel nur noch mit Adsorption bezeichnet und, wenn auch die flüssigen Sorbentien miteinbezogen sind, kurz mit Sorption.

Die zur Diskussion stehenden Adsorptionserscheinungen spielen sich vornehmlich an den Phasengrenzflächenpaaren ab:

- a) fest-gasförmig,
- b) fest-flüssig,
- c) flüssig-gasförmig,
- d) flüssig-flüssig.

Die erste Komponente des Phasenpaares ist das Sorbens in fester oder flüssiger Form, die zweite das Sorptiv, also Wasser oder Wasserdampf. Der aufgenommene Wasserdampf wird größtenteils im Sorptionsmittel verflüssigt und zwar vollständig bei der Absorption in flüssigen Sorbentien, nur teilweise bei der Adsorption an festen Körpern. Der Trocknungsvorgang führt im ersten Falle zu einem Zweistoffsystem, zum flüssigen Gemisch oder zur Lösung. Die Trocknungseigenschaft ist hier gegeben durch die Gesetze von Gesamtdruck und Partialdruck des Wasserdampfes. Bei festen Körpern sind die Verhältnisse verwickelter. Handelt es sich um Chemosorption, wie z. B. bei Calciumchlorid, so entsteht eine konzentrierte Salzlösung, die ihrerseits wieder als flüssiges Trocknungsmittel wirken kann.

2. Die reine Adsorption

Bei reiner Adsorption, wie sie bei Silicagel im Bereich niedriger Dampftension stattfindet, handelt es sich lediglich um eine Verdichtung des Gases oder Dampfes ausschließlich an der Oberfläche. Wie mehrmals gefunden wurde, ist bei reiner Adsorption auch bei maximaler Beladung höchstens eine monomolekulare Schicht vorhanden. Bei mehrfacher Belegung der Grenzfläche hat man es meist mit der sich an die Adsorption anschließenden Kapillarkondensation zu tun.

Die ersten Kenntnisse über die Aufnahmefähigkeit von Gasen an porösen Körpern erlangte man zu Ende des 18. Jahrhunderts, als dieses Phänomen an Holzkohle studiert wurde. Später wurde ein umfangreiches Versuchsmaterial zusammengetragen und darauf fußend folgten verschiedene Versuche zur theoretischen Deutung dieser Erscheinungen, ohne daß bis jetzt eine allseitig befriedigende Erklärung darüber abgegeben werden könnte.

Molekularkinetisch hat man sich das Zustandekommen der Adsorption etwa so vorzustellen: Frei bewegliche Moleküle des Gases kommen mit den nur beschränkt beweglichen, d. h. um eine Mittellage schwingenden Molekülen eines festen Körpers in Berührung. Die auftreffenden Gasmoleküle können entweder elastisch reflektiert oder kondensiert, d. h. festgehalten werden. Bei passender Schwingungslage können letztere wieder verdampfen. Halten sich Kondensation und Verdampfung der Moleküle die Waage, so herrscht Gleichgewicht, d. h. für die betreffenden physikalisch-chemischen Zustandsbedingungen ist maximale Adsorption erreicht.

Die ersten mathematisch-physikalischen Erklärungen gaben *Euken*¹⁾ und *Polanyi*²⁾ durch ihre Potentialtheorien. Beide machen die van der Waalschen Kohäsionskräfte für die Adsorption verantwortlich.

In den Veröffentlichungen einer Reihe anderer Forscher, wie *Debye*, *Lorenz-Landé*, *Henry*, *Williams*, *Magnus*, *Iljin*, *Tarasoff*, *Jaquet* und *Berényi*, werden elektrische Kräfte zur Deutung des Adsorptionseffektes herangezogen. *London* suchte das Problem aus der Wellenmechanik heraus zu lösen.

¹⁾ Z. El. Ch. 28, 6 (1922).

²⁾ Z. El. Ch. 26, 370 (1920).

Nach der Auffassung von *Langmuir*³⁾ werden die Adsorptivmoleküle durch Betätigung von Nebervalenzen der Oberflächenmoleküle des Adsorbens festgehalten.

Freundlich stellt sich die ganze Erscheinung als eine Auswirkung der Grenzflächenspannung vor. Er geht dazu vom Gibbs'schen Theorem aus, welches besagt, daß diejenigen gelösten Stoffe, welche die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit herabsetzen, sich an der Grenzfläche anreichern und umgekehrt, daß solche Stoffe, die die Oberflächenspannung erhöhen, an der Grenzfläche eine Konzentrationsverminderung erfahren. Diese Ansicht kann nur bei Adsorption aus Lösungen quantitativ bestätigt werden.

Die einzelnen Auffassungen blieben lange umstritten, bis klar zutage trat, daß die Vielheit der Adsorptionserscheinungen sich von keinem Gesichtspunkte aus zwanglos erklären läßt. Man kam vielmehr zur Einsicht, daß chemische und physikalische Kräfte ihrer Natur nach prinzipiell gar nicht verschieden sind.

Zur Ableitung der verschiedenen mathematischen Ausdrucksformen müssen sovieler vereinfachende Annahmen gemacht werden, daß der entwickelte formelmäßige Ausdruck schlußendlich die experimentellen Verhältnisse nur in gewissen eingeschränkten Bereichen wiedergibt. Nach den Methoden der Thermodynamik, Molekularkinetik und Statistik werden Formeln erhalten, welche eine Exponentialkurve darstellen.

Begriff des Adsorptionsgleichgewichtes.

Wird eine gegebene Menge Adsorbens mit einer bestimmten Menge Adsorptiv in einem Gefäß zusammengebracht, so stellt sich bei gegebener Temperatur nach einer gewissen Zeit unter Aufnahme des Adsorbates eine bestimmte Dichte und damit ein bestimmter Druck des Adsorptivs ein. Werden die Zustandseigenschaften dieses Systems geändert und schließlich wieder zu den Ausgangswerten zurückgeführt, so nimmt auch das System wieder den Anfangszustand an. Der Adsorptionsvorgang ist reversibel. Für bestimmte Zustandsgrößen ist also die Existenz eines Adsorptionsgleichgewichtes charakteristisch, welches sich mit einer meßbaren Adsorptionsgeschwindigkeit einstellt.

Die Menge des aufgenommenen Stoffes, die Adsorptions-

³⁾ Am. Soc. 38, 2221 (1916); 39, 1848 (1917); 40, 136 (1918).

menge A , ist dem Adsorptionsraum proportional zu setzen⁴⁾. Letztere Größe setzt sich zusammen aus der Oberfläche O des Adsorbens und der Dicke der Adsorptionsschicht Δ :

$$A = x \cdot \Delta \cdot O;$$

x ist noch eine Funktion von Temperatur T und Konzentration n oder Druck p des Adsorbens. Nach statistischen Überlegungen kann für x der Ausdruck $e^{\varphi/kT} \cdot n$ geschrieben werden, worin e die Basis des natürlichen Logarithmus, φ eine Energiegröße und k die Boltzmann'sche Konstante bedeutet. Wird der Effekt auf ein g Adsorbens bezogen und die Adsorptionsmenge mit a , die Oberfläche mit ω bezeichnet, so lautet der ganze Ausdruck:

$$a = \Delta \cdot \omega \cdot e^{\frac{\varphi}{kT}} \cdot n$$

Diese Formel gibt das adsorptive Verhalten bei geringen Beladungsdichten in grober Annäherung wieder. Sie bringt zum Ausdruck, daß der Adsorptionswert proportional ist der Oberflächenentwicklung des Adsorbens und der Konzentration des Adsorptivs und daß er mit steigender Temperatur abnimmt. Um die wirklichen Verhältnisse namentlich im Bereich der hohen Beladungsdichten genauer wiedergeben zu können, sind an dieser Näherungsformel verschiedene Korrekturen angebracht worden.

Für die Gasadsorption kann das Verhalten auch vom Gesichtspunkte einer Zustandsgleichung diskutiert werden, indem eine der van der Waal'schen Gasgleichung entsprechende zweidimensionale Gleichung aufgestellt wird⁵⁾:

$$\left(\Omega - \frac{\alpha}{\Omega^2}\right) (\Omega - \beta) = RT$$

π bedeutet darin den Seitendruck, Ω die Oberfläche des adsorbierten Gases, während α und β entsprechende Konstanten darstellen.

⁴⁾ E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928.

⁵⁾ A. Magnus und A. Krauss, Z. physikal. Ch. (A) 158, 176 (1932).

3. Die Kapillarkondensation

Bei höheren Belegungsdichten können Poren und feine Hohlräume der Oberfläche Anlaß zur Kondensation geben, welche sich der reinen Adsorption überlagert. Diese Erscheinung tritt vornehmlich bei der Sorption von Dämpfen auf, d. h. bei Gasen unterhalb der kritischen Temperatur. Diese Eigentümlichkeit läßt sich auf die Gesetze der Kapillarität zurückführen.

Innerhalb der festen und flüssigen Körper wirken Kräfte, die sie an der Volumenvergrößerung hindern, die Kohäsionskräfte. Zwischen zwei Körpern wirken die Adhäsionskräfte, sobald ihre Entfernung auf etwa 10—20 Moleküldurchmesser gesunken ist. Wird eine feste Wand von einer Flüssigkeit berührt, so gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten⁶⁾:

1. Die Flüssigkeit wirkt benetzend, d. h. die Adhäsion beider Körper ist größer als die Kohäsion der Flüssigkeit.

2. Die Wand wird nicht benetzt, d. h. die Kohäsion der Flüssigkeit überwiegt die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Wand.

Im ersten Falle, beim Überwiegen der Wandanziehung, resultiert ein nach außen konkaver Meniskus.

Ist die Kohäsion größer, so bildet sich eine konvexe Flüssigkeitsoberfläche aus. In Kapillaren nimmt die Oberfläche annähernd halbkugelige Gestalt an. Dadurch wird aber der sogenannte Oberflächendruck einer Flüssigkeit verändert. Dieser Oberflächendruck kommt folgendermaßen zustande:

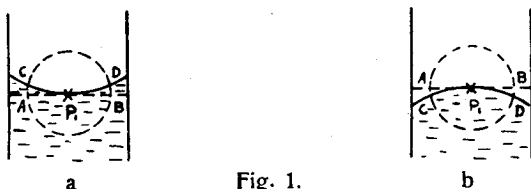


Fig. 1.

Ein Punkt P_1 auf einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche erfährt Anziehungskräfte von benachbarten Flüssigkeitsmolekülen, die sich innerhalb einer Kugel befinden, deren Radius durch die molekulare Kräftewirkungssphäre gegeben ist. In den Figuren 1a und 1b stellt der um P_1 beschriebene Kreis diese Wirkungssphäre dar. Die Gesamtkraft, die die Oberflächeneinheit in P_1 erfährt, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, erstens aus der Anziehung, die die gesamte, unterhalb der Horizontalen AP_1B liegende Flüssigkeit ausübt. Es ist dies der sog. Binnendruck K , durch den P_1 nach innen gezogen

⁶⁾ G. Bailleul, W. Herbert und E. Reisemann, Aktive Kohle, S. 14 (1934).

wird, wenn die Flüssigkeitsoberfläche eben ist. Bei einer konkaven Oberfläche (Fig. 1a) wird auf P_1 durch die oberhalb AP_1B befindliche Flüssigkeitsmasse AP_1BDC eine nach oben wirkende Anziehung ausgeübt. Diese Wirkung ist umso größer, je stärker die Oberflächenkrümmung, d. h. je kleiner der Krümmungsradius r ist. Dieser zweite Kräfteanteil wird als Oberflächendruck H/r bezeichnet. Die Gesamtanziehungskraft ist also im Falle der konkaven Oberfläche um H/r kleiner als bei ebener Oberfläche, also

$$K - H/r,$$

bei konvexer Oberfläche um H/r größer, also

$$K + H/r.$$

Befindet sich eine benetzende Flüssigkeit in einer Kapillare, so wird infolge des konkaven Meniskus die Kohäsionskraft um die Größe des Oberflächendruckes von p_0 auf p_1 verringert (Fig. 2 a).

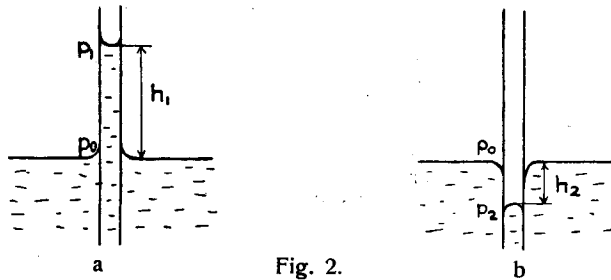


Fig. 2.

Die Flüssigkeit wird also so lange in der Kapillare steigen, bis der Oberflächendruck mit dem dadurch auftretenden hydrostatischen Druck im Gleichgewicht ist, bis $p_1 + h_1 = p_0$ wird.

Bei einer nicht benetzenden Flüssigkeit ist der Oberflächendruck positiv zu rechnen. Das Niveau in der Kapillare stellt sich um h_2 tiefer ein, bis die Beziehung $p_2 - h_2 = p_0$ erfüllt ist (Fig. 2 b).

Die Steighöhe h in Kapillaren wird also umso größer sein, je kleiner der Oberflächenkrümmungsradius der Flüssigkeit ist; sie ist somit indirekt proportional dem Kapillardurchmesser. Sie steht in naher Beziehung zur Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit.

Der Wert H des Oberflächendruckes hat den Charakter einer Spannung und übt eine Zugwirkung aus wie eine die Flüssigkeit umgebende elastische Haut. Die Größe $H/2$ ist gleich der Oberflächenspannung σ einer Flüssigkeit. Diese ist bestrebt, die durch die benetzende Eigenschaft verursachte und die ganze innere Kapillarfläche mit einer Flüssigkeitshaut bedeckende große Oberfläche, welche an den Gasraum grenzt, möglichst zu verkleinern. Sie greift an den Wandungen an, mit Zugrichtung nach oben (Fig. 3). Gleich-

gewicht ist vorhanden, wenn die Zugkraft nach oben gleich ist dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeitssäule. Die Zugwirkung ist von der Größe $2\pi r\sigma$, wobei σ die pro cm wirkende Spannung ist.

Der hydrostatische Druck ist $\pi r^2 h \rho$. Darin ist r der Kapillarradius, h die Steighöhe und ρ die Dichte der Flüssigkeit. Für Gleichgewicht gilt also:

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 h \rho.$$

daraus folgt:

$$\sigma = \frac{1}{2} r h \rho,$$

$$h = \frac{2\sigma}{r\rho}$$

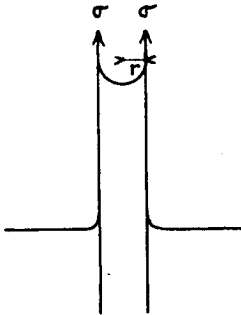


Fig. 3.

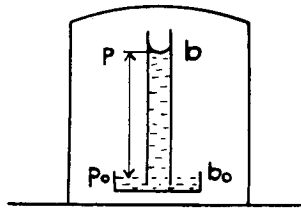


Fig. 4.

Genau gelten diese Formeln aber nur für vollkommen benetzende Flüssigkeiten und enge, zylindrische Kapillaren. Nur in letzterem Falle ist der Krümmungsradius gleich dem Kapillarradius.

Ist nun der Krümmungsradius sehr klein, so verdampft die Flüssigkeit unter geringerem Druck als bei ebener Begrenzung. Diese Dampfdruckerniedrigung ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Kapillarkondensation von Dämpfen an Adsorbentien.

Dieses Phänomen läßt sich durch einen Modellversuch, wie er in Fig. 4 dargestellt ist, am besten vorstellen. Die Kapillare befinde sich in einem luftleeren, aber mit gesättigtem Dampf erfüllten Raum. Nach der Hypsometrie muß der barometrische Druck b in Höhe des oberen Kapillarendes kleiner sein als der entsprechende Druck b_0 am Fuße der Kapillaren, denn darauf lastet zusätzlich das Gewicht der Dampfsäule h . Befindet sich das System im Gleichgewicht, so muß der Druck b gleich sein dem Dampfdruck p_1 der Flüssigkeitsoberfläche in der Kapillare. b ist aber kleiner als b_0 , folglich muß auch p kleiner sein als p_0 . Es ergibt sich also, daß der Dampfdruck von Flüssigkeiten in benetzten Kapillaren oder engen Hohlräumen kleiner

ist als der von ebenen Flüssigkeitsoberflächen. Umgekehrt ergibt sich, daß der Dampfdruck von Flüssigkeiten in nicht benetzten Kapillaren größer ist als bei freier Oberfläche. Der Sättigungsdruck eines Dampfes hängt mithin vom Krümmungsradius der Hohlräume ab, in die der Dampf hineinkondensiert. Ist eine Flüssigkeitskugel vom Radius r , der Oberflächenspannung σ und der Dichte ϱ_{fl} im Gleichgewicht mit der Dampfphase von der Dichte ϱ_g , so muß in der letzteren der Druck um

$$-\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{\varrho_g}{\varrho_{fl}}$$

kleiner sein als der normale Dampfdruck p_0 bei ebener Begrenzungsfläche. Damit diese Beziehung noch Gültigkeit hat, muß r mindestens noch ein Mehrfaches der molekularen Dimensionen betragen.

Aus der Formel von *W. Thomson* läßt sich derjenige Krümmungsradius, der mit dem Dampfdruck p im Gleichgewicht ist, während der Normaldruck p_0 beträgt, direkt rechnerisch ermitteln. Betrachtet man den Dampf als ideales Gas, so gilt für eine benetzende Flüssigkeit:

$$r = \frac{2\sigma}{\varrho_{fl}} \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{1}{\log \frac{p}{p_0}}$$

In porösen Adsorbentien kann sich also schon vor dem Erreichen des Sättigungsdruckes p_0 Dampf kondensieren. Diese Erscheinung überlagert sich meist den reinen Adsorptionsprozessen und ist von diesen nur schwer auseinander zu halten.

4. Die Absorption

Verfolgt man z. B. die Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff an Aktivkohle, so wird zuerst eine relativ rasche Aufnahme beobachtet. Nach gewisser Zeit geht die Gasdruckabnahme viel langsamer, aber sehr lange Zeit ziemlich gleichmäßig vor sich; der Wasserstoff dringt in das Innere der Kohle ein. Die erste Phase ist als reiner Oberflächenvorgang als Adsorption aufzufassen, in der zweiten Phase handelt es sich um Absorption.

Außer der reinen Adsorption kann beim gleichen festen Sorbens also noch eine nachträgliche Absorption stattfinden.

Eine Absorption kann bei Flüssigkeiten und bei festen Körpern vorkommen. Das Kriterium besteht darin, daß ein Gas oder Dampf durch Diffusion, zum Unterschied der Adsorption, in das Innere des Absorptionsstoffes eindringt und hier durch intermolekulare Kräfte festgehalten wird.

Bei festen Absorptionskörpern hat man die Erscheinung als eine Art feste Lösung aufzufassen. Nur Festkörper, die Poren aufweisen, absorbieren im allgemeinen in Betracht fallende Gas-mengen. Als typisches Beispiel kann die Aufnahme von Wasserstoff durch Metalle gelten, bei denen sogar ein Gasdurchtritt stattfinden kann. Nach Untersuchungen von *Sieverts*⁷⁾, die sich ausschließlich auf die Löslichkeit in Metallen beziehen, ist die absorbierte Gasmenge annähernd der Quadratwurzel aus dem Drucke proportional:

$$a = k \cdot \sqrt{p}$$

In der flüssigen Phase gilt für die Absorption für Gase das Gesetz von *Henry*:

$$a = k \cdot p.$$

Die gelöste Menge a ist proportional dem Gasdruck p . Das Gesetz gilt aber nur dann, wenn der gelöste Stoff als Gas oder Dampf und in Lösung gleichen molekularen Zustand besitzt. Die Absorptionsmenge wird nach Bunsen durch den Absorptionskoeffizienten α ausgedrückt, der das Verhältnis des aufgenommenen Gasvolumens unter Normalbedingungen zum Lösungsmittelvolumen darstellt, wenn der Gasteildruck 760 mm beträgt. Eine solche Größenangabe bezieht sich auf eine bestimmte Temperatur; der Wert von α nimmt mit steigender Temperatur ab.

Bei der Betrachtung eines Absorptionsvorganges können zwei Fälle unterschieden werden:

1. Aus beiden Komponenten bildet sich eine Verbindung, wobei Abscheidung eines Festkörpers oder Farbänderung eintritt, oder
2. es bildet sich lediglich eine Auflösung.

Die Verbindung kann sich durch Hauptvalenzkräfte oder Betätigung von Nebervalenzen bilden. Im letzteren Fall haben wir es mit einer Molekülverbindung zu tun. Es ist aber zu unterscheiden zwischen Verbindungen, deren Komponenten in stöchiometrischem Verhältnisse stehen, und solchen, bei denen Restkraftfelder nicht definierte Verbindungen erzeugen. Vorgänge ersterer Art wollen wir als Chemosorption bezeichnen. Auch die Lösungs-

⁷⁾ Z. El. Ch. 16, 708 (1910).

vorgänge sind keineswegs einfacher Natur, sondern gehen unter Betätigung von Kraftfeldern vor sich.

Die Ansicht verschiedener Forscher kann dahin zusammengefaßt werden, daß mit allen Übergängen, durch die Einwirkung von Hauptvalenz-, Nebenvalenz- und Restfeldkräften, die chemischen Verbindungen, Molekülverbindungen und schließlich Lösungen verschiedener Abart und Gemische entstehen können. Das Verhalten letzterer Aggregationsart, der Lösungen und flüssigen Gemische, hängt von dem Aufbau der daran beteiligten Moleküle ab. Für die Absorption solcher Lösungsgemische von ausschlaggebender Bedeutung ist der Dampfdruck und zwar sowohl der Gesamtdruck wie die Partialdrucke der Komponenten. Die Dampfdruckkurven solcher Gemische sind sehr verschieden. Man muß unterscheiden zwischen solchen, die nur von schwachen Kräften beeinflußt werden und daher der Mischungsregel gehorchen, und solchen, bei denen eine starke gegenseitige Beeinflussung der Moleküle statthat.

Bei solchen binären Gemischen käme im Idealfall der Nichtbeeinflussung das Gesetz von Dalton zur Geltung, das besagt, daß sich bei der Mischung von indifferenten Gasen der Gesamtdruck aus der Summe der Partialdrucke der Einzelbestandteile zusammensetzt. Es ist bekannt und folgt auch aus dem zweiten Hauptsatz, daß die Teildrucke der Komponenten einer Lösung stets niedriger sind als die Tensionen der unvermischten Stoffe.

In den seltensten Fällen entspricht nun der Totaldampfdruck der geraden Linie, die erhalten wird, wenn die bei konstanter Temperatur ermittelten Dampfdruckwerte der reinen Komponenten kurvenmäßig verbunden werden. Die gegenseitige Molekülbeeinflussung besteht in der Aufspaltung assoziierter Molekülkomplexe, Substitution der Bestandteile solcher Molekülaggregate oder in der Bildung von Assoziationsverbindungen. Eine rechnerische Erfassung dieser Abweichung des Gesamtdampfdruckes von den nach der Mischungsregel resultierenden Werten ist nicht allgemeingültig gelungen. Eine solche Formel müßte alle Erscheinungen berücksichtigen, die bei der Vermischung zweier Komponenten vor sich gehen.

Teilweise verwendbar ist das von *Raoult* empirisch gefundene und von *van't Hoff* theoretisch begründete Gesetz, welches aussagt, daß die relative Dampfspannungserniedrigung $\Delta p/p_0$, welche durch Auflösen einer Fremdstanz bei einem Lösungsmittel eintritt, gleich ist dem Verhältnis, gebildet aus den Anzahlen der Moleküle von gelöstem Stoff und Lösungsmittel:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_0 - P}{p_0} = \frac{n}{N}$$

Hierin ist p_0 die Dampfspannung des reinen Lösungsmittels, P diejenige der Lösung, n die Molekülzahl von gelöstem Stoff, N die Molekülzahl des Lösungsmittels.

In der Folge versuchten andere Forscher Theorien der Dampfdrucke

verdünnter Lösungen zu geben. Nach *Plank* ⁸⁾ ist die relative Dampfdruckerniedrigung als die Differenz der Konzentrationen des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit (c_{fl}) und im Dampf (c_D) aufzufassen. Führen wir die Partialdrucke p_1 und p_2 ein und bezeichnen mit N und N' die Mole des Lösungsmittels in Flüssigkeit und Dampf und mit n und n' die Anzahl Mole des gelösten Stoffes in Flüssigkeit und Dampf, so gelangen wir zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{p_0 - P}{p_0} = \frac{p_0 - (p_1 + p_2)}{p} + c_{fl} - c_D = \frac{n}{N + n} - \frac{n'}{N' + n'}$$

Der Geltungsbereich dieser angeführten Beziehungen beschränkt sich aber auf die sehr verdünnten Lösungen, wo der gelöste Stoff in Lösung und Dampf die gleiche Molekülgröße besitzt.

Nernst ⁹⁾ erstrebt eine Erweiterung des Gültigkeitsbereiches, indem er den Verteilungssatz anwendet und damit zu folgender Formulierung gelangt: Zwischen zwei Lösungsmitteln oder zwischen einem Lösungsmittel und dem damit im Gleichgewicht befindlichen Gasraum besteht bei vorgegebener Temperatur für jede Molekülgattung ein konstantes Teilungsverhältnis. Es ist dabei gleichgültig, welche Molekülkategorien außerdem noch zugegen sind und ob sie mit jener sich in chemischem Umsatz befinden oder nicht.

In Weiterentwicklung dieser Beziehung wurde von *Dolezalek* ¹⁰⁾ eine allgemeine Theorie nichtelektrolytischer Lösungen beliebiger Konzentration entwickelt und stellte dabei den Satz auf: Der Partialdampfdruck jeder Komponente eines flüssigen Gemisches ist proportional ihrem wahren Molenbruch. Unter wahren Molenbruch ist dabei das tatsächliche Molekulargewicht in der Lösung verstanden. Diese Erkenntnis führte nicht zu einer allgemeinen Berechnungsmethodik, sondern führte dazu, die binären Gemische auf drei Grundfälle zurückzuführen:

1. Die Komponenten sind normal und verhalten sich in der Mischung normal. Hier gilt das *Raoult-van't Hoff'sche* Gesetz über das ganze Konzentrationsgebiet.
2. Zwei normale Komponenten assoziieren teilweise in der Lösung.
3. Eine Komponente ist assoziiert und zerfällt unter dem Einfluß des zweiten Komponenten.

Diesen drei Haupttypen von Komponentenpaaren müssen charakteristische Dampfdruckkurven zugeordnet werden. Dem ersten Fall entspricht, wie vorauszusehen ist, eine fast gerade Verbindungslinie der Partialdrucke. Im Falle zwei resultiert eine negative Dampfdruckkurve, d. h. die Kurve

⁸⁾ Z. physikal. Ch. 2, 405 (1888).

⁹⁾ Z. physikal. Ch. 8, 125 (1891).

¹⁰⁾ Z. physikal. Ch. 64, 727 (1908); 71, 191 (1910).

verläuft unterhalb der geraden Verbindungslinie der Dampfdrucke der Komponenten. Im letzten Fall enthält das Konzentrations-Tensions-Diagramm ein Maximum und wird als positive Dampfdruckkurve bezeichnet.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß ein verschiedenes Verhalten durch gegenseitige Molekülbeeinflussung bei binären Gemischen möglich ist.

5. Die Chemosorption

Chemosorption kann sowohl bei festen Körpern wie auch bei Flüssigkeiten auftreten. Wir haben gesehen daß, wenn sich zwischen Absorptionsflüssigkeit und gelöstem Stoff Assoziationsverbindungen bilden, der Dampfdruck stärker erniedrigt wird, als wenn nur ein einfacher Auflösungsvorgang stattfindet. Je stärker unter diesen Umständen die Abweichung vom *Henry'schen* Gesetz ist, umso größer ist die Aufnahmefähigkeit des betreffenden Absorptionsmittels. Bei Bildung von Hauptvalenzverbindungen wird der Dampfdruck des absorbierten Stoffes praktisch vernichtet.

Mit abnehmender Stabilität der Verbindungen — Hauptvalenzverbindungen, Molekülverbindungen, Assoziationen — steigt der Partialdruck immer mehr an, um schließlich bei „rein physikalischen Lösungen“ die nach dem *Henry'schen* Gesetz berechenbaren Werte zu erreichen.

Bei festen Körpern ist die Chemosorption am Anfang nur eine Oberflächenreaktion. Die durch die Reaktion bedingte Änderung der physikalischen Beschaffenheit, wie Pulverisierung, Auflösung etc., gelangen meist auch die inneren Körperschichten zur Einwirkung. Die Aufnahmefähigkeit bei dieser Sorptionsart ist gegeben durch die Zersetzungsdrucke der entstehenden Verbindungen, da hier das Massenwirkungsgesetz Gültigkeit erlangt.

C. Die Wasserdampf-Adsorptionsfähigkeit des Silicagels

1. Allgemeines

In der modernen Adsorptionstechnik sind die Sorbentien, deren Aufnahmevermögen auf der Bildung von Verbindungen beruht, weitgehend durch Aktivkohle, Silicagel und Aluminogel verdrängt worden. Der Hauptvorteil dieser Adsorptionsstoffe liegt in der leichten Regenerierbarkeit, wodurch sie fast unbeschränkt lange brauchbar werden.

Zur Adsorption von Wasserdampf, d. h. zur Trocknung von Gasen, spielt das Silicagel zufolge seines hydrophylen Charakters eine führende Rolle. Aktivkohle ist hydrophob und eignet sich besser zur Adsorption von organischen Dämpfen.

Von den erwähnten Sorptionsphänomenen tritt bei Silicagel die reine Adsorption und die Kapillarkondensation auf, wobei die letztere Eigenschaft in quantitativer Hinsicht überwiegen kann.

2. Allgemeine Adsorptionsgesetze

a) Grundbegriffe.

Die adsorbierte Menge, der Adsorptionswert oder die Beladungshöhe wird meist in g/100 g Sorbens, d. h. in Gewichtsprozenten, oder in g/100 ccm Versuchsgut ausgedrückt.

Bezieht sich die Beladungshöhe auf ein im Gleichgewicht befindliches System, so spricht man von Gleichgewichtsbeladung.

Restbeladung bedeutet den schwierig austreibbaren Beladungsrest nach der Regenerierung beladener Adsorbentien und Zusatzbeladung der praktisch ausnutzbare Anteil der Beladungshöhe, also Beladungshöhe minus Restbeladung.

Unter Durchbruch ist derjenige Zeitpunkt zu verstehen, bei dem während der Beladung einer Adsorbenschicht die ersten Spuren des Adsorptivs im Austrittsgas auftreten. Die bis zum Durchbruch zurückgehaltene Adsorptionsmenge wird als Durchbruch- oder Filtergrenzwert und die Zeit, die hiezu nötig ist, als Dienst- oder Resistenzzeit bezeichnet.

Die maximal adsorbierte Menge heißt Sättigungswert, Sättigungsbeladung oder Adsorptionsmaximum und die zugehörige Zeit, Sättigungszeit.

b) Die Adsorptionsfähigkeit.

α) Die physikalischen Eigenschaften.

Die nachstehend aufgeführten Beziehungen gelten für das Verhalten des Silicagels; sie lassen sich aber auch für andere Adsorptionsmittel anwenden.

Das Adsorptionsvermögen ist weitgehend von den Versuchsbedingungen abhängig. Die ausschlaggebenden Faktoren sind dabei folgende:

1. die Natur des Adsorbens,
2. Genesis des Adsorbens,
3. Art des Adsorptivs,
4. die Temperatur T und
5. der Druck p (oder die Konzentration n).

Unter den ersten drei Faktoren treten als physikalisch-chemische Eigenschaften besonders hervor:

- a) die benetzenden Eigenschaften aller beteiligten Stoffe,
- b) das Molekulargewicht und
- c) der Siedepunkt des Adsorptivs.

Die Benetzungseigenschaft sowohl vom Adsorbens, vom aufzunehmenden Stoff, wie auch von event. Fremdstoffen (Luft, sonstiges Fremdgas) ist von großem Einfluß. So eignet sich Silicagel im Gegensatz zu Aktivkohle besser zur Adsorption aus nichtwässrigen Lösungen (*Berl-Wachendorff'sche Regel*).

Die Adsorption ist im allgemeinen umso größer, je höher Molekulargewicht und Siedepunkt liegen. Ausnahmen können bei sehr großen Molekülen bei sehr feiner Porenstruktur des Adsorptionsmittels vorkommen.

Eignung und Güte hängt ferner ab von Herstellungsart und Herstellungsbedingungen eines Adsorptionsmittels. Zur Beurteilung hat man zu unterscheiden zwischen:

- a) chemischer Zusammensetzung,
- b) physikalischen und
- c) adsorptiven Eigenschaften.

Zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Adsorptionsfähigkeit besteht im allgemeinen kein unmittelbarer Zusammenhang. Zu beachten sind eventuell störende Verunreinigungen, die den Adsorptionsprozeß ungünstig beeinflussen können. Von größerer Bedeutung sowohl für Rückgewinnungswie für Trocknungszwecke ist der Wassergehalt des beladungsfreien Gels. Ein gewisser Restwassergehalt ist für die Erhaltung der Adsorptionsfähigkeit unerläßlich. Nach *E. Berl* und *H. Burkhardt*¹¹⁾ ist die beim Trocknen im Vakuum bei 200° zurückgehaltene Wassermenge der Aktivität eines Kieselsäuregels direkt proportional. Der Wassergehalt, der eine maximale Adsorptionsleistung zur Folge hat, liegt für Silicagel nach *J. Mc. Gavack* und *W. A. Patrick*¹²⁾ zwischen 4,8—9,9 %, nach *J. Miller*¹³⁾ bei 5—7 %. Für Aluminogel geben *L. A. Munro* und *F. M. S. Johnson*¹⁴⁾ diese Größe mit 4,5—7,5 % an. Der verbleibende Wassergehalt ist abhängig von der Art der Regenerierung und Erhitzungstemperatur.

Versuchsergebnisse über Wassergehalt und zugehörige Erhitzungstemperatur gibt folgende Zusammenstellung:

| Temperatur | % Wasser |
|------------|-----------|
| 130° | 3,5 — 4,5 |
| 150° | 3 — 4 |
| 200° | 6,6 |
| 400° | 3,8 |
| 600° | 2,2 |
| 700° | 1,0 |

Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, aus denen zum Teil gewisse Schlüsse, vornehmlich über die Eignung eines Gels gezogen werden können, sind folgende:

¹¹⁾ Z. anorg. Ch. 171, 102 (1928).

¹²⁾ Am. Soc. 42, 946 (1920).

¹³⁾ Chem. metal. Eng. 23, 1155 (1920).

¹⁴⁾ Ind. eng. Chem. 17, 88 (1925).

- a) äußeres Aussehen,
- b) Korngröße,
- c) Härte,
- d) wahre und scheinbare Dichte,
- e) Schüttgewicht,
- f) Porosität,
- g) Porengröße,
- h) Oberflächengröße und
- i) Benetzungswärme.

Makroskopisch stellt das Silicagel eine harte, glasartige und mehr oder weniger durchsichtige Substanz dar. Es ist meistens farblos oder von weißem oder bläulichem Schimmer. Bei Anwesenheit von Spuren organischer Substanz nimmt es eine bräunliche bis schwarze Färbung an, was indessen die Aktivität kaum merklich beeinträchtigt. Daß es bei einem gewissen Wassergehalt eine milchige Trübung erfährt, wird an anderer Stelle näher erörtert.

Die **Körn**ung des Silicagels richtet sich nach seinem Verwendungszweck. Für statische Trocknungsarten kann es in Pulverform zur Anwendung kommen. Für Gastrocknungszwecke haben sich vor allem zwei Korngrößen eingebürgert, nämlich 0—2 mm und 2—5 mm. In der Regel soll die Aktivität mit abnehmender Korngröße zunehmen. In größerem Maße hängt von der Körnung die Adsorptionsgeschwindigkeit ab. Diese nimmt mit zunehmender Korngröße ab. Für technische Zwecke gibt eine Siebanalyse über die Körnungsverhältnisse eines Adsorptionsmittels hinreichenden Aufschluß. Zur Ermittlung einer Siebanalyse wird eine bestimmte Menge Probegel durch einen Satz von Rundlochsieben durchgebeutelt und den auf jedem Sieb verbleibenden Rückstand bei gleichzeitiger Angabe der Maschengröße in Gewichtsprozenten angegeben.

