

Prom. Nr. 2426

Über die Gasadsorption bei höheren Drucken

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Wilfred Kübler

dipl. Ingenieur-Chemiker
von Schaffhausen

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr P.-D. Dr. A. Bieler

Kilchberg-Zch. 1955

Offsetdruck: Schmidberger & Müller

**MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET**

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. A. Guyer,

der die Leitung dieser Arbeit übernommen hatte, danke ich aufrichtig für seine wertvollen Anregungen und sein stetes Interesse.

Besondern Dank schulde ich auch seinen Mitarbeitern, den

Herren P.-D. Dr. A. Bieler und Dr. B. List,

für die zahlreichen Ratschläge und die stets bereitwillige Hilfe.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	3
Allgemeiner Teil	4
I. Zur Theorie der Adsorption unter Druck . . .	4
1. Literaturübersicht	4
2. Spezielle Isothermengleichungen	10
a) Die Ableitungen der Isothermengleichungen nach Eucken, Langmuir und Hückel . . .	10
b) Die Gleichung von Antropoff	14
II. Physikalische Charakterisierung von Adsorptionsmitteln	27
1. Die Oberfläche	27
a) Die Multimolekularadsorptionstheorien von Brunauer, Emmett, Teller und Deming . . .	28
b) Die Adsorptionstheorie von Hüttig	32
c) Die Theorie von Harkins und Jura	33
2. Die Porenverteilung	33
Die Methode von Foster	34
3. Dichte, Porosität	35
a) Wahre Dichte	35
b) Reale Dichte	35
c) Scheinbare Dichte	35
d) Porosität	36
4. Porenvolumen	36
5. Schüttgewicht	36
Experimenteller Teil	37
I. Die physikalische Charakterisierung der Adsorptionsmittel	37
1. Die Bestimmung der Oberfläche	37
2. Porenverteilung	42

	Seite
3. Die Bestimmung der Dichte	44
a) Wahre Dichte	44
b) Reale Dichte	46
c) Scheinbare Dichte	49
4. Das Porenvolumen	49
5. Schüttgewicht	50
II. Bestimmung der Adsorption unter hohen Drucken .	52
1. Apparatur	52
2. Arbeitsweise	55
3. Ergebnisse	57
a) Allgemeine Hinweise	57
b) Die Isothermen der differentiellen Adsorption als Funktion des Drucks	60
c) Die Isothermen der differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte	65
d) Berechnung der Konstanten	68
III. Zusammenhänge zwischen physikalischer Cha- rakterisierung und Hochdruckadsorption	70
1. Die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsvolumens	70
2. Vergleich zwischen Oberfläche und Maximal- werten der differentiellen Adsorption	72
3. Die Schichtdicke bei der Hochdruckadsorption .	74
Zusammenfassung	76
Literaturverzeichnis	78

E i n l e i t u n g

Währendem sich das Wissensgebiet der statischen und der dynamischen Adsorption unter Normaldruck in den letzten Dezennien stark ausdehnte und die dynamische Adsorption in der chemischen Technik weitverbreitete Anwendung fand, wurde der Adsorption unter hohen Drucken weniger Beachtung geschenkt. Einnesteils mag dies darin begründet sein, dass die präzise Messung von hohen Drucken innerhalb erwünschter Fehlergrenzen noch heute ein schwierig zu lösendes Problem darstellt, andererseits darin, dass eine technische Anwendung mit hohen Kosten verbunden ist und nur in gewissen Sonderfällen in Frage kommt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll versucht werden. Zusammenhänge zwischen den gut fundierten Theorien der statischer Tieftemperatur-Adsorption und den bestehenden Theorien der Adsorption unter erhöhten Drucken abzuklären. -

Allgemeiner Teil

I. Zur Theorie der Adsorption unter Druck

1. Literaturübersicht

H. Briggs & W. Cooper (1) untersuchten den Einfluss von Adsorbentien auf die Kapazität von Druckbehältern. Innerhalb gewisser Druckgebiete wirkt sich deren Anwesenheit vor- teilhaft aus. Im Gebiete höherer Drucke kann kein Einfluss des Adsorbens auf die gespeicherte Menge mehr festgestellt werden. Als die Vorgänge sehr gut wiedergebend wurde die Formel von A.M. Williams (2) befunden:

$$\ln \frac{v}{p} = A_0 - A_1 \cdot v \quad (I)$$

wobei bedeuten:

p	absoluter Druck
v	adsorbiertes Gasvolumen bei diesem Druck für eine bestimmte Menge Adsorbens
A_0	Koeffizienten
A_1	

Mit Korrekturfaktoren ist die Gleichung nach Angaben der Verfasser auch für hohe Drucke anwendbar. Zur Korrektur muss vor allem der Zwischenraum zwischen den einzelnen Körnern des Adsorbens in Betracht gezogen werden. Das interne Gasvolumen eines Adsorbens wird bestimmt durch die ihm eigenen Kanäle und Kapillaren. Mit Gasen von tiefer kritischer Temperatur kann selbst bei Drucken von 100 at der Film nicht das ganze interne Gasvolumen erfüllen, sodass noch Gas vorhanden ist, das nicht adsorbiert ist und daher annähernd das Boyle'sche Gesetz befolgt. Diesen Tatsachen musste in einer Korrekturformel Rechnung getragen werden.

F.A. Henglein & M. Grezenkovski (3) führten Adsorptionsversuche mit Ammoniak, Chlor und Schwefeldioxyd durch. Die adsorbierte Menge Gas wurde aus dem verdampften Volumen des verflüssigten Gases und dessen spezifischem Gewicht berechnet. Abzuziehen war das Gas im Gasraum ausserhalb des Adsorbens. Aus den aufgenommenen Isobaren, die bis zu Drucken von 6 at regelmässige Kurven ergaben, wurden die Isothermen berechnet, die sich ebenfalls in regelmässigen Kurvenzügen wiedergeben liessen.

P.K. Frolich & A.K. White (4) untersuchten das Problem der Trennung von Methan und Wasserstoff durch Adsorption unter Druck. Druckenwendung erhöht die spezifische Adsorption von Methan und Wasserstoff und die aufgefundenen Bedingungen gestatten eine quantitative Trennung der beiden Gase. Es wurde festgestellt, dass die Adsorption nicht der Gleichung von Freundlich, sondern derjenigen von Langmuir (5) gehorcht.

Die Adsorptionsmessungen in den von J.W. McBain & G.T. Britton (6) angeführten Versuchen erfolgten mit einer sogenannten McBrain - Bakr - Waage, die es erlaubt, die adsorbierten Mengen zu wägen. Die angeführten Daten geben wahre umkehrbare Gleichgewichte wieder, indem jeder gefundene Wert sich sowohl bei Annäherung vom niedereren Druckgebiet als auch vom Gebiet höheren Drucks reproduzieren liess. Zur Auswertung der Resultate muss das spezifische Gewicht der Adsorbentien bekannt sein. Es wurde pyknometrisch bestimmt, doch ergaben sich schwankende Werte.

Die Verfasser stellten fest, dass die Adsorption in allen von ihnen ausgeführten Versuchen konstant wurde. Auch sie gelangten zum Schluss, dass die Berechnung nach Freundlich sowie nach Williams - Henry nicht befriedigen könne. Hingegen war die Formel von Langmuir für alle Versuche mit gutem Erfolg anwendbar, denn diese Theorie fordert die asymptotische Annäherung an einen Grenzwert bei Erhöhung des Druckes.

Anhand von Adsorptionsmessungen an einer hochaktiven Kohle überprüfte E.L. Lederer (7) verschiedene Adsorptionsformeln. Folgende Feststellungen wurden gemacht: Die von Remy (8) gefundenen Daten für die Adsorption von Gasen und Dämpfen wurden zur

Aufstellung einer Isotherme und einer Isobare verwendet; eine Entscheidung zwischen der Anwendung der logarithmischen und der Langmuir'schen Isothermengleichung lässt sich nicht treffen. Eine Isobare in logarithmischer Form gibt die Resultate gut wieder. Sowohl die Trouton - Pool'sche Isostere wie die Beziehung von Polanyi sind nur in sehr mässigem Umfange erfüllt; die Regel von Gurwitsch, deren Prüfung nur auf dem Wege der Extrapolation erfolgen konnte, scheint zuzutreffen. Der Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck und dem adsorbierten Volumen deutet darauf hin, dass die Adsorbierbarkeit verschiedener Gase bei korrespondierenden Zuständen gleich gross sein dürfte. Für die Adsorption von Gasgemischen gilt die Mischungsregel unter Berücksichtigung der mittleren Molekulargeschwindigkeit und der Gestalt der Gas - (Dampf) - Moleküle.

A.S. Coolidge (9) wies als erster auf die Notwendigkeit hin, bei Adsorptionsversuchen unter Anwendung hoher Drucke diejenige Gasmenge genau zu definieren, die als adsorbiert betrachtet werden soll. Grosse Unsicherheiten entstehen aus der Bestimmung des wahren spezifischen Volumens der Adsorbentien. Es ist klar, dass kein Experiment über die Verdrängung einer Flüssigkeit durch ein Adsorbens wahre Dichtewerte liefern kann, ohne dass Annahmen gemacht werden bezüglich der in Erscheinung tretenden Adsorption, und eine auf solchen Annahmen beruhende Definition kann logischerweise nicht zur Definition der Adsorption als solcher herbeigezogen werden. Nach der Meinung des zitierten Autors erreichen hochporöse Substanzen molekulare Verteilung, und ihre wahre Dichte ist im Prinzip ebenso undefinierbar wie die wahre Dichte eines Stoffes in Lösung.

Die Definition des Porenvolumens ist noch viel unbestimmter. Für ein Adsorbens mit glatter Oberfläche ist der Begriff bedeutungslos. Poröse Adsorbentien weisen andererseits einen ziemlich konstanten Adsorptionsraum auf. Ueberraschenderweise sind die von ihnen aufgenommenen Mengen wohl definiert, und es wurde oft betont, dass diese Mengen gut mit den entsprechenden Flüssigkeitsmengen übereinstimmen, die benötigt werden,

um einen bestimmten Raum auszufüllen. Dieses Volumen mag als Mass für das Porenvolumen aufgefasst werden, indem die Möglichkeit, dass bestimmte Poren nicht gefüllt werden, ignoriert wird. Zwingenderweise ist dann spezifisches Volumen plus Porenvolumen gleich dem totalen oder Blockvolumen zu setzen, das durch Verdrängung der entsprechenden Quecksilbermenge gemessen werden kann.

Eine erste Definition A setzt den adsorbierten Betrag gleich dem totalen Betrag im Porenvolumen (d.h. alle Materie unter dem Einfluss der Adsorptionskräfte). Daten, auf diese Basis bezogen, führten zu einer einfachen Interpretation: sie entsprechen einem Experiment, ausgeführt in einem Behälter vom Volumen, das der Summe von spezifischem plus Porenvolumen gleichkommt. Der Behälter sei also vom Adsorbens total ausgefüllt. Ist der verwendete Behälter grösser, so müssen entsprechende Korrekturen angebracht werden, und das Korrekturvolumen wird als toter Raum bezeichnet. Dieser Methode ist entgegenzuhalten, dass das Porenvolumen nicht in allen Fällen als bekannt angenommen werden darf. Eine weitere Definition (B) überwindet diese Schwierigkeit, indem der adsorbierte Betrag als Ueberschuss in den Poren definiert wird im Vergleich zum Betrag, der bei normaler Dichte und normalem Gleichgewichtsdruck vorhanden sein würde. Dies läuft darauf hinaus, dass das Porenvolumen beim Abschätzen der Korrektur zum toten Raum zugehörig ist, sodass die Interpretation der Resultate als weniger einfach anzusprechen ist. Ferner ist sie der Zweideutigkeit des spezifischen Volumens unterworfen. Eine absolut objektive Definition lässt sich nur dadurch gewinnen, dass sowohl spezifisches wie auch Porenvolumen als zum toten Raum zugehörig bezeichnet werden. Es sei dies die Definition C. Es wäre also einfach der adsorbierte Betrag gleichzusetzen dem Ueberschuss an Gas im Behälter über den Betrag, der bei gleichen äusseren Bedingungen, aber in Abwesenheit des Adsorbens, vorhanden wäre. Diese Definition ist ebenfalls leicht verständlich.

Auf Grund thermodynamischer Prinzipien werden Formeln zur Bestimmung der adsorbierten Mengen nach jeder der angeführten

Definitionen hergeleitet, deren Richtigkeit an experimentellen Resultaten bestätigt gefunden wurde.

Eingehend befassten sich A. von Antropoff (10) und Mitarbeiter mit den Problemen der Adsorption unter Druck. Da die dargelegten Theorien im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit praktische Verwendung fanden, seien sie hier ausführlich wiedergegeben.