Ein Gel, das in körniger Form verwendet wird, muß eine große mechanische Widerstandsfähigkeit besitzen, damit es beim Durchleiten von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten oder durch mechanische Erschütterungen in den Behältern nicht zerstäubt wird. Die Härte des Silicagels beträgt 4—5 der Moos'schen Skala. Zur Härtebestimmung werden die Körner auf Druck oder Zer-

reibfestigkeit geprüft. Das Gel wird einer bestimmten mechanischen Beanspruchung unterworfen, z. B. in einer Kugelmühle und der Anteil zertrümter Körner in Prozenten gemessen.

Die Dichte oder das wahre spezifische Gewicht gibt an, wieviel 1 ccm Adsorbens ohne Poren gedacht wiegen würde. Die Bestimmung erfolgt nach der üblichen Methode mit Pyknometer und Verdrängungsflüssigkeit. Die Werte variieren etwas, je nachdem ob die Prüfung mit oder ohne vorheriges Entgasen des Adsorbens ausgeführt, welche Hilfsflüssigkeit verwendet und wie groß die Einwirkungszeit von Verdrängungsmittel und Versuchsgel bemessen wird.

Bedeutung m = Gewicht des Adsorbens,
 w_1 = Gewicht der Flüssigkeit + Adsorbens,
 w_2 = Gewicht der Flüssigkeit,

so ist die wahre Dichte

$$d_w = \frac{m}{w_2 + m - w_1}$$

Der Wert für das wahre spezifische Gewicht schwankt je nach der Herstellungsart der Adsorptionsmittel und beträgt im Mittel

| | |
|---------------|------|
| für Silicagel | 2,3 |
| Aluminogel | 3,35 |
| Aktivkohle | 1,9 |

Die wahre Dichte wird größer mit der Abnahme des Wassergehaltes und dementsprechend mit der Erhöhung der Erhitzungstemperatur.

Das scheinbare spezifische Gewicht stellt das Gewicht von 1 ccm Adsorbens einschließlich seiner Poren dar. Zur Ermittlung wird Quecksilber als Verdrängungsmittel verwendet, das nicht in die Poren eindringt.

Das Schüttgewicht bedeutet das Gewicht einer Adsorbensmenge, die ein bestimmtes Volumen ausfüllt. Diese Angabe ist für die Adsorptionstechnik von größter Wichtigkeit, da letzten Endes von einem Adsorbens das höchste Aufnahmevermögen pro Raumeinheit verlangt wird. Die Bestimmung wird im Meßzylinder ausgeführt. Das Gel wird durch Schütteln auf ein bestimmtes Volumen eingestellt und gewogen. Die Angaben wer-

den auf 1 dl, 1 Ltr. oder 1 hl oder auch 1 m³ bezogen. Das Schüttgewicht hängt ab von der Korngröße, dem Wassergehalt und in weit höherem Maße vom Herstellungsverfahren des Gels. Die Werte nehmen in der Regel mit zunehmender Korngröße ab. Ferner werden sie kleiner mit abnehmendem Wassergehalt, somit auch mit Zunahme der Erhitzungstemperatur. Das Schüttgewicht der wichtigsten Adsorbentien beträgt:

| | |
|----------------------|-------------|
| Silicagel, engporig | 65—78 g/dl |
| Silicagel, weitporig | ca. 45 g/dl |
| Aluminogel | 75—95 g/dl |
| Aktivkohle | 15—30 g/dl |

Die Porosität oder Porigkeit wird üblicherweise durch das relative Porenvolumen ausgedrückt, d. h. durch das prozentuale Verhältnis des summaren Porenvolumens zum Gesamtvolumen des Adsorbens. Ist P die Porosität, V_1 das Volumen des Adsorbens und V_2 das Gesamtporenvolumen, so ist gemäß Definition

$$P = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100$$

Das relative Porenvolumen berechnet sich aus der Kenntnis des wahren spezifischen Gewichtes d_w und der scheinbaren Dichte d_s :

$$P = \frac{100 (d_w - d_s)}{d_w}$$

Die Porosität ist dem Schüttgewicht umgekehrt proportional. Das Porenvolumen beträgt für

| | |
|------------|------------------------|
| Silicagel | 40—45 % ¹⁵⁾ |
| Aluminogel | 50—60 % ¹⁶⁾ |
| Aktivkohle | 15—80 % ¹⁷⁾ |

*H. Herbst*¹⁸⁾ hat eine Anordnung beschrieben, mit der die beiden Dichten und damit die Porosität bequem bestimmt werden können.

¹⁵⁾ *K. Koetschau*, Z. angew. Ch. **39**, 209 (1926).

¹⁶⁾ *Koll. Z.* **84**, 144 (1938).

¹⁷⁾ *H. Herbst*, Diss. Berlin (1920).

¹⁸⁾ *Ch. Z.* **50**, 49 (1926).

Die Porosität setzt sich aus zwei Faktoren zusammen, aus der Porengröße und der Porenzahl. Das Porenvolumen kann daher bei verschiedenen Verhältnissen zwischen Porengröße und Porenzahl gleich groß sein. Die innere Oberfläche eines Adsorptionsmittels wird aber, auf gleiches Porenvolumen bezogen, umso größer sein, je kleiner die Poren sind. Aus der Kenntnis der Porengröße läßt sich vielfach ein Schluß ziehen über das Verhalten eines Sorptionsmittels hinsichtlich der verschiedenen Anwendungszwecke. Engporige Sorbentien eignen sich z. B. besser zur Adsorption von Dämpfen geringer Konzentration aus Gas-Dampfgemischen. Das weitporige Silicagel ist gegen flüssiges Wasser unempfindlich und kann als Trocknungsmittel von Benzol, Benzin und anderen organischen Flüssigkeiten dienen. Es findet auch mit guten Resultaten Verwendung zur Regenerierung von Schmierölen, während engporiges Silicagel für diese Zwecke ganz ungeeignet ist. *E. Bosshard* und *W. Wildi*¹⁹⁾ stellten fest, daß weitporige Kieselsäuregele vorzugsweise Farbstoffe (Kolloide), engporige Gele dagegen Schwefelverbindungen (Kristalloide) aus Mineralölen entfernen.

Die gleichen Autoren wiesen auch nach, daß die Porengröße eines Silicagels den Wert der Benetzungswärme (mit Benzol bestimmt) beeinflusst. Die Benetzungswärme ist bei weitporigen Gelen kleiner als bei engporigen. Die Berechnung der Porengröße ist an anderer Stelle erwähnt. *J. S. Anderson* gibt in seinen Arbeiten als Durchschnittswerte für die größten Poren $55,5 \cdot 10^{-8}$ cm, für die kleinsten Poren $26 \cdot 10^{-8}$ cm an.

Die Erscheinung, daß ein Adsorbens gegenüber einem größermolekularen Gas (z. B. Schwefeldioxyd) eine kleinere Aktivität besitzt als zu einem kleinemolekularen, wird auf die sogenannte Ultraporosität zurückgeführt. *H. Herbst*²⁰⁾ erklärt diese Erscheinung durch die Annahme, daß die größeren Gasmoleküle nicht an alle Stellen der aktiven Oberfläche gelangen können, welche beim gleichen Adsorbens für kleinere Gasmoleküle noch zugänglich sind. Eine solche Ultrafilterwirkung ist auch für die Tat-

¹⁹⁾ Helv. 13, 572 (1930); 12, 105 (1929).

²⁰⁾ Bioch. Z. 115, 204 (1921).

sache verantwortlich zu machen, daß nur grobporiges Gel eine Regenerierungsfähigkeit für Altöl aufweist. Eine Einwirkung zwischen den größeren Molekülen der viskosen Mineralöle und der engporigen Oberfläche eines Gels wird offenbar wegen räumlichen Größenverhältnissen verhindert. Bestimmt man mit zwei Gasen, die ein Molekulargewicht von verschiedener Größe aufweisen, die beiden Aktivitäten A_1 und A_2 , wobei A_1 die Aktivität gegen das größermolekulare Gas bedeutet, so läßt sich der sogenannte Ultraporositätsabfall U in Prozenten ausdrücken durch die Beziehung:

$$U = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \cdot 100$$

Dieser Wert liefert ein Maß für das Verhältnis von Makro- und Mikroporen zum Gesamtporenvolumen.

Das Adsorptionsvermögen ist direkt der Oberflächenentwicklung des Adsorbens proportional. Diese Größe läßt sich nicht allgemein im absoluten Maß bestimmen. Die Bestimmungen fußen meist auf der Annahme, daß die Adsorption eines Stoffes gerade soweit erfolgt, als zur Bildung einer monomolekularen Schicht notwendig ist. Durch gewisse Feststellungen wird diese Annahme gestützt. *B. Gustaver*²¹⁾ hat aus dem Adsorptionsgleichgewicht beim Umschlagspunkte Oberflächengrößen für Aktivkohle berechnet. Je nach Versuchstemperatur und Adsorptivart fallen die Werte etwas verschieden aus. *F. Paneth* und *A. Radu*²²⁾ haben die bekannte Methylenblaumethode geschaffen, da dieser Farbstoff am besten adsorbiert wird und den Vorteil aufweist, daß 1 mg gerade 1 m² Fläche einnimmt. Die Oberfläche pro 1 g Silicagel beträgt nach *F. Mayer*²³⁾ rund 450 m².

*H. Freundlich*²⁴⁾ definiert als Benetzungswärme diejenige Wärmemenge, die bei der Benetzung einer festen Grenzfläche entwickelt wird. Sie ist als die Adsorptionswärme von Dämpfen bei ihrem Sättigungsdruck aufzufassen. Die Benetzungswärme fällt bei unterschiedlichem Wassergehalt eines Adsorptions-

²¹⁾ Kolloidchem. Beih. 15, 185 (1922).

²²⁾ B. 57, 122 (1924).

²³⁾ Z. angew. Ch. 37, 36 (1924).

²⁴⁾ Kapillarchemie, 4. Auflage, Bd. I, S. 235 (1930).

mittels verschieden aus. *E. Berl* und *K. Andress*²⁵⁾ zeigten für das Beispiel Kohle und Benzol, daß die Werte mit steigendem Wassergehalt zurückgehen. Um gute Vergleichswerte zu erhalten ist daher nach *P. Honig*²⁶⁾ eine gute Trocknung des Adsorbens vor der Bestimmung notwendig, während *G. Grimm*, *W. Raudenbusch* und *H. Wolf*²⁷⁾ die Ermittlung der Benetzungswärme in Gegenwart von Trocknungsmitteln ausführen.

Die Benetzungswärme ist der Oberflächenentwicklung streng proportional, wie *E. Bosshard* und *W. Wildi*²⁸⁾ gezeigt haben. Sie steht daher auch, wie *H. Herbst*²⁹⁾ ausgeführt hat, in naher Beziehung zur Aktivität; je größer die Benetzungswärme, umso größer die Aktivität. Nach Messungen von *Bosshard* und *Wildi* schwankt die Benetzungswärme je nach der Adsorptionsfähigkeit der Silicagelè zwischen 16—32 cal pro g. *E. Berl* und *K. Andress* benützen die Messung der Benetzungswärme mit Benzol zur raschen Prüfung der Brauchbarkeit eines Adsorbens zur Gewinnung adsorbierbarer Gase und Dämpfe. *E. Alexejewski*³⁰⁾ stellte jedoch fest, daß für ein Adsorbens nicht immer Proportionalität besteht zwischen Benetzungswärme und Adsorptionsfähigkeit gegenüber allen Adsorptivs.

Mit diesen gefundenen Versuchsergebnissen stimmen auch überein die Beobachtungen von *A. E. Dunstan*, *F. B. Thole* und *F. G. D. Remfry*³¹⁾, daß die Benetzungswärme mit abnehmender Korngröße zunimmt. Sie zeigten das durch Benetzungsversuche von Bauxit mit Kerosin. Für Aktivkohle wurde, mit Benzol als Versuchsadsorptiv, eine direkte Beziehung zwischen Sättigungsbeladung *A* und Benetzungswärme *Q* (in cal/g) gefunden³²⁾:

$$A = k \cdot Q,$$

²⁵⁾ Z. angew. Ch. **35**, 722 (1922).

²⁶⁾ Kolloidchem. Beih. **22**, 345 (1926).

²⁷⁾ Z. angew. Ch. **41**, 104 (1928).

²⁸⁾ Helv. **13**, 572 (1930).

²⁹⁾ Koll. Z. **38**, 314 (1921).

³⁰⁾ Krczil F., Unters. und Bewert. tech. Adsorpt., S. 182 (1931).

³¹⁾ J. Soc. Chem. Ind. **43**, 197 (1924).

³²⁾ *H. Burstin* und *J. Winkler*, Brennstoffch. **10**, 121 (1929).

wobei k für verschiedene Aktivkohlensorten praktisch den konstanten Wert von 1,9 annimmt.

Die Wärmetönung bei Benetzung ist auch, wie aus speziellen Untersuchungen von *Dunstan, Thole* und *Remjry*³³⁾ und von *Bosshardt* und *Wildi*³⁴⁾ hervorgeht, ein Maßstab für das Entschwefelungsvermögen von Erdölen und die Regenerierungsfähigkeit von Mineralölen. Auch *Berl* und *Wachendorff*³⁵⁾ stellen mit Hilfe der Benetzungswärmen in rascher Weise fest, welches Adsorbens für die Entfernung eines Stoffes aus einer Lösung besser geeignet ist. Je kleiner die Benetzungswärme, umso besser ist das Entfernungsvermögen aus molekularen und kolloidalen Lösungen.

Eine Reihe von Trennungsversuchen verschiedener Flüssigkeitsgemische läßt erkennen, daß ein Parallelismus im Trennungseffekt und im Gang der Benetzungswärmen vorliegt. Das Trennungsvermögen ist umso größer, je größer die Differenz der Benetzungswärmen ist.

Für Vergleichsmessungen kann die bei Benetzung auftretende Wärmetönung entweder durch Beobachtung der Temperatursteigerung, oder durch Bestimmung der entwickelten Kalorien pro g festgestellt werden. Erstere Art gibt nur relative Werte an, die nur bei gleichen Versuchsbedingungen miteinander verglichen werden können.

Die Benetzungswärme schwankt, wie wir gesehen haben, je nach der Adsorptionsart, der Adsorbenssorte, der Benetzungsflüssigkeit, der Porengröße und der Korngröße. Bei Wasser soll die Benetzungswärme unabhängig von der Korngröße sein³⁶⁾. *W. A. Patrik* und *F. V. Grimm*³⁷⁾ fanden für ein Silicagel folgende Benetzungswärmen für verschiedene Benetzungsflüssigkeiten:

| Benetzungsmittel | Benetzungswärme in cal/g |
|------------------|--------------------------|
| Wasser | 19,2 |
| Äthylalkohol | 22,6 |
| Benzol | 11,1 |

³³⁾ J. Soc. Chem. Ind. **43**, 197 (1924).

³⁴⁾ *W. Wildi*, Diss. Zürich E.T.H. 1929.

³⁵⁾ Koll. Z. **36**, 37 (1925).

³⁶⁾ Z. angew. Ch. **41**, 104 (1928).

³⁷⁾ Am. Soc. **43**, 2144 (1921).

Die Unterschiede für eng- und weitporiges Silicagel für verschiedene Benetzungsflüssigkeiten haben *G. Grimm* und *W. Raudenbusch* und *H. Wolff*³⁸⁾ untersucht.

| Flüssigkeit | Relative Porengröße | |
|--------------|---------------------|----------|
| | weitporig | engporig |
| Wasser | 14,6 | 20,95 |
| Äthylalkohol | 12,8 | 23,70 |
| Benzol | 6,5 | 11,30 |

Die Benetzungswärmen für Silicagel und Aktivkohle schwanken je nach der Sorte in folgenden Grenzen:

| Benetzungsflüssigkeit | Silicagel | Aktivkohle |
|-----------------------|---------------|--------------|
| Wasser | 18 — 32 cal/g | 9 — 25 cal/g |
| Benzol | 8,5 — 16 „ | 20 — 40 „ |

Aus diesen Versuchen geht auch hervor, daß die Benetzungswärme für Silicagel mit der Zunahme des organischen Charakters der Benetzungsflüssigkeit im allgemeinen abnimmt.

β) Die Adsorptionsisotherme.

Für gewählte Adsorptionskomponenten ist die Beladungshöhe A von der Versuchstemperatur T und dem Druck p abhängig und kann im Allgemeinfall durch die Funktion

$$A = f(p, T)$$

wiedergegeben werden. Diese Funktionsgleichung wird als thermische Adsorptionsgleichung bezeichnet. Sie geht, wenn eine Variable konstant gehalten wird, in eine Funktion erster Ordnung über. Für fixe Temperatur lautet die allgemeine Gleichung also:

$$A_T = f(p)$$

und heißt Adsorptionsisotherme, genauer Adsorptionsdruckisotherme. Diese gibt den Zusammenhang zwischen Adsorbatmenge und Druck an und ist die für praktische Prüfungszwecke wichtigste Beziehung.

³⁸⁾ Z. angew. Ch. 41, 104 (1928).

Der Verlauf dieser Druckisotherme bei Silicagel für Wasserdampf ist bekannt geworden durch die klassischen Untersuchungen von *J. M. van Bemmelen*³⁹⁾. Dieser zeigte zuerst, daß es nicht gleichgültig ist, von welcher Seite aus für einen bestimmten Dampfdruck das Gleichgewicht erreicht wird. Es ergab sich dabei, daß der Verlauf der Sorptionskurve, die erhalten wurde, indem eine Silicagelprobe bei bestimmter Temperatur einem Wasserdampf steigenden Partialdruckes jeweils bis zum Gleichgewicht ausgesetzt wurde, sich nicht mit dem Verlauf der Desorptionskurve deckt, die ermittelt wurde, indem umgekehrt vom Sättigungsdruck des Dampfes ausgehend, der Druck bis auf Null vermindert wurde.

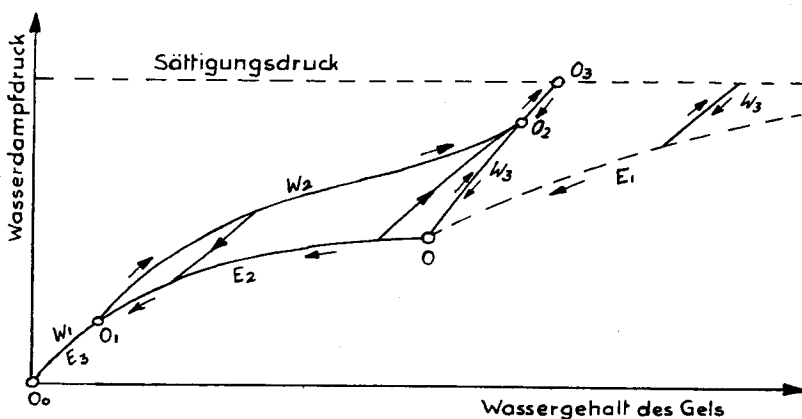


Fig. 5.

Der Gang der Wässerung und Entwässerung ist schematisch aus Fig. 5 ersichtlich.

Der Entwässerungsverlauf entspricht $E_1 E_2 E_3$, die Wässerungskurve $W_1 W_2 W_3$. Entwässern wir nun ein frisch koaguliertes, stark wasserhaltiges Gel, so wird dessen Verhalten zunächst durch den Kurvenverlauf E_1 wiedergegeben. Die Dampfspannung nimmt ab, während sich gleichzeitig entsprechend der Wasserabgabe auch das Gelvolumen verringert. Bei einem bestimmten Grad der Trocknung erhält die Kurve einen Knick. Von diesem Punkt O an, dem Umschlagspunkt, wird längs E_2 ein beträchtlicher Teil des Wassers bei nahezu konstantem Druck abgegeben, wobei auch das

³⁹⁾ Z. anorg. Ch. 13, 233 (1897); 59, 225 (1908); 62, 1 (1909).

Volumen des Gels annähernd konstant bleibt. Gleichzeitig beginnt sich das Gel auf diesem fast horizontalen Kurventeil zunehmend zu trüben, wird porzellanweiß, um allmählich wieder aufzuhellen und beim Punkt O_1 ist es wieder glasklar geworden. *Van Bemmelen* nannte dieses Weißwerden „Umschlag“, weil er sich damit eine tiefgreifende räumliche Strukturänderung verknüpft dachte. Die weitere Entwässerung erfolgt längs E_3 bis auf etwa 1–3 Mol Wasser auf 1 Mol SiO_2 . Dieser sehr resistente Rest ist nur durch Glühen auszutreiben. Sehr auffallend ist, daß das Kurvenstück E_1 einen vollständig irreversiblen Verlauf darstellt derart, daß bei Wiederwässerung neue Kurven erhalten werden, die durch W_3 dargestellt sind. Vollständig reversibel ist das Stück O_1O_0 . Bei der Sorption wird also O_1 abermals erreicht. Dann aber trennen sich die beiden Kurvenzüge und es entsprechen einem gleichen Wassergehalt höhere Dampfdrucke als vorher bei der Entwässerung. Die Kurve verläuft längs W_2 nach O_2 und weiterhin bis zum Sättigungspunkt O_3 , längs dem sich bei der Wiederwässerung als vollkommen reversibel erweisenden Kurvenstück $O_2O_3O_2$. Es läßt sich demnach die eigentümliche Tatsache feststellen, daß sich ein Punkt auf der horizontalen Bahn E_2 nur auf dem Wege über die Wiederwässerung und darauffolgenden Entwässerung längs des reversiblen Stückes O_3O_2O erreichen läßt, nicht aber auf der Bahn OO_1 . Dadurch kommt eine Hysterese zustande, eine Art Zyklus. Dieser Zyklus kann im Sinne der Pfeile beliebig oft durchlaufen werden.

Diese Hysteresiserscheinung gilt aber nach den Untersuchungen von *J. S. Anderson*⁴⁰⁾ nicht für alle Adsorbentien im gleichen Grade. Silicagel zeigt Hysteresistypus sowohl für Wasserdampf wie für organische Dämpfe, Aktivkohle aber nur bei Wasserdampfadsorption.

Die Struktur des Silicagelgerüsts dachte sich *Nägeli* entstanden durch ungeordnetes Zusammentreten von Mizellen und Molekülgruppen. Die Vorstellungen von *O. Bütschli* gipfelten in der Annahme einer allen derartigen Körpern eigentümlichen „Wabenstruktur“.

Durch die ultramikroskopischen und kapillartheoretischen Forschungen von *R. Zsigmondy*⁴¹⁾ und *W. Bachmann*⁴²⁾ geht aber hervor, daß der Aufbau des Gels in einem von mikroskopischen Hohlräumen durchsetzten Konglomerat von Kieselsäureamikronen besteht und gaben auch eine Erklärung der van Bemmelschen Untersuchungen. Aus der Tatsache, daß der Umschlagspunkt O öfter bei 2 Mol Wasser auf 1 Mol Kieselsäure, der Punkt O_1 bei 1 Mol Wasser liegt, könnte man annehmen, daß es sich hier um die Zersetzung von Hydraten handelt. Der Punkt O würde der Zersetzungsspannung des Orthohydrates entsprechen. Dem spricht aber entgegen, daß der Umschlag nicht immer bei 2 Mol Wasser einsetzt, sondern

⁴⁰⁾ Z. physikal. Ch. 88, 191 (1914).

⁴¹⁾ Z. anorg. Ch. 71, 356 (1911).

⁴²⁾ Z. anorg. Ch. 73, 165 (1911).

bei 1,5–3 und daß Punkt O_1 auch zwischen 0,5 und 1 Mol liegen kann. Die Wasserabgabe längs OO_1 ist auf Entleerung der im Gel vorgebildeten Hohlräume zurückzuführen, denn letztere sind nachträglich durch jede beliebige Flüssigkeit füllbar, wobei gleichfalls die Erscheinungen des Umschlages zu beobachten sind. *W. Bachmann*⁴³⁾ und *E. F. Stevenson*⁴⁴⁾ fanden nämlich, daß beim gleichen Gel nahezu gleiche Volumina verschiedener Flüssigkeiten aufgenommen werden, die Aufnahme also nicht nach stöchiometrischen Verhältnissen, sondern nur nach Maßgabe des für ein bestimmtes Gel konstanten Hohlraumvolumens erfolgt. Von *J. S. Anderson* wurde dieses Porenvolumen für 1 g seines Silicalgelpräparates zu 0,56 ccm bestimmt.

Aus der Folgerung von *R. Zsigmondy*, daß die Dampfdruckerniedrigung auf die kapillaren Poren des Silicagels zurückzuführen ist, wurde unter Zuhilfenahme der Kapillaritätsgesetze die absolute Größe der Poren von *J. S. Anderson*⁴⁵⁾ bestimmt. Er führte die Rechnung mit Alkohol, Wasser und Benzol für dessen Umschlagspunkte O durch und bekam gut übereinstimmende Werte. Diese Berechnung ist aber erst vom Punkte O an statthaft, wo das Gel eine stabile räumliche Struktur erlangt hat und sein Volumen nicht mehr verändert.

Bis auf etwa 6 Mol Wasser pro 1 Mol SiO_2 verdampft das meiste Wasser unter normaler Wasserdampfspannung. Mit fortschreitender Entwässerung bedingen die Gelkapillaren für das eingeschlossene Wasser die Bildung von gegen den Dampfraum konkaven Menisken mit abnehmenden Krümmungsradien, was ein Fallen des Dampfdruckes zur Folge hat. Die dadurch bedingte starke Zugwirkung läßt flüssigkeitsfreie Hohlräume im Innern entstehen, die sich mit Luft füllen. Dadurch wird aber der Brechungsexponent geändert, was die Trübung, das Weißwerden des Gels an dieser Stelle erklärt. Auf dem Kurvenast OO_1 findet ausschließlich die Entleerung der Kapillaren statt, welche beim Punkt O_1 im wesentlichen beendet ist und das Gel deshalb wieder glasklar geworden ist. Im Kurventeil O_1O_0 handelt es sich nurmehr um rein adsorbiertes oder in der Gelsubstanz gelöstes Wasser.

Das Zustandekommen der Hysteresisschleife scheint nun in der Vergrößerung der Krümmungsradien der Menisken bei der Wiederwässerung zu bestehen. Die adsorbierte und eingeschlossene Luft verursacht geringe Benetzung bei der Wiederwässerung, was die kapillare Zugkraft verkleinert und die erwähnte Vergrößerung des Krümmungsradius zur Folge hat. Diese These wird gestützt durch die späteren Versuche von *Gavack* und *Patrik*⁴⁶⁾, die für die Aufnahme von Schwefeldioxyd an Silicalgel fanden, daß die

⁴³⁾ Z. anorg. Ch. 79, 202 (1912).

⁴⁴⁾ Z. anorg. Ch. 75, 189 (1912).

⁴⁵⁾ Z. physikal. Ch. 88, 191 (1914).

⁴⁶⁾ Am. Soc. 42, 946 (1920).

Hysteresiserscheinungen verschwinden, wenn durch Anwendung hoher Vakua vor den Versuchen praktisch alle Luft entfernt wird. In gleicher Richtung weist die Beobachtung von *Anderson*, daß die Hysteresisfläche zwischen $O O_1 O_2$ bei der van Bemmelen'schen Methode, bei der Luft von Atmosphärendruck vorhanden ist, größer ist als bei seinen Versuchen mit 0,1 mm Hg Luftdruck.

Über das Verhältnis von Adsorption und Kondensation zur Gesamtaufnahmefähigkeit des Silicagels ist maßgebend der Siedepunkt des Adsorptivs. Der kondensierte Anteil verschwindet immer mehr, je höher sich die Temperatur über dem Siedepunkt des aufzunehmenden Stoffes befindet. So konnte *W. A. Patrik* ⁴⁷⁾ zeigen, daß die Adsorption von Kohlendioxyd (Siedep. — 79°) noch bei — 15° in normaler Weise nach der Adsorptionsisotherme verläuft, daß aber bei — 75° eine Abweichung eintritt, die auf Kondensation schließen läßt.

Außer den rein theoretisch abgeleiteten Formeln sind noch einige mehr auf empirischem Wege gefundene Adsorptionsformeln aufgestellt worden.

Am meisten im Gebrauch ist die bekannte Adsorptionsisotherme von *Boedeker-Freundlich*, welche lautet:

$$a = \frac{A}{G} = A_0 \cdot p^{\frac{1}{n}} = A_0 \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

In dieser Gleichung bedeuten A die von G Gramm Adsorbens adsorbierte Stoffmenge, p und c den Gleichgewichtsdruck, resp. die Gleichgewichtskonzentration. A_0 und $1/n$ sind die Adsorptionskonstanten und zwar stellt A_0 den Adsorptionswert für den Druck, bezw. die Konzentration 1 dar. $1/n$ heißt Adsorptionsexponent und ist ein Maß für die Güte der Adsorption; n ist stets größer als 1. Bei sehr kleinen Dampfdrucken, bezw. in sehr verdünnten Lösungen und bei höheren Temperaturen, kann $n = 1$ werden, d. h. die Formel geht über in das *Henry'sche* Gesetz:

$$\frac{A}{G} = A_0 \cdot p \quad (1 a)$$

Bei hohen Drucken und Konzentrationen verliert das Gesetz seine Gültigkeit, während diese nicht berücksichtigten Gebiete von

⁴⁷⁾ Inaug.-Diss. Göttingen 1914.

der Adsorptionsisotherme von *Langmuir-Volmer*⁴⁸⁾ besser mit-
erfaßt werden sollen. Letztere lautet:

$$A = \frac{a \cdot b \cdot p}{1 + a \cdot p}; \quad (2a)$$

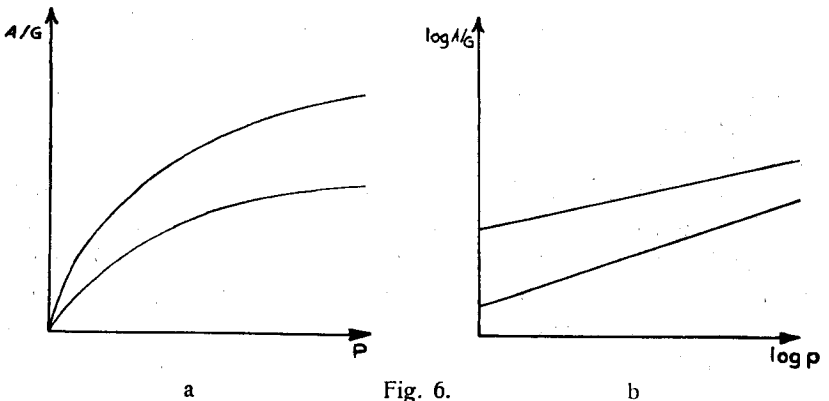
a und b sind Konstanten. Graphisch dargestellt stellen diese
Gleichungen parabelähnliche Kurven dar. Wird erstere logarith-
miert und letztere entsprechend umgeformt, so erhält man Gleich-
ungen einer Geraden:

$$\log \frac{A}{G} = \log A_0 + \frac{1}{n} \cdot \log p \quad (1b)$$

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{a} \quad (2b)$$

Die Geraden der logarithmischen Gleichung schneiden die $\log A/G$ -
Achse in der Höhe von $\log A_0$ und verläuft zur $\log p$ -Achse in
einem Neigungswinkel, dessen Tangente $1/n$ ist.

Die den Gleichungen 1a und 1b entsprechenden Kurven-
formen geben die Figuren 6a und 6b wieder:



Beide Gleichungen geben die Verhältnisse bei reiner Adsorp-
tion sowohl von Gasen wie bei Lösungen befriedigend wieder,
d. h. etwa bis zum Umschlagspunkte 0. In praktischen Fällen, wo

⁴⁸⁾ *J. Langmuir, Am. Soc. 39, 1885 (1917).*

sich der reinen Adsorption die Kapillarkondensation überlagert, müssen beide Formeln versagen.

γ) Die Adsorptionsgeschwindigkeit.

Zur technischen Beurteilung ist maßgebend die Adsorptionsleistung eines Adsorbens. Diese ist gegeben durch die Adsorptionsmenge und die Adsorptionsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit hat schematisch den in Fig. 7 dargestellten Verlauf:

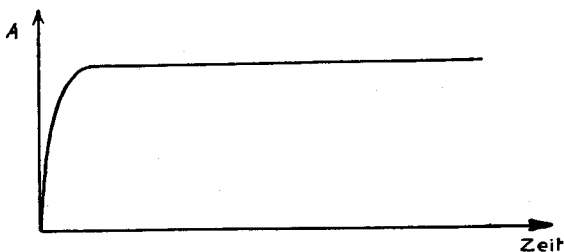


Fig. 7.

Sie ist am Anfang sehr groß und fällt dann sehr schnell ab, um bei Sättigung asymptotisch dem Wert Null zuzustreben. Nach *A. Titoff*⁴⁹⁾ hängt die Geschwindigkeit bei der Adsorption von Gasen vom Anfangsdruck ab. Bei geringem Druck ist das Gleichgewicht bei kleinerer Adsorptionsmenge schneller erreicht. In Lösungen wird das Gleichgewicht nach *H. Fischer*⁵⁰⁾ viel langsamer erreicht als bei Gasen. Bei wässrigen Lösungen wiederum ist die Gleichgewichtseinstellung rascher erreicht als bei organischen Lösungsmitteln. Die Viskosität des Lösungsmittels hat einen hemmenden Einfluß auf den Geschwindigkeitsfaktor. Nach *H. Fischer* ist die Geschwindigkeit der Adsorption indirekt proportional der Korngröße. Sie wächst mit dem Porenvolumen und soll mit steigendem Schüttgewicht abnehmen. Adsorbentien mit großem Ultraporositätsabfall sollen nach *H. Herbst*⁵¹⁾ eine kleine

⁴⁹⁾ Z. physikal. Ch. 74, 641 (1910).

⁵⁰⁾ *F. Krczil*, Bewert. und Unters., S. 176 (1931).

⁵¹⁾ Diss. Berlin 1920.

Adsorptionsgeschwindigkeit zeigen. Der gleiche Autor ⁵²⁾ hat eine Formel für die Geschwindigkeit G aufgestellt, die ausdrückt, daß sie proportional ist der Aktivität A und daß sie mit der dritten Potenz des scheinbaren spezifischen Gewichtes d_s abnimmt.

$$G = k \cdot \frac{A}{d_s^3}$$

Ferner verhalten sich die Adsorptionsgeschwindigkeiten verschiedener Adsorbentien etwa umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Adsorptivmolekulargewichte.

Zur Messung müssen nur die beobachteten Adsorptionsmengen mit der Versuchszeit in Beziehung gebracht werden.

Die wahre Adsorptionsgeschwindigkeit, welche viel größere Werte zeigt, ist diejenige im Vakuum. Die wirkliche Aufnahmegeschwindigkeit in der gasförmigen oder flüssigen Phase ist ein Diffusionsvorgang. Erhöhung der Temperatur einer Lösung kann die Geschwindigkeit vergrößern, da dadurch die Viskosität herabgesetzt wird.

c) Die Adsorptionswärme.

Der Adsorptionsvorgang verläuft unter Wärmeentwicklung. Diese Wärmetönung setzt sich zusammen aus dem Wärmeanteil, der bei der Adsorption durch die Absättigung der Oberflächenkräfte des Adsorptionsmittels frei wird und der Kondensationswärme des verflüssigten Teils des Adsorptivs.

Die Adsorptionswärme wird gewöhnlich in cal/g oder in cal/Mol adsorbierten Stoffes angegeben. Die Messung erfolgt in einem Calorimeter. Das Eis calorimeter von Bunsen gestattet eine Messung lediglich bei 0°. Andere vorgeschlagene Calorimeter gestatten die Bestimmung auch bei anderen Temperaturen. *A. Magnus* und *M. Bräuer* ⁵³⁾ benützten ein Dewar-Gefäß mit Wasser als Calorimeterflüssigkeit.