Wie A.S. Coolidge (9) weist auch A. von Antropoff auf die Notwendigkeit hin, die unter adsorbierter Menge verstandenen Grössen genau zu definieren. So führt er zwei neue Begriffe, *a b s o l u t e* und *d i f f e r e n t i e l l e* Adsorption, ein, die näher erläutert werden sollen. Unter dem *d i f f e r e n t i e l l* adsorbierten Gas soll das Mehr an Gas verstanden werden, welches sich in der an das Adsorbens angrenzenden Gasphase befindet, gegenüber derjenigen Gasmenge, welche sich im gleichen Raume befinden würde, wenn die Gasdichte in der ganzen Gasphase bis an die Oberfläche des Adsorbens die gleiche wäre wie im Raum, in welchem die Adsorptionskräfte keinen Einfluss auf die Dichte haben. Die so definierte adsorbierte Menge entspricht derjenigen, welche in Adsorptionsversuchen unter Benutzung der wahren Dichte direkt gemessen wird. Charakteristisch für die differentielle Adsorption ist, dass sie gleich Null werden muss, wenn der Druck so hoch steigt, dass der Unterschied zwischen der Dichte an der Oberfläche des Adsorbens und im übrigen Gasraum verschwindet. - Als *a b s o l u t* adsorbierte Gasmenge wird diejenige definiert, die gesamthaft den Adsorptionsraum, d.h. die Grenzschicht, füllt. Charakteristisch für diese Definition ist, dass der adsorbierte Betrag sich mit steigendem Druck einem konstanten Wert nähern muss, der dann erreicht ist, wenn der ganze Adsorptionsraum von den Gasmolekeln in dichtester Packung ausgefüllt ist. Diesen konstanten Wert nennt man Sättigungswert. Während also die absolute Adsorption den Sättigungswert erreicht, sinkt die differentielle Adsorption auf den Wert Null ab.

Der Begriff der differentiellen Adsorption hat gegenüber demjenigen der absoluten Adsorption den Vorteil, dass er keine willkürlichen Annahmen erfordert. Von der Schwierigkeit, das Volumen der Gasphase anzugeben, wenn die Poren des Adsorbens von gleicher Grössenordnung sind wie die Molekeln des Adsorbats, kann in der Regel abgesehen werden. Die fast hypothesenfreie Definition der differentiellen Adsorption ist wahrscheinlich mit ein Grund, weshalb von den meisten Autoren dieser Begriff allein Anwendung findet. A. von Antropoff erscheint es aber nicht als möglich, sich mit diesem Begriff allein zu begnügen, weil er den Nachteil hat, dass nach dessen Definition dieselben Molekeln, die bei kleineren Drucken als adsorbiert betrachtet wurden, bei höheren Drucken als nicht adsorbiert bezeichnet werden müssen. Dies, trotzdem sich im Zustande der adsorbierten Molekeln nichts geändert hat.

Der Begriff der absoluten Adsorption vereinigt folgende Vorteile auf sich:

1. Die Zahl der adsorbierten Moleküle wächst mit steigendem Druck bis zum Sättigungswert.

2. Versuche, eine Adsorptionsgleichung herzuleiten, führen meist direkt zu einer Beziehung mit Gültigkeit für die absolute Adsorption. Hieher ist beispielsweise auch die Ableitung von J. Langmuir (5) zu rechnen.

Auf der Gegenseite ist aber die Definition der absoluten Adsorption mit folgenden Mängeln behaftet:

1. Experimentell bestimmt man stets die differentielle Adsorption, wenn mit der wahren Dichte des Adsorbens operiert wird.

2. Um aus der differentiellen Adsorption die absolute zu erhalten, muss zu der differentiell adsorbierten Gasmenge diejenige Gasmenge hinzuaddiert werden, welche im Adsorptionsraum (Grenzschicht) bei normaler Dichte des Gases enthalten wäre. Diese Gasmenge hängt aber von mehr oder weniger hypothetischen Annahmen über das Volumen und besonders über die Höhe des Adsorptionsraumes ab.

3. Selbst wenn man die Grösse des Adsorptionsraumes als bekannt ansieht, gehen die Ansichten darüber auseinander, ob alle Molekeln, welche diesen Raum füllen, als adsorbiert zu betrachten seien oder nur ein Teil von ihnen. Antropoff verzichtet auf eine Differenzierung und bezeichnet alle Molekeln, welche sich in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche befinden, als adsorbiert.

Unbefriedigend ist aber schliesslich bei dieser Definition der absoluten Adsorption der Umstand, dass der Sättigungswert nur noch von der Grösse des Adsorptionsvolumens und den Abmessungen der Molekeln des Adsorbats abhängt und von den adsorbierenden Kräften allenfalls abhängen könnte, wenn wir eine Adsorption in mehreren Molekelschichten annehmen. In der Literatur wird aber meist die Meinung vertreten, dass bei höheren Temperaturen und besonders oberhalb der kritischen Temperatur des adsorbierten Gases die Adsorption nur in monomolekularer Schicht erfolge.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Verwendung nur eines Begriffs allein nicht befriedigen kann und dass je nach Ziel und Zweck der eine oder andere zu bevorzugen ist.

2. Spezielle Isothermengleichungen

- a) Die Ableitung der Isothermengleichungen nach Eucken (11), Langmuir (12) und Hückel (13)

Im Schrifttum ist meist zwischen zwei grundsätzlich verschiedenen Methoden der Ableitung zu unterscheiden. Die eine, ältere, betrachtet das Adsorbat als ein verdichtetes Gas, auf das die Gaszustandsgleichung angewandt werden kann. Eine exakte Anwendung dieser Anschauung geschah erstmalig durch A. Eucken (11), welcher auf die Verteilung der Molekeln zwischen

dem Adsorptionsraum und der freien Gasphase den Boltzmann'schen e-Satz anwandte. Daraus erhielt er die Gleichung:

$$a = \frac{2 r e^{\frac{W}{RT}} \cdot \frac{p}{R T}}{1 + b e^{\frac{W}{RT}} \cdot \frac{p}{R T}} \quad \text{II}$$

für die Menge des adsorbierten Gases je cm^2 Oberfläche des Adsorbens, wenn angenommen wird, dass die Dicke der Adsorptionsschicht gleich dem Durchmesser $2r$ der Gasmolekeln ist. Dabei ist W die Adsorptionswärme und b der minimale Raumbedarf der Molekel des Gases. $2r$ ist damit auch das Adsorptionsvolumen je cm^2 . Für grosse Werte von p ergibt sich der konstante Sättigungswert

$$a_s = \frac{2 r}{b}$$

Die Gleichung gibt die absolute Adsorption als Funktion der Temperatur und des Druckes wieder.

J. Langmuir (12) entwickelte die nach ihm benannte Gleichung unter der Annahme, dass die Gasmolekeln mit freien Valenzen an die Oberfläche des Adsorbens locker chemisch gebunden sind, sodass sie nach einer gewissen mittleren Verweilzeit an der Oberfläche wieder "verdampfen". Das Adsorptionsgleichgewicht entspricht demnach einem stationären Zustand, in welchem in der Zeiteinheit gleichviele Molekeln "kondensieren" und "verdampfen". Diese Betrachtung führte, in der Schreibweise von Hückel (13) zu der Gleichung:

$$a = \frac{Z \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \cdot n}{1 + N \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} \cdot n} \quad \text{III}$$

Es bedeuten:

- a die adsorbierten Mole/cm²
- n die Dichte des Gases in der freien Phase
- Z die Zahl der aktiven Stellen/cm²
- \bar{G} die mittlere Lebensdauer einer Molekel im adsorbierten Zustand, geteilt durch Z
- N die Loschmidt'sche Zahl
- M das Molekulargewicht des Gases

Der Wurzelausdruck ist gleich der Zahl der in der Zeiteinheit bei der Dichte 1 des Gases die Einheit der Oberfläche des Adsorbens treffenden Gasmolekeln.

In dieser Gleichung kommt das Eigenvolumen der Molekeln nicht vor, dafür aber die Zahl der aktiven Stellen. Entsprechend ist auch der Sättigungswert unabhängig vom Eigenvolumen der Molekeln und nur abhängig von der Zahl der aktiven Stellen des Adsorbens. Wenn 1 im Nenner mit wachsendem n gegen den zweiten Summanden verschwindet, so wird als Sättigungswert erhalten:

$$a = \frac{Z}{N}$$

d.h. bei Besetzung aller aktiven Stellen mit Molekeln ist die Zahl der adsorbierten Mole gleich der Zahl der aktiven Stellen geteilt durch die Loschmidt'sche Zahl.

Eine Verbindung der Eucken'schen mit der Langmuir'schen Ableitung stellt diejenige von Hückel dar. Er nimmt wie Langmuir die Existenz einer bestimmten Zahl Z von aktiven Stellen pro cm² an. Zu jeder aktiven Stelle gehört ein Volumen v, in welchem je eine Molekel adsorbiert werden kann. Das gesamte Adsorptionvolumen ist daher Z.v, und für die Verteilung der Gasmolekeln zwischen diesem Raum und der freien Gasphase wendet Hückel mit Eucken den Boltzmann'schen e-Satz an. Das ergibt die Gleichung:

$$a = \frac{Z \cdot v \cdot e^{\frac{W}{RT}} \cdot d}{1 + Nv \cdot e^{\frac{W}{RT}} \cdot d} \quad \text{IV}$$

welche identisch mit der Langmuir'schen Gleichung ist, wenn man in dieser Gleichung den Ausdruck

$$C \cdot \sqrt{\frac{RT}{2WM}} \quad \text{durch} \quad v \cdot e^{\frac{W}{RT}}$$

ersetzt. Der Sättigungswert ergibt sich ebenfalls zu $\frac{Z}{N}$.

Die Gleichung von Langmuir stellt nur einen Sonderfall der allgemeinen Gleichung dar, welche die Anzahl Mole (n) eines Gases zu berechnen erlaubt, die ein gegebenes Volumen (v) unter dem Druck p enthalten kann. In der Zustandsgleichung für ideale Gase ist nur das Eigenvolumen der Molekeln eines Gases (z.B. eines Mols) mit der Grösse b berücksichtigt worden. Die Zustandsgleichung lautet dann:

$$p (v - nb) = n \cdot RT \quad \text{V}$$

und diese gibt nach n aufgelöst:

$$n = \frac{v \cdot \frac{p}{RT}}{1 + b \frac{p}{RT}} \quad \text{VI}$$

oder wenn in der freien Gasphase die Dichte d

$$d = p / RT$$

gesetzt wird:

$$n = \frac{v \cdot d}{1 + b \cdot d} \quad \text{VII}$$

Ein Vergleich der beiden Theorien der Adsorption (1. Verdichtung des Gases an der Oberfläche des Adsorbens mit gasförmigem Zustand des Adsorbats oder 2. Bindung der adsorbierten Molekeln durch aktive Stellen oder freie Valenzen an der Oberfläche des Adsorbens mit chemischer Bindung der Molekeln des Adsorbats) ergibt, dass beide Theorien je nach den vorhandenen Bedingungen gelten können. Während früher noch der Gegensatz zwischen der Annahme einer mehrmolekularen Schicht bei der ersten Theorie (kurz als physikalische Theorie bezeichnet) und einer notwendig monomolekularen Schicht bei der zweiten oder chemischen Theorie bestand, fällt dieser fort, indem sich auf theoretischem und experimentellem Weg herausgestellt hat, dass unter bestimmten Bedingungen nur mit einer monomolekularen Schicht zu rechnen ist. Der Unterschied zwischen beiden Theorien besteht in diesem Falle darin, ob das Adsorbat als zweidimensionales Gas mit einigermaßen freier Beweglichkeit der Molekeln parallel zur Oberfläche des Adsorbens angesehen wird, oder als aus Molekeln bestehend, welche an den aktiven Stellen haften und keine freie Beweglichkeit in der Adsorptionsschicht besitzen. Beide angenommenen Erscheinungen könnten auch nebeneinander auftreten. Es ist einleuchtend, dass bei der Anwendung hoher Drucke stets eine Gleichung Verwendung finden muss, die das Eigenvolumen der Molekeln berücksichtigt; vorzugsweise wird in diesem Falle zur Deutung der Resultate die Eucken'sche Gleichung oder diejenige von Antropoff (14) beigezogen werden. Bei kleinen Drucken verschwindet dagegen der Einfluss des Eigenvolumens der Molekeln und die Gleichungen, die sowohl aus der physikalischen Anschauung als auch aus chemischen Erwägungen hergeleitet wurden, können berechtigterweise nebeneinander Anwendung finden.

b) Die Gleichung von Antropoff (14)