Die Adsorptionswärme ist deshalb von einiger Bedeutung, weil das Adsorptionsvermögen eines Adsorbens mit zunehmender

⁵²⁾ Kolloidchem. Beih. 21, 1 (1925).

⁵³⁾ Z. anorg. Ch. 151, 139 (1926).

Temperatur abnimmt. Um eine Aufnahme unter den günstigsten Bedingungen durchführen zu können, ist deshalb die Kenntnis der dabei auftretenden Wärmemenge in manchen Fällen wichtig, um dieselbe durch geeignete Maßnahmen abführen zu können.

Die Größe der Adsorptionswärme ist abhängig von der Art des Adsorbens und des Adsorptivs.

Im Vergleich zu den Wärmetönungen chemischer Reaktionen sind die Adsorptionswärmen von geringerer Größenordnung, nämlich von der Größe der van der Waal'schen Kräfte. Die Wärmetönung ist stark abhängig vom Druck und in geringerem Maße von der Temperatur; mit steigendem Druck nimmt sie ab. Die gesamte Adsorptionswärme kann für praktische Verhältnisse etwa der doppelten Kondensationswärme des Adsorptivs gleichgesetzt werden. So beträgt die Wärmetönung bei der Adsorption bei 20° von

| | |
|--------|--------------------------|
| Wasser | ca. 2 · 620 = 1240 cal/g |
| Benzol | „ 2 · 120 = 240 „ |

D. Das Trocknungsvermögen der Adsorptionsmittel

1. Übersicht über die Trockenmittel

In Bezug auf Form und Aggregatzustand läßt sich unterscheiden zwischen

- a) gekörnten,
- b) pulverförmigen und
- c) flüssigen Trocknungsmitteln.

Die gekörnten Trocknungsmittel lassen sich naturgemäß alle pulverisieren, während zu den pulverförmigen Sorbentien vornehmlich kristallisierte Salze zu zählen sind, die nicht in eine für gewisse Trocknungszwecke notwendige grobkörnige Form gebracht werden können.

Die folgenden Zusammenstellungen geben eine gewisse vollständige Übersicht über die bis heute verwendeten oder vorgeschlagenen Trocknungsmittel.

a) Gekörnte Adsorbentien:

| | |
|--|----------------------------|
| Silicagel | SiO_2 |
| Aluminogel | Al_2O_3 |
| Aktivkohle | C |
| Mischadsorbentien, z. B. Aktivkohle + Silicagel | Silicagel + Aluminogel |
| Verschiedene Natureerden, Bauxit, Tabaschir etc. | |
| Calciumchlorid | CaCl_2 |
| Natronkalk | $\text{CaO} + \text{NaOH}$ |
| Erdalkalioxyde | CaO, BaO |
| Alkalihydroxyde | NaOH, KOH |
| Erdalkalimetalle | Ca |
| Alkalimetalle | Na, K |

b) Pulverförmige Adsorbentien:

| | |
|---|--|
| Phosphorpentoxyd | P_2O_5 |
| Natriumsulfat | Na_2SO_4 |
| Kupfersulfat | CuSO_4 |
| Natriumchlorid | NaCl |
| Magnesiumchlorid | MgCl_2 |
| Perchlorate | $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2, \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ |
| Calciumnitrat | $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ |
| Calciumsulfat | CaSO_4 |
| Zinkchlorid | ZnCl_2 |
| Lithiumchlorid | LiCl |
| Aluminiumchlorid | AlCl_3 |
| Haas'sches Trockenpulver | (Salpeter + Kupferpulver) |
| Mischtrockenmittel, z. B. Calciumchlorid + Glycerin | |

c) Flüssige Trocknungsmittel:

| | |
|--------------------|---|
| Schwefelsäure | H_2SO_4 |
| Phosphorsäure | H_3PO_4 |
| Laugen | Lösungen von NaOH, KOH |
| Glycerin | $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ |
| Äthylenglykol | $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ |
| Diäthylenglykol | $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot$ |
| | $\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ |
| Polyäthylenglykole | Tri-, Tetra-, Pentaäthylenglykol |
| Alkohol | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |
| Äther | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ |
| Salzlösungen | Lösungen von $\text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2,$ NaCNS etc. |

Die Zuordnung zu einer dieser drei Trocknungsmittelgruppen bestimmt die Art der Verwendung.

Eine Trocknung kann nach zwei Prinzipien durchgeführt werden:

- a) Trocknung im strömenden Medium (dynamische Methode),
- b) Trocknung im ruhenden Medium (statische Methode).

Bei ersterer Trocknungsart wird das zu trocknende Gas oder die Flüssigkeit durch das für das Wasser und den Wasserdampf gleichsam als Filter wirkende Trocknungsmittel geleitet. Wegen des dadurch entstehenden Filterwiderstandes sind für diese dynamische Trocknungsart in erster Linie die gekörnten Adsorptionsmittel verwendbar. Auch die flüssigen Trocknungsmittel sind für diesen Zweck brauchbar; ihr Widerstand gegenüber dem durchströmenden Medium ist aber wesentlich größer.

Für die statische Trocknungsart (Exsikkatormethode), die in Verbindung mit Vakuum, Kühlung und Kompression ausgeführt werden kann, lassen sich alle drei Trocknungsmittelgruppen verwenden.

2. Die Wirkungsweise

Die Trocknungsmittel können entweder in reiner Form, in Mischungen oder als oberflächenaktivierte Präparate Verwendung finden. Als Mischformen werden solche von Silicagel, Aktivkohle, Aluminogel und Naturaktiverden hergestellt, wobei die Mischungsverhältnisse von 0—100 % variieren können. Bei den Misch-trocknungsmitteln kann es sich sowohl um homogene Gemische, wie um mechanische Gemenge handeln. So wurde Calciumchlorid mit Zusätzen von ca. 20 % Glycerin, oder in Mischung mit Natrium- oder Magnesiumchlorid als Trockenmittel vorgeschlagen. Eine Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit soll eintreten wenn man Schwefelsäure in Bimsteinpulver oder Infusorienerde aufsaugen läßt, wobei letztere Substanzen die drei- bis vierfache Menge an Schwefelsäure aufnehmen können⁵⁴⁾. In Gebrauch sind ferner Mischungen von Salzlösungen. Als eine günstige Zusammensetzung hat sich eine etwa 80 %ige Lösung von Natriumrhodanid und Natriumthiosulfat im Verhältnis 5:1 erwiesen⁵⁵⁾.

⁵⁴⁾ Z. anal. Ch. 25, 550 (1886).

⁵⁵⁾ A. P. 1 740 248 (1926).

Die Aktivität der typischen Vertreter der Adsorptionstechnik, Aktivkohle, Silicagel, Aluminogel und Natur-Aktiverden beruht, wie früher auseinandergesetzt worden ist, auf Oberflächenadsorption und Kapillarkondensation. Die übrigen Vertreter der gekörnten und pulverförmigen Trocknungsmittel sind ausschließlich Chemosorbentien.

Die Hygroskopizität der Salze beruht teilweise auf der Bindung von Kristallwasser, wobei Molekülverbindungen entstehen. Das Aufnahmegleichgewicht ist hier gegeben durch das Massenwirkungsgesetz. Befindet sich das kristallwasserhaltige Salz, dessen Wasserdampfpartialdruck gegeben ist durch die Temperatur, in einer Atmosphäre mit einem Feuchtigkeitsgehalt, der einer höheren Dampfspannung entspricht als er über dem Hydrat herrscht, so findet hygroskopische Wasseranziehung statt; im andern Falle wird Wasser abgegeben.

Bei Metallen und Oxyden bilden sich Hydroxyde als Hauptvalenzverbindungen unter Aufspaltung des Wassermoleküls; die Hydroxyde selbst können weiter Wasser aufnehmen, wobei sich zuerst auch Hydrate bilden, die bei weiterer Wasseraufnahme in Lösungen übergehen. Auch die festen Hydrate nehmen bei entsprechend höherem Partialdruck, über die höchste Hydratstufe hinaus, weiter Wasserdampf auf und bilden ebenfalls Lösungen.

Bei den flüssigen Trocknungsmitteln, wo man drei chemische Stoffklassen vorfindet, anorganische Säuren und Laugen, Salzlösungen und organische neutrale Flüssigkeiten, ist die Hygroskopizität durch die von den *van der Waal's*chen Kohäsionskräften bewirkten Dampfdruckerniedrigungsgesetze binärer Flüssigkeitsgemische beherrscht. Eine gewisse Unterscheidung ist bei den Säuren und Laugen zu machen, die definierte Hydrate bilden können.

3. Die Trocknungsleistung

Die Trocknungsleistung eines Adsorptionsmittels ist zur Hauptsache gegeben durch vier Faktoren:

- a) Trocknungsgrad oder Trocknungsintensität,
- b) Trocknungsgeschwindigkeit,
- c) Adsorptionskapazität und
- d) Regenerierungsfähigkeit.

Der erreichbare Trocknungsgrad ist bedingt durch die Gleichgewichtsbeladung. Er ist also abhängig von der Feuchtigkeitskonzentration und vom Verhältnis der Feuchtigkeitsmenge zur vorhandenen Trocknungsmittelmenge. Man hat demnach zu unterscheiden zwischen Trocknungsgrad am Anfang, im Verlauf und am Ende der Adsorption. Der Anfangstrocknungsgrad ist gegeben durch den Wasserdampfdruck, den das vorbereitete Adsorptionsmittel noch aufweist. Bis zur Sättigungsbeladung nimmt die Trocknungsintensität allmählich ab bis auf Null.

Je größer die Adsorptionsgeschwindigkeit, umso länger wird der Anfangstrocknungsgrad auf gleicher Höhe bleiben. Für feste Adsorptionsstoffe ist der erreichbare Trocknungsgrad praktisch 100 %. Nach Angaben der Literatur⁵⁶⁾ kann die Wasserdampfkonzentration mit Phosphorpentoxyd bis auf 0,025 mg, mit Schwefelsäure bis etwa 0,15 mg und mit Calciumchlorid bei 20⁰ auf 1,5 mg pro m³ herabgesetzt werden.

Bei den flüssigen Absorptionsmitteln steigt der Trocknungsgrad entsprechend der Temperatur und der Konzentrations-Dampfdruckkurve. Letztere ist für wäßrige Lösungen nur von Schwefelsäure, Äthylalkohol, Alkalilaugen und teilweise für die Salzlösungen bekannt.

Der Verlauf des Trocknungsgrades wird auch stark beeinflusst von der durch den Trocknungsprozeß entwickelten Wärmemenge, wodurch die Temperatur des Trocknungsmittels besonders am Anfang mehr oder weniger stark erhöht wird. Bei den festen Chemosorbentien setzt sich die entwickelte Wärme zusammen aus der Reaktionswärme, der Lösungswärme, Verdünnungswärme und der Kondensationswärme. Bei flüssigen Sorbentien tritt eine Hydratations- und Verdünnungswärme auf. Je nach der Kühlung und der Adsorptionsgeschwindigkeit, Dampfkonzentration, Adsorbensmenge und der Strömungsgeschwindigkeit tritt dabei eine mehr oder weniger starke Temperaturerhöhung ein.

Die Adsorptionskapazität variiert bei den verschiedenen Trocknungsmitteln stark. Für Silicagel werden für eine Adsorp-

⁵⁶⁾ *Stähler*, Arbeitsmeth., Bd. 4, S. 5. — *F. Ullmann*, Enzykl. techn. Ch., Bd. 5, S. 572, II. Aufl.

tions- und Wasserdampfsättigungstemperatur von 20° Werte für Beladungsmaxima angegeben, die von 20—82 g/100 g Gel schwanken. Aluminogel nimmt 20—30 %, Aktivkohle nach *E. Berl* und *K. Andress*⁵⁷⁾ bis 44 g/100 g auf. Glycerin nimmt 50 und Glykol bis 60 Gewichtsprocente Wasser beim Stehenlassen aus der Umgebung auf.

Die Durchbruchbeladung, der für praktische Zwecke die größte Bedeutung zukommt, beträgt für Silicagel und Aluminogel bei 20° mit Wasserdampf gesättigter Luft etwa 10—20 % des Gelgewichtes. Bei Schwefelsäure bleibt der Dampfdruck bis ca. 82 % praktisch Null. In Fig. 8 ist das Wasserdampf-Konzentrationsdiagramm des Schwefelsäure-Wassergemisches für 20° wiedergegeben, wie es *E. Berl* und *H. Burkhardt*⁵⁸⁾ interferometrisch bestimmten und das mit den berechneten Werten von *Sorel* und *Raoult* übereinstimmt.

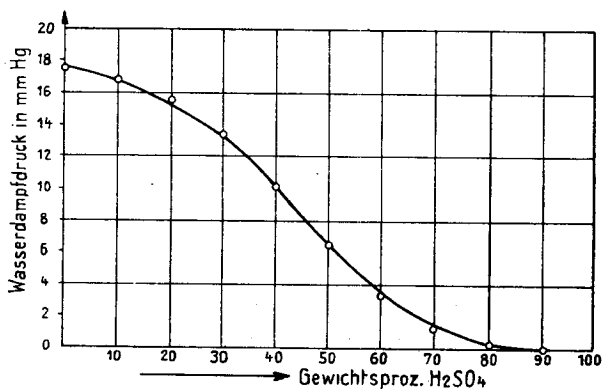


Fig. 8.

4. Die Regenerierbarkeit

Die Geladsorbentien und die Aktivkohle lassen sich durch einfaches Erhitzen auf 120 — 180° , oder mit Heißluft bei 150 — 400° praktisch vollständig regenerieren. Die Gebrauchsdauer ist fast

⁵⁷⁾ Z. angew. Ch. 34, 371 (1921).

⁵⁸⁾ Z. anorg. Ch. 171, 102 (1928).

unbeschränkt, die adsorptiven Eigenschaften nehmen kaum ab, höchstens durch Zerstäubung geht mit der Zeit ein Teil verloren.

Das Gelgerüst des Silicagels bleibt bis zu einer Erhitzung von etwa 700⁰ bei kurzer Behandlungsdauer erhalten, während die Aktivität von 450⁰ an abzunehmen beginnt.

Eine Regenerierung der Säuren ist durch Eindampfen möglich, ist aber nicht wirtschaftlich.

Das Glycerin⁵⁹⁾ wird im Vakuum von 0,1—0,2 at mit Abdampf von 90—95⁰ wieder gebrauchsfähig gemacht, wenn seine Konzentration auf etwa 55 % gesunken ist. Auch Glykol⁶⁰⁾ kann durch Wärme regeneriert werden. Bei Salzlösungen wird während des Betriebes kontinuierlich regeneriert, indem ein Teil von der Lösung abgetrennt, eingedampft und nachher wieder zugeführt wird.

5. Die Anwendungsmöglichkeiten

Der Anwendungsbereich der verschiedenen Trocknungsmittel ist sehr mannigfaltiger Art:

- a) Trocknung von Industriegasen und von Dämpfen,
- b) Laboratoriumstrocknungsmittel,
- c) Entwässerung organischer Lösungsmittel,
- d) Konditionierung der Luft bei Klimaanlage.

Für Aktivgel kommt noch dazu seine Eignung als

- e) Katalysator zum Wasserentzug,
- f) Reiniger von Gasen und
- g) Regenerator von Altölen.

Die Gele besitzen noch den großen Vorteil, daß ihnen durch geeignete Zubereitungsmethoden ein selektives Aktivitätsvermögen gegeben werden kann. So ist es möglich, die Porengröße, das Porenvolumen und die Korngröße in bestimmten Größenverhältnissen zu halten, womit die Adsorptionsfähigkeit für einen bestimmten Verwendungszweck stark erhöht wird. So werden z. B. folgende typische Sorten in den Handel gebracht:

⁵⁹⁾ Ch. Z. 58, 516 (1935).

⁶⁰⁾ D. R. P. 642 505 (1934).

Gebr. Hermann,
Köln-Bayenthal

- Sorte Ee: engporig, hochaktiv, ca. 450 m² Oberfläche pro/g, Körnung bis 8 mm.
- Sorte Em: mittelporig, Körnung bis 6 mm, zur Adsorption von Dämpfen hoher Konzentration; die Kapazität ist größer, Adsorptionsintensität kleiner als bei Sorte Ee.
- Blaugel: engporig, hochaktiv, Körnung 0,1—1 mm, mit Feuchtigkeitsindikator, als Laboratoriumstrockenmittel.
- Sorte A: stäbchenförmig, für Katalysatorzwecke, grobkörnig, künstlich geformtes Gel.

I. G. Farbenindustrie AG.
Frankfurt a/Main

- Kieselgel A: Engporig, Schüttgewicht ca. 72 g/100 ccm, Trocknung und Reinigung von Industriegasen und Raumluft-trocknung.
- Kieselgel B: Weitporig, ca. doppeltes Porenvolumen der Sorte A, Schüttgewicht ca. 45 g/dl, Eignung für katalytische Zwecke und Trocknung von Flüssigkeiten, besonders von Benzin und Benzol.
- Kieselgel K: Mit Kobaltchlorür als Indikator.

Die Aktivgele weisen gegenüber den chemisch wirkenden und den Absorptionsmitteln gewichtige Vorteile auf:

- a) bequeme Handhabung,
- b) einfache Regenerierungsfähigkeit,
- c) sehr geringe Materialverluste,
- d) fast unbeschränkte Betriebsdauer,
- e) indifferentes Verhalten gegenüber den einwirkenden Stoffen,
- f) sehr große Beständigkeit,
- g) konstanter und geringer Filterwiderstand,
- h) keine korrodierende Einflüsse.

Bei den flüssigen Sorbentien, wie Säuren, Laugen und Salzlösungen ist man auf besondere Behältermaterialien angewiesen, während bei den chemisch wirkenden Trockenmitteln unerwünschte

chemische Reaktionen auftreten können. So ist Calciumchlorid nicht geeignet zur Trocknung von Ammoniakgas, basisch wirkende Gase können nicht von Säuren und saure Gase und Dämpfe nicht von basischen Adsorbentien getrocknet werden. Für Laboratoriumszwecke ist Kupfersulfat geeignet zur Trocknung von Chlor, Calciumnitrat von Jod, metallisches Natrium von Wasserstoff, Natrium und Haas'sches Trockenpulver zur Trocknung von Ammoniak. Phosphorpentoxyd gibt mit Chlor- und Bromwasserstoff flüchtige Phosphorverbindungen, auch Ammoniak wird von ihm aufgenommen.

Die Verwendungsdauer der Adsorbentien ist sehr verschieden. Bei Wasserdampfadsorptionen aus Gasen ist Silicagel und Aluminogel jahrelang brauchbar, während bei Ölregenerierung die Gebrauchsdauer kürzer ist. Mit der Zeit stellen sich sogenannte Alterungs- und Ermüdungserscheinungen ein. Es beruht das wahrscheinlich auf einem langsamen Einordnungsprozeß der Mikrobausteine in das Kristallgitter.

Die aufzuwendende Wärmemenge zur Regenerierung ist für Aktivgel wesentlich geringer als für die Absorptionsmittel, obwohl die Temperatur für erstere um 100 bis 200⁰ höher ist. Die Gele geben den Wasserdampf viel rascher ab, sodaß die Erhitzungsdauer kürzer ist und ihre spezifische Wärme beträgt zudem nur ein Bruchteil derjenigen der flüssigen Adsorbentien. Die Wärmekapazität in cal/g pro Grad beträgt für

| | |
|------------|------|
| Silicagel | 0,25 |
| Aluminogel | 0,20 |
| Aktivkohle | 0,20 |

E. Die Adsorptions-Prüfungsmethodik

1. Allgemeine Gesichtspunkte

Über die Eignung und Qualität eines Adsorbens entscheiden die physikalischen und adsorptiven Eigenschaften.

Für die Prüfung der Adsorptionsfähigkeit beanspruchen vom praktischen Gesichtspunkte aus das besondere Interesse die folgenden Adsorptionseigenschaften:

- a) die Adsorptionskapazität,
- b) der Trocknungswirkungsgrad und
- c) die Adsorptionsgeschwindigkeit.

Mit der Bestimmung zweier grundlegender Adsorptionskurven wird das Wesentliche dieser Haupteigenschaften erfaßt, nämlich durch die Adsorptionsisotherme, den Punkten der zu jeder Dampfkonzentration gehörenden Sättigungsbeladungen bei konstanter Temperatur, und der Trocknungsgradkurve, dem zeitlichen Verlauf des Trocknungsgrades bei konstanter Dampftension.

Um richtige Vergleiche ziehen zu können, sind die Prüfgele noch durch einige physikalische Merkmale zu charakterisieren, hauptsächlich durch Korngröße, Korngrößenverteilung, d. h. durch Siebanalyse, Schüttgewicht und durch die relative Porengröße.

Die Prüfung des Wasserdampf-Sättigungswertes allein genügt nämlich nicht zur Beurteilung eines Gels. Die auf Grund einer solchen Prüfung getroffene Wahl könnte für einen gegebenen Zweck ganz ungeeignet sein. Der Grund liegt darin, daß sich die Trocknungsgradkurven verschiedener Gele für einen gegebenen Dampfdruck überschneiden. Auch verhält sich das gleiche Gel verschieden in Fällen, wo das Adsorptiv in einem Gas-Dampfgemisch mit geringem oder hohem Partialdruck beteiligt ist. Ein Adsorbens kann also bei hoher Dampfkonzentration ein sehr gutes, bei niedriger ein relativ geringes Adsorptionsvermögen besitzen. Die in niederen Tensionsgebieten unterlegenen weitporigen Gele überholen bei höheren Dampfspannungen die engporigen Gele, während letztere sich für die Aufnahme bei niederen Dampfdrücken besonders gut eignen. In einem gesättigten Dampf beteiligen sich auch die gröberen Kapillaren an der Aufnahme und Verflüssigung des Dampfes.

In der Technik hat man es meist mit Systemen zu tun, bei denen der zu adsorbierende Bestandteil in einer Konzentration vorhanden ist, die nur einem Bruchteil des Sättigungsdruckes entspricht. Man hat sich also in der Wahl der zweckdienlichsten Gelsorte nach der vorliegenden Aufgabe zu richten, d. h. nach den besonderen Bedingungen, unter denen der aufzunehmende Dampf steht.

Die Messung der Adsorptionsfähigkeit kann nach folgenden prinzipiellen Methoden erfolgen:

1. nach der statischen Methode:
 - a) im Vakuum,
 - b) in Fremdgasatmosphäre,
2. nach der dynamischen Methode.

2. Die statische Methode

Die Adsorptionsfähigkeit nach diesem Verfahren wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst ⁶¹⁾:

- a) von Art und Vorbehandlung des Adsorbens,
- b) Art und Partialdruck des Adsorptivs,
- c) Temperatur und
- d) von Natur und Konzentration des Fremdgases.

Die Gleichgewichtsbeladung ist im allgemeinen der Oberfläche des Adsorbens und der Höhe des Siedepunktes direkt und der Adsorptionstemperatur umgekehrt proportional. Nach *A. B. Lamb* und *A. Sp. Coolidge* ⁶²⁾ sind die bei vollem Sättigungsdruck aufgenommenen Dampfmengen in Bezug auf ihr Volumen gleich groß. Die Adsorptionskapazität ist dann einfach vom Porenvolumen abhängig und nicht von der spezifischen Adsorptionskraft.

Bei Messungen im Vakuum ist das Gleichgewicht viel rascher eingestellt. Bei Anwesenheit eines Fremdgases wird außerdem die Beladungshöhe durch die Wirkung der Adsorptionsverdrängung etwas herabgesetzt und zwar hängt die Beeinflussung von der Art des Gases ab. Sie wird umso größer sein, je tiefer der Siedepunkt oder die kritische Temperatur des Fremdgases ist.

Die Messung des Adsorbates nach der statischen Methode kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen:

⁶¹⁾ *W. Ponndorf* und *H. W. Kipping*, Beitr. Klin. Tuberk. 68, 751 (1928).

⁶²⁾ *Am. Soc.* 42, 1146 (1920).

- a) mit Hilfe der Gasgesetze,
- b) durch Feststellung der Gewichtszunahme des Adsorbens und
- c) durch direkte Wägung des verflüssigten Adsorptivs.

Die zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme notwendige Variation der Dampftension wird auf verschiedene Weise erreicht:

- a) durch Verwendung von Flüssigkeitsgemischen verschiedener Konzentration und mit abgestufter Dampftension,
- b) durch portionenweises Zusetzen des Dampfes der reinen Flüssigkeit und manometrische Ermittlung des Gleichgewichtsdruckes,
- c) durch Messung des zu jeder Temperatur gehörenden Dampfgleichgewichtsdruckes.

Bei der Besprechung der statischen Methoden hat man zu unterscheiden zwischen solchen, die mehr der Messung der Adsorptionskapazität und Geschwindigkeit dienen und solchen, die speziell die Ermittlung der Adsorptionsisotherme bezwecken.

G. C. Schmidt und *B. Hinteler*⁶³⁾ haben eine Apparatur beschrieben, welche die Isothermenpunkte mit Hilfe der Gasgesetze zu bestimmen ermöglicht.

Mit der Apparatur von *H. S. Harned*⁶⁴⁾ wird die adsorbierte Dampfmenge gravimetrisch ermittelt.

Das Prinzip der von *F. Goldmann* und *M. Polanyi*⁶⁵⁾ konstruierten Vorrichtung besteht darin, daß der Dampf dem gesättigten Adsorbens durch Kondensation wieder entzogen und direkt gewogen wird.

*W. E. Küentzel*⁶⁶⁾ hat eine Apparatur konstruiert, die das Dampfaufnahmevermögen bei höheren Temperaturen zu messen gestattet.

Tensionsbestimmende Flüssigkeitsgemische wurden verwendet in den Untersuchungen von *van Bemmelen* und *R. Zsigmondy*.

⁶³⁾ Z. physikal. Ch. **91**, 103 (1916).

⁶⁴⁾ Am. Soc. **42**, 372 (1920).

⁶⁵⁾ Z. physikal. Ch. (A) **132**, 321 (1928).

⁶⁶⁾ Am. Soc. **51**, 3560 (1929).

Die Exsikkatormethode von *van Bemmelen*⁶⁷⁾, die das erste Verfahren in dieser Richtung darstellt, hat den Nachteil, daß die Ermittlung einer Isotherme mehrere Wochen in Anspruch nimmt.

Um die Versuchsdauer stark abzukürzen, hat *J. S. Anderson*⁶⁸⁾ seine Bestimmung der Dampfdruckkurven von Kieselsäuregel mit der von *R. Zsigmondy*, *W. Bachmann* und *E. F. Stevenson*⁶⁹⁾ beschriebenen Apparatur im Vakuum durchgeführt.

Eine weitere Vereinfachung wurde erreicht, als nur die reinen Flüssigkeiten für die ganze Isothermenbestimmung verwendet wurden. Nach diesem Prinzip funktioniert die Vakuumapparatur, wie sie von *B. Gustaver*⁷⁰⁾ konstruiert und dann für ihre Messungen von *W. Bachmann* und *L. Maier*⁷¹⁾ etwas abgeändert wurde.

Eine Methode, welche die Messung des zu jeder Temperatur gehörenden Dampfgleichgewichtsdruckes ermöglicht, hat *R. Schwarz*⁷²⁾ beschrieben.

3. Die dynamische Methode

Bei der dynamischen Methode wird ein mit Dampf bestimmten Partialdruckes beladenes Trägergas mit gewählter Geschwindigkeit durch eine gegebene Adsorbenschicht bis zur Gleichgewichtseinstellung hindurchgeleitet.

Zur Einstellung eines bestimmten Dampfpartialdruckes gibt es dabei zwei Möglichkeiten:

- a) das Trägergas wird in Flüssigkeitsgemische von abgestufter Dampftension eingeleitet oder
- b) das durch Einleiten in die reine Flüssigkeit vollständig gesättigte Trägergas wird in einstellbaren Volumenverhältnissen mit dampffreiem Trägergas vermischt.

⁶⁷⁾ Z. anorg. Ch. 5, 466 (1894); 13, 233 (1897).

⁶⁸⁾ Z. physikal. Ch. 88, 191 (1914).

⁶⁹⁾ Z. anorg. Ch. 75, 189 (1911).

⁷⁰⁾ Kolloidchem. Beih. 15, 185 (1922).

⁷¹⁾ Z. anorg. Ch. 168, 61 (1927).

⁷²⁾ Z. El. Ch. 32, 417 (1916).

Die nach der ersten Methode von *E. Berl* und *W. Urban*⁷³⁾ bestimmten Sorptions- und Desorptionskurven von Silicagelen zeigten den nämlichen Verlauf wie diejenigen, welche mit der *van Bemmelen'schen* Exsikkatormethode erhalten wurden.

Die verschiedenen Faktoren, die das Dampfaufnahmevermögen nach der dynamischen Methode beeinflussen, sind unter anderem von *W. Ponndorf* und *H. W. Kipping*⁷⁴⁾ zusammengefaßt worden. Die bei Durchbruch und bei Sättigung aufgenommene Dampfmenge ist abhängig von:

- a) Art, Sorte und Menge des Adsorbens,
- b) Art und Partialdruck des Adsorptivs,
- c) Art und Druck des Trägergases und
- d) von der Adsorptionstemperatur.

Die Durchbruchbeladung ist weiter abhängig von:

- e) der Form der Adsorbenschicht und
- f) von der Strömungsgeschwindigkeit des Gas-Dampfgemisches.

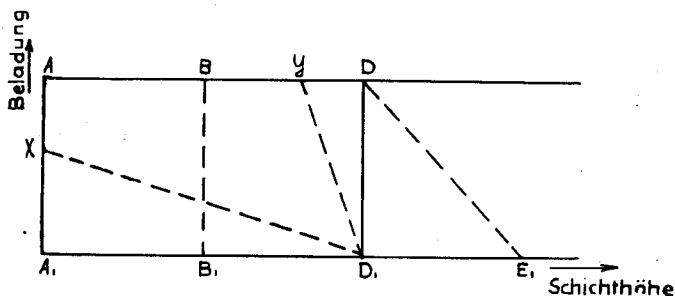


Fig. 9.

Der Filtergrenzwert und der Sättigungswert stehen in einem gewissen Verhältnis zueinander, das von der Steilheit der Abfallkurve BD_1 abhängt (Fig. 9). Ist diese Kurve sehr steil (YD_1), dann ist der Durchbruchswert nur wenig kleiner als das Adsorptionsmaximum, d. h. die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist sehr groß. Das andere Extrem liegt bei sehr flacher

⁷³⁾ Z. angew. Ch. 36, 57 (1923).

⁷⁴⁾ Beitr. Klin. Tuberk. 68, 751 (1928).

Abfallkurve ($X D_1$), wo der Sättigungswert an keiner Stelle der Adsorbenschicht erreicht wird.

In praktischen Fällen ist beim Durchbruch ein Teil der Adsorbenschicht mit Dampf gesättigt ($A A_1 B B_1$), während in der Schichtenzone $B B_1 D_1$ die Dampfkonzentration von der Sättigungsbeladung bis auf Null sinkt.

Der ungesättigte sowie der gesättigte Anteil des Filtergrenzwertes läßt sich nun aus der beim Durchbruch ($A A_1 B D_1$) und der bei der Sättigung ($A A_1 D D_1$) aufgenommenen Dampfmenge, sowie aus der bis zur Sättigung durchgeleiteten Gesamtdampfmenge ($A A_1 D E_1$) berechnen. A_D sei der Filtergrenzwert, A_S der Sättigungswert und E die Gesamtdampfmenge; dann ist der ungesättigte Anteil des Filtergrenzwertes

$$n = E - A_S$$

und der gesättigte Teil m des Filtergrenzwertes ergibt sich aus der Differenz

$$m = A_D - n.$$

Diese Zahlenwerte ermöglichen nun bei einer vorliegenden Adsorbenschicht S denjenigen Schichtteil G zu bestimmen, welcher beim Durchbruch mit Dampf gesättigt ist:

$$G = \frac{m \cdot S}{A_S}.$$

Aus der Differenz von Gesamtschichtlänge S und gesättigter Schichtlänge G resultiert die ungesättigte Schichthöhe U :

$$U = S - G.$$

Stellt der gesättigte Teil des Filtergrenzwertes m einen positiven Wert dar, so kann für eine vorgegebene Dampfkonzentration für beliebige Dampfmenge x , die größer als der ungesättigte Teil des Filtergrenzwertes sein müssen, die zur quantitativen Adsorption erforderliche Schichtlänge y errechnen:

$$y = \frac{x - n}{\frac{m}{G}} + U$$

Die zur Untersuchung der Aufnahmefähigkeit von Dämpfen nach dem dynamischen Prinzip angewandten Apparaturen bestehen zur Hauptsache aus den Vorrichtungen

- a) zur Herstellung, Entnahme und Reinigung des Trägergases,
- b) zur Messung, der Beladung und Mischung des Trägergases mit Dampf in einstellbarem Verhältnis,
- c) zur eigentlichen Adsorption und
- d) zur Messung der Dampfkonzentration im durchgeleiteten Trägergas.

Apparative Einrichtungen, die je nach dem Hauptzwecke dem sie dienen mußten, in abweichenden Ausführungsformen geschaffen wurden, sind von verschiedenen Forschern angegeben worden.

Die Methode von *E. Berl* und *K. Andress*⁷⁵⁾ gestattet die Adsorptionsmessung von anorganischen und organischen Dämpfen.

Bei der Versuchsanordnung von *E. Berl* und *W. Urban*⁷⁶⁾, mit der Wasserdampf-Isothermen von Silicagel aufgenommen wurden, erfolgt die Dampfbeladung des Trägergases mit Schwefelsäuren von verschiedener Konzentration.

In der Apparatur von *E. Berl* und *E. Schmidt*⁷⁷⁾ war ein Gasinterferometer nach Haber-Löwe eingebaut.

Die Versuchseinrichtung von *E. Berl* und *E. Wachendorf*⁷⁸⁾ stellt das Konzentrationsverhältnis von Gas-Dampf direkt mit dem Interferometer ein.

Wasserdampfisothermen von Silicagel wurden auch von *E. Berl* und *H. Burkhardt*⁷⁹⁾ aufgenommen, wobei Kohlendioxyd als Trägergas diente.

Andere Methoden sind von *E. C. Williams*⁸⁰⁾ und *W. H. Hoffert* beschrieben worden. Eine Einrichtung, bei der gleichzeitig mehrere Adsorbentien beladen werden können, wurde von der Carbo-Norit-Union⁸¹⁾ angegeben.

⁷⁵⁾ Z. angew. Ch. **34**, 369, 371, 377 (1921).

⁷⁶⁾ Z. angew. Ch. **36**, 57 (1923).

⁷⁷⁾ Z. angew. Ch. **36**, 242 (1923).

⁷⁸⁾ Z. angew. Ch. **37**, 747 (1924).

⁷⁹⁾ Z. anorg. Ch. **171**, 102 (1928).

⁸⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. **43**, 97 (1924); **43**, 357, T (1924).

⁸¹⁾ *F. Krczil*, Unters. und Bewert., S. 413, 1931.

III. Experimenteller Teil

A. Untersuchungen über die Wasserdampfadsorption

1. Dynamische Adsorptionsprüfungsapparatur

Zur Prüfung der Trocknungsfähigkeit gekörnter und flüssiger Adsorbentien wurde eine dynamische Adsorptionsapparatur gebaut, wie sie in Fig. 10 wiedergegeben ist. Sie besteht im Prinzip aus der Vorrichtung zur Aufbewahrung und Durchleitung des Trägergases, der Einrichtung zur Vorbereitung und Mengemessung des Gases, dem Thermostat mit der Einrichtung zur Dampfsättigung und Mischung des Gases und dem Adsorptionsgefäß, sowie aus den Instrumenten zur dauernden Feuchtigkeitsbestimmung.

Zur Ausführung eines Adsorptionsversuches wird das vorbereitete Prüfadsorbens in das Adsorptionsgefäß *A* eingeführt, der Thermostat *Th* in Betrieb gesetzt und nach vollständigem Temperatúrausgleich wird das Trägergas mit bestimmtem Feuchtigkeitsgehalt durch das Trocknungsmittel geleitet.

Die Apparatur ist so eingerichtet, daß mit verschiedenen Trägergasen gearbeitet werden kann. Bei Verwendung von Wasserstoff oder Kohlensäure werden diese in einem Kreislauf durch die Apparatur gepumpt. Als Gasbehälter dienen zwei Glockengasometer *G*. Durch eine mit dem Elektromotor *M*₂ betriebene kleine Kolbenpumpe *P* wird das Gas durch die Apparatur gepumpt und wieder in den Gasometer zurückgeführt. Verluste an Gas werden durch eine am Gasometer angeschlossene Druckflasche ersetzt. Durch den Mikroquetschhahn *Mi* der Umleitung *Ln* kann die Gasgeschwindigkeit ziemlich konstant eingestellt werden. Nach der Pumpe ist eine Druckflasche *D*₃ mit Steigrohr eingeschaltet, welche mit Wasser beschickt ist, das eine Paraffinölschicht trägt. Vor einem Versuch mit Wasserstoff oder Kohlensäure wird die ganze Apparatur etwa 5 Minuten durchgespült.

Kam Luft als Trägergas zur Verwendung, so wurde diese der Druckluftleitung des Institutes entnommen. Der Turm *T*₁, der mit Watte gefüllt

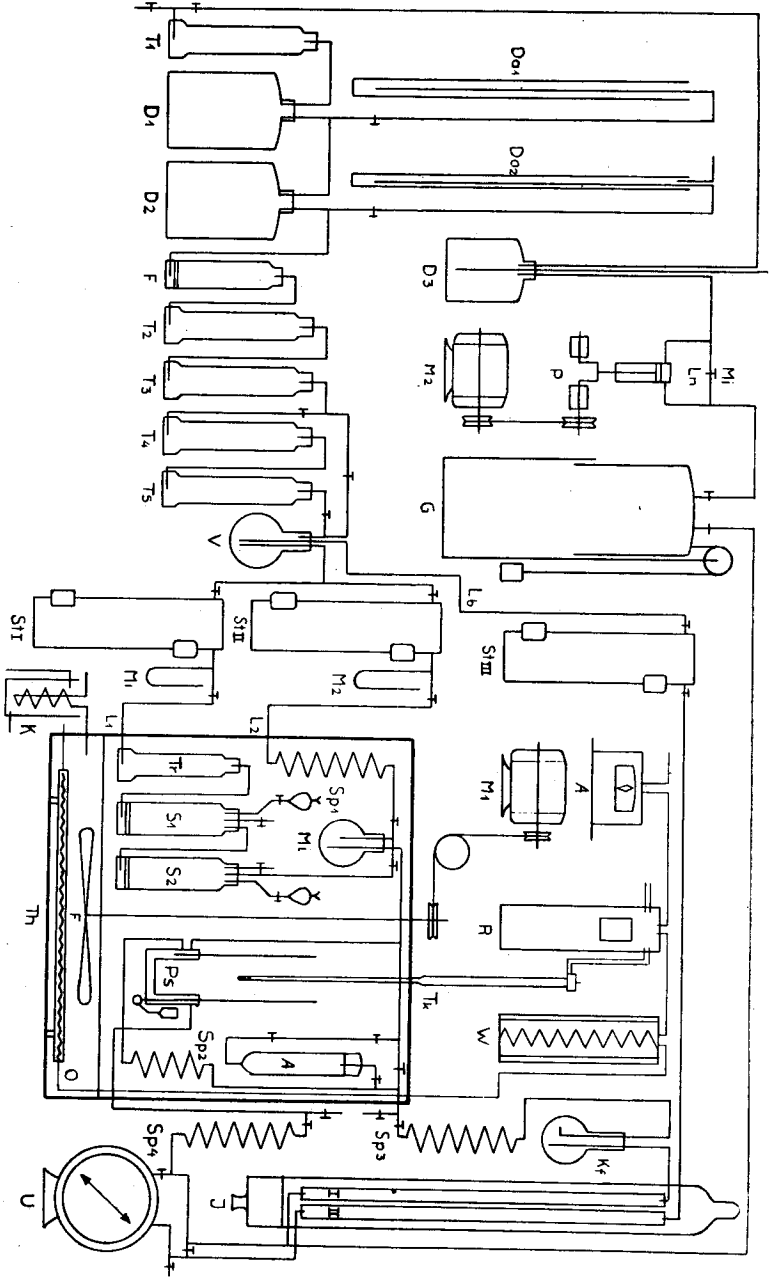


Fig. 10. Dynamische Adsorptionsprüfungsapparatur.

ist, dient zur Entfernung von Staubteilchen und event. Ölsuren. Die anschließenden Druckausgleichflaschen D_1 und D_2 von je 5 Liter Inhalt sind mit den beiden Druckausgleichgefäßen Da_1 und Da_2 verbunden. Letztere dienen zur genauen Regulierung der Gasströmungsgeschwindigkeit. Es sind dies ca. 1,9 m lange, weite Glasröhren, die mit Wasser gefüllt sind und in die ein verschiebbares Glasrohr führt. Die Frittengaswaschflasche F ist mit konz. Schwefelsäure beschickt zur Entfernung der Hauptmenge Feuchtigkeit. Die nachfolgenden Trockentürme (T_2 bis T_5) sind der Reihe nach mit Glasraschigringen, Calciumchlorid, Natronkalk und engporigem blauem Silicagel gefüllt, um mitgerissene Säureteilchen zurückzuhalten, die Kohlensäure der Luft zu entfernen und eine vollständige Trocknung zu erreichen.

Bei Kohlensäure als Trägergas können die Türme T_3 und T_4 durch Umstellen der Hähne ausgeschaltet werden, um Adsorption und nachträgliche Abgabe von Kohlendioxyd zu vermeiden. Im Verteilungsgefäß V wird das Hilfgas in zwei, resp. drei Ströme geteilt. Die Blindleitung L_b führt ins Interferometer. Der Hauptgasstrom von 300 l/h wird nochmals geteilt und in beliebig einstellbaren Volumenverhältnissen durch die beiden Strömungsmesser $St I$ und $St II$ gemessen. Die beiden anschließenden Quecksilbermanometer M_1 und M_2 gestatten die Kontrolle des Abflußdruckes der beiden Gasströme. Durch Regulieren der vier Quetschhähne, die sich vor den beiden Strömungsmessern und nach den Manometern befinden, wird die Strömungsgeschwindigkeit beider Gasströme eingestellt und der Strömungsabflußdruck in beiden Leitungen auch für ungleiche Gasgeschwindigkeiten auf gleiche Höhe gebracht. Beide Gasströme führen getrennt in den Thermostaten Th . Der Gasstrom L_1 passiert zum Temperatenausgleich den mit Porzellansattelkörpern gefüllten Turm Tr und wird in den beiden Sättigerflaschen S_1 und S_2 mit Wasserdampf beladen. Diese Sättiger sind zwei Frittengaswaschflaschen mit Gasfiltern der Größe $G 1$ und sind mit destilliertem Wasser beschickt. In jede Flasche mündet ein Tropftrichter und ein Glashahn zum Nachfüllen des Adsorptionswassers bis auf ein markiertes Niveau. Der trockene Gasteilstrom der Leitung L_2 wird in der Glasspirale Sp_1 temperiert und mischt sich anschließend mit dem gesättigten Gasstrom im Mischgefäß Mi , einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt, in welches ein Gasfilter $G 1$ als Zufluß und ein Glasrohr als Abfluß bis nahe an den Boden reichen. Dadurch wird eine restlose Durchmischung erreicht. Dieses Gas-Wasserdampfgemisch von bestimmter, einstellbarer Dampfkonzentration kann, nachdem es das Adsorptionsgefäß A passiert hat, entweder im Interferometer I oder im Psychrometer Ps in beliebigen Zeitabschnitten auf Wasserdampfgehalt geprüft werden.

Die Verbindungsleitungen wurden so gebaut, daß der vom Adsorptionsgefäß austretende Gasstrom beliebig entweder durch Psychrometer, Interferometer, ins Freie oder in den Gaskessel zurückgeleitet werden kann. Vor dem Psychrometer wird das durch die Sorption oder Desorption erwärmte oder abgekühlte Gas durch die Glasspirale Sp_2 auf Thermostatwärme ge-

bracht. Vor dem Einleiten ins Interferometer passiert das Prüfgas die Spirale Sp_3 , um es auf gleiche Temperatur zu bringen wie das Vergleichsgas, welches durch die Blindleitung in die andere Interferometerkammer geleitet wird. Durch den Gasfilter im anschließenden Glaskolben K_f werden mitgerissene Gelteilchen zurückgehalten und damit wird verhütet, daß sie in die Kammer gelangen.

Um das Vergleichsgas stets auf gleicher Strömungsgeschwindigkeit zu halten, ist in die Blindleitung der Strömungsmesser $St III$ eingeschaltet. Anschließend an die Feuchtigkeitsmesser kann das Trägergas mit der Gasuhr U gemessen werden. Diese ist mit dem Psychrometer durch die Spirale Sp_4 angeschlossen, um die Volumenzahlen bei Zimmertemperatur zu erhalten. Bei Verwendung des Interferometers kann die Gasuhr nicht eingeschaltet werden, weil durch die von letzterer bedingten Gasdruckschwankungen das Interferenzspektrum in dauernde Schwingung kommt, sodaß eine Ablesung unmöglich wird.

Bei Wasserstoff strömt das Vergleichsgas durch die Interferometerkammer I , das Prüfgas durch die Kammer II . Bei Kohlensäure wird durch Umschalten beider Zuleitungen die Kammer II zur Vergleichsgaskammer, um mit steigendem Wasserdampfgehalt positive Interferometerwerte zu erhalten. Bei Luft dient ausschließlich das Psychrometer als Feuchtigkeitsgradmesser.

Kontrolle und Eichung der Apparatur.

a) Trägergasmessung: Die Sättigungstemperatur betrug für die meisten Messungen 20° C. Als Gasdampfgemische mit abgestuften Partialdrucken wurden solche gewählt, welche den Intervallen von 10 zu 10 % relativer Feuchtigkeit entsprechen.

Der Wasserdampfgehalt eines Gases kann ausgedrückt werden als Partialdampfdruck p in mm Hg, oder als absolute Feuchtigkeit f , sowie auch als relative Feuchtigkeit.

Die absolute Feuchtigkeit f ist das Gewicht des Wasserdampfes in 1 m^3 Gas (g/m^3). Die relative Feuchtigkeit ist das Verhältnis des wirklich vorhandenen Wassergehaltes zu demjenigen, bei dem das Gas mit Wasserdampf gesättigt wäre (F), oder das Verhältnis der Dampfspannung p zum Sättigungsdruck P . Drückt man diesen Wert in Prozenten aus, so spricht man auch vom Feuchtigkeitsgrad w . Es ist also:

$$w = 100 \cdot \frac{f}{F} = 100 \cdot \frac{p}{P}$$

Mit Hilfe der Gasgesetze findet sich die zahlenmäßige Beziehung zwischen absoluter Feuchtigkeit f und Dampfdruck p für 20° C zu

$$f = 0,986 \cdot p.$$

Bei 20° beträgt der Sättigungsdruck des Wassers $P = 17,5$ mm Hg, was einer Sättigungsmenge von $F = 17,3$ g/m³ entspricht.

Um die Adsorptionsfähigkeit mit einem Gas-Dampfgemisch einer Konzentration von z. B. 12,13 g/m³ (= 70 % relat. Feuchtigkeit) zu ermitteln, wird auf Grund der Relation

$$1000 : 17,3 = x : 12,13$$

$$x = 700,$$

diejenige gesättigte Gasmenge berechnet, die man mit reinem Trägergas verdünnen muß, um auf die gewünschte Wasserdampfkonzentration zu kommen. Die zuzusetzende Gasmenge wird dann aus der Differenz, $1000 - 300 = 700$ ccm, errechnet.

Als Strömungsgeschwindigkeit wurde aus verschiedenen Gründen 300 l/h gewählt. Um nun die Gas Mengen zu erhalten, auf welche die Strömungsmesser geeicht werden müssen, sind nur die Mischungsvolumina der ganzen Gas-Dampf-Mischskala konstant mit der Strömungsgeschwindigkeit der Gesamtgasmenge zu multiplizieren, in unserem Falle mit 300. Zur bequemen Einstellung der Strömungsmesser wird deren Skala neben den Strömungsgeschwindigkeiten in l/h mit den entsprechenden Feuchtigkeitsgradzahlen versehen.

Tabelle 1.

Gasfeuchtigkeitsverhältnisse.

Temperatur $T = 20^{\circ}$ C

| Relative Feuchtigkeit w in % | Dampfdruck p in mm Hg | Absolute Feuchtigkeit f in g/m ³ | Mischungsverhältnis | | Taupunkt T_p in $^{\circ}$ C |
|-----------------------------------|----------------------------|--|---------------------|------------|-----------------------------------|
| | | | Gesätt. Gas | Trock. Gas | |
| 10 | 1,75 | 1,73 | 30 l/h | 270 l/h | -11,2 |
| 20 | 3,50 | 3,45 | 60 | 240 | - 3,2 |
| 30 | 5,25 | 5,18 | 90 | 210 | 1,9 |
| 40 | 7,0 | 6,90 | 120 | 180 | 6,0 |
| 50 | 8,75 | 8,65 | 150 | 150 | 9,2 |
| 60 | 10,50 | 10,38 | 180 | 120 | 12,0 |
| 70 | 12,30 | 12,10 | 210 | 90 | 14,4 |
| 80 | 14,0 | 13,80 | 240 | 60 | 16,4 |
| 90 | 15,8 | 15,55 | 270 | 30 | 18,3 |
| 100 | $P = 17,5$ | $F = 17,30$ | 300 | — | 20,0 |

In Tabelle 1 sind die zusammengehörenden Größen von Dampfkonzentration und Gasmischmengen mit den entsprechenden Taupunkten aufgeführt, für die die Apparatur eingestellt werden kann.

Die beiden Trägergasströmungsmesser *St I* und *St II* wurden für Luft und Wasserstoff mit einer Gasuhr in Intervallen von 30 zu 30 l/h geeicht. Die Werte für Kohlensäure wurden durch Umrechnung aus denjenigen für Luft bestimmt.

Die Gasströmungsgeschwindigkeiten sind abhängig von Druck und Temperatur. Um bestimmte Dampfkonzentrationen einzuhalten, kommt es weniger auf genaue Strömungsgeschwindigkeiten, sondern auf das Mischungsverhältnis beider Gasteilströme an. Durch die Schwankungen von Zimmertemperatur und Barometerdruck wird wohl die Gasdurchflußmenge beeinflusst, das Gasmischungsverhältnis bleibt sich aber genau dasselbe.

Durch den von der Apparatur bedingten Widerstand wird aber der Abflußdruck hinter den beiden Strömungsmessern vergrößert und zwar ist dieser Einfluß, entsprechend den verschiedenen Gasteilgeschwindigkeiten, ungleich groß. Das tatsächliche Gasmischungsverhältnis würde also nicht den geeichten Strömungsgeschwindigkeiten entsprechen. Um zu vermeiden, daß diese ungleichen Fehler auftreten, wurden beide Manometer immer auf denselben Abflußdruck eingestellt und zwar auf 80 mm Hg. Dadurch ändert sich aber die wirkliche Gasströmungsgeschwindigkeit und beträgt für

| | |
|-------------|---------|
| Wasserstoff | 330 l/h |
| Luft | 330 „ |
| Kohlensäure | 250 „ |

Die Änderung Δv der Strömungsgeschwindigkeit für die Schwankungen von Zimmertemperatur und Barometerdruck kann für die gegebenen Versuchsverhältnisse vernachlässigt werden. Δv beträgt für 1° und 1 mm Hg:

| | in l/h | in % |
|------------|--------|------|
| Für 1 Grad | 1,2 | 0,4 |
| 1 mm Hg | 0,4 | 0,15 |

b) Sättigung: Die beiden Sättigerflaschen wurden zu 6 cm Höhe mit destill. Wasser beschickt. Der Gasfilterdurchmesser beträgt 6 cm. Zur Herstellung eines Gas-Dampfgemisches bestimmter Konzentration ist außer dem genauen Gasmischungsverhältnis beider Gasteilströme, Temperaturkonstanz der Sättigungsgefäße Voraussetzung. Aus diesem Grunde ist der ganze Sättiger- und Adsorptionskomplex im Thermostaten untergebracht, einem Holzkasten, der vorn mit einer Glastüre versehen ist. Zur Heizung ist auf dem Boden ein elektrischer Ofen O von ca. 75 Ohm untergebracht, der durch den Schaltschütz R und den Kontaktthermometer T_k automatisch ein- und ausgeschaltet wird. Mit dem Widerstand W und dem Ampèremeter A kann der Heizstrom reguliert werden. Zum Temperatenausgleich befindet sich über dem Ofen ein Flügelrührer F , der durch den Synchron-Motor M_1 betrieben wird. Der Kontaktthermometer wurde mit einem Absolutthermometer geeicht. Stieg die Außentemperatur über 20^0 , so wurde die Kühlvorrichtung K eingeschaltet. Die Temperaturschwankungen betragen höchstens $\pm 0,1^0$ C. Die Kühlung wird erzielt durch einen mit laufendem Wasser abgekühlten Preßluftstrom.

Die Herstellung eines Gas-Dampfstromes von bestimmter Konzentration hat ferner die vollständige Sättigung des gesättigten Gasteilstromes zur Bedingung. Mit steigender Dampfkonzentration steigt der Anteil des gesättigten Trägergasteilstromes und damit die Gasströmungsgeschwindigkeit in den Sättigerflaschen. Die Sättigung eines Gases mit Dampf ist aber von verschiedenen physikalischen Eigenschaften abhängig, von Gasart, Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Molekulargewicht, Gasfiltergröße, resp. Gasblasengröße und von der Strömungsgeschwindigkeit. Von einer bestimmten Geschwindigkeit an wird ein Gas weniger Dampf aufnehmen als der Dampfspannung entsprechen würde. Es wurde deshalb die ganze Gas-Dampfmischungsreihe auf die effektive Dampfkonzentration geprüft, auf direkte Art, indem je 100 l Gas-Dampfgemisch durch Silicagel geleitet und aus der Gewichtszunahme die Konzentration bestimmt wird. Zwei Kontrollprüfungen ergeben sich bei der Eichung beider Feuchtigkeitsmesser. Aus der Abweichung des charakteristischen Kurvenverlaufs von Interferometer und Psychrometer kann auf den

Sättigungsgrad geschlossen werden. Es ergab sich aus dieser Kontrollmessung, daß bis zu einer Gasströmungsgeschwindigkeit von 150 l/h, also bis rund 50% relat. Feuchtigkeit w , die Sättigung des Gases praktisch vollständig ist. Bei steigender Konzentration ergeben sich kleinere Abweichungen vom theoretischen Dampfgehalt, wie aus der Zusammenstellung der effektiven Dampfkonzentrationen in Tabelle 2 hervorgeht. Die Zahlen sind Mittelwerte aus den Bestimmungen der drei Kontrollmessungen:

Tabelle 2.
Effektive Dampfkonzentrationsverhältnisse.

| Einstellung w % | Wasserstoff w % | Luft w % | Kohlensäure w % |
|----------------------|----------------------|---------------|----------------------|
| 50 | 50 | 50 | 50 |
| 60 | 60 | 59 | 60 |
| 70 | 69 | 68 | 69 |
| 80 | 78,5 | 77 | 78 |
| 90 | 88 | 85 | 87 |
| 100 | 97 | 93 | 96 |

c) Adsorption: Da die Adsorptionsgrößen teilweise abhängig sind von Art und Größe der Adsorbenschicht, so wurden für die Adsorptionsgefäße *AG* bestimmte Größenmaße gewählt:

| | AG I | AG II |
|-------------|---------------------------|-------------------------|
| Durchmesser | $d = 20$ mm | $d = 32$ mm |
| Querschnitt | $F = 3,1$ cm ² | $F = 8$ cm ² |

Ein Adsorbensvolumen von 40 ccm ergibt beim Adsorptionsgefäß *AG II* eine Schichthöhe von 5 cm.

Das Gefäß I trägt als Boden einen Gasfilter *G I*, Gefäß II eine Messingsiebplatte von 1,8 mm Bohrung. Für Korngrößen unter 2 mm wird diese gegen eine Porzellansiebplatte von 0,8 mm Lochweite ausgetauscht.

Gefäß I dient hauptsächlich zur Aufnahme der Adsorptionsisotherme, die mit ca. 2 g Adsorbens rund zwei Tage dauert. Gefäß II wird zur Messung des Durchbruchs, Feuchtigkeitsgradkurve und des Sättigungswertes benützt, die durchgehend mit 40 ccm Prüfput bestimmt wurden.

Das Adsorptionsgefäß *AG II* hat die in Fig. 11 dargestellte Form.

Die Gaseinführungsstelle befindet sich 4 cm oberhalb des Gefäßbodens. Der untere Ansatz dient zur Aufnahme des verflüssigten Adsorbens bei der Prüfung von chemisch wirkenden Trocknungsmitteln. Das Gefäß kann durch zwei Quetschhähne abgeschlossen werden.

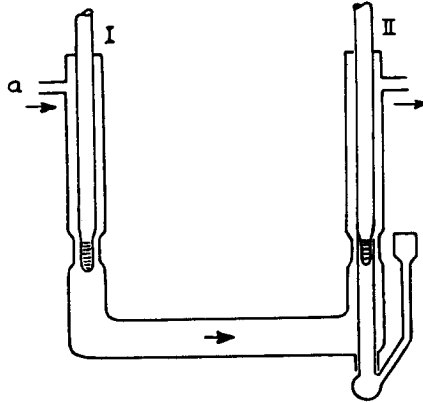
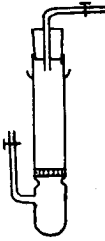


Fig. 11. Adsorptionsgefäß AG II. Fig. 12. Psychrometer (Prinzip August).

d) Feuchtigkeitsmessung: Vor und nach der Adsorption kann der Feuchtigkeitsgrad des Gasstromes entweder mit einem Psychrometer oder mit dem Interferometer geprüft werden.

Als Psychrometer wurde eine nach Fig. 12 dargestellte Ausführungsform nach dem Prinzip von August konstruiert. Es besteht aus einem 20 mm weiten U-Rohr, in dessen beide Schenkel die auf Zehntel-Celsiusgrade eingeteilten und gegenseitig geeichten Thermometer eingesetzt sind. Bei *a* strömt das Gas ein, passiert zuerst das trockene Thermometer I und nachher im zweiten Schenkel die mit einem feuchten, weitmaschigen Baumwollläppchen umgebene Quecksilberkugel des feuchten Thermometers II und tritt bei *b* wieder aus.

Je nach dem Feuchtigkeitsgehalt des einströmenden Gases verdampft auf dem Läppchen eine größere oder kleinere Menge Wasser. Die dadurch bedingte Abkühlung wird auf das feuchte Thermometer übertragen und aus der Temperaturdifferenz beider Thermometer läßt sich auf den Feuchtigkeitsgrad schließen. An der Stelle, wo sich die Quecksilberkugeln befinden, ist das U-

Rohr verengt und so dimensioniert, daß bei einer Gasströmungsgeschwindigkeit von 300 l/h die örtliche lineare Geschwindigkeit rund 3 m/sec beträgt. Das Lämpchen umgibt eng anliegend die ganze Quecksilberkugel, mündet anschließend noch im engen Teilstück in ein Glasrohr von gleichem Durchmesser wie die Thermometerkugel und reicht bis in die Glaskugel, in die sich das Glasrohr außerhalb des U-Rohres erweitert. Dadurch strömt das Gas gleichmäßig an der Quecksilberkugel vorbei. Durch den an der Glaskugel angesetzten Trichter *T*, der wegen des Gasdruckes verschlossen bleibt, kann Wasser nachgefüllt werden.

Als Interferometer stand ein Laboratoriumsinstrument nach *Haber-Löwe* von 1 m Kammerlänge zur Verfügung. Das Prinzip dieser Messung besteht in der Bestimmung des Brechungsunterschiedes von Vergleichsgas und Prüfgas. Der Unterschied wird aber nicht in absoluten Zahlen, sondern in Skalenwerten einer Meßtrommel erhalten. Der Unterschied der Ablesung von Vergleichsgas (*TT₀*) gegenüber dem Probegas (*TT*) stellt das Maß für die brechende Kraft, den Brechungsunterschied dar:

$$TT - TT_0 = JW \text{ (Interferometerwerte).}$$

Bedeutet *n* den Brechungskoeffizienten, so versteht man unter brechender Kraft eines Gases oder Dampfes den Wert

$$\beta = (n - 1) \cdot 10^6.$$

Nach dem Gesetz von *Biot-Arago* ist die brechende Kraft eines Gasgemisches gleich der Summe der partiellen brechenden Kräfte. Erfahrungsgemäß sind die Interferometerwerte den brechenden Kräften proportional, d. h. die Interferometer-Eichkurven sind für praktische Bereiche Geraden.

Beide Gasteilströme, als Vergleichsgas vollständig trockenes Gas, als Prüfgas das Trägergas mit variablem Feuchtigkeitsgrad, werden mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit und bei Zimmertemperatur in die Interferometerkammern geleitet. Die Vergleichsgasgeschwindigkeit wird stets auf gleichen Stand des Strömungsmessers *St III* eingestellt, was einer Geschwindigkeit für Wasserstoff von 75 l/h und bei Kohlensäuregas von 90 l/h entspricht (bei Verwendung der entsprechenden Kapillaren).

Die Brechkraft der drei Trägergase und von Wasserdampf betragen für weißes Licht ($\lambda = 550 \text{ \AA}$)

| | |
|--------------|--|
| Wasserstoff | $\beta_{\text{H}_2} = 139,0$ |
| Luft | $\beta_{\text{L}} = 293,0$ |
| Kohlendioxyd | $\beta_{\text{CO}_2} = 449,0$ |
| Wasserdampf | $\beta_{\text{H}_2\text{O}} = 257,5$ (D-Linie) |

Bildet man die Differenzen $\Delta\beta$, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta\beta &= \beta_{\text{H}_2} - \beta_{\text{H}_2\text{O}} = -118,5 \\ &= \beta_{\text{L}} - \beta_{\text{H}_2\text{O}} = 35,5 \\ &= \beta_{\text{CO}_2} - \beta_{\text{H}_2\text{O}} = 191,5 \end{aligned}$$

Die Interferometerwerte JW für die mit 100 % gesättigten Trägergase betragen nach den empirisch aufgenommenen Eichkurven (Fig. 14):

| | | |
|---------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| H_2 | $/\text{H}_2\text{O}_D = 117 JW$; | $1 JW = 0,85\%$ relat. Feuchtigkeit |
| L | $/\text{H}_2\text{O}_D = 34 JW$ | $= 2,94$ „ „ |
| CO_2 | $/\text{H}_2\text{O}_D = 192 JW$ | $= 0,52$ „ „ |

Da die Trommeleinstellung auf 1—2 Trommelteile sicher ist, trägt die Genauigkeit E der Feuchtigkeitsbestimmung bei

| | |
|-------------|--|
| Wasserstoff | $E = \pm 0,8 - 1,5\%$ $w = 0,175 - 0,25 \text{ g/m}^3$ |
| Luft | $= \pm 3,0 - 6,0\%$ $w = 0,5 - 1,0$ „ |
| Kohlensäure | $= \pm 0,5 - 1,0\%$ $w = 0,1 - 0,2$ „ |

Für Luft-Wasserdampf kann das Interferometer nicht zur Aufnahme der Adsorptionsisotherme dienen. Dafür ist das Psychrometer geeignet, das die relat. Feuchtigkeit w auch auf ca. 1 % genau angibt. Letzteres Instrument gestattet zudem, da es im Thermostaten plaziert werden kann, Messungen bis zu 100 % relat. Feuchtigkeit auszuführen, während beim Interferometer wegen des Taupunktes auf die Zimmertemperatur geachtet werden muß. Beim Psychrometer ist die Empfindlichkeit kleinen Schwankungen unterworfen, die bei der Auswertung der Ablesungen zu berücksichtigen sind, während beim Interferometer die entsprechenden Skalenwerte genau konstant bleiben.

Den in dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen lagen folgende Bedingungen zu Grunde:

Adsorptionstemperatur 20 °C
 Trägergase Wasserstoff, Luft, Kohlendioxyd
 Gasströmungsgeschwindigkeit 330 l/h, resp. 250 l/h
 Wasserdampfkonzentrationen: 10, 20, 30, . . . % relat. Feuchtigkeit

Die Temperatur kann zwischen etwa 10—50° variiert werden; gleichzeitig ändert sich aber dementsprechend die Dampfkonzentration.

Zur Vorbereitung eines Versuchsadsorbens wurde dasselbe bei 150° mindestens 5 h. im Trockenschrank erhitzt (meist über Nacht).

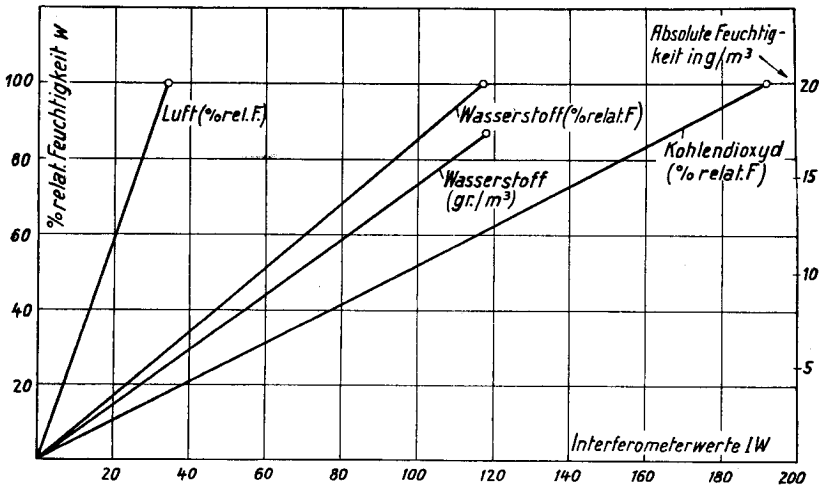


Fig. 13. Interferometer-Eichkurve für Gas-Wasserdampf-Gemische.

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse wird die aufgenommene Menge in

$$a = \text{g}/100 \text{ g Adsorbens (Gewichtsprozent) oder}$$

$$a^* = \text{g}/100 \text{ ccm Adsorbens angeben.}$$

Bedeutet G die Einwaage, V das Adsorbensvolumen und A den Adsorptionswert, so ergeben sich die erwähnten Größen folgendermaßen:

$$a = 100 \cdot A / G = \text{g}/100 \text{ g}$$

$$a^* = 100 \cdot A / V = \text{g}/100 \text{ ccm}$$

Zur graphischen Darstellung der Adsorptionsisotherme wird als Abszisse die Dampfkonzentration in Prozent relat. Feuchtigkeit, als Ordinate die Beladungsmenge in g/100 g oder g/100 cm aufgeführt.

Die Durchschlagkurve stellt die Abhängigkeit der Feuchtigkeit im durchgeströmten Trägergas (Ordinatenwerte) zur Adsorptionszeit Z dar, welche als Abszisse aufgetragen wird.

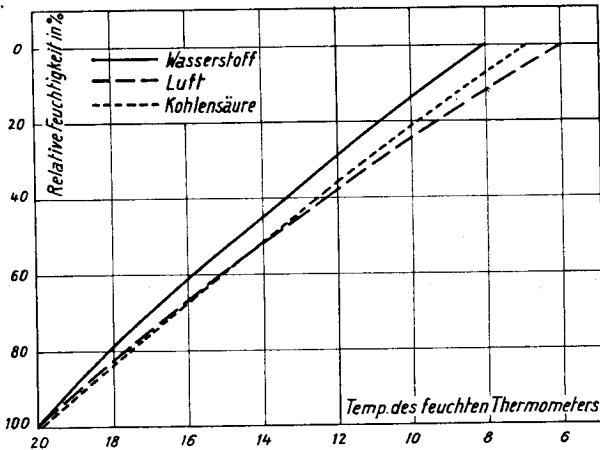


Fig. 14. Psychrometer-Eichkurve für Gas-Wasserdampf-Gemische (Temp. des trockenen Thermometers = 20° C).

In den Figuren 13 und 14 sind die Eichkurven von Interferometer und Psychrometer dargestellt.

2. Adsorptionsprüfungen mit verschiedenen Trägergasen

a) Versuche.

Nach Untersuchungen von R. Ruckstuhl im hiesigen Institut zeigt Silicagel im statischen Versuch, bei sonst gleichen Bedingungen, unterschiedliche Sättigungswerte je nach dem Gas, das den Versuchsraum erfüllt. Um dieses Verhalten für dynamische Verhältnisse zu prüfen, wurde mit verschiedenen Trägergasen:

Wasserstoff H₂,
Luft und
Kohlensäure CO₂

die Adsorptionsisotherme und die Feuchtigkeitsgradkurve einer Silicagelprobe aufgenommen.

Zur Ermittlung der Adsorptionsisotherme wurde das Versuchsgel in steigender und fallender Reihenfolge der relat. Feuchtigkeit, in Intervallen von 10 zu 10 %, bis zur Sättigung beladen und der jeweilige Sättigungswert gravimetrisch bestimmt.

Adsorptionsgefäß AG I
 Adsorbens Silicagel Nr. 1 weitporig, (Institut) .
 Einwaage $G = 2,448 \text{ g}$

Der Adsorptionsendpunkt wurde mittelst Psychrometer oder durch Wägen bis zur Gewichtskonstanz festgestellt.

Die Gleichgewichtsbeladungen für Wasserdampf für die drei Trägergase sind in Gewichtsprozenten in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Adsorptionsisothermen mit verschiedenen Trägergasen.

| Relative Feuchtigkeit % w | Gleichgewichtsbeladung in g/100 g | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|------|-----------------|----------------|------|-----------------|
| | Sorption | | | Desorption | | |
| | H ₂ | Luft | CO ₂ | H ₂ | Luft | CO ₂ |
| 0 | | | | 0,2 | 0,1 | 0,0 |
| 20 | 5,5 | 5,5 | 4,1 | 6,2 | 5,7 | 4,5 |
| 40 | 11,2 | 10,4 | 9,5 | 12,1 | 11,6 | 9,6 |
| 60 | 23,1 | 19,8 | 19,5 | 45,5 | 37,6 | 31,4 |
| 70 | 37,8 | 30,2 | 29,2 | 56,3 | 54,8 | 51,1 |
| 80 | 52,4 | 47,1 | 43,4 | 61,2 | 59,5 | 57,4 |
| 90 | 60,7 | 59,4 | 58,2 | 63,4 | 61,3 | 60,3 |
| 100 | 63,7 | 63,4 | 61,5 | | | |

Die graphische Auswertung unter Korrektur der wirklichen Feuchtigkeitsgrade gibt Fig. 15 wieder.

Zur Aufnahme der Feuchtigkeitsgradkurve wurde ein Versuchsgel nacheinander unter gleichen Bedingungen mit Hilfe der drei Trägergase beladen und nach gewissen Gasdurchflußmengen, die mit der Gasuhr gemessen wurden, der Feuchtigkeitsgrad hinter dem Adsorbens mittels Psychrometer bestimmt.