Statistische, atomistische, thermodynamische und kinetische Betrachtungen führten also in gleicher Weise zu der zuerst von Langmuir (12) angegebenen Gleichung der allgemeinen Form

$$y = \frac{ax}{1 + bx}$$

VIII

für die Adsorptionsisotherme eines Gases. In der Gleichung entspricht y der adsorbierten Menge und x dem Druck oder der Dichte der freien Gasphase, während a und b Konstanten sind. Die einfache Form der Gleichung, die einleuchtenden Ueberlegungen, die zu ihr führten und die befriedigende Uebereinstimmung mit der Erfahrung lassen Antropoff sie als das Gesetz der idealen Adsorption bezeichnen. Eine theoretisch gedachte Adsorption, die der Gleichung gehorcht, nennt er *ideale* Adsorption. Eine rein formelle mathematische Analyse der Gleichung zeitigt, unter Berücksichtigung, dass sie sich in dieser Form vorerst nur auf die früher definierte *absolute* Adsorption beziehen kann, folgende Ergebnisse:

Bringt man die Gleichung auf nachstehend Form,

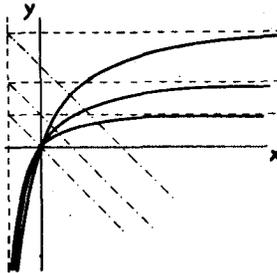
$$y + bxy - ax = 0 \qquad \text{IX}$$

so ist nach analytisch-geometrischen Regeln sofort ersichtlich, dass sie in einem rechtwinkligen Koordinatensystem eine rechtwinklige Hyperbel beschreibt, die durch den Nullpunkt geht. Ihre Asymptoten, zu Abszisse und Ordinate parallel laufend, haben die Koordinaten

$$X = \frac{a}{b} \qquad \text{und} \qquad Y = -\frac{1}{b}$$

Aus der Gleichung von Langmuir wurde oft gefolgert, die Isotherme steige mit zunehmendem Gasdruck linear an, um dann bei höheren Drucken umzubiegen und schliesslich in eine Horizontale überzugehen. Ihre stärkste Krümmung aber hat die Hyperbel in ihrem Scheitelpunkt, der sowohl bei Werten von $x = 0$, $x > 0$ als auch $x < 0$ liegen kann. Die Annahme, dass die Krümmung der Isotherme mit Annäherung an den Nullpunkt ständig abnehme, wird dadurch widerlegt.

Von praktischer Bedeutung ist ein Vergleich der Hyperbeln, wie sie sich ergeben, wenn bei konstantem b jeweils ein anderer Wert für a eingesetzt wird. Drei solche Hyperbeln veranschaulicht Figur 1 mit den Werten für $a = 1/2, 1, 2$ und für $b = 1$. Sie schneiden sich im Nullpunkt und entsprechen den Isothermen des gleichen Adsorbens und Gases bei veränderlicher Temperatur. Man sieht auch hier, dass das Krümmungsmaximum sich mit abnehmendem a von positiven nach negativen Werten von x verschiebt. Wie aus der physikalischen Deutung der Konstanten noch hervorgehen wird, hängt der Wert von a nicht nur von Grössen ab, die für die Adsorption charakteristisch sind, sondern auch von zufälligen Versuchsbedingungen, wie z.B. der Menge des Adsorbens und auch von den Einheiten, die gebraucht werden.



Figur 1

Die Funktion $y = \frac{ax}{1 + bx}$
bei variablem a .

Zur Ueberprüfung der Langmuir-Gleichung bezüglich ihrer Gültigkeit für experimentell gefundene Resultate, führt man dieselbe mit Vorteil auf folgende Geradenbeziehung zurück:

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} x \quad X$$

Sie entspricht einer Geraden, deren Neigungswinkel φ durch $\operatorname{tg} \varphi = b/a$ und deren Schnittpunkt mit der Ordinate durch $1/a$ gegeben sind. Die Ermittlung der Konstanten gestaltet sich so durch graphische Methoden recht einfach. Der Schnittpunkt mit der Abszisse liegt bei

$$x = -\frac{1}{b}$$

d.h. bei gleichbleibendem b und veränderlichem a gehen alle Geraden durch den gleichen Punkt der Abszisse.

Um nun aus der Gleichung der absoluten Adsorption diejenige der differentiellen zu erhalten, muss von jener das Produkt des Volumens des Adsorptionsraums und der normalen Dichte des Gases subtrahiert werden. Ist c das Adsorptionsvolumen und x die Dichte des Gases in der freien Gasphase, so stellt sich die Gleichung der idealen differentiellen Adsorption so dar:

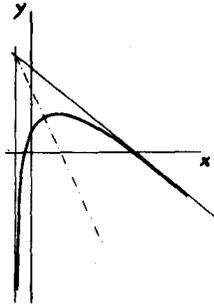
$$y = \frac{ax}{1 + bx} - cx \quad \text{XI}$$

Ist unter x der Druck zu verstehen, so gilt sie nur solange, wie die idealen Gasgesetze Geltung haben. Auf die Form der Isothermen als Funktion des Drucks mit Gültigkeit für höhere Drucke soll später eingetreten werden.

Auch Gleichung (XI) stellt eine Hyperbel dar, deren Asymptoten jedoch schief zueinander verlaufen; es liegt also eine schiefwinklige Hyperbel vor im Gegensatz zur rechtwinkligen, die bei der absoluten Adsorption gefunden wurde. (Vgl. Figur 2)

Die Schnittpunkte mit der Abszisse liegen bei $x = 0$ und $x = \frac{a-c}{b \cdot c}$. Die Gleichung der senkrechten Asymptote y' wird gefunden, indem für $y \pm \infty$ oder $1 + bx = 0$ gesetzt wird, woraus

$$x = -\frac{1}{b}$$



Figur 2

Die Funktion $y = \frac{ax}{1+bx} - cx$

resultiert. Sie fällt somit bei gleichem b mit der Asymptote der absoluten Adsorption zusammen.

Die zweite Asymptote ist eine geneigte Gerade. Ihre Steigung errechnet sich aus der Gleichung (XI) zu:

$$\frac{y}{x} = \frac{a}{1+bx} - c$$

Setzt man für y und x den Wert ∞ ein, so erhält man den Grenzwert:

$$\frac{y}{x} = -c$$

Die Gleichung der Asymptote wird also die Form

$$y = -cx + \text{Konstante (h)}$$

haben. Indem man den Wert $y = -cx + h$ in der ursprünglichen Gleichung, für x nach unendlich strebend, einsetzt, findet man die Grösse h .

$$- cx + h = \frac{ax}{1 + bx} - cx$$

$$x \rightarrow \infty$$

$$\therefore h = \frac{a}{b}$$

Die Asymptote gehorcht also der endgültigen Gleichung:

$$y = \frac{a}{b} - cx$$

Daraus ist ersichtlich, dass sich die Asymptoten der absoluten und der differentiellen Adsorption bei gleichem Wert von a/b im nämlichen Punkt der Ordinate schneiden.

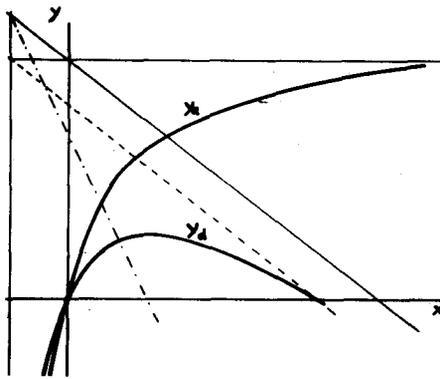
Zur Konstruktion der idealen Isotherme ist es noch nützlich, die Koordinaten des Adsorptionsmaximums, x_{\max} , und y_{\max} , zu kennen. Indem man den Differentialquotienten von y gleich Null setzt, erhält man:

$$x_{\max} = \frac{\sqrt{\frac{a}{c}} - 1}{b}$$

und durch Substitution in Gleichung (XI) den Ordinatenwert:

$$y_{\max} = \frac{c}{b} \cdot \left[\sqrt{\frac{a}{c}} - 1 \right]^2$$

Nach dieser formal-mathematischen Untersuchung der allgemeinen Gleichungstypen zeigt sich für die absolute und die differentielle Adsorption folgendes Bild: (Figur 3)



Figur 3

Diagramm der absoluten und der differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte..

Die absolute Adsorptionsisotherme, dargestellt durch eine rechtwinklige Hyperbel, nähert sich einem konstanten Wert, dem Sättigungswert, während die Isotherme der differentiellen Adsorption gemäss dem Verlauf einer schiefwinkligen Hyperbel ein Maximum erreicht, um sich kontinuierlich dem Wert Null zu nähern. Die senkrechte Asymptote ist beiden Isothermen gemeinsam zugehörig. Die horizontale Asymptote der absoluten schneidet die schiefe Asymptote der differentiellen Adsorption auf der Ordinate. -

Wie schon erwähnt wurde, behält die Gleichung der absoluten Adsorption (VIII) ihre Form, unabhängig davon, ob x die Dichte oder den Druck angibt. Es ändern sich nur die physikalischen Bedeutungen und Werte der Konstanten. Die Isotherme der differentiellen Adsorption gehorcht aber nur dann der Gleichung (XI), wenn x die Dichte angibt oder x als Druck so klein ist, dass noch die idealen Gasgesetze Gültigkeit haben. Soll dagegen die Gleichung für die Adsorption als Funktion des Drucks gelten und bei beliebigen Drucken ihre Gültigkeit behalten, so tritt an Stelle von cx der Ausdruck:

$$\frac{a'p}{1 + b'p}$$

und zwar aus den gleichen Ueberlegungen heraus, die zu Gleichung (VI) führten. Durch diesen Ausdruck wird ebenfalls eine Hyperbel wiedergegeben, sodass sich nun die differentielle Adsorption als Funktion des Drucks folgendermassen darstellen lässt:

$$y_d = \frac{ax}{1 + bx} - \frac{a'x}{1 + b'x} \quad \text{XII}$$

Da beide Gasmengen bei höchsten Drucken gleich werden müssen, ist beiden Hyperbeln die horizontale Asymptote gemeinsam zugehörig. Daraus folgt die Beziehung:

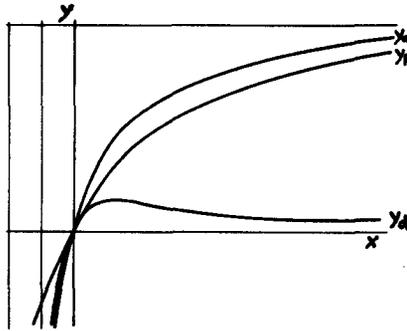
$$\frac{a}{b} = \frac{a'}{b'}$$

und Gleichung (XII) kann demzufolge auch so geschrieben werden:

$$y_d = \frac{nax}{1 + nbx} - \frac{ax}{1 + bx} \quad \text{XIII}$$

Die differentielle Adsorptionsisotherme als Funktion des Drucks zeigt folgenden Verlauf: Nach anfänglichem steilem Anstieg geht sie in eine fast horizontale Gerade über, die jedoch bei höhern Drucken einen Inversionspunkt aufweist, da sie sich asymptotisch der Abszisse nähern muss. (Vgl. Figur 4)

Die Ergebnisse und Konstanten der mathematischen Analyse der allgemeinen Gleichungstypen sollen nachfolgend noch hinsichtlich ihrer physikalischen Bedeutung betrachtet werden. Unter der Benützung der Gedankengänge von Hückel (13) weist Antropoff zunächst für die absolute Adsorption auf folgende Möglichkeit hin, wobei natürlich gewisse idealisierende Annahmen und Voraussetzungen gemacht werden müssen:



Figur 4

Die differentielle Adsorption
als Funktion des Druckes.

1. Das Adsorptionsvolumen, bedingt durch Oberfläche des Adsorbens und Höhe der Adsorptionsschicht, sei endlich und von Druck oder Dichte der umgebenden Gasphase sowie von der Temperatur unabhängig.

2. Die Oberfläche des Adsorbens sei bezüglich der adsorbierenden Kräfte homogen, d.h. es existiere nur eine Art von untereinander gleichen aktiven Zentren.

3. Der Raumbedarf der Molekeln wird nach van der Waals mit je einer Konstanten für die freie und die adsorbierte Gasphase berücksichtigt.

4. Anziehungskräfte zwischen den Gasmolekeln werden vernachlässigt.

Ein Adsorptionsraum von der Grösse V enthält bei Gültigkeit der idealen Gasgesetze beim Drucke p ohne Wirkung adsorbierender Kräfte

$$n = V \frac{p}{R T}$$

Mole. Nimmt man an, dass zwischen der freien Gasphase und dem

Adsorptionsraum bei konstanter Temperatur ein konstantes Ver-
teilungsverhältnis q bestehe, so enthält der gleiche Raum un-
ter Einfluss der Adsorptionskräfte

$$A_a = qV \cdot p/RT$$

Mole. Um das Eigenvolumen der adsorbierten Moleküle zu berücksichtigen, muss vom Totalvolumen V die Raumbeanspruchung von A_a Molen des adsorbierten Gases, also $A_a \cdot B$ abgezogen werden, wobei unter B die minimale Raumbeanspruchung eines Moles im Adsorptionsraum zu verstehen ist. Es folgt:

$$A_a = \frac{q(V - A_a B) p}{RT}$$

oder

$$A_a = \frac{\frac{qV}{RT} \cdot p}{1 + \frac{qB}{RT} \cdot p} \quad \text{XIV}$$

Dies ist die Gleichung der idealen absoluten Adsorption von der Form der Langmuir - Gleichung (VIII).