Versuchsbedingungen:

Adsorbens Silicagel Nr. 2, engporig, 2–5 mm (Institut)
 Gasfeuchtigkeit 70 % relat. Feuchtigkeit
 Adsorptionsgefäß AG II
 Gemenge $V = 40 \text{ ccm}$, $G = 29,548 \text{ g}$
 Schüttgewicht $G_s = 73,8 \text{ g/100 ccm}$

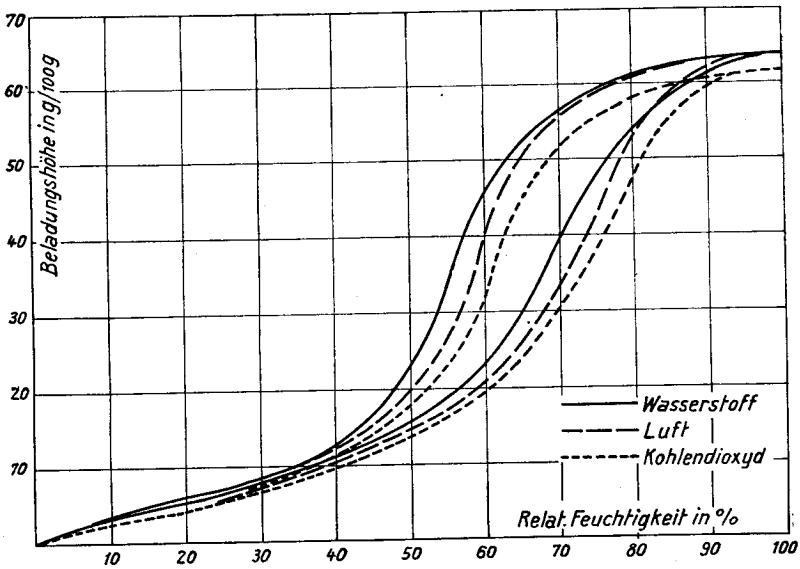


Fig. 15. Adsorptionsisothermen von Silicagel mit verschiedenen Trägergasen. (Gel Nr. 1, weitporig).

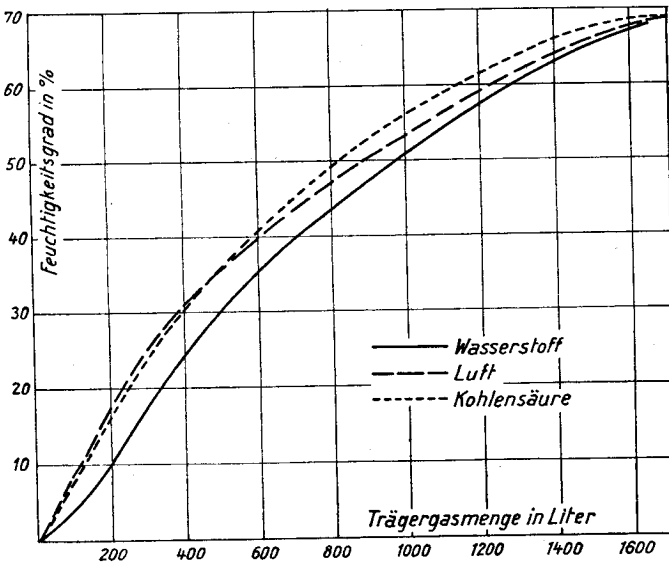


Fig. 16. Feuchtigkeitsgradkurven von Silicagel mit verschiedenen Trägergasen. (Gel Nr. 2, engporig).

In Tab. 4 und Fig. 16 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben.

Tabelle 4.

Durchschlagswerte bei verschiedenen Trägergasen.

Q = durchgeflossene Trägergasmenge in Liter.

W_d = durchgelassene Feuchtigkeit in Prozent.

| Q in Liter | Feuchtigkeitsgrad w_d in % | | |
|--------------|------------------------------|------|-------------|
| | Wasserstoff | Luft | Kohlensäure |
| 20 | 0,0 | 1,0 | 0,0 |
| 25 | 0,0 | 1,5 | 1,0 |
| 40 | 0,0 | — | — |
| 45 | 1,0 | — | — |
| 50 | 1,5 | 4,5 | 4,0 |
| 100 | 3,5 | 9,0 | 8,0 |
| 150 | 7,0 | 13,0 | 12,0 |
| 200 | 10,0 | 17,5 | 17,0 |
| 250 | 14,5 | 22,0 | 21,0 |
| 300 | 19,0 | 25,0 | 24,0 |
| 400 | 24,0 | 31,5 | 31,0 |
| 500 | 30,5 | 36,5 | 36,0 |
| 600 | 35,5 | 41,5 | 41,5 |
| 700 | 39,5 | 44,5 | 45,0 |
| 800 | 44,0 | 47,5 | 49,0 |
| 900 | 47,5 | 51,0 | 53,0 |
| 1000 | 51,0 | 53,0 | 56,5 |
| 1100 | 54,5 | 56,0 | 59,0 |
| 1200 | 57,5 | 59,0 | 61,5 |
| 1300 | 60,5 | 62,0 | 65,5 |
| 1400 | 63,0 | 64,0 | 66,5 |
| 1500 | 65,0 | 65,5 | 67,5 |
| 1600 | 67,5 | 67,5 | 68,5 |
| 1700 | 69,0 | 68,0 | 69,0 |

| Trägergas | Sättigungsbeladung in g/100 g | |
|-------------|-------------------------------|---------------------------|
| | Silicagel Nr. 1, weitporig | Silicagel Nr. 2, engporig |
| Wasserstoff | 63,7 | — |
| Luft | 63,4 | 23,2 |
| Kohlensäure | 61,5 | 19,2 |

b) Zusammenfassung der Ergebnisse.

Für die Adsorptionsisotherme ergibt sich folgendes Bild: Im Gebiet der reinen Adsorption, d. h. bis zu einer Dampfkonzentration von ca. 40% relat. Feuchtigkeit, sind die Gleichgewichts-

beladungen bei den drei Trägergasen ziemlich gleich, einzig die von Kohlensäure ist etwas niedriger. Im Bereiche des steilen Anstieges, d. h. der ausschließlichen Kapillarkondensation, d. h. zwischen 40 bis etwa 80% relat. Feuchtigkeit, zeigen sich größere Differenzen im Adsorptionswert. Die Gleichgewichtsbeladung nimmt zu in der Reihenfolge: Kohlensäure, Luft, Wasserstoff. Die Werte für Luft liegen dabei etwa in der Mitte. Im Bereiche höchster Beladungsdichte nähern sich die Verhältnisse wieder denen bei niedriger Dampfkonzentration, sodaß die Sättigungseladung bei Wasserstoff und Luft wieder gleich groß ist (64 g/100 g); bei Kohlensäure ist sie nur wenig kleiner (62 g/100 g).

Bei der Desorption sind die Verhältnisse sehr ähnlich.

Bei der Feuchtigkeitsgradkurve für 70 % relat. Feuchtigkeit, die für ein engporiges Gel aufgenommen wurde, zeigen sich grundsätzlich die nämlichen Aspekte. Der Durchschlagsverlauf für Wasserstoff liegt um 4—6 % niedriger; bei Luft und Kohlensäure ist er zuerst ungefähr gleich, steigt dann von 20 % *w* an, bei Kohlensäure etwas rascher.

Die Erklärung für diese Tatsache ist in der Mischadsorption und der Adsorptionsverdrängung zu suchen. Je größer die selektive Aufnahme der Trägergase, umso kleiner wird die Wasserdampfadsorption sein. Erstere ist aber gewöhnlich umso größer, je höher Siedepunkt und kritische Temperatur des Gases liegen⁸²⁾.

Eine Zusammenstellung dieser Daten mit den Adsorptionswerten der Gase an Aktivkohle, welche letztere von *W. Hene*⁸³⁾ bestimmt wurden, zeigt das deutlich:

| Gas | Sdp. | krit. T. | adsorb. Menge (15° C) |
|-------------|--------|----------|-----------------------|
| Wasserstoff | -253° | -240° | 5 ccm |
| Luft | -190 | -141 | 8 |
| Kohlensäure | - 78,5 | + 31 | 48 |

Die Beladungswerte für Wasserdampf nehmen tatsächlich in gleicher Reihenfolge ab, wie Siedepunkt, kritische Temperatur und adsorbierte Menge der betreffenden Trägergase zunehmen.

⁸²⁾ *O. Schmidt*, Z. physikal. Ch. 133, 263 (1928).

⁸³⁾ Diss. Hamburg, 1927.

3. Prüfung von Aluminogelen diverser Herstellungsart

a) Versuche.

Nach verschiedenen Methoden hergestellte Aluminogele wurden auf das Wasserdampf-Adsorptionsvermögen geprüft. Von einigen Gelen wurde nur die Sättigungsbeladung, von anderen die Adsorptionsisotherme bestimmt. Der Endpunkt wurde interferometrisch, die Beladungsmenge gravimetrisch festgestellt.

Versuchsbedingungen:

| | |
|------------------|-------------|
| Korngröße | 2 — 5 mm |
| Trärgas | Wasserstoff |
| Adsorptionsgefäß | AG I |

Tab. 5 und Fig. 17 enthalten die Versuchswerte der Adsorptionsisotherme von Aluminogel Nr. 1, 2, 7 und 16. Von Nr. 7 und 16 wurde nur die Sorptionskurve bestimmt.

Tabelle 5.

Adsorptionsisothermenwerte verschiedener Aluminogele.

| Relative Feuchtigkeit <i>w</i> % | Beladungsmenge in g/100 g | | | | | |
|--|---------------------------|------------|----------|------------|----------|----------|
| | Nr. 1 | | Nr. 2 | | Nr. 7 | Nr. 16 |
| | Sorption | Desorption | Sorption | Desorption | Sorption | Sorption |
| 0 | — | 0,1 | — | 0,3 | — | — |
| 10 | 4,7 | 5,0 | 3,0 | — | 2,0 | 2,9 |
| 20 | — | — | 4,7 | 6,1 | — | — |
| 30 | 8,5 | 13,2 | — | — | 6,7 | 6,6 |
| 40 | — | — | 9,0 | 15,7 | — | — |
| 50 | 14,9 | 26,0 | 13,0 | 25,4 | 10,7 | 10,2 |
| 60 | 18,6 | 27,2 | 17,1 | 28,8 | 13,7 | — |
| 70 | 24,0 | 27,6 | 21,3 | — | 18,1 | 15,6 |
| 80 | 26,7 | 28,0 | 28,4 | 30,5 | 25,3 | 20,0 |
| 90 | 28,1 | 28,2 | — | — | — | — |
| 100 | 28,7 | — | 31,7 | — | 34,3 | 36,0 |

Versuchsbedingungen zur Bestimmung der Sättigungsbeladung:

| | |
|--------------------|---------------------------------|
| Prüfadsorbentien | Aluminogele Nr. 6, 8, 9, 10, 15 |
| Dampfkonzentration | 97 % relat. Feuchtigkeit |
| Gelmenge | 10 ccm |

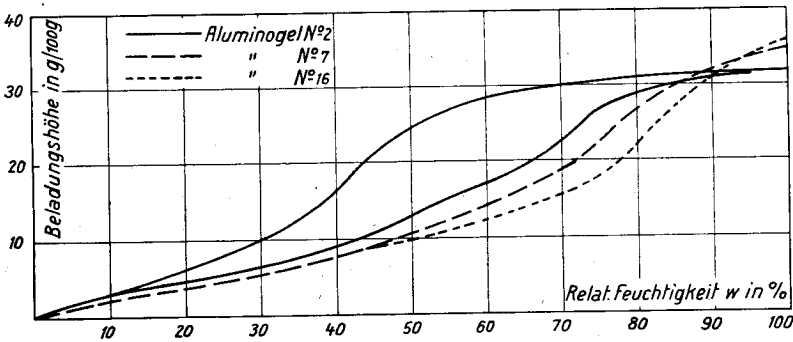


Fig. 17. Adsorptionsisothermen von Aluminogelen verschiedener Herstellungsart.

Tabelle 6 gibt die Zusammenstellung der Versuchswerte mit Schüttgewicht und Sättigungsbeladung A_s in g/100 g und g/100 ccm. In der letzten Kolonne ist das Fällungsmittel des Aluminogels aufgeführt.

Tabelle 6.

Sättigungsbeladung verschiedener Aluminogele.

| Al-Gel Nr. | Schüttgew. S g/dl | Sättigungswert | | Fällungsmittel |
|---------------|----------------------|----------------|-----------|-----------------------------|
| | | g/100 g | g/100 ccm | |
| 6 | 89,3 | 21,6 | 19,3 | Al-Salzlösung |
| 8 | 62,2 | 32,8 | 20,5 | gasförmiges NH ₃ |
| 9 | 82,2 | 29,8 | 24,4 | Sodalösung |
| 10 | 70,2 | 30,0 | 21,1 | Bicarbonatlösung |
| 15 | 64,2 | 33,0 | 21,1 | Aluminatlösung |
| 1 | 84,0 | 28,7 | | wäßriges NH ₃ |
| 2 | 87,5 | 31,7 | | wäßriges NH ₃ |
| 7 | 80,0 | 34,3 | | gasförmiges NH ₃ |
| 16 | 74,0 | 36,0 | | Kohlensäure |

b) Zusammenfassung.

Die Sättigungsbeladung (Dampfkonzentration = 97 % relat. Feuchtigkeit) der aktivsten Aluminogele beträgt 30—36 Gewichtsprozent. Die Resultate decken sich mit den Angaben der Literatur, die zwischen 20—36 % schwanken.

Der Verlauf der Adsorptionsisotherme ist von der nämlichen Charakteristik wie beim Silicagel. Der erste Wendepunkt liegt bei 40 % relat. Feuchtigkeit, der zweite bei etwa 80 % (Silicagel: 30 und 80 %).

4. Vergleichende Prüfung gekörnter Adsorbentien

a) Versuche.

In nachstehender Untersuchung wurden diejenigen Trocknungsmittel, welche sich auf Grund ihrer physikalischen Beschaffenheit in gekörnte Form beliebiger Korngröße bringen lassen, auf ihr Trocknungsvermögen geprüft. Außer Calcium- und Bariumoxyd wurden die Prüfadsorbentien in der handelsüblichen Form und Korngröße untersucht.

Die Prüfung erstreckt sich auf die Ermittlung der Durchschlagkurve. Zu diesem Zwecke wurde ein Trägergasstrom von konstanter Strömungsgeschwindigkeit und bestimmter Feuchtigkeit durch das Versuchstrockenmittel geleitet und in bestimmten Zeitabständen der Feuchtigkeitsgrad des Gases gemessen. Gleichzeitig wurde die Dienstzeit ermittelt, d. h. die von Beginn des Versuchs bis zum Auftreten der ersten Spuren Feuchtigkeit im austretenden Gas verstreichende Zeit, ferner der Filtergrenzwert, das ist die bis zum Durchbruch adsorbierte Dampfmenge, und endlich der Sättigungswert, die maximal aufgenommene Dampfmenge.

Versuchsbedingungen:

| | |
|---------------------|---|
| Prüfadsorbentien | 14 verschiedene, gekörnte Trocknungsmittel |
| Korngröße | handelsübliche Form |
| Trägergas | Wasserstoff |
| Gasströmungsgeschw. | 320 l/h |
| Gasfeuchtigkeit | 70 % relat. Feuchtigkeit ; $p = 12,3 \text{ mm Hg}$ $f = 12,1 \text{ g/m}^3$ |
| Prüfmenge | 40 ccm |
| Adsorptionsgefäß | AG II |

Der Feuchtigkeitsgrad wurde mit dem Interferometer, der Beladungswert mit der Waage und die Adsorptionszeit mit der Stoppuhr gemessen.

Um die Gasfeuchtigkeit von genau 70 % zu erreichen, die effektive beträgt nur 69 % relat. Feuchtigkeit, wurde der trockene Trägergasteil soweit erniedrigt, bis der Interferometerwert JW von 81 auf 82,5 stieg.

Die resultierende Strömungsgeschwindigkeit des trockenen Anteils betrug nun 80 statt 90 Liter pro Stunde; dieses Verhältnis wurde für die ganze Untersuchungsreihe eingehalten.

Zur Durchführung eines Versuches wird die Luft des Adsorptionsgefäßes zuerst mit Wasserstoff verdrängt und dann das Gefäß gewogen (Gewicht = G_0). Darauf werden 40 ccm Probetrocknungsmittel eingefüllt, welche durch längeres Schütteln in einem 50 ccm Meßzylinder abgemessen werden. Nachdem die Luft neuerdings restlos verdrängt ist, wird nochmals gewogen (Gewicht = G). Die Gewichts-differenz ($G - G_0 = G_A$) ergibt die Gewichtsmenge der eingefüllten Volumenmenge von 40 ccm. Daraus wird das Schüttgewicht S ,

$$S = \frac{100 \cdot G_A}{40} \text{ in g/100 ccm}$$

ermittelt. Vor der Adsorption wird der Nullpunkt des Interferometers ohne und mit Versuchsadsorbens bestimmt. Beide fallen meist zusammen, andernfalls wird solange trockenes Trägergas durchgeleitet, bis dies der Fall ist. Unter Ausschaltung des Gefäßes wird der Gasstrom auf 70 % relat. Feuchtigkeit eingestellt, der Interferometerwert beobachtet und hernach auf das Trocknungsmittel umgeschaltet. Der Interferometeraus-schlag fällt nun bei den meisten Adsorbentien nicht auf den Nullpunkt oder nur innerhalb einer sehr kurzen Zeitspanne. Dann beobachtet man einen relativ kleinen, aber sehr raschen Anstieg bis zu einer bestimmten Höhe, bei der der Interferometerwert meist längere Zeit verbleibt, um nach einer gewissen Zeit viel langsamer anzusteigen. Jedes Trockenmittel zeigt einen charakteristischen Schwellenwert der Trocknungswirkung. Als Durchbruch wird derjenige Punkt bezeichnet, bei dem der Interferometerwert um zwei Trommelteile über den konstanten Schwellenwert gestiegen ist. Das ist zugleich die analytische Empfindlichkeit des Instrumentes und entspricht einer relat. Feuchtigkeit von 1,5 % ($j = 0,25 \text{ g/m}^3$).

Der Adsorptionsversuch wurde nur bei Aktivkohle und bei den Aktivgelen bis zur Sättigung durchgeführt. Bei den Chemosorbentien ist die Sättigungszeit sehr groß und aus diesem Grunde wurden hier die weiteren Versuche bis zu einer Dauer von 250 Mi-

nuten durchgeführt. Um einen Vergleich ziehen zu können, wurde von Calciumchlorid, feinkörnig und Kaliumhydroxyd, mit 4—5 g Substanz das Adsorptionsmaximum bestimmt und dieses auf das Gewicht von 40 ccm umgerechnet.

Die Sättigungsbeladung wird in g/100 g und g/100 ccm angegeben. Aus Filtergrenzwert A_D und Sättigungswert A_S wird noch der prozentuale Verhältnisfaktor h gebildet:

$$h \text{ in } \% = \frac{A_D}{A_S} \cdot 100$$

Der Feuchtigkeitsgrad wird in absoluter Feuchtigkeit f in g/m³ angegeben. Um die entsprechende Interferometereichkurve der Fig. 13 zu erhalten, sind einfach der Nullpunkt (0; 0) und Endpunkt P_1 (118; 17,3) durch eine Gerade zu verbinden, da 118 JW dem Feuchtigkeitsgrad $w = 100\%$ oder der absoluten Feuchtigkeit $f = 17,3$ g/m³ entsprechen.

Wenn der Sättigungswert beinahe erreicht ist, verläuft die Feuchtigkeitsgradkurve asymptotisch aus, sodaß zur vollständigen Sättigung eine sehr lange Zeit benötigt würde. Eine sehr kleine Sättigungsdifferenz wird vernachlässigt.

Der Versuch mit Blaugel, bei dem infolge Farbwechsel das Steigen der Durchbruchzone innerhalb der Gelschicht genau verfolgt werden kann, zeigt, daß der Durchbruch oft nicht an allen Stellen zur gleichen Zeit eintritt. Es ist das, wie beobachtet wird, auf die ungleichmäßige Verteilung der Korngrößen zurückzuführen. Beim gewöhnlichen Umgießen findet stets eine Klassierung der Körner statt. Aus den beiden Doppelversuchen von Silicagel 588 und Blaugel geht hervor, daß wenn das Einfüllen der Probegele unter guter Durchmischung vorgenommen wird, eine größere Dienstzeit resultiert. Bei Silicagel 588 ist dieser Unterschied viel größer, da dieses Gel größere Kornunterschiede aufweist als das Blaugel. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, werden die Adsorbentien vor dem Einfüllen gut durchgemischt und in kleinen Portionen eingefüllt.

Vergleicht man ferner die Prüfungsergebnisse, die mit der beschriebenen Versuchsanordnung I erzielt wurden, mit denjenigen einer für ähnliche Zwecke benutzten Versuchsanordnung II, so

unterscheiden sich diese sowohl in bezug auf die Dienstzeit bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, als auch im stark unterschiedlichen Adsorptionsverlauf. Um dieses Verhalten aufzuklären, wurden die Versuchsbedingungen beider Apparaturen genau kontrolliert und verglichen:

| | Thermostat Temp. | Medium | Gasgeschw. | JW | Art der Gas-Sättigung |
|--------------------|---------------------|--------|------------|------|--|
| Versuchsordnung I | 20° | Luft | 320 l/h | 82,5 | Gasmischung |
| Versuchsordnung II | 20° | Wasser | 308 l/h | 87,0 | H ₂ SO ₄ /H ₂ O |

Die Gasströmungsgeschwindigkeit der Versuchsordnung I ist unter Berücksichtigung des Widerstandes um 12 l/h größer, weist aber eine etwas kleinere Dampfkonzentration auf, entsprechend 4,5 Interferometerwerten JW , was 0,65 g/m³ oder 3,8 % relat. Feuchtigkeit ausmacht. Beide Unterschiede wirken gegenseitig sich aufhebend. Betrachtet man die Differenz der Dampfkonzentration für sich, so ist diese für die Versuchsordnung I rund 5,4 % niedriger, wenn 12,1 g/m³ als Vergleich dient. Für Silicagel 588 beträgt die Dienstzeit, mit der Versuchsordnung II gemessen, 62 Min. Für die Versuchsordnung I könnte sie, wenn vom kleinen Gasströmungsunterschied abgesehen wird, um diese 5,4 % höher, also bei 65,5 Min. liegen. In Wirklichkeit ist die Resistenzzeit aber für das Silicagel 588 um 32 Min. niedriger, bei 30 Min., sodaß der Grund für diese ungleichen Meßwerte anderswo liegen muß. Das nämliche Probelgel wurde nun einmal mit der Versuchsordnung II, dann mit der Versuchsordnung I und zuletzt mit dem Trägergasstrom der Versuchsordnung I, wobei aber das Adsorptionsgefäß in den Wasserthermostaten der andern Apparatur gebracht wurde, untersucht.

In den Tabellen 7—10 und den Figuren 19—20 sind die Versuchsergebnisse festgehalten.

In der ersten Tabelle 7 sind die gemessenen Versuchsdaten ausführlich wiedergegeben, aus denen der Weg, auf dem die jeweiligen Schlußresultate gewonnen wurden, ersichtlich ist.

Es bedeuten:

- w % relat. Feuchtigkeit des Trägergases,
- TT_0 Interferometer-Nullpunkt,

Z gemessene Adsorptionszeit in Min.,
TT beobachtete Trommelteile,
JW Interferometerwerte = $TT - TTo$,
D_f Feuchtigkeitsgehalt des behandelten Trägergases
in g/m³, abgelesen aus der Eichkurve von Fig. 13.

Tabelle 7.

Feuchtigkeitsgradwerte von Aktivkohle Nr. 1.

| <i>w</i> % | <i>TTo</i> | <i>Z</i> Min. | <i>TT</i> | <i>JW</i> | <i>D_f</i> in g/m ³ |
|--------------|------------|---------------|-----------|-----------|--|
| 0 Blindvers. | 27 | | | | |
| 70 | | | 110 | | |
| 0 Versuch | 27 | | | | |
| 70 | | 1 | 38 | 11 | 1,6 |
| | | 2 | 52 | 25 | 3,65 |
| | | 3 | 62 | 35 | 5,1 |
| | | 4 | 68 | 41 | 6,0 |
| | | 5 | 72 | 45 | 6,6 |
| | | 7,5 | 76,5 | 49,5 | 7,2 |
| | | 10 | 80 | 53 | 7,7 |
| | | 15 | 83 | 56 | 8,2 |
| | | 20 | 86 | 59 | 8,6 |
| | | 30 | 89 | 62 | 9,05 |
| | | 40 | 92 | 65 | 9,5 |
| | | 50 | 94 | 67 | 9,8 |
| | | 75 | 97 | 70 | 10,25 |
| | | 100 | 98,5 | 71,5 | 10,45 |
| | | 150 | 100,5 | 73,5 | 10,8 |
| | | 200 | 103 | 76 | 11,1 |
| | | 250 | 104 | 77 | 11,3 |
| | | 300 | 105 | 78 | 11,4 |
| | | 350 | 105,5 | 78,5 | 11,5 |
| | | | | Δ 4,0 | |

Es wurden folgende Trocknungsmittel geprüft:

Aktivkohle Nr. 1, graupenförmig, Benzorbonkohle,
Aktivkohle Nr. 2, feinkörnig, Noritkohle,
Silicagel 588, engporig, Uetikon,
Blaugel, Institut,
Aluminogel 26, Fällung mit Ammoniaklösung,
Calciumchlorid, technisch, grobkörnig,

Calciumchlorid, rein, grobkörnig,
 Calciumchlorid, feinkörnig,
 Natriumhydroxyd, Pillenform,
 Kaliumhydroxyd, Pillenform,
 Calciumoxyd,
 Bariumoxyd,
 Natronkalk,
 Calcium, metallisch.

Tabelle 8.

Adsorptionsverlauf von Silicagel 588 unter versch. Bedingungen.

| Vers. Zeit Min. | Durchschlag in g/m ³ | | Wasserthermostat | |
|--------------------|--|-------------------------|------------------|-----------------|
| | Luftthermostat Mit Körner- klassierung | Mit Körner- mischung | Vers.-Anord. I | Vers.-Anord. II |
| 15 | | 0,1 | | |
| 18 | 0,1 | | | |
| 20 | 0,25 | | | |
| 30 | | 0,25 | | |
| 35 | | 0,55 | | |
| 45 | | 1,1 | | |
| 50 | | 1,45 | 0,1 | |
| 57 | | | 0,25 | |
| 60 | | 2,25 | | 0,2 |
| 62 | | | | 0,25 |
| 65 | | | | 0,4 |
| 70 | | 3,05 | | 0,7 |
| 80 | | 3,6 | | 1,2 |
| 90 | | 4,1 | | 2,05 |
| 100 | | 4,75 | | 2,75 |
| 110 | | 5,1 | | 3,5 |
| 120 | | 5,55 | | 4,25 |
| 130 | | 6,1 | | 5,2 |
| 140 | | 6,5 | | 6,2 |
| 150 | | 6,8 | | 7,2 |
| 160 | | 7,3 | | 7,9 |
| 170 | | 7,6 | | 8,75 |
| 180 | | 8,05 | | 9,5 |
| 190 | | 8,4 | | 10,3 |
| 200 | | 8,7 | | 10,9 |
| 225 | | 9,5 | | 11,8 |
| 250 | | 10,2 | | 12,05 |
| 275 | | 11,3 | | |
| 300 | | 11,6 | | |
| 350 | | 11,95 | | |

Tabelle 9.

Durchschlagswerte von Blaugel mit und ohne Körnerklassierung.

| Vers. Zeit Z. Min. | Durchschlag in g/m ³ | |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | Mit Körner- klassierung | Ohne Körner- klassierung |
| 31 | 0,1 | — |
| 34 | | 0,1 |
| 38 | 0,25 | — |
| 40 | | 0,2 |
| 43 | | 0,25 |
| 50 | | 0,9 |
| 60 | | 1,9 |
| 70 | | 2,9 |
| 80 | | 3,8 |
| 90 | | 4,5 |
| 100 | | 5,25 |
| 110 | | 5,8 |
| 120 | | 6,4 |
| 135 | | 6,9 |
| 150 | | 7,4 |
| 175 | | 8,2 |
| 200 | | 8,6 |
| 225 | | 9,05 |
| 250 | | 9,5 |
| 275 | | 10,4 |
| 300 | | 11,1 |
| 325 | | 11,6 |
| 350 | | 11,7 |

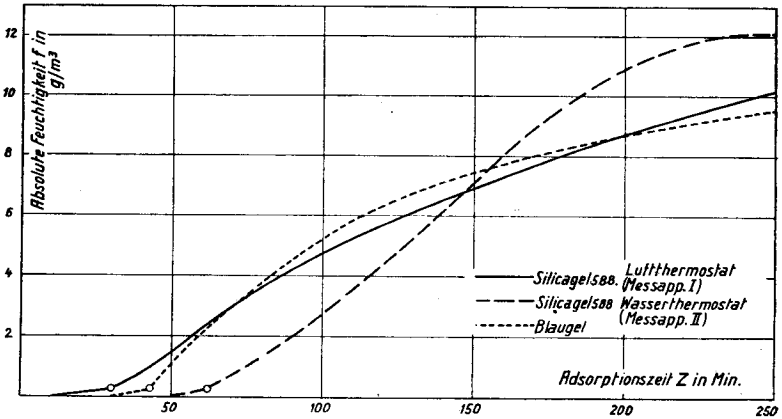


Fig. 18. Durchschlagskurve von Silicagel 588 und Blaugel.

Tabelle 10.

Durchschlagswerte gekörnter Trocknungsmittel.

| Vers. Zeit Z Min: | Durchschlag in g/m ² . Adsorbens. | | | | | NaOH pillenförmig |
|----------------------|--|-----------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------|
| | A-Kohle 2 | Al-Gel 26 | CaCl ₂ technisch | CaCl ₂ rein | CaCl ₂ feinkörnig | |
| 2 | — | — | 0,1 | — | — | 0,7 |
| 3 | 0,1 | — | — | 0,25 | — | — |
| 4 | 0,25 | 0,1 | 0,4 | — | 0,25 | 1,0 |
| 5 | 1,25 | 0,25 | 0,5 | 0,55 | 0,4 | — |
| 6 | — | 0,55 | — | — | 0,55 | — |
| 7 | 4,0 | 0,7 | 0,7 | — | — | 1,3 |
| 8 | 4,8 | 1,0 | — | — | — | — |
| 9 | 5,2 | — | — | — | — | — |
| 10 | 5,4 | 1,1 | — | 0,7 | — | 1,6 |
| 12,5 | 5,8 | — | — | — | — | — |
| 15 | 6,1 | 1,55 | 0,85 | 0,7 | — | 2,05 |
| 17,5 | — | 1,7 | 0,9 | — | — | — |
| 20 | 6,85 | 1,95 | — | 0,85 | — | 2,15 |
| 25 | 7,2 | 2,3 | 1,0 | — | — | — |
| 30 | 7,45 | 2,9 | 1,1 | 1,0 | — | — |
| 35 | — | 3,3 | — | — | 0,7 | — |
| 40 | 7,8 | 3,6 | 1,4 | 1,2 | — | — |
| 45 | — | — | — | — | 0,85 | — |
| 50 | 8,0 | 4,6 | 1,55 | 1,5 | — | — |
| 60 | — | 5,25 | 1,7 | 1,7 | 1,05 | 2,15 |
| 70 | 8,45 | — | 2,0 | 2,1 | — | — |
| 75 | — | 6,25 | — | — | 1,3 | — |
| 80 | — | — | 2,3 | — | — | — |
| 90 | — | 7,0 | 2,6 | 2,6 | — | — |
| 100 | 9,05 | 7,4 | 2,9 | 2,9 | 1,7 | 2,15 |
| 120 | — | — | 3,55 | 3,3 | 2,05 | — |
| 130 | — | 8,45 | 3,8 | — | 2,5 | — |
| 140 | — | — | — | 3,7 | — | — |
| 150 | 9,7 | 9,05 | 4,5 | 3,9 | 3,3 | 2,15 |
| 175 | — | 9,5 | 5,4 | 4,25 | — | — |
| 190 | — | — | — | — | 4,65 | 2,4 |
| 192 | — | — | — | — | — | 2,45 |
| 200 | 10,25 | 9,9 | 5,85 | 4,95 | — | — |
| 225 | — | 10,2 | 6,25 | 5,4 | 5,5 | — |
| 250 | 10,45 | 10,4 | 6,6 | 5,7 | 5,7 | 2,7 |
| 300 | — | 10,7 | 7,2 | — | — | — |
| 350 | 10,9 | 10,9 | — | — | — | — |
| 400 | 11,05 | 11,0 | 8,35 | — | — | — |
| 450 | 11,1 | 11,05 | 8,45 | — | — | — |
| 500 | — | 11,3 | 8,6 | — | — | — |

Fortsetzung.

| Vers. Zeit Z Min. | KOH | CaO | BaO | Natronkalk | Metall. Calcium |
|----------------------|------|------|------|------------|-----------------|
| 1 | 0,55 | 9,35 | 1,9 | 1,9 | 7,4 |
| 2 | — | 11,0 | 2,55 | 2,6 | 9,5 |
| 3 | — | 11,4 | 3,8 | 3,65 | — |
| 4 | — | — | 4,25 | 4,4 | — |

Tabelle 10 (Fortsetzung).

| Vers. Zeit Z Min. | KOH | CaO | BaO | Natronkalk | Metall. Calcium |
|----------------------|------|-------|------|------------|-----------------|
| 5 | 0,85 | 11,7 | 4,7 | 5,0 | 9,8 |
| 6 | 1,0 | — | 4,9 | 5,25 | — |
| 8 | 1,35 | — | — | 5,7 | — |
| 10 | 1,55 | 11,85 | — | 6,05 | 10,25 |
| 12 | 1,85 | — | — | — | — |
| 15 | — | — | — | 6,55 | — |
| 20 | — | — | — | — | 10,6 |
| 25 | — | — | 5,25 | — | — |
| 30 | 1,85 | — | 5,4 | 7,6 | 10,8 |
| 40 | — | — | — | — | 10,9 |
| 45 | — | — | 5,7 | — | — |
| 50 | — | — | — | 8,75 | — |
| 60 | 1,85 | — | 6,1 | — | — |
| 75 | — | — | 6,5 | 9,8 | 11,0 |
| 100 | 1,85 | — | 6,85 | 10,0 | — |
| 125 | — | — | 7,4 | 10,25 | 10,75 |
| 150 | — | — | 7,9 | 10,45 | 10,7 |
| 180 | 2,05 | — | 8,6 | 10,7 | 10,55 |
| 200 | — | — | 8,75 | 10,9 | 10,5 |
| 220 | 2,15 | — | — | — | — |
| 230 | — | — | 9,2 | 11,05 | 10,4 |
| 250 | 2,25 | — | 9,3 | 11,15 | 10,55 |

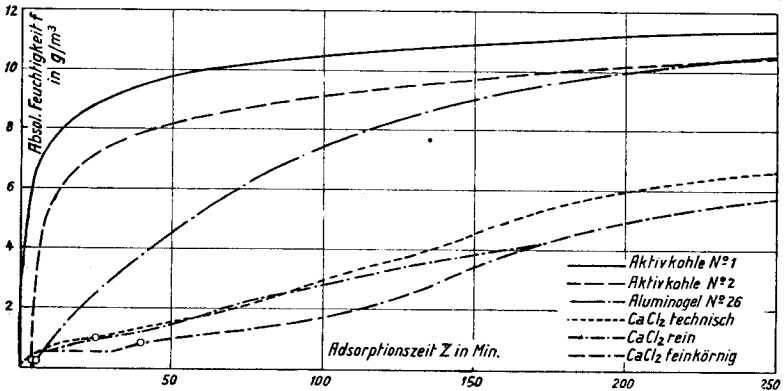


Fig. 19. Feuchtigkeitsgradkurven gekörnter Adsorbentien.

In den Tabellen 11—13 sind die charakteristischen Trocknungsleistungswerte zusammengefaßt. Es sind das folgende Werte:

- K Korngröße des Trocknungsmittels,
- G_A Adsorbensmenge in g der 40 ccm Versuchsmenge,
- G_S Schüttgewicht in g/100 ccm,

- Z_D Dienst- oder Resistenzzeit,
 S Schwellenwert in g/m^3 ,
 A_D Filtergrenzwert in g,
 A_S Sättigungswert in g,
 h Verhältniszahl in $\% = 100 A_D/A_S$,
 a_s Sättigungswert in g/100 g
 a_s^* Sättigungswert in g/100 ccm.

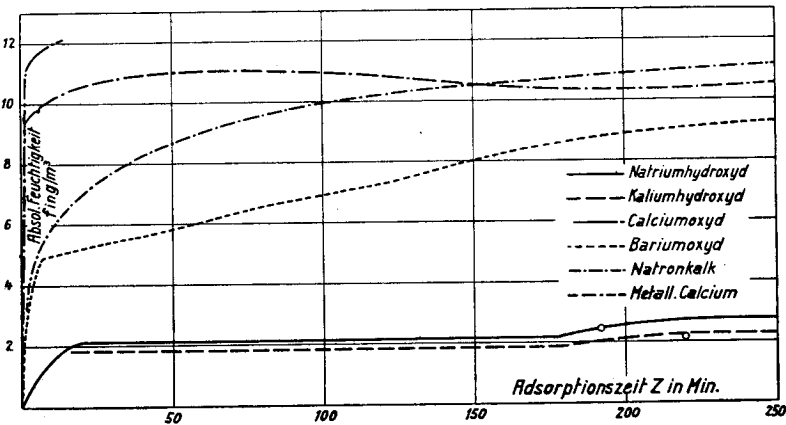


Fig. 20. Feuchtigkeitsgradkurven gekörnter Adsorbentien.

Tabelle 11.

Trocknungsleistungswerte der gekörnten Trocknungsmittel.

| Sorbens | Korngröße K in mm | Prüfmenge G_A in g | Schüttgewicht G_S in g/dl | Dienstzeit Z_D Min. | Schwellenwert S g/m ³ |
|------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| A-Kohle I | 2 — 5 | 15,086 | 37,7 | 0 | — |
| A-Kohle II | 1 — 2 | 14,776 | 36,9 | 4 | — |
| SiO ₂ -Gel 588 | 2 — 5 | 31,474 | 78,8 | 35 | 0,25 |
| Blaugel (Institut) | 0,5—2 | 31,785 | 79,5 | 43 | 0,05 |
| Al-Gel 26 | 2 — 5 | 36,936 | 92,5 | 5 | 0,0 |
| CaCl ₂ technisch | 4 — 6 | 24,550 | 61,5 | 25 | 0,7 |
| CaCl ₂ rein | 6 — 8 | 22,142 | 55,3 | 30 | 0,7 |
| CaCl ₂ feinkörnig | 1 — 4 | 25,981 | 65,0 | 45 | 0,55 |
| NaOH | 6 — 7 | 47,648 | 119,3 | 192 | 2,15 |
| KOH | 6 — 7 | 46,080 | 115,2 | 220 | 1,85 |
| CaO | 2 — 5 | 40,345 | 101,0 | — | — |
| BaO | 2 — 5 | 42,506 | 106,0 | 30 | 5,1 |
| Natronkalk | 2 — 6 | 37,210 | 93,1 | — | — |
| Metall. Ca | 1,5—2,5 | 32,259 | 58,25 | — | — |

Tabelle 11 (Fortsetzung).

| Sorbens | Filtergrenzwert | Sättigungswert | Verhältnis | Sättigungswert | |
|------------------------------|-----------------|----------------|------------|----------------|---------|
| | A_D in g | A_S in g | | a_s | a_s^* |
| A-Kohle I | 0,0 | 2,987 | — | 19,85 | 7,47 |
| A-Kohle II | 0,273 | 4,660 | 5,86 | 31,6 | 11,66 |
| SiO ₂ -Gel 588 | 2,170 | 8,959 | 24,20 | 28,50 | 22,4 |
| Blaugel (Institut) | 2,701 | 9,032 | 30,30 | 28,40 | 22,6 |
| Al-Gel 26 | 0,326 | 7,572 | 4,31 | 20,50 | 18,93 |
| CaCl ₂ technisch | 1,518 | — | — | — | — |
| CaCl ₂ rein | 1,838 | — | — | — | — |
| CaCl ₂ feinkörnig | 2,727 | 35,800 | 7,63 | 138,0 | 89,5 |
| NaOH | 10,388 | — | — | — | — |
| KOH | 11,768 | 40,900 | 28,75 | 88,0 | 102,0 |
| CaO | — | — | — | — | — |
| BaO | 1,227 | — | — | — | — |
| Natronkalk | — | 3,277 | — | 8,8 | 8,17 |
| Metall. Ca | — | — | — | — | — |

Tabelle 12.

Dienstzeit bei Körnerklassierung und Körnermischung.

| | Blaugel | Silicagel 588 |
|-------------------|---------|---------------|
| Körnerklassierung | 38 Min. | 20 Min. |
| Körnermischung | 43 „ | 30 „ |

Tabelle 13.

Trocknungsleistungswerte bei Luft- und Wasserthermostat.

Silicagel 588.

| Thermostat- medium | Z_D | A_D | A_S | h | S | Z_s |
|-----------------------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| Luft | 30 | 2,170 | 8,959 | 24,2 | 0,25 | 330 |
| Wasser | 57 | 4,0 | 8,960 | 44,6 | — | 250 |

Der Filtergrenzwert A_D für den Versuch mit Wasserthermostat wird rechnerisch ermittelt. Der Schwellenwert bezieht sich für die ganze Untersuchung auf den Trocknungsgrad der Adsorbentien in den Trockentürmen der Apparatur, der als Nullpunkt angenommen ist.

Bei der Prüfung des Blaugels wird zugleich die Empfindlichkeit des Farbindikators festgestellt. Beim Durchbruch, entsprechend $0,25 \text{ g/m}^3$, wird die oberste Schicht farblos bis schwach blaßrot. Dieser Farbumschlag vollzieht sich in sehr kurzer Zeit, sodaß der Durchbruch durch den Indikator praktisch genau angezeigt wird.

b) Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die verschiedenen Gastrocknungsmittel zeigen große Unterschiede im Trocknungsvermögen. Charakteristisch ist ein gewisser Schwellenwert, der sich rasch einstellt und eine gewisse Zeit eingehalten wird, bis zu einem bestimmten Punkt, der als Durchbruchpunkt angenommen wird. Von diesem Moment an beginnt der Feuchtigkeitsgrad mehr oder weniger schnell zu steigen.

Die größten, auf das Gewicht bezogenen Sättigungswerte weisen Calciumchlorid und die Alkalihydroxyde auf. Für Aktivkohle und die Gele ist dieser Wert von ziemlich gleicher Größe. Bezieht man aber die Sättigungsbeladung auf das Adsorbensvolumen, so fallen die Aktivkohlen, entsprechend ihres hydrophoben Charakters, stark zurück.

Vergleicht man die Dienstzeit, welche für praktische Zwecke eine ausschlaggebende Rolle spielt, so zeigen sich Silicagel und Calciumchlorid ungefähr ebenbürtig. Auffallend sind die enorm hohen Resistenzzeiten der Alkalihydroxyde. Letztere weisen aber als ungünstiges Moment ziemlich hohe Schwellenwerte auf. In Bezug auf Trocknungswirkung und Trocknungsleistung steht Silicagel am günstigsten da, weil auch Calciumchlorid einen um $0,3-0,45 \text{ g/m}^3$ höheren Schwellenwert zeigt. Zu beachten ist, daß sich diese Versuchswerte auf etwas ungleiche Korngrößen beziehen.

Durch Adsorptionsisotherme, Feuchtigkeitsgradkurve mit Dienstzeit, Filtergrenzwert und Sättigungswert, verbunden mit der Ermittlung von Korngröße, Siebanalyse und Schüttgewicht, ist ein Trocknungsmittel weitgehend charakterisiert. Das Trocknungsleistungsverhältnis h soll möglichst groß sein. Es erreicht die höchsten Werte bei Silicagel und den Alkalihydroxyden.

Der Verlauf der Feuchtigkeitsgradkurve ist für die typisch adsorptiv wirkenden Sorbentien von parabelähnlicher Natur. Bei den chemisch wirkenden Sorbentien ist der Verlauf unregelmäßiger. Bei Calciumchlorid und Bariumoxyd ist nach dem Durchbruch ein zweimaliges stärkeres Ansteigen zu beobachten. Offenbar hängt das mit der Bildung von Salzhydraten zusammen.

Einen andern Charakter nimmt die Kurve an, wenn sich das

Adsorptionsgefäß statt in Luft im Wasserthermostat befindet (Fig. 18). Die Dienstzeit steigt in unserem Beispiel um fast das Doppelte; die Kurve wird steiler und der Sättigungswert wird früher erreicht. Auch der Schwellenwert liegt tiefer. Dieses Verhalten ist offenbar darauf zurückzuführen, daß im Wasser die gebildete Adsorptionswärme viel rascher abgeführt wird als in Luft. Für die vorliegenden Versuchsverhältnisse steigt die Temperatur im Innern der Gelschicht am Anfang sehr rasch auf 60°. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasser beträgt für 20° rund das 25 fache von Luft. Im Luftthermostat steigt die Temperatur der unteren Gelschichten etwas höher, damit ist der Filtergrenzwert der Einzelschicht etwas kleiner und so müssen sich die folgenden Schichten etwas früher an der Adsorption beteiligen, was wiederum ihre frühere stärkere Erwärmung zur Folge hat. Die Durchbruchzone erreicht damit die oberste Gelschicht früher als im Wasserthermostaten. Diese Feststellung wird gestützt durch die Beobachtung, daß der Feuchtigkeitsgrad sinkt wenn nach Überschreitung der Dienstzeit die Adsorption zum Temperatenausgleich eine zeitlang unterbrochen wird. Durch Kühlung des Trockengutes kann die Resistenzzeit also beträchtlich vergrößert werden.

Bei Prüfungen auf Dienstzeit und Filtergrenzwert ist auf gute Körnermischung zu achten. Der Kobaltindikator kann als empfindlicher Durchbruchsanzeiger angesehen werden.

5. Prüfung flüssiger Trocknungsmittel

a) Versuche.

Von einer Reihe flüssiger Trocknungsmittel wurde die Feuchtigkeitsgradkurve von 70 % relat. Feuchtigkeit aufgenommen. Als Adsorptionsgefäß dient eine Frittengaswaschflasche mit einem Gasfilter G 1 und den Größenverhältnissen:

Durchmesser $d = 30$ mm,

Fläche $F = 28$ cm².

Geprüft wurden die Flüssigkeiten:

Schwefelsäure, 96 %, rein,

Phosphorsäure 84 %,

Glycerin,

Glykol,
 Natriumhydroxydlösung, 50 %, fast gesättigt,
 Mischsalzlösung von $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Verhältnis 70:30,
 hergestellt aus beinahe gesättigten Lösungen beider Salze.

Versuchsbedingungen:

| | |
|---------------------|--------------------|
| Trägergas | Wasserstoff |
| Feuchtigkeitsmesser | Psychrometer |
| Versuchsmenge | 140 cc |
| Schichthöhe | $h = 5 \text{ cm}$ |

Die aus der Psychrometer-Eichkurve abgelesenen relativen Feuchtigkeitsgrade werden in absolute Feuchtigkeitszahlen umgerechnet. Die erhaltenen Versuchswerte sind in Tabelle 14 und den Figuren 21 und 22 festgehalten.

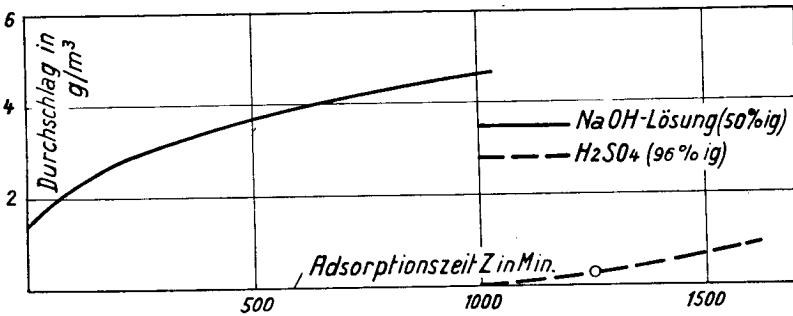


Fig. 21. Feuchtigkeitsgradkurve flüssiger Trocknungsmittel.

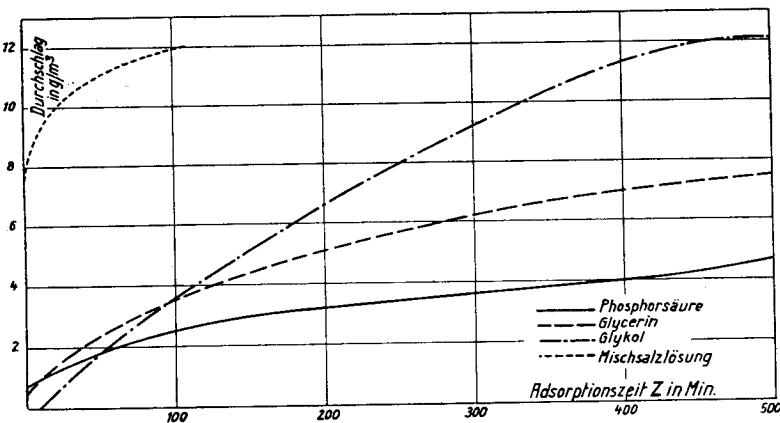


Fig. 22. Feuchtigkeitsgradkurve flüssiger Trocknungsmittel.

Tabelle 14.

Durchschlagswerte flüssiger Trocknungsmittel.

| Vers. Zeit Z Min. | NaOH- Lösung | H ₂ SO ₄ | Adsorbens | | Glykol | Mischsalzlösung |
|---------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|--------|-----------------|
| | | | H ₃ PO ₄ | Glycerin | | |
| Durchschlag in g/m ² | | | | | | |
| 3 | | | | | | 8,15 |
| 5 | 1,3 | — | 0,85 | 0,7 | — | 8,4 |
| 10 | 1,45 | — | 1,05 | 0,95 | — | 8,8 |
| 12 | — | — | — | — | 0,15 | — |
| 20 | — | — | 1,3 | 1,4 | 0,45 | 9,6 |
| 25 | 1,75 | — | — | — | — | — |
| 30 | — | — | — | — | 0,85 | 10,4 |
| 40 | — | — | 1,7 | 2,05 | — | — |
| 50 | — | — | — | 2,35 | 1,75 | 10,8 |
| 60 | — | — | 2,1 | — | — | 11,35 |
| 75 | 2,25 | — | 2,35 | — | — | — |
| 100 | 2,55 | — | — | 3,5 | 3,55 | 11,80 |
| 130 | — | — | 2,6 | — | — | — |
| 150 | — | — | 2,85 | 4,4 | 4,95 | — |
| 175 | — | — | 3,0 | — | 5,70 | — |
| 200 | 2,80 | — | 3,1 | — | 6,25 | — |
| 220 | — | — | — | 5,5 | 7,15 | — |
| 240 | — | — | — | 5,95 | — | — |
| 250 | — | — | 3,4 | — | 7,95 | — |
| 275 | — | — | — | — | 8,55 | — |
| 300 | 3,05 | — | 3,7 | 6,25 | 9,35 | — |
| 330 | — | — | 3,8 | — | 9,85 | — |
| 350 | — | — | — | 6,65 | 10,05 | — |
| 400 | — | — | 4,0 | 6,90 | 11,15 | — |
| 450 | — | — | 4,4 | 7,40 | 11,95 | — |
| 500 | — | — | 4,65 | 7,70 | 12,10 | — |
| 600 | 3,60 | — | — | — | — | — |
| 800 | 4,10 | — | — | — | — | — |
| 1000 | 4,70 | 0,10 | — | — | — | — |
| 1100 | — | 0,15 | — | — | — | — |
| 1250 | — | 0,25 | — | — | — | — |
| 1300 | — | 0,35 | — | — | — | — |
| 1500 | — | 0,70 | — | — | — | — |
| 1600 | — | 0,85 | — | — | — | — |

b) Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die geprüften flüssigen Trockenmittel zeigen sehr unterschiedliches Trocknungsvermögen. Die weitaus größte Trocknungsleistung und den größten Trocknungswirkungsgrad weist die Schwefelsäure auf mit einer Dienstzeit von 1250 Min. und sehr flacher Durchschlagskurve. Phosphorsäure, Glycerin, Glykol und Natriumhydroxydlösung zeigen wohl bedeutendes Aufnahmevermögen, aber ihre Anfangsdurchschlagswerte sind sehr hoch, wäh-

rend die untersuchte Salzlösung fast ohne Wirkung ist. Nach den Angaben der Literatur sollte diese Salzmischung von allen vorgeschlagenen Salzlösungen den größten Wirkungsgrad zeigen⁸⁴⁾.

6. Statische Prüfung pulverförmiger Adsorptionsmittel

Von den pulverförmigen Trocknungsmitteln, die sich nicht zum Trocknen strömender Gase eignen, aber im statischen Versuch nach der sogenannten Exsikkatormethode zum Teil beträchtliches Aufnahmevermögen zeigen, wurde nach der statischen Prüfungsmethode in Luftatmosphäre die Beladungskurve aufgenommen.

a) Arbeitsweise.

In Versuchsmengen von ca. 3 g wurden die Trocknungspulver in Wägegläsern unter einer abgeschlossenen Glasglocke bei konstanter Temperatur von 20⁰ C einem Wasserdampfdruck, entsprechend 70 % relat. Feuchtigkeit oder 12,1 g/m³ absol. Feuchtigkeit, ausgesetzt.

Die Glocke befindet sich zur Untersuchung in einem abgeschlossenen Raume (Kapelle), der, wie in Fig. 42 angegeben ist, zu einem automatisch regulierten Thermostat ausgebaut ist. Zur Einstellung des Dampfpartialdruckes befindet sich eine Kristallsierschale mit ca. 200 ccm Schwefelsäure von 33,1 Gewichtsprozenten in der Glasglocke. Ein eingebauter Rührer mit Quecksilberabschluß sorgt für beständige Durchmischung der Flüssigkeit, um eine gleichmäßige Sättigung des Versuchsraumes zu gewährleisten.

b) Versuche.

In gemessenen Zeitabständen wird die Gewichtszunahme der Versuchsadsorbentien bestimmt und der Beladungswert, umgerechnet auf g/100 g, ergibt die Versuchswerte der Tab. 15 und der Figuren 23 und 24.

Zum Vergleich wurden außer den pulverförmigen noch einige gekörnte und flüssige Adsorbentien gleichzeitig geprüft. Die Gele und die Salze wurden zuerst bei 150⁰ vorbehandelt, während die anderen in einer gut trockenen Form verwendet wurden.

⁸⁴⁾ E. Boye, Ch. Z. 64, 81 (1941).

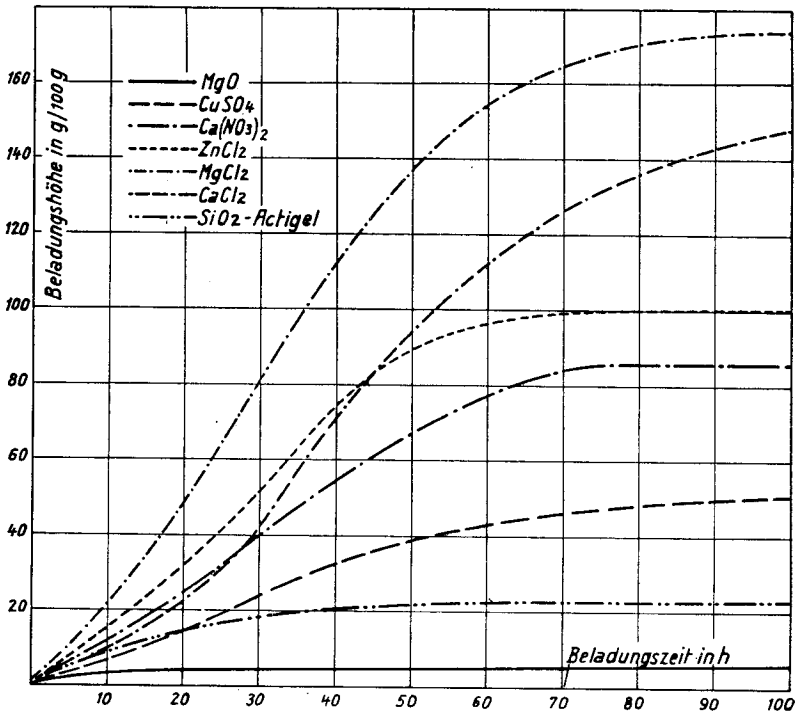


Fig. 23. Beladungskurve pulverförmiger Trocknungsmittel.

Zur Untersuchung gelangten folgende 15 Trockenmittel:

- | | |
|----------------------|---|
| 1. Magnesiumoxyd | MgO |
| 2. Natriumsulfat | Na ₂ SO ₄ |
| 3. Kupfersulfat | CuSO ₄ |
| 4. Natronsalpeter | NaNO ₃ |
| 5. Kalksalpeter | Ca(NO ₃) ₂ |
| 6. Zinkchlorid | ZnCl ₂ |
| 7. Magnesiumchlorid | MgCl ₂ |
| 8. Calciumchlorid | CaCl ₂ |
| 9. Silicagel FIR | SiO ₂ , Actigel (Lausanne) |
| 10. Aluminogel Nr. 2 | Al ₂ O ₃ |
| 11. Ätznatron | NaOH Pillenform |
| 12. Aluminiumchlorid | AlCl ₃ (Präparat f. organ. Synth.) |
| 13. Diäthylenglykol | C ₄ H ₁₀ O ₂ |
| 14. Schwefelsäure | H ₂ SO ₄ 96%, rein |
| 15. Phosphorpentoxyd | P ₂ O ₅ |

Tabelle 15.

Beladungskurvenwerte pulverförmiger Trockenmittel.

| Adsorbens | Beladungshöhe in g/100 g nach Stunden h | | | | |
|---|---|--------|---------|----------|---------|
| | 5 h | 25 h | 50 h | 75 h | 100 h |
| 1. MgO | 3,0 | 3,8 | 5,2 | 5,7 | 5,9 |
| 2. Na ₂ SO ₄ | 0,1 | 0,1 | 0,05 | 0,1 | — |
| 3. CuSO ₃ | 3,3 | 14,1 | 38,9 | 47,5 | 51,0 |
| 4. NaNO ₃ | 0,04 | 0,04 | 0,08 | 0,08 | — |
| 5. Ca (NO ₃) ₂ | 7,0 | 31,4 f | 67,0 fl | 85,5 | 85,0 |
| 6. ZnCl ₂ | 7,7 | 41,2 f | 90,0 fl | 100,0 | 100,0 |
| 7. MgCl ₂ | 10,5 | 64,0 | 137,5 | 169,0 | 174,0 |
| 8. CaCl ₂ | 3,5 | 29,5 | 94,0 f | 132,7 fl | 148,0 |
| 9. SiO ₂ Actigel | 6,1 | 16,5 | 22,1 | 22,2 | — |
| 10. Al ₂ O ₃ -Gel | 7,6 | 14,1 | 21,6 | 22,3 | — |
| 11. NaOH | 2,2 | 13,4 | 22,8 | 58,0 f | 86,2 fl |
| 12. AlCl ₃ | 2,4 | 8,1 | 21,3 | 38,9 | 57,3 |
| 13. C ₄ H ₁₀ O ₃ | 2,1 | 11,2 | 22,4 | 30,8 | 53,4 |
| 14. H ₂ SO ₄ | 4,0 | 22,7 | 55,8 | 94,3 | 116,5 |
| 15. P ₂ O ₅ | 3,8 | 20,3 | 52,1 | 80,3 fl | 100,8 |

Die mit *f* bezeichneten Stellen deuten den Beginn und *fl* die totale Verflüssigung des betreffenden Trocknungsmittels an.

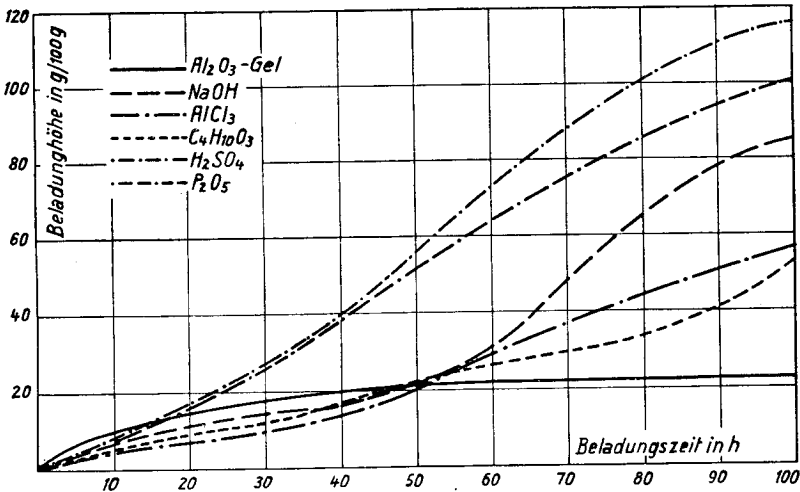


Fig. 24. Beladungskurve pulverförmiger Trockenmittel.

c) Zusammenfassung der Ergebnisse.

Diese Art der Prüfung, die Beladungshöhe in Beziehung zur Adsorptionszeit gesetzt, gibt Auskunft über Adsorptionsgeschwindigkeit, resp. Leistung und Adsorptionskapazität, nicht aber über die Adsorptionsintensität eines Trocknungsmittels, während eine Durchschlagkurve über alle drei Adsorptionsgrößen Aufschluß erteilt. Je größer die Adsorptionsleistung, umso steiler die Beladungskurve.

Einen sehr steilen Anstieg weisen Magnesium- und Calciumchlorid auf; sie haben zudem ein sehr großes Sättigungsmaximum. Die Mitte halten Calciumnitrat und Zinkchlorid, ferner Ätznatron, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd. Während aber die beiden ersteren rasch ihren Sättigungswert erreichen, deuten die Kurven der letzteren sehr hohe Adsorptionskapazitäten an. Silicagel und Aluminogel zeigen genau gleichen Adsorptionsverlauf. Auffallend ist das Verhalten der Natriumsalze, die bei dieser Dampftension keine Aktivität zeigen, wo doch Natriumsulfat in der flüssigen Phase ein gutes Trocknungsmittel ist.

Bei dieser Prüfungsmethode ist zu beachten, daß sich einzelne Sorbentien, wie Phosphorpentoxyd, rasch mit einer Paste umgeben, sodaß nicht alle Teile mit dem Dampf in Berührung kommen. Aus diesem Grunde wurde auf die Bestimmung der Sättigungsbeladung verzichtet.

7. Vergleichsprüfung von Silicagelen verschiedener Provenienz

a) Versuche.

Eine Reihe Silicagele verschiedener Provenienz wurden einer vergleichenden Prüfung unterzogen, indem Durchbruchs- und Sättigungsgrößen, sowie die Durchschlagkurve ermittelt wurden.

Versuchsbedingungen:

| | |
|--------------------|--------------------------|
| Trägergas | Wasserstoff |
| Adsorbensmenge | 40 ccm |
| Gasfeuchtigkeit | 70 % relat. Feuchtigkeit |
| Gasgeschwindigkeit | 320 l/h |
| Versuchsgele | 8 Silicagelsorten |

Silicagel

1. Sorte A, stäbchenförmig, Katalysatorträger, Gebr. Hermann, Köln
2. Sorte Em, mittelporig, Gebr. Hermann
3. Silicagel-Gesellschaft G. m. b. H. Berlin
4. Actigel FIR, Lausanne
5. Blaugel, grobkörnig, I. G. Farbenindustrie
6. Nr. 31 a, (Prod. E. T. H.)
7. Nr. 588, engporig, Chem. Fabr. Uetikon
8. Blaugel, (Prod. E. T. H.)

Die Tabelle 16 und die Figuren 25—26 geben die Gegenüberstellung der erhaltenen Versuchswerte. Die Zahlen für Silicagel 588 und für Blaugel finden sich in den Tabellen 8 und 9.

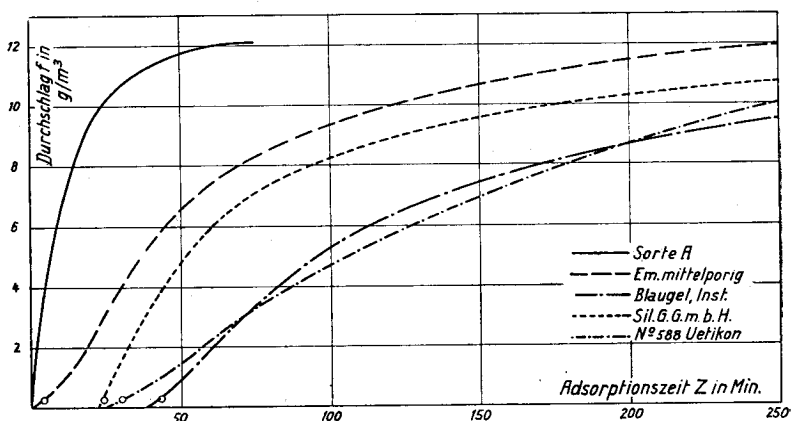


Fig. 25. Durchschlagkurve von Silicagelen verschiedener Provenienz.

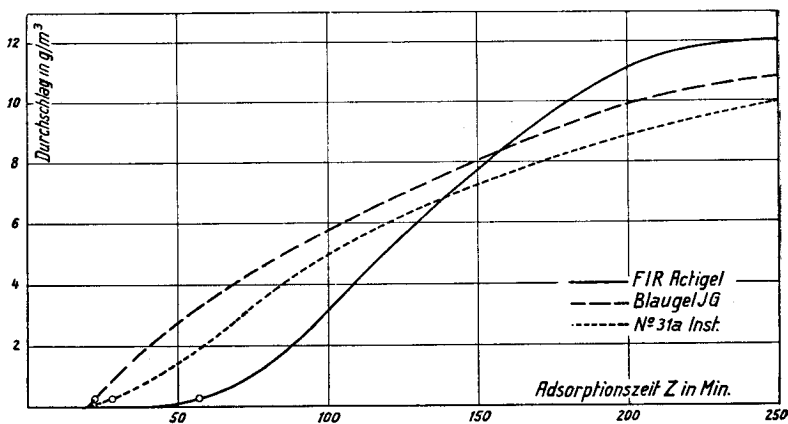


Fig. 26. Durchschlagkurve von Silicagelen verschiedener Provenienz.

Tabelle 16.

Durchschlagswerte von Silicagelen verschiedener Provenienz.

| Vers. Zeit Z Min. | Adsorbens | | | | | |
|---------------------------------|-----------|-------|------|-------|-------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Durchschlag in g/m ³ | | | | | | |
| 1 | 0,45 | — | — | — | — | — |
| 2 | 0,6 | 0,15 | — | — | — | — |
| 3 | 1,6 | — | — | — | — | — |
| 4 | 2,65 | 0,25 | — | — | — | — |
| 5 | 3,25 | — | — | — | — | — |
| 6 | 3,95 | 0,45 | — | — | — | — |
| 8 | 5,3 | 0,60 | — | — | — | — |
| 10 | — | 0,80 | — | — | — | — |
| 12 | 6,8 | 1,1 | — | — | — | — |
| 14 | 7,25 | — | — | — | — | — |
| 15 | 7,9 | 1,45 | — | — | — | — |
| 20 | 9,2 | — | 0,15 | — | — | — |
| 22 | — | 2,65 | — | — | 0,25 | — |
| 23 | — | — | 0,25 | — | — | — |
| 25 | 10,20 | 3,25 | 0,6 | — | 0,60 | 0,15 |
| 28 | — | — | — | — | — | 0,25 |
| 30 | 10,80 | 3,95 | 1,55 | — | 1,0 | 0,35 |
| 35 | 11,2 | 4,7 | 2,5 | — | 1,4 | — |
| 40 | 11,4 | 5,35 | 3,3 | 0,15 | 1,9 | 0,85 |
| 45 | 11,65 | — | 3,95 | — | — | — |
| 50 | 11,85 | 6,60 | 4,7 | — | 2,8 | 1,40 |
| 55 | — | — | 5,35 | — | — | — |
| 57 | — | — | — | 0,25 | — | — |
| 60 | — | 7,3 | 5,95 | 0,35 | 3,5 | 2,05 |
| 65 | — | — | — | 0,65 | — | — |
| 70 | — | 8,05 | 6,85 | 1,0 | 4,25 | — |
| 75 | 12,1 | — | — | — | — | — |
| 80 | — | 8,65 | — | 1,35 | 4,9 | 3,65 |
| 90 | — | — | — | 2,25 | — | — |
| 95 | — | — | 8,2 | — | — | — |
| 100 | — | 9,35 | 8,35 | 3,2 | 5,85 | 5,0 |
| 110 | — | — | — | 4,25 | — | — |
| 120 | — | 9,8 | — | 5,1 | — | — |
| 130 | — | — | — | 5,85 | 6,9 | — |
| 140 | — | 10,25 | 9,15 | — | — | 6,9 |
| 150 | — | 10,4 | — | — | 7,9 | 7,1 |
| 160 | — | 10,7 | — | — | — | — |
| 170 | — | — | — | 8,65 | — | — |
| 175 | — | 11,15 | — | — | 9,1 | 8,05 |
| 190 | — | — | 10,1 | — | — | — |
| 200 | — | 11,44 | — | 10,9 | 9,8 | — |
| 210 | — | — | 10,4 | 11,65 | — | — |
| 225 | — | 11,65 | — | — | 10,3 | 9,2 |
| 250 | — | 11,9 | 10,8 | 12,1 | 10,85 | 10,7 |
| 275 | — | — | — | — | — | 11,6 |
| 300 | — | — | — | — | — | 12,1 |
| 350 | — | — | 11,7 | — | 12,0 | — |

In der folgenden Tabelle 17 sind die charakteristischen Adsorptionswerte eingetragen:

Tabelle 17.

Trocknungsleistungswerte verschiedener Silicagelarten.

| Pro- venienz | Korn- größe mm | Prüf- menge g | Schütt- gewicht g/dl | Dienst- zeit Min. | Filter- grenzwert g | Sättigungs- wert g |
|-----------------|----------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | 3—6 | 18,237 | 45,6 | 0 | 0 | 0,972 |
| 2 | 1—5 | 25,802 | 64,5 | 4 | 0,258 | 4,469 |
| 3 | 1—3 | 29,342 | 73,4 | 23 | 1,448 | 6,525 |
| 4 | 1—6 | 36,072 | 90,2 | 57 | 3,678 | 7,996 |
| 5 | 1—4 | 29,463 | 73,6 | 22 | 1,420 | 8,787 |
| 6 | 2—5 | 31,298 | 78,3 | 28 | 1,807 | 9,793 |
| 7 | 2—5 | 31,474 | 78,8 | 35 | 2,265 | 8,959 |
| 8 | 1—2 | 31,785 | 79,5 | 43 | 2,775 | 9,032 |

| Pro- venienz | Verhältnis <i>h</i> | Filtergrenzwert | | Sättigungswert | | Sättigungs- Zeit |
|-----------------|------------------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|---------------------|
| | | g/100 g | g/100 ccm | g/100 g | g/100 ccm | Min. |
| 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 5,33 | 2,43 | 75 |
| 2 | 5,75 | 1,0 | 0,65 | 17,32 | 11,17 | 300 |
| 3 | 22,2 | 4,95 | 3,62 | 22,35 | 16,4 | 400 |
| 4 | 46,0 | 10,2 | 9,2 | 22,15 | 20,0 | 250 |
| 5 | 16,2 | 4,82 | 3,55 | 29,8 | 22,0 | 350 |
| 6 | 18,45 | 5,75 | 4,51 | 31,3 | 24,45 | 300 |
| 7 | 25,2 | 7,20 | 5,66 | 28,45 | 22,40 | 330 |
| 8 | 30,7 | 8,75 | 6,94 | 28,45 | 22,55 | 400 |

b) Zusammenfassung der Ergebnisse.

In dieser Untersuchungsreihe verschiedener Silicagelarten ist von bemerkenswerter Tatsache, daß mit steigendem Schüttgewicht die Dienstzeit und dementsprechend auch der Filtergrenzwert zunehmen. Berücksichtigt man gleichzeitig die Korngröße, so ist diese Beziehung noch ausgesprochener. Die Silicagele: Blaugel I.G, 31a, 588 Uetikon und Blaugel mit ziemlich gleichen Schüttgewichten zeigen auch kleine Unterschiede im Verlauf der Durchschlagkurve. Das Katalysator-Trägergel Sorte A weist fast keine Trocknungsfähigkeit auf, während das andere Extrem, Actigel FIR, einen Kurvenverlauf aufweist wie Gel 588 bei der Prüfung mit

Wasserthermostat. Gel FIR von enorm hohem Schüttgewicht weist nicht den größten Sättigungswert, dafür aber weitaus die größte Dienstzeit auf und damit die hohe Verhältniszahl h von 46 %.