Für sehr kleine Werte von p resultiert

$$A_a = qV \frac{p}{RT}$$

oder, da in diesem Falle für die freie Gasphase die Gültigkeit der idealen Gasgesetze angenommen werden kann:

$$A_a = qV \frac{p}{RT} = qV d$$

wenn d die Dichte der Gasphase bedeutet.

Für grosse Werte von p verschwindet dagegen die l im Nenner und wir erhalten den konstanten Sättigungswert

$$A_a^S = \frac{V}{B}$$

d.h. das Adsorptionsvolumen geteilt durch den Raumbedarf eines Moles bei höchstem Druck.

Die Gleichung der absoluten Adsorption als Funktion der Gasdichte wird unter Beziehung der van der Waals'schen Volumenkonstanten aus der Gaszustandsgleichung hergeleitet:

$$p(V - b) = R T$$

Indem in dieser Gleichung für V der Wert l/d (Dichte) eingesetzt wird, erhält man den Substitutionsausdruck für den Druck p :

$$p = \frac{R T d}{l - b d}$$

der, in Gleichung (XIV) eingesetzt, die gesuchte Beziehung zu ermitteln erlaubt:

$$A_a = \frac{q V d}{1 + (qB - b)d} \quad \text{XV}$$

Nach van der Waals ist b gleich dem vierfachen Eigenvolumen der Molekeln und nach Volmer (15) B im zweidimensionalen Gas gleich dem zweifachen Volumen. Mit zunehmendem Druck müssen beide Volumina dem gleichen Wert, welcher der dichtesten Kugelpackung entspricht, zustreben. Soll die Gleichung hauptsächlich für hohe Drucke Verwendung finden, so kann, ohne dass damit ein schwerwiegender Fehler begangen wird, $B = b$ gesetzt werden. Daraus resultiert die endgültige Gleichung:

$$A_a = \frac{q V d}{1 + (q - 1) B d} \quad \text{XVI}$$

Die Dichte behält auch bei unendlich hohen Drucken einen endlichen, relativ kleinen Wert, dessen Grenzwert $D = 1/B$ sei. Der Sättigungswert A_d^s der Adsorption erhält also auch hier wie als Funktion des Drucks die Grösse V/B .

Durch sinngemässe Uebertragung der gewonnenen physikalischen Kenntnisse auf Gleichung (XI) wird die Beziehung für die ideale differentielle Adsorption als Funktion der Dichte gefunden:

$$A_d = \frac{q V d}{1 + (q-1)Bd} - V.d \quad \text{XVII}$$

Der adsorbierte Betrag vermindert sich um das Produkt $V.d$, d.h. um diejenige Gasmenge, die das Adsorptionsvolumen ohne Adsorptionsvorgänge bei der vorherrschenden Dichte d enthalten würde.

Die Gleichung der differentiellen Adsorption als Funktion des Drucks finden wir schliesslich, indem wir d mit Hilfe der Beziehung

$$p(v - B) = RT$$

unter Berücksichtigung, dass $v = 1/d$ ist, in Gleichung (XVII) substituieren durch den Ausdruck:

$$d = \frac{\frac{p}{RT}}{1 + B \frac{p}{RT}}$$

Für das Eigenvolumen der Moleküle sowohl in der Gasphase wie in der adsorbierten Phase wird die Gültigkeit der Konstanten B vorausgesetzt, was sich für hohe Drücke rechtfertigen lässt. So gilt dann:

$$A_d = \frac{q \frac{V}{RT} p}{1 + q \frac{B}{RT} p} - \frac{\frac{V}{RT} p}{1 + \frac{B}{RT} p} \quad \text{XVIII}$$

Die durch mathematische Analyse der allgemeinen Gleichungstypen ermittelten Beziehungen zur Bestimmung der Asymptoten, Koordinaten der Maxima etc. erhalten ihre physikalische Deutung durch sinngemässe Uebertragung der nun bekannten, in der allgemeinsten Form (VIII, XI) durch a, b und c symbolisierten Grössen. -

Für die graphischen Darstellungen der absoluten und der differentiellen Adsorption sowohl als Funktion des Drucks als auch der Dichte gelten selbstredend die für die allgemeinen Gleichungsformen (Gleichungen ohne Berücksichtigung physikalischer Gegebenheiten) gemachten Feststellungen. (Vgl. Figuren 1, 2, 3 und 4)

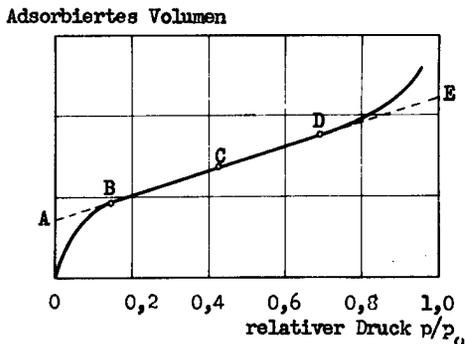
II. Physikalische Charakterisierung von Adsorptionsmitteln

Auf Grund von Methoden, welche die Bestimmung definierter Grössen und Eigenschaften erlauben, ist es möglich, ein Adsorbens auf physikalisch-chemischem Wege in mancher Hinsicht spezifisch zu charakterisieren. Einige wichtige dieser Charakteristika seien nachstehend kurz definiert, wobei auch die Bestimmungsmethoden erläutert werden sollen.

1. Die Oberfläche

Darunter ist die gesamte für Adsorptionsvorgänge zur Verfügung stehende Grenzfläche zu verstehen, die, bedingt durch die vielfältige Mikrostruktur der Adsorptionsmittel, grösssenmässig pro Gewichtseinheit mehr oder weniger ausgeprägt sein kann. Es war naheliegend zu versuchen, aus der Form von Adsorptionsisothermen Rückschlüsse auf die Mikrostruktur der in Frage stehenden Adsorptionsmittel zu ziehen.

In der physikalischen Adsorption finden sich stets dieselben Isothermentypen wieder, die im allgemeinen auf fünf Grundformen zurückgeführt werden können. Die genaue mathematische Erfassung dieser Isothermentypen lieferte denn auch brauchbare Bestimmungsmethoden für die absoluten Oberflächen von porösen Stoffen. So fanden S. Brunauer, P.H. Emmett & E. Teller (16) und S. Brunauer, W.E. Deming, L.S. Deming & E. Teller (17) verschiedene Gleichungen, die für die diversen Adsorptionsisothermen in der Nähe der Siedepunkte der betreffenden adsorbiereten Gase Gültigkeit haben. Ihre systematischen Adsorptionsversuche an Eisenkatalysatoren gaben zur Vermutung Anlass, der lange, annähernd lineare Teil der Adsorptionsisothermen gebe den Aufbau mehrmolekularer Schichten wieder. (Vgl. Figur 5) Der Punkt der Komplettierung einer einmolekularen Schicht müsste also einem bestimmten Punkte auf der Isotherme entsprechen.



Figur 5

Isotherme mit den Punkten A, B, C, D und E

Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Gasen lieferten für den Punkt B aus der Auswahl der Punkte A, B, C, D, E die am besten übereinstimmenden Resultate, sodass derselbe den mathematischen Ableitungen zugrunde gelegt wurde. Hat man nun das monomolekular adsorbierte Gasvolumen ermittelt und ist der Flächenbedarf eines adsorbierten Moleküls bekannt, so lässt sich aus diesen gegebenen Grössen die Oberfläche des Adsorbenten berechnen. Auf ähnlichen Voraussetzungen baute G.F. Hüttig (18) seine Theorie auf und die Art der Oberflächenbestimmung bleibt prinzipiell dieselbe. - Eine andere Methode entwickelten W.D. Harkins & G. Jura (19), welche die Bestimmung der Oberfläche ohne Kenntnis des Molekularflächenbedarfs durchzuführen erlaubt.

a) Die Multimolekularadsorptionstheorien von Brunauer, Emmett, Teller und Deming.

Der Ableitung der Gleichungen wurden verschiedene, z.T. idealisierende Annahmen zugrunde gelegt. So wurde angenommen, dass die auftretenden adsorbierenden Kräfte keinen grossen

Wirkungsradius hätten und dass die erste adsorbierte Schicht effektiv durch die Oberfläche festgehalten werde. Die Bindungsenergie weiterer Schichten ist denjenigen Kräften zuzuschreiben, die eine Kondensation bewirken. Die Ableitung liefert dann unter Berücksichtigung der Bildung mehrerer Adsorptionsschichten an einer nicht freien Oberfläche und der Kapillarkondensation sowie der Annahme, dass in den Kapillaren die Adsorption symmetrisch erfolge, die Schichten sich im Zentrum der Kapillaren treffen und die Schichtzahl n gerade sei, folgende Gleichung:

$$V = \frac{V_m c x}{1 - x} \cdot \frac{1 + (\frac{1}{2}ng - \frac{1}{2}n)x^{n-1} - (ng+1)x^n + (\frac{1}{2}ng + \frac{1}{2}n)x^{n+1}}{1 + (c - 1)x + (\frac{1}{2}cg - \frac{1}{2}c)x^n - (\frac{1}{2}cg + \frac{1}{2}c)x^{n+1}} \quad \text{XIX}$$

Dabei ist x der relative Druck p/p_0 ; p_0 entspricht dem Sättigungs- und p dem Gleichgewichtsdruck. V bedeutet das adsorbierte Volumen beim vorherrschenden Relativdruck p/p_0 und V_m das entsprechende monomolekular adsorbierte Gasvolumen. n gibt die Anzahl der adsorbierten Schichten wieder. Für g ist der Ausdruck $e^{Q/RT}$ einzusetzen, worin Q die zusätzliche Verdampfungswärme der letzten adsorbierten Schicht darstellt und unter R und T die Gaskonstanten zu verstehen sind. c ist ebenfalls eine Konstante und ist gegeben durch die Gleichung

$$c = \frac{a_1 \cdot b_2}{b_1 \cdot a_2} \cdot e^{(E_1 - E_k)/RT}$$

$E_1 - E_k$ vergegenwärtigt die Differenz zwischen der Adsorptionswärme der ersten Schicht und der Kondensationswärme des Gases. Der Quotient $a_1 \cdot b_2 / b_1 \cdot a_2$ kann näherungsweise durch 1 ersetzt werden.- Die Gleichung (XIX) erfasst in dieser, ihrer allgemeinsten Form sämtliche bekannten Isothermentypen in ihrer ganzen Charakteristik. Sie vereinfacht sich unter Umständen je nach der Art der Adsorption, die man als gegeben betrachtet. Sind beispielsweise die Kapillarkräfte gering, d.h. wird $g = 1$

bzw. $Q = 0$, so resultiert die Gleichung:

$$V = \frac{V_m c x}{1 - x} \cdot \frac{1 - (n+1)x^n + n x^{n+1}}{1 + (c-1)x - c x^{n+1}} \quad \text{XX}$$

Wird schliesslich $n = 1$, was der Fall ist, wenn sich die Adsorption in monomolekularer Schicht an der Oberfläche eines Adsorbenten vollzieht, so erhält man aus obenstehender Gleichung den einfachen Ausdruck:

$$V = \frac{V_m \cdot \frac{c}{p_0} \cdot p}{1 + \frac{c}{p_0} \cdot p} \quad \text{XXI}$$

der eine Form der bekannten Langmuir'schen Gleichung darstellt. Aus Gleichung (XX) lässt sich ein weiterer Grenzfall herleiten. Vollzieht sich nämlich die Adsorption an einer freien Oberfläche, indem mehrere Adsorptionsschichten gebildet, Kapillarkondensationen aber vermieden werden, so wird $n = \infty$ und die dann gültige Relation lautet:

$$V = \frac{V_m \cdot c \cdot p}{(p_0 - p) \left[1 + (c-1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad \text{XXII}$$

Zur Auswertung experimenteller Resultate können aber die Gleichungen nicht ohne weiteres herangezogen werden. So erfüllt Gleichung (XX) durch L.G. Joyner, E.B. Weinberger & C.V. Montgomery (20) eine Vereinfachung, indem sie auf eine Geradengleichung zurückgeführt wurde:

$$\frac{\phi(n, x)}{V} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{\theta(n, x)}{V_m} \quad \text{XXa}$$

wobei
$$\phi(n, x) = \frac{x [(1-x^n) - nx^n(1-x)]}{(1-x)^2}$$

und
$$\theta(n, x) = \frac{x(1-x^n)}{1-x}$$
 bedeuten.