Aus der Tabelle geht ferner hervor, daß bei den guten Gelen eine vollkommene Trocknung unter vorliegenden Versuchsbedingungen bis zur Beladungshöhe von 5—10 Gewichtsprozent oder 3,5—9 g/100 ccm stattfindet. Die Sättigungsbeladung beträgt für die vorliegende Dampfkonzentration von 12,1 g/m³ rund 22—30 Gewichtsprozent oder 15—25 g/100 ccm.

8. Der Einfluß der Temperatur

a) Versuche.

Bei dieser Prüfung wurde die Temperatur des Thermostaten variiert; damit stehen Dampfsättigungsgefäße und Adsorptionsgefäß unter dem Temperatureinfluß. Es ändert sich also entsprechend die Dampfkonzentration. Die Trägergasmischung wird auf 70 % relat. Feuchtigkeit eingestellt. Damit ergeben sich folgende Temperatur- und Konzentrationsbedingungen:

Tabelle 18.

| Temperatur °C | Dampfdurchfluß mg/Min. | Dampfkonzentration | | Konz. bei 70 % relat. Feuchtigkeit | |
|------------------|---------------------------|--------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|
| | | mm Hg | g/m ³ | mm Hg | g/m ³ |
| 10 | 35,1 | 9,2 | 9,4 | 6,4 | 6,58 |
| 20 | 64,5 | 17,5 | 17,3 | 12,3 | 12,1 |
| 30 | 113,5 | 31,8 | 30,4 | 22,3 | 21,3 |
| 40 | 190,9 | 55,3 | 51,1 | 38,7 | 35,8 |
| 50 | 309,5 | 92,5 | 82,8 | 64,8 | 58,0 |

Versuchsbedingungen:

| | |
|----------------------|------------------------|
| Trägergas | Wasserstoff |
| Feuchtigkeitsmessung | Psychrometer |
| Gasgeschwindigkeit | 320 l/h = 5,33 l/Min. |
| Versuchsadsorbens | Silicagel 588, Uetikon |
| Gelmenge | 40 ccm = 31,474 g |

Tabelle 19.

Prüfwerte bei verschiedenen Temperaturen von Silicagel 588.

| | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Versuchstemp. in °C | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Dienstzeit Z_D Min. | 80 | 35 | 5 | 2,5 | 1,5 |
| Sättigungszeit Z_S Min. | 380 | 330 | 250 | 190 | 140 |
| Filtergrenzwert | | | | | |
| A_D in g | 2,819 | 2,260 | 0,568 | 0,477 | 0,464 |
| in g/100 g | 8,92 | 7,20 | 1,80 | 1,51 | 1,47 |
| in g/100 ccm | 7,02 | 5,65 | 1,42 | 1,19 | 1,16 |
| Sättigungswert | | | | | |
| A_S in g | 8,481 | 8,959 | 8,244 | 8,194 | 7,773 |
| in g/100 g | 27,0 | 28,5 | 26,2 | 26,0 | 24,7 |
| in g/100 ccm | 21,2 | 22,4 | 20,6 | 20,5 | 19,45 |
| Verhältniszahl | | | | | |
| $h = 100 \cdot A_D/A_S$ | 33,2 | 25,2 | 6,9 | 5,82 | 5,97 |

Der Durchbruchwert wird rechnerisch ermittelt und die Sättigungsbeladung mit der Waage.

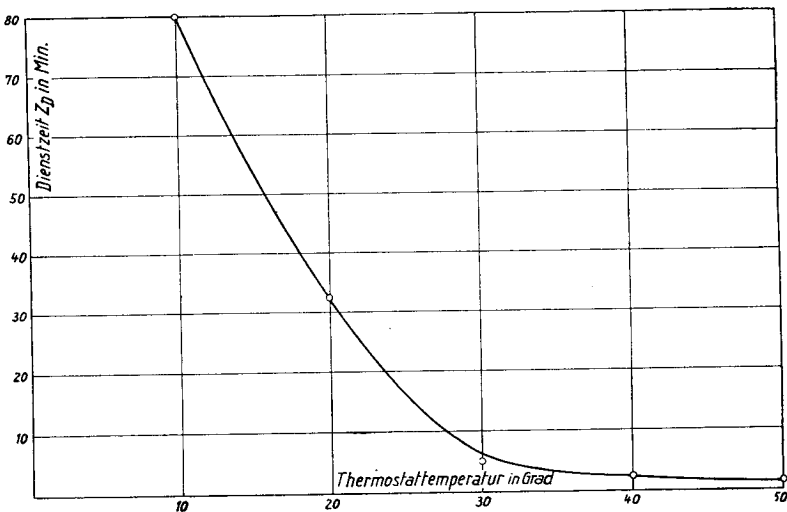


Fig. 27. Abhängigkeit der Dienstzeit von der Thermostattemperatur.

b) Zusammenstellung der Ergebnisse.

Mit erhöhter Adsorptionstemperatur und steigender Dampfkonzentration tritt ein sehr steiler Abfall des Dienstzeit-Temperatur-Diagramms ein (Fig. 27). Im Gegensatz zum Filtergrenzwert ändert sich interessanterweise das Gesamtaufnahmevermögen nur wenig. Mit steigender Temperatur nimmt der Sättigungswert zuerst etwas zu, um bei etwa 20° den größten Wert zu erreichen; von da an fällt er wieder allmählich. Entsprechend der Tatsache, daß mit erhöhter Dampfkonzentration die Adsorptionsgeschwindigkeit zunimmt, wird die Sättigungsbeladung mit steigender Temperatur, bei ziemlich gleicher Größenordnung, in immer kürzerer Frist erreicht.

9. Variation der Dampfkonzentration

a) Versuche.

Bei dieser Prüfung wurde die Dampfkonzentration bei konstanter Temperatur variiert und die Durchschlagkurve aufgenommen.

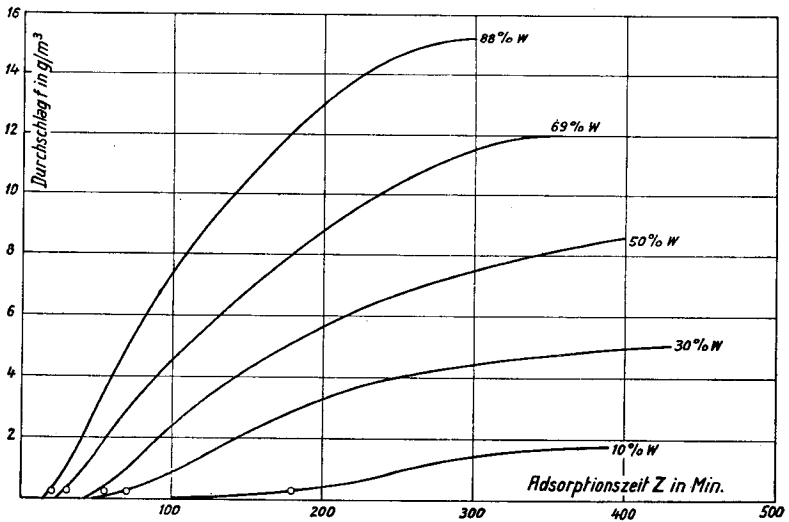


Fig. 28. Durchschlagkurven bei variabler Dampfkonzentration.

Versuchsbedingungen:

| | |
|--------------------|----------------------|
| Trärgas | Wasser |
| Gasgeschwindigkeit | 330 l/h = 5,5 l/Min. |
| Temperatur | 20° C |
| Versuchsgel | Silicagel 588 |
| Versuchsmenge | 40 ccm = 31,474 g |

Tabelle 20 gibt eine Zusammenstellung der Adsorptionsgrößen und Tabelle 21 enthält die Versuchswerte der Durchschlagskurven. In graphischer Auswertung sind in Fig. 28 die Durchschlagskurven, in den Figuren 29 und 30 die Abhängigkeit der Dienst- und Sättigungszeit, sowie des Filter- und Sättigungswertes von der Dampfkonzentration wiedergegeben.

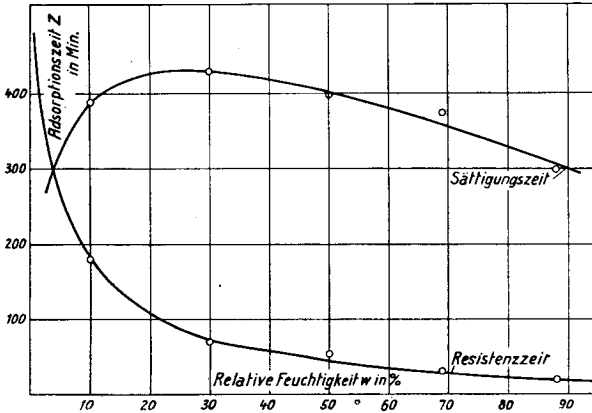


Fig. 29. Abhängigkeit der Adsorptionszeiten von der Dampfkonzentration.

Tabelle 20.

Adsorptionsgrößen in Abhängigkeit der Dampfkonzentration.

| Dampfkonzentration | 10 | 30 | 50 | 69 | 88 |
|------------------------------------|------|------|------|-------|------|
| Relat. Feuchtigkeit w in % | 10 | 30 | 50 | 69 | 88 |
| Absol. Feuchtigkeit f in mg/l | 1,73 | 5,18 | 8,65 | 11,95 | 15,2 |
| Durchfluß in mg/Min. | 9,50 | 28,5 | 47,6 | 65,8 | 83,5 |
| Dienstzeit Z _D Min. | 180 | 70 | 55 | 30 | 20 |
| Sättigungszeit Z _S Min. | 380 | 420 | 400 | 350 | 300 |

| | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Filtergrenzwert | | | | | |
| A_D in g | 1,710 | 1,995 | 2,615 | 2,304 | 1,607 |
| in g/100 g | 5,43 | 6,35 | 8,30 | 7,32 | 5,10 |
| in g/100 ccm | 4,28 | 5,0 | 6,55 | 5,75 | 4,0 |
| Sättigungswert | | | | | |
| A_S in g | 2,601 | 5,643 | 7,998 | 8,959 | 9,250 |
| in g/100 g | 8,25 | 17,9 | 25,4 | 28,5 | 29,4 |
| in g/100 ccm | 6,5 | 14,1 | 20,0 | 22,5 | 23,05 |
| Verhältniszahl h | 65,7 | 35,4 | 32,7 | 25,7 | 17,4 |

Tabelle 21.

Durchschlagskurvenwerte bei steigender Dampfkonzentration.

| Versuchszeit Min. | Dampfkonzentration in % relat. Feuchtigkeit | | | | |
|-------------------|---|------|------|-------|-------|
| | 10 | 30 | 50 | 69 | 88 |
| | Durchschlag in g/m ³ | | | | |
| 15 | — | — | — | 0,1 | 0,15 |
| 20 | — | — | — | — | 0,25 |
| 25 | — | — | — | — | 0,50 |
| 30 | — | — | — | 0,25 | 1,0 |
| 35 | — | — | — | 0,55 | — |
| 40 | — | — | 0,5 | — | 2,05 |
| 45 | — | — | 0,15 | 1,1 | — |
| 50 | — | — | — | 1,45 | 3,05 |
| 55 | — | 0,15 | 0,25 | — | — |
| 60 | — | — | 0,50 | 2,25 | — |
| 70 | — | 0,25 | 1,0 | 3,05 | — |
| 75 | — | — | — | — | 5,85 |
| 80 | — | — | 1,4 | 3,6 | — |
| 90 | — | — | — | 4,1 | — |
| 100 | — | 0,85 | 2,5 | 4,75 | 7,4 |
| 110 | — | — | — | 5,10 | — |
| 120 | — | 1,30 | 3,45 | 5,55 | 8,5 |
| 140 | — | 1,90 | 3,95 | 6,45 | — |
| 150 | — | — | — | 6,8 | 10,7 |
| 160 | — | 2,50 | 4,50 | — | 11,25 |
| 170 | — | — | — | 7,6 | — |
| 180 | 0,25 | 2,90 | 5,25 | — | 12,40 |
| 190 | — | — | — | 8,4 | — |
| 200 | — | 3,35 | 5,85 | 8,55 | 12,85 |
| 225 | 0,60 | 3,75 | 6,20 | 9,5 | 14,25 |
| 250 | 1,0 | 3,95 | 6,6 | — | — |
| 275 | 1,30 | 4,20 | — | 11,3 | 14,95 |
| 300 | — | 4,50 | 7,45 | 11,6 | 15,15 |
| 325 | — | — | 7,90 | — | — |
| 330 | 1,55 | 1,5 | — | — | — |
| 350 | — | — | 8,20 | 11,95 | — |
| 360 | 1,60 | 4,8 | — | — | — |
| 390 | 1,75 | — | — | — | — |
| 400 | — | — | 8,55 | — | — |
| 430 | — | 5,10 | — | — | — |

b) Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Kurvenschar der Durchschlagswerte zeigt mit zunehmender Dampfkonzentration bei 20° einen immer steileren Anstieg, wobei das flache Anfangskurvenstück kürzer wird (Fig. 28). Die Dienstzeit nimmt hyperbelartig ab, während die Sättigungszeit von 10 auf 30 % relat. Feuchtigkeit zunimmt, um nachher fast geradlinig zu fallen (Fig. 29).

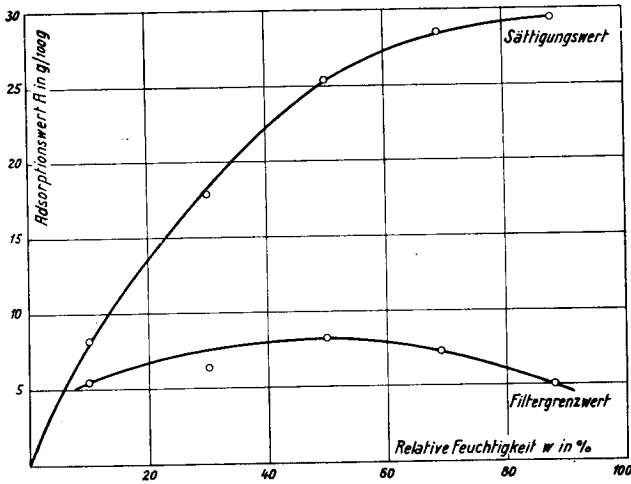


Fig. 30. Abhängigkeit der Adsorptionswerte von der Dampfkonzentration.

Die Beladungshöhe bis zum Durchbruch nimmt erst zu, erreicht bei 50 % relat. Feuchtigkeit sein Maximum und fällt mit stärkerer Neigung wieder ab, während die Kurve des Sättigungswertes für dieses Silicagel erst sehr steil ansteigt, dann flacher werdend einem asymptotischen Wert zustrebt. Dementsprechend nimmt die Verhältniszahl h dauernd ab. Für eine Dampfkonzentration von 10 % relat. Feuchtigkeit beträgt der Anteil des Filtergrenzwertes rund 65 % des Gesamtaufnahmevermögens, um bei 90 % relat. Feuchtigkeit auf 17 % zu fallen (Fig. 30).

10. Der Einfluß der Korngröße

Die Korngröße beeinflusst in ziemlichem Maße die Adsorptionsgeschwindigkeit. Zur Untersuchung wurden die Adsorptionsgrößen und die Durchschlagkurve desselben Silicagels bei verschiedener Korngröße bestimmt.

Versuchsbedingungen:

| | |
|--------------------|---|
| Trärgas | Wasserstoff |
| Gasgeschwindigkeit | 320 l/h = 5,33 l/Min., entspr. 64,5 mg Dampf pro Min. |
| Gasfeuchtigkeit | 70 % relat. Feuchtigkeit = 12,1 g/m ³ |
| Adsorbens | Silicagel 593, grobkörnig, Uetikon |
| Versuchsmenge | 40 ccm |
| Korngrößen in mm | 1—2, 2—3, 3—4, 4—5, 5—6 |

In den Tabellen 22 und 23 und den Figuren 31—33 sind die gefundenen Durchschlagswerte und die Adsorptionsgrößen wiedergegeben.

Tabelle 22.

Durchschlagswerte bei steigender Korngröße.

| Korngröße in mm | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | 5—6 |
|-------------------|---------------------------------|------|------|------|------|
| Versuchszeit Min. | Durchschlag in g/m ³ | | | | |
| 7 | — | — | — | — | 0,15 |
| 10 | — | — | — | — | 0,25 |
| 12 | — | — | — | — | 0,45 |
| 15 | — | — | — | 0,15 | 0,60 |
| 17 | — | — | — | 0,25 | — |
| 18 | — | — | — | 0,45 | — |
| 20 | — | — | — | 0,60 | 1,20 |
| 25 | — | — | — | 0,85 | 1,45 |
| 30 | — | — | 0,15 | 1,0 | 1,75 |
| 32 | — | — | 0,25 | — | — |
| 35 | — | 0,15 | 0,45 | 1,45 | — |
| 40 | — | 0,25 | 0,70 | 1,75 | 2,2 |
| 45 | — | 0,45 | — | — | — |
| 50 | — | 0,90 | 1,4 | 2,2 | 2,85 |
| 55 | 0,15 | — | — | — | — |
| 56 | 0,25 | — | — | — | — |
| 60 | 0,45 | 1,60 | — | — | — |
| 65 | — | — | 1,9 | 2,8 | 3,35 |
| 70 | — | — | — | — | — |
| 80 | 1,6 | 3,2 | 2,90 | 3,3 | 3,9 |
| 90 | 3,80 | 3,90 | 3,95 | 3,8 | 4,4 |
| 100 | 4,55 | 4,10 | 4,55 | 5,15 | 4,85 |
| | | | | | — |

Tabelle 22 (Fortsetzung).

| Korngröße in mm | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | 5—6 |
|-------------------|---------------------------------|-------|------|------|-------|
| Versuchszeit Min. | Durchschlag in g/m ³ | | | | |
| 120 | 5,4 | 5,55 | 5,55 | 5,80 | 6,0 |
| 125 | 6,0 | — | — | 5,90 | — |
| 150 | 7,3 | 7,5 | 6,90 | 6,80 | — |
| 175 | 8,65 | 8,5 | 7,75 | 7,55 | 7,9 |
| 200 | — | 9,65 | 8,8 | — | 8,5 |
| 220 | 11,75 | 11,25 | 9,8 | 9,3 | 9,45 |
| 240 | 12,0 | 11,8 | 10,8 | 10,1 | 9,85 |
| 250 | — | 11,95 | 11,4 | — | — |
| 260 | — | 12,0 | — | — | 10,55 |
| 270 | — | — | 12,0 | 11,4 | 11,0 |
| 300 | — | — | — | 12,0 | 11,55 |
| 330 | — | — | — | — | 12,0 |

Tabelle 23.

Adsorptionsgrößen bei verschiedener Korngröße.

| Korngröße in mm | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | 5—6 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Versuchsmenge g | 28,700 | 29,425 | 30,110 | 30,367 | 30,077 |
| Schüttgewicht g/dl | 71,7 | 73,6 | 75,2 | 75,9 | 75,15 |
| Dienstzeit Min. | 56 | 40 | 32 | 17 | 10 |
| Sättigungszeit | 250 | 260 | 270 | 300 | 330 |
| Filtergrenzwert | | | | | |
| A_D in g | 3,610 | 2,580 | 2,060 | 1,095 | 0,645 |
| in g/100 g | 12,6 | 8,77 | 6,85 | 3,60 | 2,15 |
| in g/100 ccm | 9,02 | 6,45 | 5,15 | 2,75 | 1,60 |
| Sättigungswert | | | | | |
| A_S in g | 8,525 | 8,848 | 8,922 | 9,225 | 8,912 |
| in g/100 g | 29,7 | 30,05 | 29,6 | 30,5 | 29,6 |
| in g/100 ccm | 21,3 | 22,15 | 22,3 | 23,1 | 22,25 |
| Verhältniszahl | | | | | |
| $h = 100 \cdot A_D/A_S$ | 42,3 | 29,15 | 23,1 | 11,90 | 7,25 |

b) Zusammenstellung der Ergebnisse.

Mit steigender Korngröße wird das Schüttgewicht größer bis zu einem bestimmten Korndurchmesser (4—5 mm); von da an nimmt es wieder ab.

Dienstzeit und Filtergrenzwert nehmen mit steigender Korngröße mit schwach konvex zur Abszisse geneigten Kurve ab, wäh-

rend die Sättigungsbeladung konstant bleibt (Fig. 33). Sehr stark von der Korngröße beeinflusst wird das Verhältnis h ; es beträgt der Filtergrenzwert für die Korngröße von 1—2 mm rund 42 % des Sättigungswertes, während er bei 5—6 mm Korngröße nur noch 7 % beträgt.

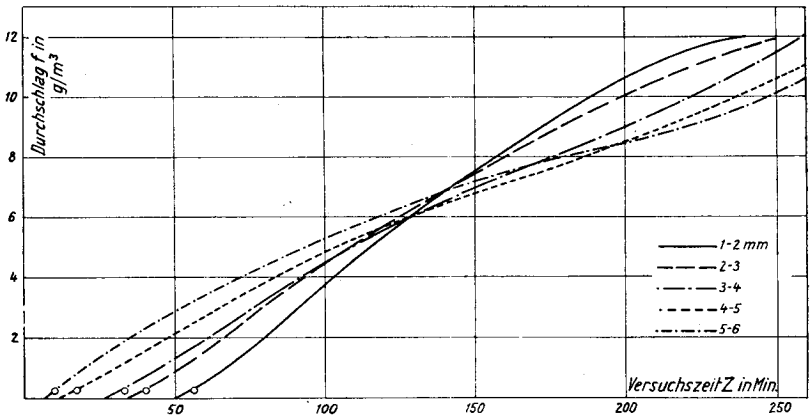


Fig. 31. Durchschlagkurven von Silicagel 593 bei verschiedener Korngröße.

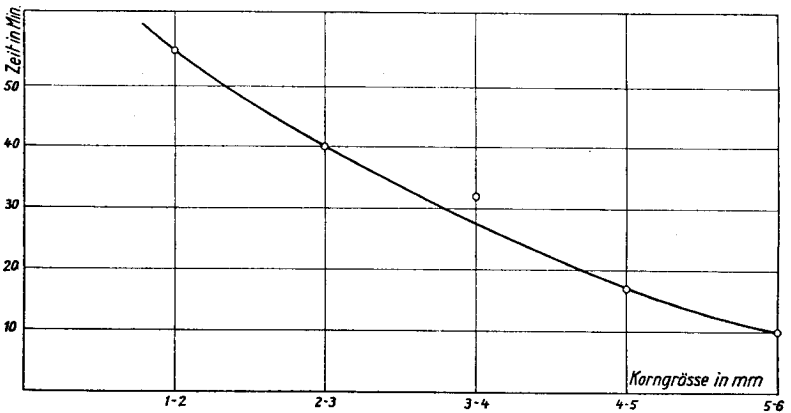


Fig. 32. Abhängigkeit der Dienstzeit von der Korngröße.

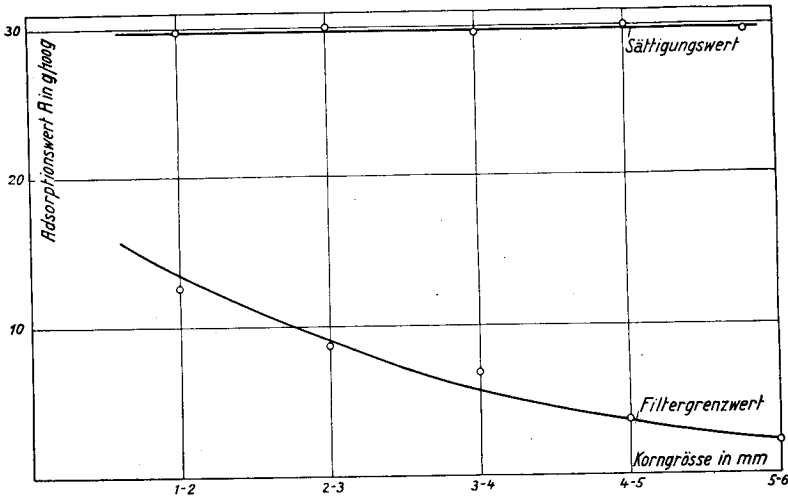


Fig. 33. Abhängigkeit der Adsorptionswerte von der Korngröße.

11. Prüfung von Silicagelen verschiedener Porosität

a) Versuche.

Zur Prüfung des Einflusses der Porigkeit wurden die Sorptionskurve, die Durchschlagskurve und die Adsorptionsgrößen dreier Silicagel mit verschiedener Porosität ermittelt. Zwei Gele sind von gleicher Provenienz, während das mittelporige von anderer Herkunft ist.

Versuchsbedingungen:

| | |
|--------------|--|
| Trärgas | Wasserstoff |
| Versuchsgele | 1. Engporiges Silicagel, Uetikon |
| | 2. Mittelporiges Gel Em, Gebr. Hermann |
| | 3. Weitporiges Silicagel, Uetikon |

α) Adsorptionstherme.

Zur Bestimmung werden ca. 2 g Gel verwendet. Der Endpunkt wird mittelst Interferometer, der Sättigungswert mit der Waage bestimmt.

Die Beladungshöhe wird in g/100 g und in g/100 ccm umgerechnet. Die Versuchsergebnisse geben Tabelle 24 und die Figuren 34 und 35 wieder.

Tabelle 24.

Sorptionskurvenwerte von Silicagelen verschiedener Porosität.

| Relat. Feuchtigkeit | engporiges Gel | | Beladungshöhe mittelporiges Gel | | weitporiges Gel | |
|---------------------|----------------|-----------|------------------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| | g/100 g | g/100 ccm | g/100 g | g/100 ccm | g/100 g | g/100 ccm |
| 10 | 7,27 | 5,73 | 3,90 | 2,54 | 2,50 | 1,15 |
| 30 | 18,60 | 14,67 | 8,2 | 5,35 | 5,2 | 2,4 |
| 50 | 25,20 | 19,88 | 13,8 | 8,97 | 10,43 | 4,8 |
| 69 | 27,40 | 21,60 | 19,2 | 12,5 | 23,5 | 10,8 |
| 78,5 | 29,0 | 22,85 | 25,5 | 16,6 | 49,0 | 22,6 |
| 88 | 29,2 | 23,0 | 36,6 | 23,8 | 78,0 | 36,0 |
| 97 | 30,20 | 23,8 | 42,3 | 27,5 | 80,5 | 37,0 |

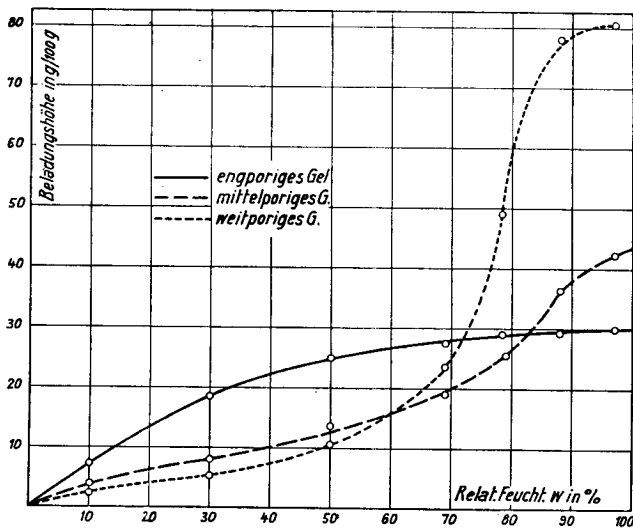


Fig. 34. Sorptionskurven von Silicagelen verschiedener Porosität. Beladungshöhe auf das Gelgewicht bezogen.

β) Durchschlagskurve.

Von den drei Silicagelen wurde die Feuchtigkeitsgradkurve bei der Gasfeuchtigkeit von 30 und 70 % relat. Feuchtigkeit aufgenommen.

Versuchsbedingungen:

- Versuchsgelmenge 40 ccm
- Gasgeschwindigkeit für 30 % relat. Feuchtigkeit = 330 l/h = 5,50 l/Min.
- für 70 % relat. Feuchtigkeit = 320 l/h = 5,33 l/Min.

Tabelle 25.

Durchschlagswerte bei 30 % relativer Feuchtigkeit.

| Versuchszeit Z_A in Min. | Durchschlag in g/m^2 | | |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------|----------------|
| | engporig: Gel | mittelporig: Gel | weitporig: Gel |
| 10 | — | — | 0,25 |
| 15 | — | — | 1,0 |
| 20 | — | 0,2 | 1,9 |
| 22 | — | 0,25 | — |
| 25 | 0,15 | 0,5 | 2,35 |
| 30 | — | 1,0 | 2,8 |
| 45 | — | 2,05 | — |
| 50 | — | — | 4,25 |
| 60 | 0,25 | 3,10 | — |
| 70 | 0,45 | — | 4,85 |
| 80 | 0,50 | — | — |
| 85 | — | 3,8 | — |
| 100 | 0,8 | — | 5,0 |
| 120 | 1,55 | 4,00 | 5,15 |
| 140 | — | 5,1 | 5,25 |
| 150 | 2,2 | — | — |
| 175 | 3,0 | — | — |
| 200 | 3,60 | — | — |
| 250 | 4,25 | — | — |
| 400 | 5,25 | — | — |

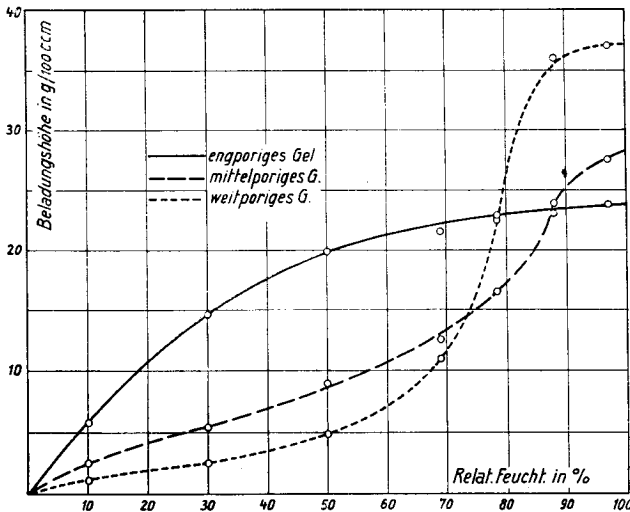


Fig. 35. Sorptionskurven von Silicagelen verschiedener Porosität. Beladungshöhe auf das Gelvolumen bezogen.

Tabelle 26.

Durchschlagswerte bei 70 % relativer Feuchtigkeit.

| Versuchszeit Z_A in Min. | Durchschlag in g/m^3 | | |
|-------------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|
| | engporiges Gel | mittelporiges Gel | weitporiges Gel |
| 2 | — | 0,15 | — |
| 3 | — | — | 0,45 |
| 4 | — | 0,25 | 1,0 |
| 5 | — | — | 1,6 |
| 8 | 0,15 | 0,60 | 2,8 |
| 10 | — | 0,80 | 3,36 |
| 12 | — | 1,1 | — |
| 15 | — | 1,45 | 4,85 |
| 20 | — | — | 5,95 |
| 22 | — | 2,65 | — |
| 24 | 0,25 | — | — |
| 30 | — | 3,95 | — |
| 35 | 0,9 | 4,70 | 7,85 |
| 40 | 1,3 | 5,35 | — |
| 45 | — | — | 8,65 |
| 50 | 1,9 | 6,6 | — |
| 60 | 2,8 | 7,30 | 9,35 |
| 70 | — | 8,05 | — |
| 80 | — | 8,65 | 9,8 |
| 100 | — | 9,35 | 10,25 |
| 110 | 5,85 | — | — |
| 120 | 6,45 | 9,8 | 10,8 |
| 140 | 7,25 | 10,25 | 11,1 |
| 150 | — | 10,4 | — |
| 160 | — | 10,7 | — |
| 175 | — | 11,15 | — |
| 180 | — | — | 11,3 |
| 190 | — | — | 11,45 |
| 200 | 9,15 | 11,50 | — |
| 230 | — | 11,80 | — |
| 250 | 10,4 | 11,90 | — |
| 275 | 11,6 | — | — |
| 280 | 12,0 | — | — |

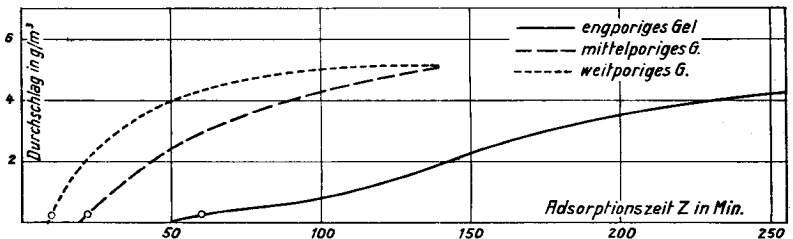


Fig. 36. Durchschlagskurve von Silicagelen verschiedener Porosität für 30 % relativer Feuchtigkeit.

Die Tabellen 25 und 26 enthalten diese Versuchswerte, welche in den Figuren 36 und 37 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 27 enthält die Zusammenstellung der verschiedenen Adsorptionsgrößen dieser drei Gele.

Tabelle 27.

Adsorptionsgrößen von Silicagelen verschiedener Porosität.

| Adsorptionsgrößen | Relative Porigkeit | | |
|-----------------------------|--------------------|----------------|--------------|
| | engpor. Gel | mittelpor. Gel | weitpor. Gel |
| Korngröße in mm | 2—5 | 1—5 | 2—5 |
| Gewicht von 40 ccm in g | 31,565 | 26,008 | 18,457 |
| Schüttgewicht g/dl | 78,8 | 65,0 | 46,1 |
| Dienstzeit in Min. | | | |
| bei 30% relat. Feuchtigkeit | 60 | 22 | 10 |
| bei 70% relat. Feuchtigkeit | 24 | 4 | 0 |
| Filtergrenzwert in g | | | |
| bei 30% relat. Feuchtigkeit | 1,710 | 0,627 | 0,285 |
| bei 70% relat. Feuchtigkeit | 1,548 | 0,258 | 0,0 |
| in g/100 g | | | |
| bei 30% relat. Feuchtigkeit | 5,42 | 2,41 | 1,55 |
| bei 70% relat. Feuchtigkeit | 4,90 | 1,0 | 0 |
| Beladungswert in g | | | |
| bei 30% relat. Feuchtigkeit | 6,119 | 1,981 | 1,044 |
| bei 70% relat. Feuchtigkeit | 8,519 | 4,469 | 3,135 |
| Verhältnis h | | | |
| bei 30% relat. Feuchtigkeit | 28,0 | 31,7 | 27,3 |
| bei 70% relat. Feuchtigkeit | 17,45 | 5,65 | — |
| Sättigungswert bei 100% w | | | |
| in g/100 g | 30,0 | 44,0 | 81,0 |
| in g/100 ccm | 23,65 | 28,6 | 37,3 |

b) Zusammenstellung der Ergebnisse.

Die drei Silicagele mit völlig verschiedener Porosität, die zu dieser Untersuchung dienten, zeigen charakteristische Adsorptionseigenschaften.