Die Funktionen $\phi(n, x)$ und $\theta(n, x)$ wurden für x von 0,1 bis 0,6 in Intervallen von 0,05 und für n von 1 bis 9 in Intervallen von 0,05 bis 1 berechnet. Diese tabellierten Funktionswerte erlauben die Funktionen $\frac{\phi(n, x)}{V}$ gegen $\theta(n, x)$ aufzutragen und zwar so, dass sich bei Wahl des zutreffenden n -Wertes eine Gerade ergibt. Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden lässt sich V_m und damit die Oberfläche ermitteln.

Um Isothermentypen entsprechend der Gleichung (XXII) auszuwerten, bringt man diese Beziehung auf folgende Form:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{XXIIa}$$

Analytisch betrachtet, liegt in derselben ebenfalls eine Gerade ($y = B + mx$) vor. Die graphische Ermittlung von Steigung und Achsenabschnitt liefert das monomolekular adsorbierte Volumen V_m zu:

$$V_m = \frac{1}{m + b}$$

Zur Berechnung des Flächenbedarfs entwickelten P.H. Emmett & S. Brunauer (21) nachstehende Formel, der sie die Annahme zugrunde legten, dass die adsorbierten Moleküle in hexagonal dichtester Kugelpackung vorliegen:

$$F = 3(0,866) \left[\frac{M}{4\sqrt{2} L \cdot D} \right]^{2/3} \quad \text{XXIII}$$

worin bedeuten: M Molekulargewicht des Gases
 N Loschmidt'sche Zahl
 D Dichte des flüssigen Gases

Kennt man also das monomolekular adsorbierte Gasvolumen V_m , errechnet aus den vorgängig aufgezeigten Beziehungen, so lässt sich mit Hilfe des nach Formel (XXIII) bestimmten Flächenbedarfs pro Molekül die gesamte Oberfläche des Adsorbens ermitteln.

b) Die Adsorptionstheorie von Hüttig.

Unter ähnlichen Voraussetzungen wie sie Brunauer, Emmett & Teller (16) machten, leitete G.F. Hüttig (22) seine Adsorptionsgleichung her. Auch er nahm für jede Adsorptionsschicht eine einmolekulare Höhe an und gelangte zum Ergebnis:

$$\frac{V}{V_m} = \left[\frac{c \cdot \frac{p}{p_0}}{1 + c \cdot \frac{p}{p_0}} \right] \cdot \left(1 + \frac{p}{p_0} \right) \quad \text{XXIV}$$

wobei die Symbole gleiche Bedeutung wie früher haben. Um experimentelle Daten überprüfen zu können, wurde die Gleichung auf folgende Form gebracht:

$$\frac{p}{V} \left(1 + \frac{p}{p_0} \right) = \frac{p_0}{c \cdot V_m} + \frac{p}{V_m} \quad \text{XXIVa}$$

Aus der graphischen Darstellung von $\frac{p}{V} \left(1 + \frac{p}{p_0} \right)$ gegen p resultiert eine Gerade mit dem Neigungswinkel $1/V_m$ und dem Achsenabschnitt $p_0/c \cdot V_m$. So lässt sich die Oberfläche ähnlich wie aus der Gleichung von Brunauer, Emmett & Teller bestimmen.

c) Die Theorie von Harkins und Jura.

W.D. Harkins & G. Jura (23) beschreiben eine von den besprochenen Möglichkeiten grundlegend verschiedene Methode zur Oberflächenbestimmung. Durch Ermittlung der Benetzungswärme flüssiger Gase an Adsorbentien und Uebertragung der Resultate auf die Adsorptionsisotherme fanden sie folgende Beziehung als gültig:

$$\log p/p_0 = B - A/V^2 \quad \text{XXV}$$

Den Symbolen fällt folgende Bedeutung zu:

- p Gleichgewichtsdruck
- p₀ Sättigungsdruck
- V adsorbiertes Gasvolumen in cc_{cm} beim Drucke p
- A, B Konstanten

Es lässt sich graphisch die Steigung A der im relativen Druckbereich von 0,05 bis 0,7 durch die Gleichung dargestellten Geraden finden und unter Benützung der Beziehung

$$0 = k (A)^{1/2} \quad \text{XXVI}$$

kann auf die Oberfläche geschossen werden. k ist eine von der Art des Gases und der Temperatur abhängige Konstante.

2. Die Porenverteilung

Man hat sich vorzustellen, dass ein Adsorbenskorn durch eine Vielfalt von Poren aller Arten, offenen und geschlossenen, längern und kürzern, weitern und engern gegliedert ist. Mit Hilfe mathematischer Ansätze von A.G. Foster (24), die auf der Gleichung von Kelvin (25) basieren, gelingt es, aus Tief-

temperaturisothermen eine Verteilungskurve zu konstruieren, die den Anteil der diversen Porenradien am Gesamtporenvolumen wiedergibt.

Die Methode von Foster

Nach A.G. Foster (24) gehorcht der Desorptionsast einer Tieftemperaturisotherme bei Annahme einer flüssigen Phase in den Poren der Kelvin - Gleichung. Danach gilt für den Zusammenhang zwischen dem Krümmungsradius ρ des Meniskus einer Flüssigkeit in einer zylindrischen Kapillare, dem Dampfdruck p über diesem Meniskus, dem Molekulargewicht M der Flüssigkeit, der Oberflächenspannung ζ , der Dichte d und dem Dampfdruck der Flüssigkeit p_0 die Beziehung:

$$\rho = - \frac{2 \zeta M}{d RT \ln \frac{p}{p_0}} \quad \text{XXVII}$$

Unter Voraussetzung eines kreisförmigen Porenquerschnitts ist bei vollkommener Benetzung der Porenradius r_K gleich dem Krümmungsradius ρ und die Kelvingleichung für ρ gilt auch für r_K .

Trägt man das adsorbierte Volumen des Desorptionsastes graphisch gegen den dem vorherrschenden Druck entsprechenden Radius auf, so erhält man eine Strukturkurve, von der jeder Punkt angibt, wieviel Flüssigkeit nötig ist, um alle Kapillaren mit den Radien 0 bis r zu füllen. Somit gibt uns der Wert dV/dr ein Mass für die Zahl der Poren vom Radius r und die differenzierte Strukturkurve graphisch aufgetragen also ein Bild über die relative mengenmässige Verteilung der Porenradien.

3. Dichte, Porosität

a) Wahre Dichte

Die wahre Dichte eines Adsorptionsmittels ist gleich der Masse eines ccm der porenfreien Gerüstsubstanz, aus der das Adsorbens aufgebaut ist.

Die wahre Dichte wird mit Hilfe von Gasen bestimmt. Besonders eignet sich Helium, weil es relativ schwach adsorbiert wird. Nach H.C. Howard & G.A. Hulett (26) wird das Adsorbens in einer speziellen Apparatur vorerst getrocknet und entgast und hierauf mit Helium gesättigt. Die leere Apparatur wird ebenfalls mit Helium bei gleichem Druck ausgemessen. Die Differenz der beiden Heliumvolumina ist gleich dem Volumen der porenfreien Substanz. Nach dem Wägen des Adsorptionsmittels kann also die wahre Dichte desselben berechnet werden.

b) Reale Dichte

Darunter ist prinzipiell die gleiche Grösse wie unter der wahren Dichte zu verstehen. Unterschiedlich ist jedoch die Art der Bestimmung, die sich in diesem Falle auf die durch das Adsorbens verdrängte Menge einer Flüssigkeit stützt. Je nach der Art der zu verdrängenden Flüssigkeit werden für das gleiche Adsorbens bei sonst identischen Bedingungen verschiedene Werte für die reale Dichte gefunden. Nach H.C. Cude & G.A. Hulett (27) soll diese Erscheinung darauf zurückzuführen sein, dass die verschiedenen Flüssigkeiten in verschiedenem Masse in die Poren eindringen. W.D. Harkins & D.T. Ewing (28) erklären das unterschiedliche Verhalten verschiedener Flüssigkeiten durch Annahme einer ungleich starken Verdichtung dieser Flüssigkeiten an der Oberfläche des Adsorbens.

c) Scheinbare Dichte

Die scheinbare Dichte ist gleich der Masse eines Adsorbenskornes, welches das Volumen von 1 ccm erfüllt.

Die scheinbare Dichte d_s umfasst also die Gerüstsub-
stanz mit den Poren. Zur Bestimmung dieser Dichte dient die ver-
drängte Quecksilbermenge, die durch eine gewogene Menge Adsorbens
verdrängt wird. Quecksilber dringt bei Atmosphärendruck nach
C.G. Shull, P.B. Elkin & L.C. Roess (29) in Poren bis zu einem
Durchmesser von minimal $50'000 \text{ \AA}$ ein.

d) Porosität

Die Porosität eines Adsorptionsmittels ist gleich dem
Verhältnis von Porenvolumen zu Kornvolumen in Prozenten. Daraus
geht hervor, dass sich die Porosität aus der scheinbaren und der
wahren Dichte berechnen lässt.

$$P = \frac{d_w - d_s}{d_w} \cdot 100 \%$$

4. Porenvolumen

Unter Totalporenvolumen ist zunächst das Volumen der Po-
ren der Adsorptionsmittelkörner pro Gramm Substanz zu verstehen.

Das Totalporenvolumen setzt sich zusammen aus M i k r o-
und M a k r o porenvolumen. Das Mikroporenvolumen V_s wird aus
den Tieftemperaturisothermen bestimmt, wobei Poren bis zu einem
Durchmesser von ca. 1000 \AA erfasst werden. Das Makroporenvolumen
ist die Differenz zwischen Totalporenvolumen, bestimmt aus schein-
barer sowie wahrer Dichte und Poren bis $50'000 \text{ \AA}$ umfassend, und
dem Mikroporenvolumen.

5. Schüttgewicht

Das Schüttgewicht ist gleich dem Gewicht, das erhalten
wird durch Auffüllen eines ccm mit Adsorbens.

Das Schüttgewicht S_g ist sehr stark von der Form des
verwendeten Messgefäßes und von der Art des Einfüllens abhängig.
Der reziproke Wert des Schüttgewichts ergibt das Schüttvolumen

S_v -

Experimenteller Teil

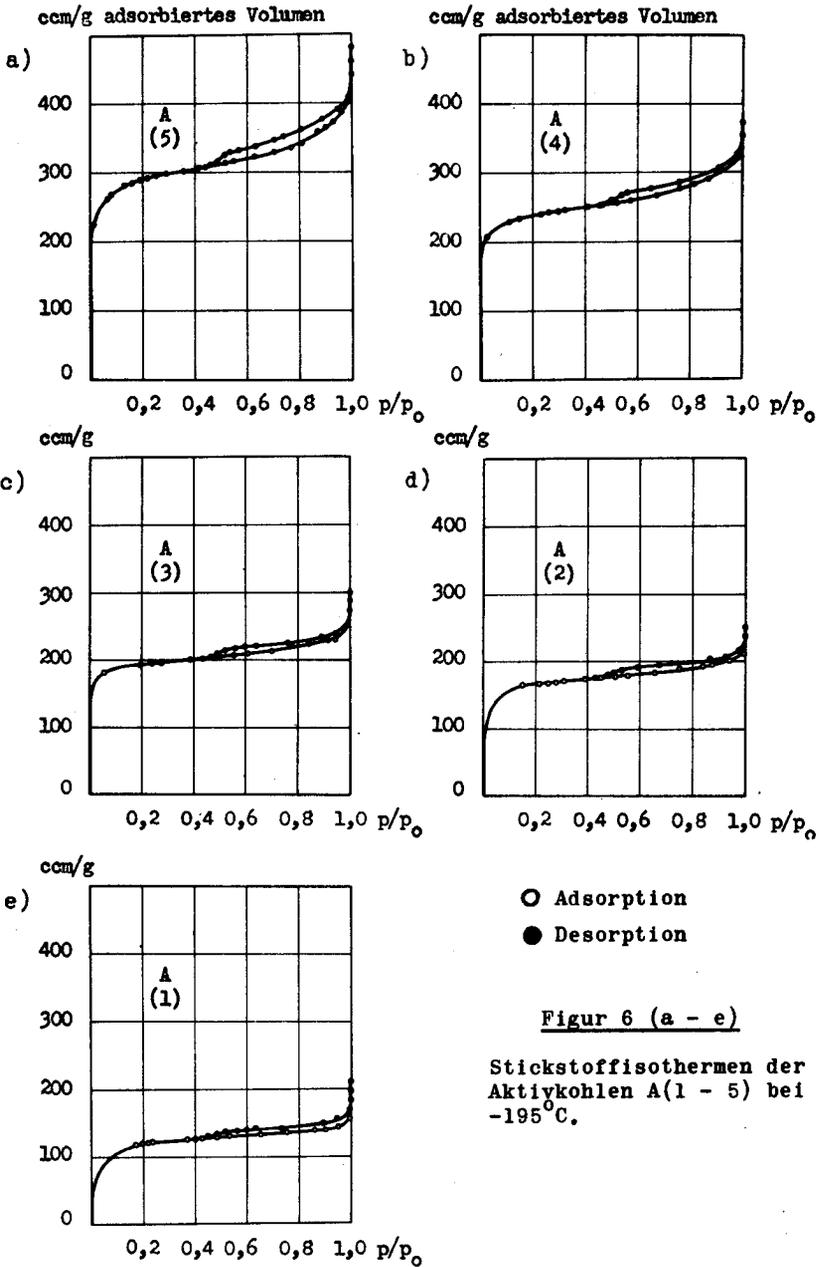
I. Die physikalische Charakterisierung der Adsorptionsmittel

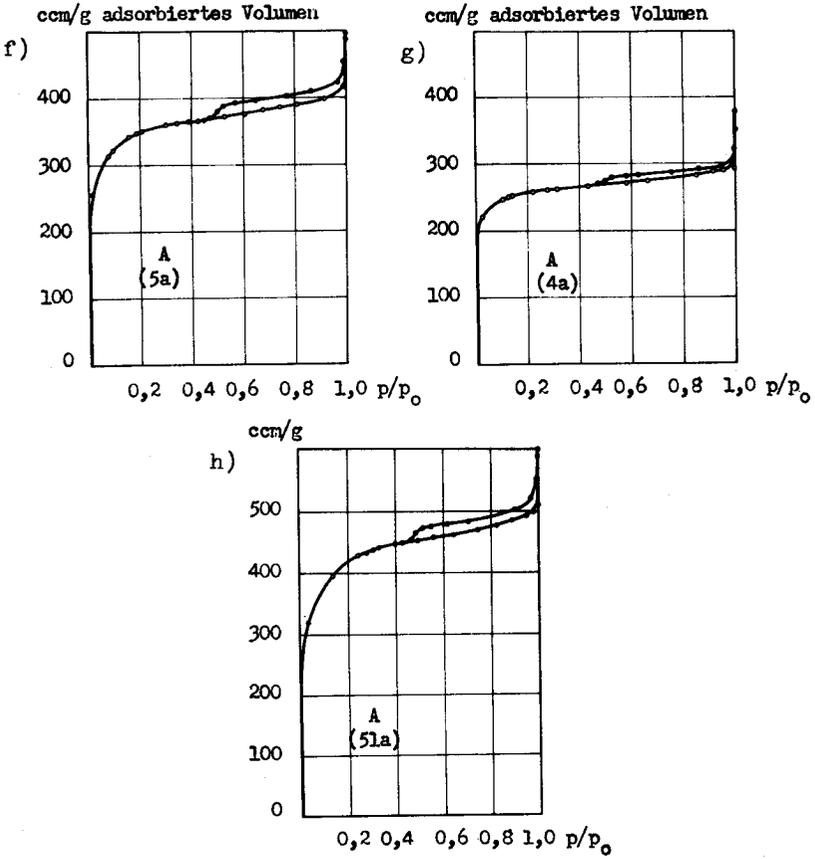
Aus der Vielfalt der gebräuchlichsten Adsorptionsmittel wurde für die folgenden Untersuchungen nachstehende Auswahl getroffen:

- a) Engporiges Silicagel Se
- b) Weitporiges Silicagel Sw
- c) Aktivkohle, unterschiedlich lange aktiviert ohne Zusätze, A(1), A(2), A(3), A(4) und A(5).
- d) Aktivkohlen verschiedener Provenienz, aktiviert unter Anwendung von die Aktivität fördernden Zusätzen, A(4a), A(5a) und A(51a).

1. Die Bestimmung der Oberfläche

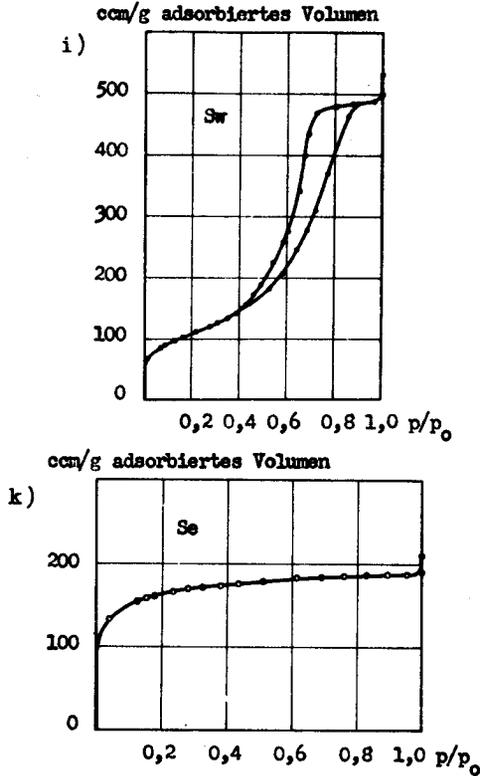
In einer Adsorptionsapparatur, wie sie B. List (30) als zur Bestimmung von Tieftemperaturisothermen geeignet beschreibt, erfolgte die Aufnahme von Stickstoffisothermen in der Nähe des Siedepunktes an den später zur Adsorption unter hohen Drucken verwendeten Adsorptionsmitteln. Die Abbildungen 6 (a-k) veranschaulichen die erhaltenen Kurvenbilder. Für das engporige Silicagel und die verschiedenen Aktivkohlen fiel zur Ermittlung der zur Verfügung stehenden aktiven Oberflächen das Verfahren nach Joyner, Weinberger & Montgomery (vgl. S. 30) in Betracht, während die Isothermen des weitporigen Silicagels nach der Theorie von Brunauer, Emmett & Teller (vgl. S. 32) ausgewertet wurden. Die nach den Theorien von Hüttig und Harkins & Jura (vgl. S. 32 und 33) erhaltenen Resultate dienten zur Kontrolle. Figur 7 zeigt die aus der Umformung der Adsorptionsgleichung für die Versuche resultierenden Geraden für A(1 - 5),





Figur 6 (f - h)

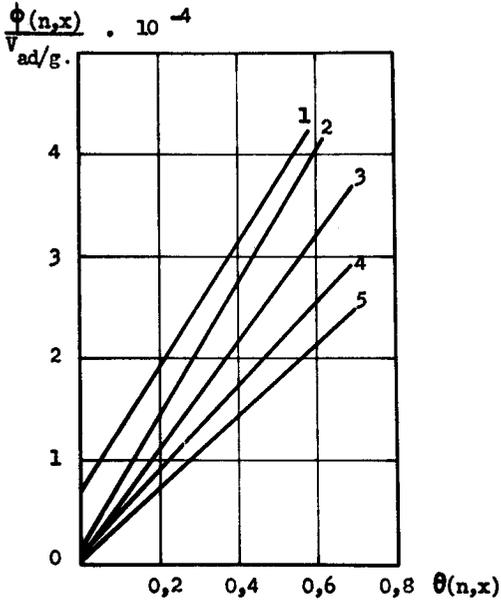
Stickstoffisothermen der Aktivkohlen
A(5a), A(4a) und A(51a) bei -195°C .



Figur 6 (i, k)

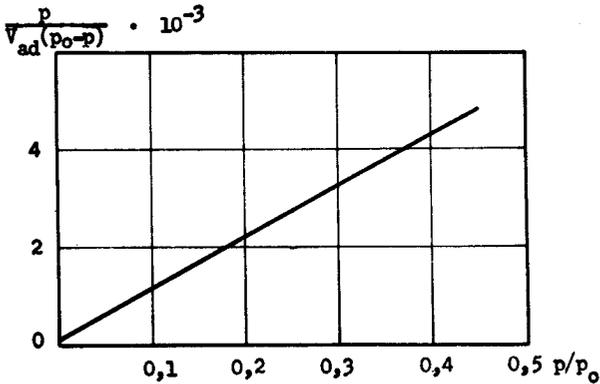
Stickstoffisothermen von weit- und engporigem Silicagel Sw und Se bei -195°C .

die graphisch die Ermittlung des Achsenabschnittes erlauben und so den Rückschluss auf die Oberfläche ermöglichen. In Figur 8 ist die lineare Beziehung für das weitporige Silicagel dargestellt, die das gleiche Vorgehen wie oben beschrieben zulässt, nachdem Achsenabschnitt und Steigung der Geraden festgelegt wurden. Für den als Adsorbat verwendeten Stickstoff haben folgende Grössen bei -195°C Geltung:



Figur 7

Berechnung der Oberfläche der Aktivkohlen
A(1-5) nach Joyner, Weinberger & Montgomery.



Figur 8

Berechnung der Oberfläche des weitporigen
Silicagels nach Brunauer, Emmett & Teller.

Flächenbedarf pro Molekel	16,2 Å ²
Flächenbedarf pro nccm	4,398 m ²

Diese wurden den Berechnungen zugrunde gelegt. Die Ergebnisse derselben sind in Tabelle III (S. 51) zusammengestellt

2. Porenverteilung

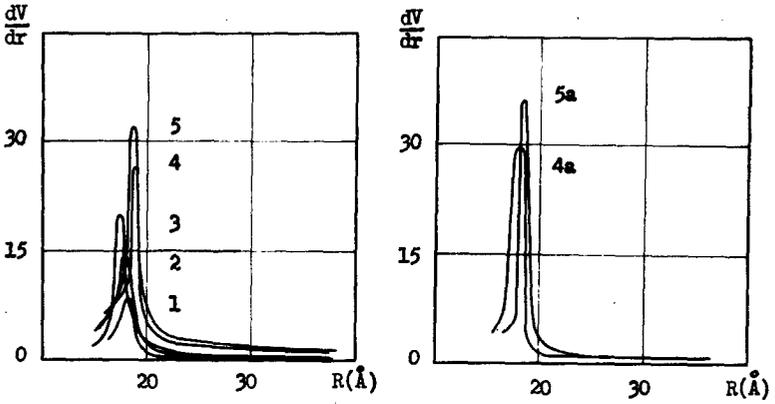
Die Porenverteilung wurde nach der Methode von A.G. Foster (vgl. S. 34) bestimmt. Trägt man das adsorbierte Volumen des Desorptionsastes der Isothermen graphisch gegen den dem Druck entsprechenden Kelvinradius auf, so erhält man eine Strukturkurve, von der jeder Punkt angibt, wieviel Flüssigkeit nötig ist, um alle Kapillaren mit den Radien 0 bis r zu füllen. Somit gibt dann der Wert dV/dr ein Mass für den Volumenanteil der Poren vom Radius r. Damit nun aber die Strukturkurven für das gleiche Adsorbens bei Anwendung verschiedener Gase als Adsorbat miteinander übereinstimmen, muss zu den nach der Kelvin-Gleichung berechneten Porenradien immer die Dicke der adsorbierten Schicht hinzuaddiert werden. (Vgl. B. List (30)). Die folgende Beziehung erlaubt die Bestimmung der Schichtdicke:

$$t = s \frac{V_{ad}}{V_m}$$

Dabei kommt den Symbolen folgende Bedeutung zu:

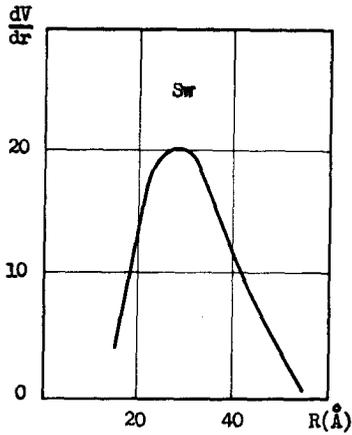
t	Schichtdicke beim Druck p
s	Dicke der einmolekularen Schicht (für Stickstoff 4,3Å)
V_m	monomolekular adsorbiertes Volumen (berechnet)
V_{ad}	adsorbiertes Gasvolumen

Unter Berücksichtigung dieser Gegebenheiten hat man also den Betrag dV/dr graphisch gegen den korrigierten Radius $R = r + t$ aufzutragen, wobei sich dann dem Maximum der Verteilungskurve



Figur 9

Die Porenverteilung der Aktivkohlen A(1 - 5) und A(5a) sowie A(4a), berechnet nach Foster.