Von ganz abweichender Form sind ihre Sorptionskurven. Das engporige Gel weist keinen zweiten typischen Anstieg da auf, wo die Kapillarkondensation beginnt. Die Kurve hat die Form der

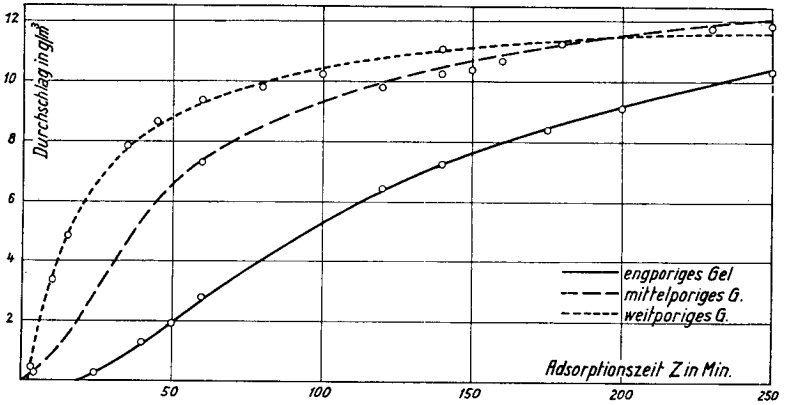


Fig. 37. Durchschlagskurve von Silicagelen verschiedener Porosität bei 70 % relativer Feuchtigkeit.

reinen Adsorption, für welche das Gesetz von *Boedecker-Freundlich* und *Langmuir-Volmer* gilt. Bei 70 % relativer Feuchtigkeit ist der Sättigungswert praktisch schon erreicht. Ein ganz anderes Verhalten zeigt das andere Extrem, das weitporige Gel. Im Gebiet der reinen Adsorption, bis zu ca. 30 % relat. Feuchtigkeit, weist es sehr niedrige Beladungswerte auf. Von 30 % relat. Feuchtigkeit an, wo der Wendepunkt ist, bis etwa 60 % relat. Feuchtigkeit findet ein mäßiges Ansteigen der Kurve statt, während zwischen 60 bis 90 % relat. Feuchtigkeit nahezu ein senkrechtes kurvenmäßiges Ansteigen des Beladungswertes auftritt. Das mittelporige Gel zeigt ähnliches Verhalten wie das weitporige.

Aus der Sorptionskurve geht die starke Überlegenheit des engporigen Gels für das Gebiet der niederen und der mittleren Dampftensionen hervor, die auch durch die Feuchtigkeitsgradkurven für 30 % und 70 % relat. Feuchtigkeit bestätigt werden (Figuren 36 und 37).

Erst bei Dampfkonzentrationen über 70 % relat. Feuchtigkeit erreichen das mittel- und das weitporige Gel gleiche Beladungswerte. Vergleicht man die auf das Gelgewicht bezogenen Adsorptionswerte, so finden sich die Kurvenschnittpunkte des engporigen Gels mit dem weitporigen bei 72 %, mit dem mittelporigen bei 83 % relat. Feuchtigkeit (Fig. 34). Wird die Wasserdampfkapazi-

tät auf das Gelvolumen bezogen, so tritt die Überlegenheit des engporigen Gels noch stärker hervor (Fig. 35). Für die Dampfkonzentration von 50 % relat. Feuchtigkeit z. B. beträgt die Beladungshöhe des engporigen Gels mehr als das Doppelte, resp. das Vierfache des Wertes vom mittel- und weitporigen Gel. Auch die Schnittpunkte verschieben sich in diesem Falle noch mehr ins Gebiet hoher Tension; sie liegen bei 87,5 resp. 79 % relat. Feuchtigkeit. Auch im Gebiet der höchsten Dampfkonzentration von 80—100 % sind die Gele größerer Porigkeit, wenn der Adsorptionswert auf das Volumen bezogen wird, nicht mehr so stark überlegen. Steigt der Sättigungswert für 100 % relat. Feuchtigkeit mit zunehmender Porosität von 30 auf 81 Gewichtsprozent, so findet jetzt nur noch eine Erhöhung des Sättigungswertes von 23,5 auf 37 g/100 ccm statt (Figuren 34 und 35).

Mit zunehmendem Porenvolumen nimmt das Schüttgewicht stark ab, für die Versuchsgel von 79 auf 46 g/100 ccm. Andererseits nimmt auch Dienstzeit, Filtergrenzwert und Beladungswert in diesem Sinne ab. Daraus und aus dem Verlauf der Sorptionskurven nach Gewichts- und Volumenverhältnissen läßt sich ableiten, daß das Schüttgewicht ein gewisses Kriterium ist für das Adsorptionsvermögen und die Adsorptionsleistung eines Gels; je größer das Schüttgewicht, umso größer die Gleichgewichtsbeladung und die Dienstzeit. Diese Feststellung gilt aber nur für niedrige und mittlere Dampfkonzentrationen. Für die untersuchten Gele ist die Neigung der Sorptionskurve für das engporige Gel bis zu 50 % relat. Feuchtigkeit stärker als die der Gele größerer Porigkeit. Über 50 % relat. Feuchtigkeit steigt die Gleichgewichtsbeladung solcher Gele wieder rascher an als bei den engporigen. Die Größendifferenz der Beladungshöhen erreicht ihr Maximum also bei 50 % relat. Feuchtigkeit.

Vergleicht man noch die Sorptions- und die Durchschlagskurven miteinander, so ist folgendes Verhalten beachtenswert: Aus dem Verhältnis der Gleichgewichtsbeladungen der Gele bei 30 und 70 % relat. Feuchtigkeit könnte man erwarten, daß Dienstzeit und Durchschlagskurve der gröberporigen Gele für die höhere Dampfkonzentration von 70 % relat. Feuchtigkeit im Verhältnis zum engporigen Gel günstiger dastehen würde. Es ist das aber nicht der

Fall. Obwohl die grobporigen Gele gegenüber dem feinporigen Gel bei 70 % Gasfeuchtigkeit ein viel günstigeres Beladungswertverhältnis zeigen als bei 30 % relat. Feuchtigkeit, nämlich 58 % resp. 50 % gegen nur 36,4 % resp. 16,4 % bei 30 % relat. Feuchtigkeit, so sind doch Dienstzeit und Filtergrenzwert, sowie die Durchschlagswerte der grobporigen Gele bei 70 % relat. Feuchtigkeit noch ungünstiger als bei 30 % relat. Feuchtigkeit gegenüber dem engporigen Gel. Eine bessere Durchschlagskurve der grobporigen Gele gegenüber den engporigen ist daher auch bei noch höherer Dampfkonzentration nicht zu erwarten.

B. Prüfung der Qualitätsverschlechterung von Silicagel im Dauergebrauch

1. Dynamische Beladungsapparatur

Zur Untersuchung der Ermüdungserscheinungen des Silicagels wurde eine Beladungsapparatur gebaut, welche gestattet, ein Probegel in kontinuierlicher Folge zu beladen und zu regenerieren. In Fig. 38 ist deren Aufbau wiedergegeben.

Die Apparatur besteht zur Hauptsache aus drei Trockenturmreihen, denen je ein Strömungsmesser *St I*, *St II* und *St III* vor- oder nachgeschaltet ist, ferner einem Thermostaten *Th* in den zwei Frittengaswaschflaschen *F* mit aufgesetzten Tropftrichtern *Tt*, eine Bleirohrschlange *S* und ein mit dem Elektromotor *M* betriebener Rührer *R* eingebaut sind.

Zur Konstanthaltung der Thermostatterperatur wird eine automatische Regulierung für Heizung und Kühlung getroffen. Die elektrische Heizplatte *H* ist mit dem elektrischen Relais *El* und dem Kontaktthermometer *K₁* verbunden. Mit der Zu- und Ableitung *W* für Wasser und der Niveaueingleichvorrichtung *N* kann dauernd Kühlwasser zugeführt werden.

Zwischen den Trockenturmreihen befindet sich ein elektrischer Ofen *E* als Lufterhitzer. Er besteht aus einem 30 cm langen Pyrexglasrohr, das mit Porzellansattelfüllkörpern beschickt ist und auf rund 300° erhitzt werden kann.

Anschließend an den Thermostaten folgt eine Waschflasche *Wa* und das ins Ölbad *O* reichende Adsorptionsgefäß *A*. Es besteht aus einem weiten, oben umgebogenen Glasrohr, das von einer Glasspirale umgeben ist. Unten ist eine Porzellansiebplatte zur Aufnahme des Probegels eingesetzt. Oben kann durch einen Tubus ein Thermometer eingesetzt werden (Fig. 39).

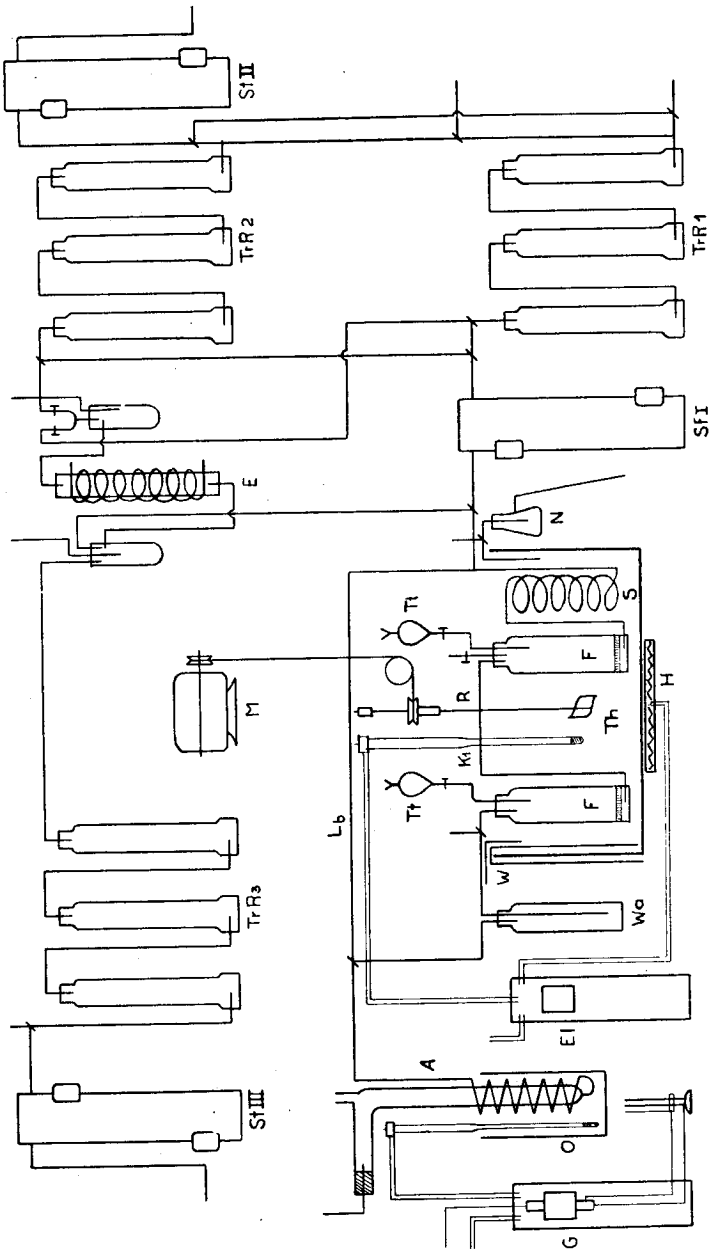


Fig. 38. Dynamische Beladungsapparat.

Die Trockenturmreihen sind so miteinander verbunden, daß je zwei über den Luftherhitzer miteinander korrespondieren, während die dritte Turmreihe unterdessen mit der eigentlichen Adsorptionsapparatur zusammengesaltet werden kann. Außer dem Luftweg durch den Thermostaten ist noch eine Umwegleitung L_b eingeschaltet, mit der eine beliebige Trockenturmreihe mit dem Adsorptionsgefäß verbunden werden kann.

a) **Beladung:** Als Thermostattemperatur wird 20°C gewählt. Als Trägergas dient Luft (aus der Druckluftleitung des Institutes), welche auf eine relative Feuchtigkeit von 70 % gebracht wird. Als Versuchsgemenge werden 50 ccm eingefüllt. In einem Vorversuch wird zuerst die Sättigungszeit bestimmt, die nachher für alle Beladungsversuche eingehalten wird. Sie beträgt 2,5 Stunden bei der eingehaltenen Luftströmungsgeschwindigkeit von 1000 l/h.

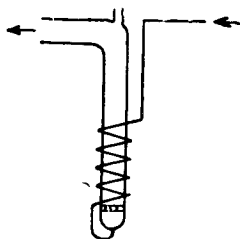


Fig. 39. Adsorptionsgefäß A.

Zur Durchführung der Beladungsversuche werden die Trockentürme mit Silicagel gefüllt zur vollständigen Trocknung der Luft. Im ersten Turm jeder Reihe ist zuerst eine dicke Watteschicht eingefüllt, um die Luft von der Hauptmenge mitgerissenem Öl zu befreien. Der Rest wird durch das Silicagel aufgefangen. Letzteres wird mit etwas Blaugel vermischt, womit der Sättigungsendpunkt jeder Turmreihe angezeigt wird.

Die beiden Frittengaswaschflaschen im Thermostaten werden mit 140 ccm 33,1%iger Schwefelsäure beschickt (5 cm Schichthöhe).

Zur Beladung wird das Trägergas durch eine Trockenturmreihe geschickt und die Strömungsgeschwindigkeit auf 1000 l/h gebracht. In der Bleirohrspirale wird die Luft auf die Versuchstemperatur eingestellt, in den beiden Gaswaschflaschen mit der angegebenen Feuchtigkeit beladen und in der nachfolgenden, mit Raschigringen gefüllten Gaswaschflasche von mitgerissenen Schwefelsäureteilchen befreit. Im Adsorptionsgefäß A wird das Probelg allmählich mit Wasserdampf beladen.

Durch die Beladungsversuche nimmt die Konzentration der Schwefelsäure zu und damit der Feuchtigkeitsgrad der Luft ab. Nach jedem Versuch wird daher wieder Wasser bis gleiche Niveauhöhe nachgefüllt.

b) **Regenerierung:** Durch Umstellen der beiden Hähne H wird der trockene Luftstrom direkt ins Adsorptionsgefäß geleitet, wobei der ad-

sorbierte Wasserdampf wieder ausgetrieben wird. Mit Gasrelais und Kontaktthermometer wird die Temperatur des Ölbad e s O konstant gehalten. Das Bad wird innert 45 Minuten auf 145° gebracht und nach weiteren 30 Minuten ist die Regenerierung, wie Vorversuche ergeben haben, beendet. Die Lufttemperatur steigt erst langsam und erreicht nach etwa 60 Minuten 150° .

Die großen Luftmengen, die vorgetrocknet werden müssen, machen eine Trockenturmreihe nach 2—3 Versuchen unbrauchbar. Um eine Versuchsreihe kontinuierlich durchführen zu können werden gleichzeitig die andern Trockenturmsysteme mit dem Lufterhitzer abwechselnd regeneriert.

Mit dieser Beladungsapparatur wurde ein Silicagel in Versuchsreihen von je 10 Beladungen behandelt.

2. Statische Adsorptionsprüfungsapparatur

Zur Prüfung des serienweise beladenen Silicagels wurde eine Vakuumapparatur nach *Gustaver-Bachmann* benützt und damit jeweils die Adsorptionsisotherme auf statischem Wege bestimmt.

Aus Fig. 40 geht der Aufbau der Apparatur hervor. Sie besteht aus einem Kolben K von ca. 300 ccm Inhalt, mit dem Zulaufrohr Z und dem Vakuumhahn V_1 , der den Kolben nach außen absperrt. Letzterer enthält das Wasser, dessen Dampf adsorbiert werden soll. Von da tritt der Dampf durch den Drehhahn h in das Glasrohr R ein, welches in der Mitte eine pipettenartige Erweiterung P von ca. 150 ccm Inhalt besitzt. Letztere dient zur portionsweisen Zuführung des Dampfes. Bei a und b befindet sich je ein Drehhahnschliff, um das Adsorptionskölbchen A von ca. 50 ccm Inhalt abnehmen zu können. Dieses enthält das zu untersuchende Adsorbens.

Zur Ausführung eines Versuches wird der Hahn V_1 geschlossen, die übrigen Hähne geöffnet und die ganze Apparatur evakuiert. Darauf wird der Hahn h geschlossen und langsam das destillierte Wasser durch den Hahn V_1 in den Kolben K fließen gelassen, bis dieser etwa zur Hälfte gefüllt ist. Nach dem Schließen von Hahn V_2 wird V_4 langsam geöffnet, um Luft einströmen zu lassen. Jetzt wird das Kölbchen A bei b abgenommen und luftleer gewogen (Gewicht A_0). Das Adsorbens wird nun durch einen Glastrichter schnell zugegeben, das Kölbchen wieder angeschlossen, von neuem evakuiert, V_2 geschlossen und das Kölbchen nochmals gewogen (Gewicht $A_0 + G$). Die Differenz der Wägungen ergibt das Gewicht des Adsorbens im Vakuum. Nun wird abermals luftleer gepumpt, V_4 geschlossen und durch Öffnen und Wiederschließen des Drehhahnes h der Dampf in die Pipette P eintreten gelassen und der Dampfdruck M abgelesen. Durch Öffnen von A läßt man den Dampf solange auf das Adsorbens einwirken, bis Gleichgewicht eingetreten ist, was in ca. 5 Minuten der Fall ist. Nach Schließen von V_2 wird die Gewichtszunahme des Kölbchens A bestimmt,

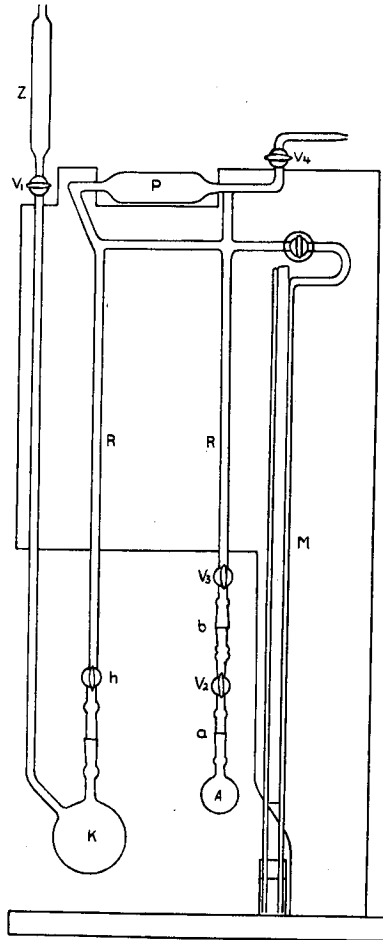


Fig. 40. Statische Adsorptionsprüfungsapparatur.

welche der adsorbierten Dampfmenge entspricht. Auf diese Art ergibt sich ein Punkt der Sorptionskurve. Darauf werden weitere Mengen Dampf zugeführt und die nach Gleichgewichtseinstellung bei dem entsprechenden Druck von dem Adsorbens aufgenommene Dampfmenge ermittelt. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis das Adsorbens keinen Dampf mehr aufnimmt, d. h. bis der Dampfdruck über dem Adsorbens dem Maximaldruck des Dampfes bei der Versuchstemperatur entspricht. Die bei den verschiedenen Drucken aufgenommenen Dampfmengen ergeben die gesuchte Sorptionskurve.

Zur Bestimmung der Desorptionskurve wird *h* geschlossen gehalten, die Apparatur evakuiert und dann *V₄* geschlossen. Nach Öffnen von *A* gibt

das Adsorbens einen Teil des Dampfes wieder ab. Der Druck wird bei eingetretenem Gleichgewicht wiederum abgelesen und das Kölbchen gewogen. Dieser Vorgang wiederholt sich bis kein Dampf mehr abgegeben wird. Mit dieser Methode läßt sich die Adsorptionsisotherme in etwa zwei Tagen festlegen.

Betriebseinrichtung: Der Apparat wird in einer Kapelle installiert, welche möglichst abgedichtet zum Thermostaten eingerichtet wird. In Fig. 41 ist schematisch die Einrichtung wiedergegeben.

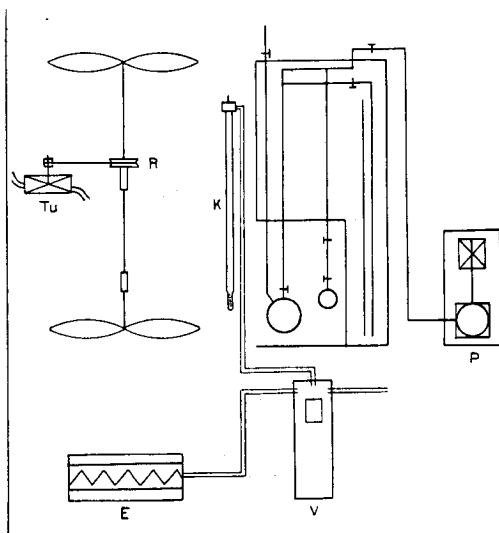


Fig. 41. Versuchseinrichtung der statischen Prüfungsapparatur.

Ein elektrischer Heizkörper *E* dient zur Erwärmung der Kapelle. Ein Zweiflügelrührer *R*, der mit der Turbine *Tu* betrieben und direkt über dem Ofen montiert ist, sorgt für gute Luftdurchmischung. Ein Vertexrelais *V* und der Kontaktthermometer *K* regulieren automatisch die Thermostattemperatur von 20°. Die benutzte Gaede-Ölvakuumpumpe *P* erzeugt ein Vakuum von 1—2 mm Hg.

Um richtige Versuchsergebnisse zu erhalten, muß die Apparatur vollständig dicht sein. Das wird erreicht durch gut geschliffene Vakuummähe, die vor dem Fetten mit Ramsay-Fett mit Xylol gereinigt und mit Alkohol abgewaschen werden. Das Fett wird auf dem Rücken gleichmäßig über der Flamme zum Schmelzen erwärmt, worauf der Hahn stark eingedreht wird. Das Fett verteilt sich und der Schliff soll vollständig klar und ohne Schlierenbildung sein.

Aus Blindversuchen geht hervor, daß durch den gefetteten Schliff *b*, bei dem das Kölbchen *A* zur Wägung abgenommen werden muß, keine Beinträchtigung des Gewichtes auftritt.

Bei niederen Drucken kann zur Sorption der Wasserdampf portionsweise zugeführt werden, bei höheren Drucken wird sukzessive längere Zeit direkt über der Wasserdampfsphäre adsorbiert. Auch bei der Desorption wird zuerst portionsweise Dampf abgeführt, um bei niederen Drucken das Kölbchen immer längere Zeit direkt mit der Pumpe zu verbinden.

3. Prüfung der Ermüdungserscheinung

Eine Silicagelprobe wurde mit der Beladungsapparatur einer serienweisen Behandlung von je 10 Beladungen und Regenerierungen unterworfen.

Versuchsbedingungen:

| | |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| Adsorbens | Silicagel 207, (Produkt E. T. H.) |
| Schüttgewicht | 75,5 g/dl |
| Einwaage | 35,210 g, ca. 50 ccm |
| Gasströmungsgeschwindigkeit | 1000 l/h |

Beladung:

| | |
|-----------------------|---|
| Adsorptionstemperatur | Zimmertemperatur |
| Sättigungsdauer | 2 ¹ / ₂ Std. |
| Luftfeuchtigkeit | 70 % relat. Feuchtigkeit = 12,1 g/m ³ absol. Feuchtigkeit |

Regenerierung:

| | |
|----------------|------------------------------------|
| Lufttemperatur | 150° C |
| Versuchsdauer | 1 ¹ / ₄ Std. |

In Perioden von je 10 Behandlungen wurden die Adsorptionswerte und die Adsorptionsisotherme bestimmt.

In Tabelle 28 sind die gravimetrisch ermittelten Adsorptionswerte zusammengestellt.

Es bedeuten:

- a Gelgewicht nach Beladung in g,
- b Gelgewicht nach Regenerierung in g,
- c Sättigungswert in g = (a — b),

- d Sättigungswert in g/100 g,
- e Sättigungswert in %, bezogen auf Anfangssättigungswert,
- f Sättigungswert in g/100 g.

Tabelle 28.

Adsorptionswerte nach je 10 Beladungen.

| Belad. Zahl | a | b | c | d | e | f |
|-------------|--------|--------|--------|------|------|-----|
| 1 | 46,507 | 35,210 | 11,297 | 32,1 | 100 | — |
| 10 | 44,570 | 35,022 | 9,548 | 27,1 | 84,5 | 5,0 |
| 20 | 44,372 | 34,942 | 9,430 | 26,8 | 83,5 | 5,3 |
| 30 | 44,297 | 34,902 | 9,395 | 26,7 | 83,1 | 5,4 |
| 40 | 44,178 | 34,853 | 9,325 | 26,5 | 82,5 | 5,6 |
| 50 | 44,015 | 34,836 | 9,179 | 26,1 | 81,3 | 6,0 |

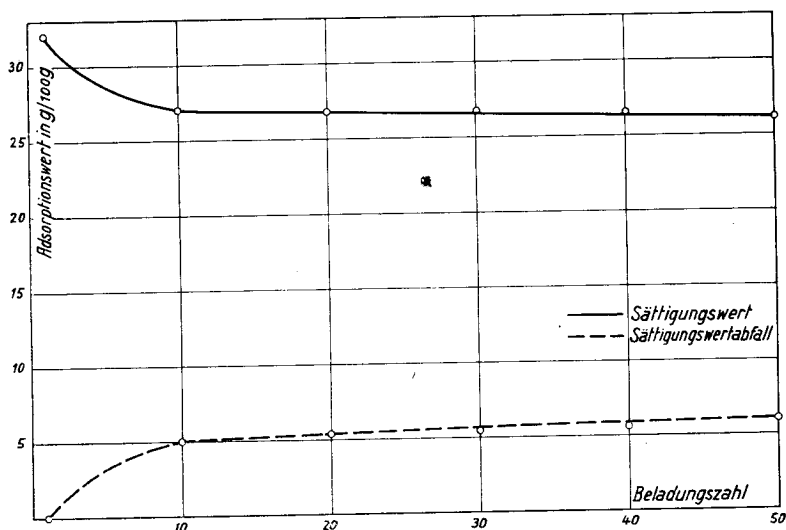


Fig. 42. Abnahme des Sättigungswertes von Silicagel im Dauergebrauch.

In Fig. 42 sind die Kolonnenwerte d und f der Tabelle 28 kurvenmäßig dargestellt. Die Größen d zeigen den Verlauf des Sättigungswertes mit der Beladungszahl und f den Sättigungswertabfall in g/100 g.

Tabelle 29 enthält die Werte der Adsorptionsisotherme nach der 1. und der 50. Beladung und Fig. 43 zeigt den Beladungs-

wert in g/100 g als Ordinate in Beziehung zum Dampfdruck in p mm Hg als Abszisse.

Tabelle 29.

Adsorptionsisothermenwerte des Silicagels 207 bei Dauergebrauch.

| Dampfdruck p in mm Hg | Beladungswerte in g/100 g | | | |
|----------------------------|---------------------------|------------|------------------|------------|
| | Beladungszahl 1 | | Beladungszahl 50 | |
| | Sorption | Desorption | Sorption | Desorption |
| 0,0 | — | 3,8 | — | 4,5 |
| 0,25 | — | 4,7 | — | — |
| 0,5 | — | — | — | 5,8 |
| 0,75 | — | 6,9 | — | — |
| 1,0 | — | — | 3,5 | 6,8 |
| 1,5 | 4,3 | — | — | — |
| 2,0 | 7,4 | 9,5 | — | 9,1 |
| 2,5 | — | — | 5,7 | — |
| 2,75 | — | 12,6 | — | — |
| 3,25 | 11,4 | — | — | — |
| 3,75 | 13,3 | 16,2 | — | — |
| 4,0 | — | — | 8,0 | 13,35 |
| 4,5 | — | 23,4 | — | — |
| 4,75 | 15,8 | — | — | — |
| 5,0 | — | — | — | 17,6 |
| 5,25 | 18,9 | 26,4 | 10,5 | — |
| 5,5 | — | — | — | 19,95 |
| 6,25 | — | 27,8 | — | — |
| 6,5 | 22,1 | — | — | — |
| 7,0 | — | — | — | 22,5 |
| 7,5 | 24,9 | — | — | — |
| 8,0 | — | 28,8 | — | — |
| 8,5 | — | — | — | 23,6 |
| 9,5 | 28,5 | — | — | — |
| 9,75 | — | 29,8 | — | — |
| 10,25 | — | — | — | 24,6 |
| 11,0 | 28,9 | — | — | — |
| 12,5 | — | — | 22,85 | 24,85 |
| 12,75 | 29,8 | — | — | — |
| 13,0 | — | 31,1 | — | — |
| 14,0 | 30,2 | 31,5 | — | — |
| 15,0 | 31,6 | — | — | — |
| 15,25 | — | — | — | 26,0 |
| 15,75 | — | — | 25,8 | — |
| 16,0 | 31,5 | 31,5 | — | — |
| 17,0 | — | — | 26,25 | — |
| 17,5 | 31,7 | 31,7 | 26,8 | 27,3 |

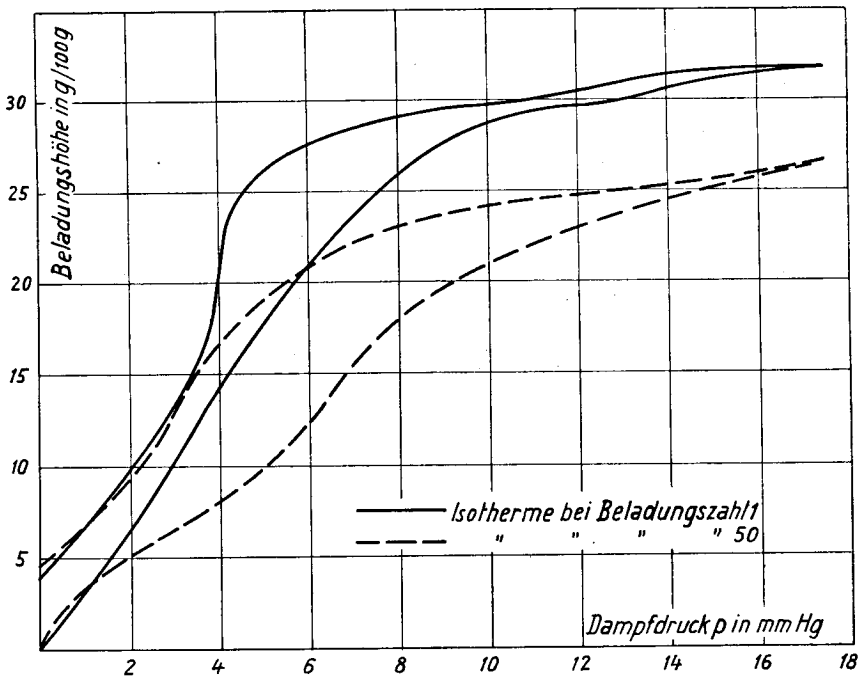


Fig. 43. Adsorptionsisothermen von Silicagel 207 bei Dauergebrauch.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Adsorptionsfähigkeit des untersuchten Silicagels erleidet im Dauergebrauch anfänglich eine etwas stärkere Abnahme, 5 % nach 10 Beladungen, um dann in einen linearen Abfall überzugehen. Der Sättigungswert fällt nach 50 Beladungen um 5 bis 6 Gewichtsprozent von 32,1 auf 26,1 g/100 g. Im geradlinigen Teil der Abfallkurve beträgt die Sättigungswertabnahme pro 10 Beladungen durchschnittlich 0,25 g/100 g.

Wie die Adsorptionsisotherme zeigt, nimmt das Aufnahmevermögen über den ganzen Dampfdruckbereich ungefähr gleichmäßig ab; es beträgt nach 50 Beladungen, auf die Anfangsbeladung bezogen, noch 65—90 %.

IV. Zusammenfassung

Es wurde versucht, einen weitgehenden Überblick über das Gebiet der Trocknungsfähigkeit und der Wertbestimmungsmethodik der Sorptionsmittel unter spezieller Berücksichtigung der Gelkörper als den wichtigsten Vertretern der modernen Trocknungstechnik zu geben.

Für die Durchführung der Versuche wurden verschiedene Meßapparaturen zur Adsorptionsprüfung auf statischem und dynamischem Wege und zur Beladung der Sorptionsmittel ausgebildet und näher beschrieben.

Mittels der genannten Meßeinrichtungen wurden nachfolgende Untersuchungen über die Wasseraufnahme von Trocknungsmitteln, insbesondere von Silicagel und Aluminogel durchgeführt und die erhaltenen Ergebnisse ausgewertet:

- a) Einfluß des Trägergases — Wasserstoff, Luft, Kohlensäure — auf die Adsorptionsisotherme.
- b) Einfluß der Wasserdampfkonzentration im Trägergas.
- c) Einfluß der Temperatur auf die Adsorptionsfähigkeit des Sorptionsmittels.
- d) Einfluß der Porosität des Trocknungsmittels.
- e) Einfluß der Korngröße des Trocknungsmittels.
- f) Einfluß der Beladungszahl auf die Adsorptionseigenschaften.
- g) Einfluß der Genesis des Adsorptionsmittels.

Ferner wurden auch vergleichende Adsorptionsprüfungen einer größeren Anzahl gekörnter, pulverförmiger und flüssiger Trocknungsmittel ausgeführt.

V. Zusammenfassende größere Arbeiten

- F. Krczil*, Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe. Leipzig 1931.
- O. Kausch*, Das Kieselsäuregel und die Bleicherden. Berlin 1927 und Erg.-Bd. 1935.
- F. Krczil*, Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Verwendung. Stuttgart 1938.
- O. Blüh* und *N. Stark*, Die Adsorption. Braunschweig 1929.
- E. Hückel*, Adsorption und Kapillarkondensation. Leipzig 1928.
- H. Dohse* und *H. Mark*, Die Adsorption von Gasen und Dämpfen an festen Körpern.
- F. Krczil*, Adsorptionstechnik. Dresden 1935.
- F. Ullmann*, Enzyklopädie der techn. Chemie. Gastrockner, Bd. V, II. Auflage, S. 572 (1932).
- Stähler*, Handbuch der Arbeitsmethoden. Die Trockenmittel, Bd. 2, S. 410 (1919).
- E. Berl* und *W. Urban*, Über das Verhalten verschiedener Kieselsäuren. Z. angew. Ch. **36**, 57 (1923).
- R. Koetschau*, Über neuere Fortschritte der Adsorptionstechnik. Z. angew. Ch. **39**, 210 (1926).
- O. Ruff* und *P. Mautner*, Die aktiven Formen der Kieselsäure (das Silicagel) und deren Adsorptionsvermögen. Z. angew. Ch. **40**, 428 (1927).
- E. Berl* und *H. Burkhardt*, Beiträge zur Kenntnis der aktiven Kieselsäuren (Silicagel). Z. anorg. Ch. **171**, 102 (1928).
- H. G. Grimm* und *H. Wolf*, Über die Zerlegung binärer Flüssigkeitsgemische durch Kieselgel. Z. angew. Ch. **41**, 98 (1928).
- B. Bachmann* und *L. Maier*, Zur Wertbestimmung von Adsorbentien. Z. anorg. Ch. **168**, 61 (1928).
- H. Bruckner* und *L. Hirth*, Aluminogel, dessen Herstellung und Eigenschaften. Z. angew. Ch. **49**, 360 (1936).
- H. Wachter*, Über die Adsorptionsfähigkeit von Kieselgelen für Wasserdampf (Trocknung in Vakuumgefäßen). Chem. Fabr. **14**, 376 (1941).
- E. Boye*, Technische Trocknung von Industriegasen. Ch. Z. **65**, 81 (1941).
- R. Duntze*, Wissenschaftliche Grundlagen und technische Fortschritte der Verwendung von Kieselgel. Ch. Z. **66**, 196 (1942).

Curriculum vitae

Am 9. August 1910 wurde ich, Hans Wytttenbach, als Sohn des Emil Wytttenbach und der Elisa, geb. Gafner, in Rotkreuz (Kt. Zug) geboren. Dasselbst absolvierte ich die Primar- und in Cham die Sekundarschule. Bis zum 20. Lebensjahr betätigte ich mich hernach im landwirtschaftlichen Betrieb des Vaters. Während dieser Zeit besuchte ich zwei Winterkurse der Landwirtschaftlichen Schule in Zug, trat dann daselbst in die Kantonschule über, die ich mit dem Maturitätsexamen (Typus C) abschloß. Anschließend durchlief ich die Abteilung für Chemie an der E. T. H. in Zürich und erwarb mir im Frühjahr 1939 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Nach Unterbruch durch Militär- und Aktivdienst führte ich von Herbst 1940 bis Herbst 1942 als Fachhörer im anorganisch-technischen Laboratorium unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. Guyer* vorliegende Promotionsarbeit durch.

Zürich, im Dezember 1942.