Figur 10

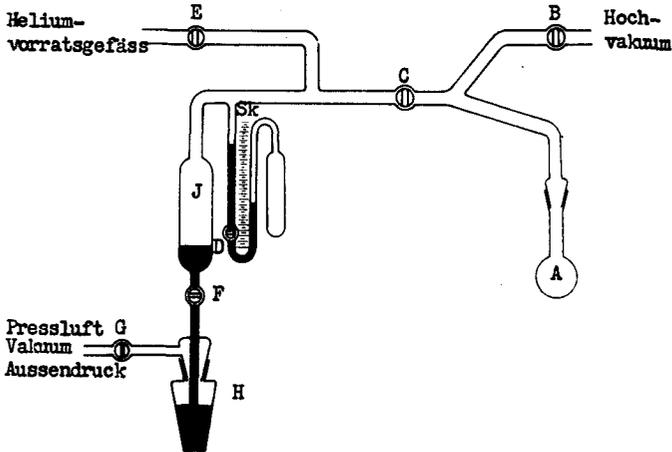
Die Porenverteilung des weitporigen Silicagels Sw, berechnet nach Foster.

entsprechend ein mittlerer Radius festlegen lässt. Figur 9 zeigt die Strukturkurven für die Aktivkohlen A(1 - 5) sowie diejenigen für die Kohlen A(5a) und A(4a), während in Figur 10 die Porenverteilungskurve für das weitporige Silicagel dargestellt ist. Für das engporige Silicagel resultierte anstelle einer Verteilungskurve eine Senkrechte bei ca. 10 \AA , was besagt, dass Poren einheitlicher Grösse vorliegen. Die Maxima liegen für die diversen Kohlesorten zwischen 17 und 18 \AA . Aus der Kurve des weitporigen Silicagels ist ersichtlich, dass die Volumenanteile der verschiedenen Porengrössen sich über weitere Intervalle erstrecken, während im Gegensatz hiezu bei den Kohlen nur ein enges Radienintervall den Hauptanteil ausmacht. Der Einfluss der Porengrösse auf die Charakteristik der Hochdruckisothermen wird später erörtert werden.

3. Die Bestimmung der Dichte

a) Wahre Dichte

In Figur 11 ist die verwendete Apparatur dargestellt, in ihrem Gesamtkonzept eine modifizierte Konstruktion derjenigen, wie sie H.C. Howard & G.A. Hulett (vgl. S. 35) für ihre Bestimmungen benützten. Für die Messungen ergibt sich folgendes Vorgehen: Die am Hochvakuum vorgetrockneten Substanzen werden in den Kolben A eingefüllt, mittels eines Luftbades (Thermostat) auf 120° C erhitzt und solange am Hochvakuum getrocknet und entgast, bis das Vakuum weniger als $0,001 \text{ mm Hg}$ beträgt. In das evakuierte Gefäss J wird bei geschlossenem Hahn C durch Öffnen von E Helium einströmen gelassen. E wird geschlossen und der vorherrschende Druck wird nach vorsichtigem Öffnen von Hahn D am Manometer Sk abgelesen. Die Ablesungen können jeweils vorgenommen werden, wenn die Temperatur im konstant temperierten Kasten, in dem sich die ganze Apparatur befindet, während ca. 15 Minuten bei 28° C geblieben ist. Das Gefäss H ist hierauf mit dem Quecksilber zu wägen. Die Hahnen D und B werden



Figur 11

Apparatur zur Bestimmung der wahren Dichte.

geschlossen und Hahn C geöffnet, sodass das Helium nach A strömen kann. Durch Öffnen von F und G wird soviel Quecksilber nach J gepresst, bis der Druck am Manometer ungefähr dem vorher gemessenen entspricht. Man lässt nun bei 28° C den Gleichgewichtszustand sich einstellen während ungefähr zwei Stunden. Nach dieser Zeit wird erfahrungsgemäss kein weiteres Helium mehr aufgenommen. Der ursprünglich gemessene Druck am Manometer wird durch Verstellen der Quecksilbersäule in J genau eingestellt und das Gefäss H wird wieder gewogen. Aus der Gewichts-
differenz und der Dichte von Quecksilber ($d_{\text{Hg}}^{280} = 13,527 \text{ g/ccm}$) ergibt sich das Volumen des Heliums, das nach C strömte. In gleicher Weise wird der Raum zwischen C-B-A bei leerem Kolben A mit Helium ausgemessen. Die Volumendifferenz ist gleich dem Volumen der Gerüstsubstanz des gemessenen Adsorptionsmittels. Das Helium in A wird nach beendeter Messung durch Senken der Quecksilbersäule J möglichst weitgehend abgesaugt, C wird geschlossen und das Helium wird in J komprimiert und kann für

eine weitere Messung verwendet werden. Der Kolben A wird entfernt, sofort mit einem Gummistopfen verschlossen und gewogen. Aus der Gewichts- und der Heliumvolumendifferenz ergibt sich die wahre Dichte. Der relative Fehler dieser Bestimmungsart errechnet sich zu ca. 5 %, und zwar im ungünstigsten Falle, wenn sich alle Einzelfehler addieren.

Die gefundenen Resultate für die diversen untersuchten Adsorptionsmittel gehen aus Tabelle III (S. 51) hervor.

b) Reale Dichte

Die Adsorbensproben wurden vorgängig der Dichtebestimmung 3 Stunden bei 160° C am Hochvakuum getrocknet und anschliessend gewogen. Als Verfahren zur Bestimmung der realen Dichte fand eine modifizierte Methode, ähnlich der von H. Mahler (31) angegebenen, Anwendung. Das getrocknete Adsorbens wurde quantitativ in einen 30 ccm fassenden Schliffkolben geschüttet, auf welchen ein Schliffkühler aufgesetzt werden konnte. Hierauf erfolgte die Zugabe eines Lösungsmittels, bis auch der Kühler zur Hälfte damit gefüllt war. In einem Glycerinbad wurde anschliessend zum kräftigen Sieden erhitzt, bis keine Luftblasen mehr durch den Kühler aufstiegen. Damit nun die Flüssigkeit das Adsorbens ganz durchdringen konnte, liess man während einer Zeitspanne von ungefähr 8 Stunden erkalten. Dann wurde der Schliffkühler durch einen Schliffhahn mit angeschmolzener Trichteröffnung ersetzt, derselbe unter Anwendung von partiellem Vakuum bis über das Hahnküken mit Lösungsmittel gefüllt und das ganze Aggregat bei geöffnetem Hahn in einen Wasserumlaufthermostaten gehängt (Temperatur $20^{\circ} \pm 0,2^{\circ}$ C). Nach ca. einer halben Stunde wurde der Hahn jeweils geschlossen, sodass das überschüssige Lösungsmittel weggegossen und die übrigen Teile der Apparatur mit Methanol abgespült und trocken gerieben werden konnten. Nach dem Wägen war nun das Gewicht des Kolbens samt Lösungsmittel und Adsorbens bekannt. Die Gewichtsbestimmung des Apparates mit Lösungsmittel, aber ohne Adsorbens, geschah jeweils in zwei Blindversuchen. Aus den bekannten Daten

gestaltete sich die Ermittlung der realen Dichte folgendermaßen:

Es seien: A eingewogene Adsorbensmenge (trocken)
B Gewicht des Kolbens mit Lösungsmittel,
ohne Adsorbens
C Gewicht des Kolbens samt Lösungsmittel
und Adsorbens
 d_4^{20} Dichte der verwendeten Flüssigkeit

Daraus ist die nachstehende Bestimmungsformel herzuleiten:

$$d_r = \frac{A \cdot d_4^{20}}{(A+B) - C}$$

An Lösungsmitteln wurden verwendet:

Benzol: über Calciumchlorid getrocknet
und destilliert
 $d_4^{20} = 0,8786$
Aethanol; absolut destilliert
 $d_4^{20} = 0,7897$

Die bei Anwendung dieser beiden Lösungsmittel erhaltenen Resultate gibt Tabelle I wieder.

Tabelle I

Die realen Dichten der verwendeten Adsorptionsmittel

Adsorbens	Reale Dichte	
	mit Benzol g/ccm	mit Aethanol g/ccm
A (1)	1,857	1,917
A (2)	1,939	1,960
A (3)	1,979	1,958
A (4)	2,034	2,018
A (5)	2,057	2,037
A (4a)	2,060	2,056
A (5a)	2,104	2,152
A (51a)	2,110	-----
Se	2,130	2,429
Sw	2,151	2,535

Die Unterschiede in den gefundenen Resultaten rühren daher, dass Aethanol ein polares, Benzol dagegen ein praktisch unpolares Lösungsmittel ist. In der eine Gesamtübersicht gebenden Tabelle III sind nur noch die mit Benzol bestimmten realen Dichten aufgeführt. Nur dieselben allein fanden in den Berechnungen für die Hochdruckisothermen Verwendung neben den mit Helium bestimmten wahren Dichtewerten. Die Auswirkungen dieser beiden Dichtearten auf die Isothermenformen der Hochdruckadsorption sollen später erläutert werden.

c) Scheinbare Dichte

Um auf das Totalporenvolumen resp. auf die Porosität der Adsorbensproben schliessen zu können, wurde ferner deren scheinbare Dichte d_s bestimmt. Die Bestimmungen wurden nach der von B. List (30) angegebenen Weise in einem Spezialpyknometer mit Quecksilber ausgeführt. Aus den bekannten Werten der wahren, resp. realen Dichte d_w oder d_r und den so gefundenen scheinbaren Dichtewerten errechnet sich die Porosität zu:

$$P = \frac{d_w - d_s}{d_w} \cdot 100 \%$$

Die Werte können Tabelle III entnommen werden.

4. Das Porenvolumen

Der Sättigungswert, wie er den Stickstoffisothermen bei -195° C entnommen werden kann, ergibt auf ccm flüssiges Gas umgerechnet das Mikroporenvolumen V_s .

Aus den Werten für wahre und scheinbare Dichte errechnet sich das Totalporenvolumen V_d zu:

$$V_d = \frac{1}{d_s} - \frac{1}{d_w}$$

Die Differenz zwischen diesen beiden Porenvolumina ergibt das Makroporenvolumen $V_d - V_s$.

Die für die verwendeten Adsorptionsmittel gültigen Daten sind in Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II

Die Porenvolumina der verwendeten Adsorptionsmittel

Adsorbens	Porenvolumen ccm/g			Mikroporen- volumen %
	Totalporen- volumen	Mikroporen- volumen	Makroporen- volumen	
A (5)	1,208	0,700	0,508	58
A (4)	0,937	0,550	0,387	58
A (3)	0,700	0,432	0,268	62
A (2)	0,596	0,364	0,232	61
A (1)	0,450	0,287	0,163	63
Sw	0,737	0,665	0,072	90
Se	0,280	0,280	0,000	100

5. Schüttgewicht

Das Schüttgewicht oder die Schüttdichte von ein und demselben Adsorbens ist abhängig von der Form des Bestimmungsgefäßes, von der angewandten Menge und von der Art und der Dauer des Schüttelns. Das Schüttgewicht wurde derart ermittelt, dass ein 25 ccm fassender Messzylinder von 15 mm innerem Durchmesser in einem Zuge mittels eines Pulvertrichters bis zur Marke aufgefüllt wurde. Nach Wägen desselben konnte das Schüttgewicht berechnet werden. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Ergebnisse der physikalischen Charakterisierung der Adsorptionsmittel

Adsorbens	Oberfläche m^2/g	Dichte g/ccm			Porosität %	Schüttgewicht g/ccm
		wahre	reale	scheinbare		
A (5)	1257	2,40	2,057	0,59	75,5	0,380
A (4)	1041	2,39	2,034	0,70	70,8	0,460
A (3)	836	2,36	1,979	0,83	65,8	0,508
A (2)	725	2,34	1,939	0,90	61,8	0,540
A (1)	537	2,15	1,857	1,01	52,9	0,611
A (5a)	1508	2,62	2,104	0,67	74,5	0,391
A (4a)	1089	2,46	2,060	0,80	67,3	0,465
A (51a)	1881		2,114			0,368
Se	711	2,19	2,130	1,34	38,8	0,728
Sw	417	2,28	2,151	0,85	62,7	0,433

II. Bestimmung der Adsorption unter hohen Drucken

An den wie im experimentellen Teil unter I beschriebenen, physikalisch-chemisch charakterisierten Adsorptionsmitteln wurden Untersuchungen über die Adsorption unter hohen Drucken vorgenommen. Wegleitend für die Wahl des zu adsorbierenden Gases waren dabei die Versuche über Tieftemperaturadsorption, die zwecks Oberflächenbestimmung durchgeführt wurden. Um zu vergleichbaren Versuchsergebnissen zu gelangen, fand für die Druckversuche ebenfalls Stickstoff Anwendung, der überdies die Vorteile eines ungefährlichen Experimentierens (ungiftig, explosionsicher) für sich hatte.

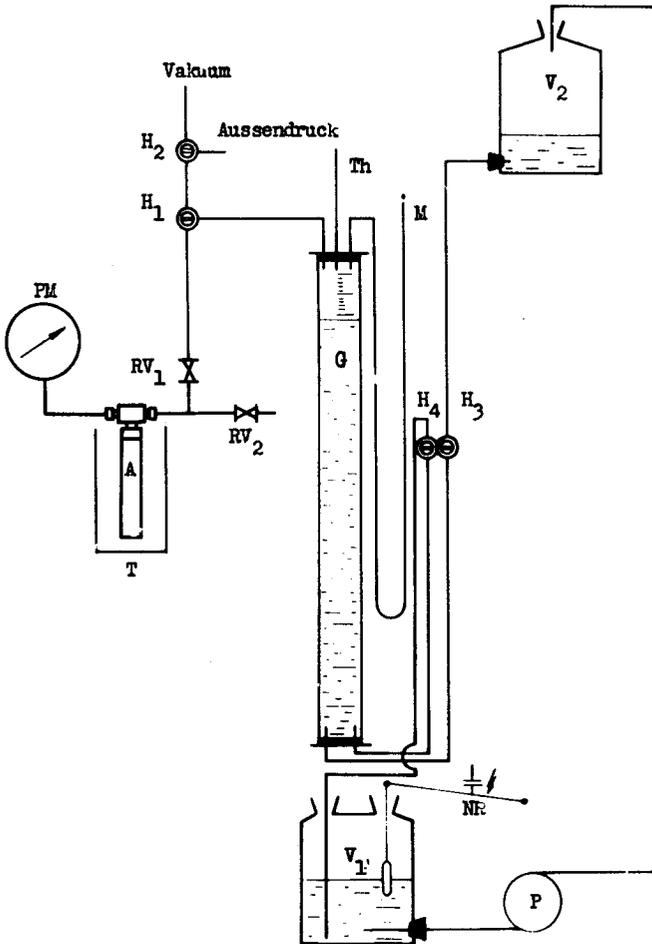
1. Apparatur

Die Gesamtapparatur bestand, wie aus Figur 12 hervorgeht, aus einem Hochdruckteil und aus einem Messteil. Zum Hochdruckteil gehörten:

der Adsorptionsautoklav A (Inhalt ca. 50 ccm)
das Präzisionsmanometer PM
die Hochdruckfeinregulierventile RV_1 und RV_2
die Verbindungsleitungen (Stahlkapillaren)
der Thermostat T

Der Autoklav, die Ventile und die Verbindungsleitungen waren für einen Betriebsdruck bis 500 kg/cm^2 berechnet. Als Werkstoff zur Herstellung des Autoklaven fand V_2A -Stahl Verwendung.

Das Manometer PM, ein doppelt anzeigendes Präzisionsinstrument, erlaubte bei einer Skalenteilung von fünf zu fünf kg/cm^2 das Ablesen auf 1 kg/cm^2 genau. Der Ablesefehler betrug also $\pm 0,5 \text{ kg/cm}^2$. Um den relativen Fehler der Adsorptionsmessungen in erträglichen Grenzen zu halten, war es nötig, 15 - 20 g



Figur 12

Hochdruck - Adsorptionsapparatur

des Adsorptionsmittels pro Versuch anwenden zu können. Aus diesem Grunde wurde auch der Adsorptionsautoklav auf das relativ grosse Volumen von 50 ccm dimensioniert. Das durch Differenzdruckmessung festgestellte Gesamtvolumen des Hochdruckteils betrug 82,8 ccm. Der resultierende Volumenfehler beziffert sich also für die jeweils angewandten Versuchsbedingungen zu 3 - 4 ccm/g Adsorbens.

Der verwendete Stickstoff konnte in einer Reinheit von 99,99 % in Stahlflaschen (150 kg/cm^2) bezogen werden. Unter Benützung eines Umfüllkompressors wurde derselbe in einem für die Versuche als Vorratsgefäss dienenden Autoklaven auf 500 kg/cm^2 verdichtet. Dieses Vorratsgefäss stand über das Reduzierventil RV_2 mit dem Adsorptionsautoklaven in Verbindung.

Zum Messteil gehörten:

ein kalibriertes Glasrohr G, als Gasometer dienend und mit Thermometer Th sowie Manometer M (Wasserfüllung) versehen

die Vorratsgefässe V_1 und V_2 für die Sperrflüssigkeit

die elektrische Pumpe P, selbsttätig bedient durch den Niveauregler NR

die Verbindungsleitungen (Glas) mit den Hähnen $H_1 - H_4$

Als Sperrflüssigkeit diente gesättigte Kochsalzlösung, deren Niveau mittels der Hähnen H_3 und H_4 reguliert werden konnte. Der Inhalt des Glasrohrs betrug rund 8 Liter. Da 10 ccm einer Höhendifferenz der Flüssigkeitssäule von ca. 2 mm entsprachen, war im Hinblick auf den Ablesefehler am Manometer genügende Genauigkeit gewährleistet. An der mit Vakuum bezeichneten Stelle konnten wahlweise eine Wasserstrahl- oder eine Hochvakuumpumpe angeschlossen werden, was die Evakuierung der Hochdruckseite über die Hähnen H_2 und H_1 sowie das Reduzierventil RV_1 erlaubte.

2. Arbeitsweise

Die Messung der adsorbierten Gasmenge wurde bei konstanter Temperatur (gewählte Versuchstemperatur) durch die Desorptionmethode vorgenommen. Dabei waren zwei Versuchsreihen nebeneinander auszuführen, nämlich der eigentliche Adsorptionsversuch mit dem gewählten Adsorbens sowie eine Messung (Blindversuch) bei gleicher Temperatur, bei der das Adsorbens durch ein Füllstück, volumenmässig dem wahren Gerüstvolumen des Adsorbens entsprechend, ersetzt war. Zur Bestimmung der adsorbierten Menge war dann jeweils die bei identischem Druck im Blindversuch freigewordene Gasmenge von der im Adsorptionsversuch gemessenen in Abzug zu bringen. Durch das experimentelle Festlegen solcher Blindkurven für das gewünschte Druck- und Temperaturgebiet unter äusserlich gleichen Versuchsverhältnissen war es möglich, von einer rechnerischen Erfassung der diesen Bedingungen entsprechenden Gasvolumina abzusehen. Diese hätte sich, das nicht ideale Verhalten des Gases in Berücksichtigung gezogen, noch dadurch erschwert, dass Autoklaven- und Armaturenvolumen während der Versuche nicht die gleiche Temperatur aufwiesen.

Aus dieser Methodik ergab sich für die praktischen Versuche folgendes Vorgehen: Vorerst wurden die Blindkurven aufgenommen für die Temperaturen 0, -20, -40 und -78° C für Drucke von 0 bis ca. 260 kg/cm². Hierbei fanden im Autoklaven Füllkörper aus Messing Verwendung, deren Volumina zu 4, 7½, 9, 10, 11 und 14 ccm berechnet waren. Der Autoklav wurde evakuiert, mit Stickstoff gespült und nach erneuter Evakuierung bei der gewünschten Temperatur bis ca. 260 kg/cm² durch Ventil RV₂ mit Stickstoff gefüllt. Durch das Reduzierventil RV₁ liess man nach erreichter Druckkonstanz Gas in den Gasometer entweichen, bis das Manometer den gewünschten Druckabfall von 10 - 15 kg/cm² anzeigte. Währendem Gas ausströmte, blieb Hahn H₄ so einreguliert, dass zu- und wegfließende Mengen im Gleichgewicht waren. Die jeweils entbundenen Gas Mengen wurden registriert

und auf 0° und 1 kg/cm^2 umgerechnet. (Dies erschien zweckmässig zur Vermeidung der Begriffe Atmosphäre und kg/cm^2 nebeneinander). Dieses Vorgehen wiederholte sich, bis der Autoklav auf Aussendruck entleert war. Dann wurde das Kältebad entfernt und der Autoklav bei geschlossenem Ventil RV_1 auf Zimmertemperatur gebracht. Die nach der Erwärmung und erneutem Öffnen von Ventil RV_1 noch entweichende Gasmenge lieferte den durch den Temperaturanstieg bedingten Beitrag zur entbundenen Gesamtmenge, während aus den bekannten Daten für Apparaturvolumen, Aussendruck und Temperatur auf den Druck Null interpoliert werden konnte. In der graphischen Darstellung der Ergebnisse wurde der Masstab so gewählt, dass 20 ccm Gasvolumen einem Millimeter entsprachen, was die nötige Genauigkeit gewährleistete. In verschiedenen Doppelversuchen zeigte es sich, dass die Manometerablesungen eher genauer waren als früher angegeben, da nie ausserhalb der Fehlergrenze liegende Werte für die Gasvolumina festgestellt werden konnten.

Zur Erzielung der Temperaturen von 0 bis -78° C diente Aceton, das in einem Dewar-Gefäss durch Einwerfen von Kohlensäureschnee bis zum gewünschten Grade abgekühlt wurde. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem geeichten Kältethermometer, und die verschieden tiefen Temperaturen liessen sich durch Nachschütten kleiner Portionen von Kohlensäureschnee sehr gut innehalten. Um Fehler, aus ungleicher Zimmertemperatur während der Versuche resultierend, möglichst zu vermeiden, wurde dieselbe mit Hilfe einer improvisierten Klimaanlage stets auf ungefähr 20° C gehalten.

Bei Adsorptionsmessungen war prinzipiell gleich vorzugehen. Für das zu verwendende Adsorbens wurde aus den Daten für Schüttgewicht und Autoklavenvolumen sowie für reale oder wahre Dichte diejenige Menge festgelegt, welche einem für die Blindversuche gebrauchten Füllkörper entsprach. Das am Vakuum (14 mm Hg) bei 120° C während 10 - 12 Stunden getrocknete und anschliessend gewogene Adsorbens wurde in den Autoklaven gebracht. Nach mehrmaligem Aufpressen von Stickstoff bis zu

30 kg/cm² und jeweils darauffolgendem Evakuieren erfolgte die endgültige Füllung mit Stickstoff bis ungefähr 260 kg/cm², wobei gleichzeitig die Temperatur im Thermostaten auf die gewünschte Höhe gebracht wurde. Nachdem sich dann Druck und Temperatur konstant erwiesen hatten, konnte mit der Desorption in Intervallen von 10 - 15 kg/cm² begonnen werden. Die Zeitspanne, nach der keine Druckänderungen mehr festzustellen waren, betrug für jedes Intervall ungefähr 15 Minuten und war bei den Adsorptionsversuchen naturgemäss grösser als bei den Blindversuchen.

In einer andern Adsorptionsapparatur (vgl. S. 37) war für alle Adsorbensarten die Adsorption von Stickstoff für 20° C und Drucke von 720 - 760 mm Hg bestimmt worden. Da diese adsorbierten Mengen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, wie sie für die Hochdruckapparatur angegeben wurden, durfte die Interpolation auf den Druck Null in gleicher Weise wie im Blindversuch erfolgen.

3. Ergebnisse

a) Allgemeine Hinweise

Die folgenden Tabellen und Figuren geben die Versuchsergebnisse wieder. Tabelle IV veranschaulicht die Art und Weise der Durchführung einer Versuchsreihe. Die Hauptkolonne "adsorbiertes Volumen" ist unterteilt in eine Kolonne betitelt mit "wahre Dichte", und in eine solche mit der Ueberschrift "reale Dichte". Dies will besagen, dass sich die aufgeführten Werte für die adsorbierten Mengen in einem Falle auf die wahre, im andern aber auf die reale Dichte des Adsorbens beziehen.

Im allgemeinen Teil wurde erwähnt, dass die differentielle Adsorption mit Vorteil als Funktion der Gasdichte im umgebenden Raum graphisch dargestellt werde. Die den Adsorptionsdrucken entsprechenden Gasdichten in der freien Phase sind deshalb ebenfalls angeführt. Dieselben wurden unter Zuhilfenahme der Kompressibilitätsfaktoren für Stickstoff (pv-Werte) (32)

Tabelle IV

Beispiel eines Adsorptionsversuchs

Adsorbens: Aktivkohle A(5)

Adsorbat: Stickstoff

Temperatur: -78° C			
Gasdruck p kg/cm ²	Adsorbiertes Gasvolumen, bezogen auf:		Gasdichte d g/ccm
	a) wahre Dichte ccm/g	b) reale Dichte ccm/g	
255	70,6	96,1	0,438
240	73,9	99,7	0,423
225	76,7	102,8	0,408
210	82,2	106,4	0,390
194	92,8	114,2	0,366
180	100,0	120,0	0,348
165	105,8	122,5	0,324
150	115,8	130,0	0,299
135	123,3	137,8	0,273
120	131,7	146,1	0,244
105	142,2	152,8	0,211
90	150,6	160,3	0,179
75	158,3	166,1	0,147
60	164,4	173,3	0,115
45	169,4	175,0	0,084
29	155,0	163,0	0,055
16	138,3	142,2	0,028
1	30,8	33,1	0,002
Temperatur: -40° C			
254	74,4	92,5	0,346
239	77,2	95,6	0,333
225	82,8	98,6	0,317
210	87,2	104,4	0,302
195	88,9	106,9	0,285
180	93,6	111,1	0,267
165	99,2	115,3	0,247
150	104,4	120,0	0,226
135	108,9	123,1	0,205
120	119,2	125,8	0,183
105	120,0	129,4	0,160
90	127,5	134,2	0,137
75	132,2	135,0	0,112
60	127,5	133,1	0,091
45	125,8	127,5	0,067
30	118,3	121,1	0,045
15	101,1	103,9	0,022
1	20,3		0,015

Tabelle IV. (Fortsetzung)

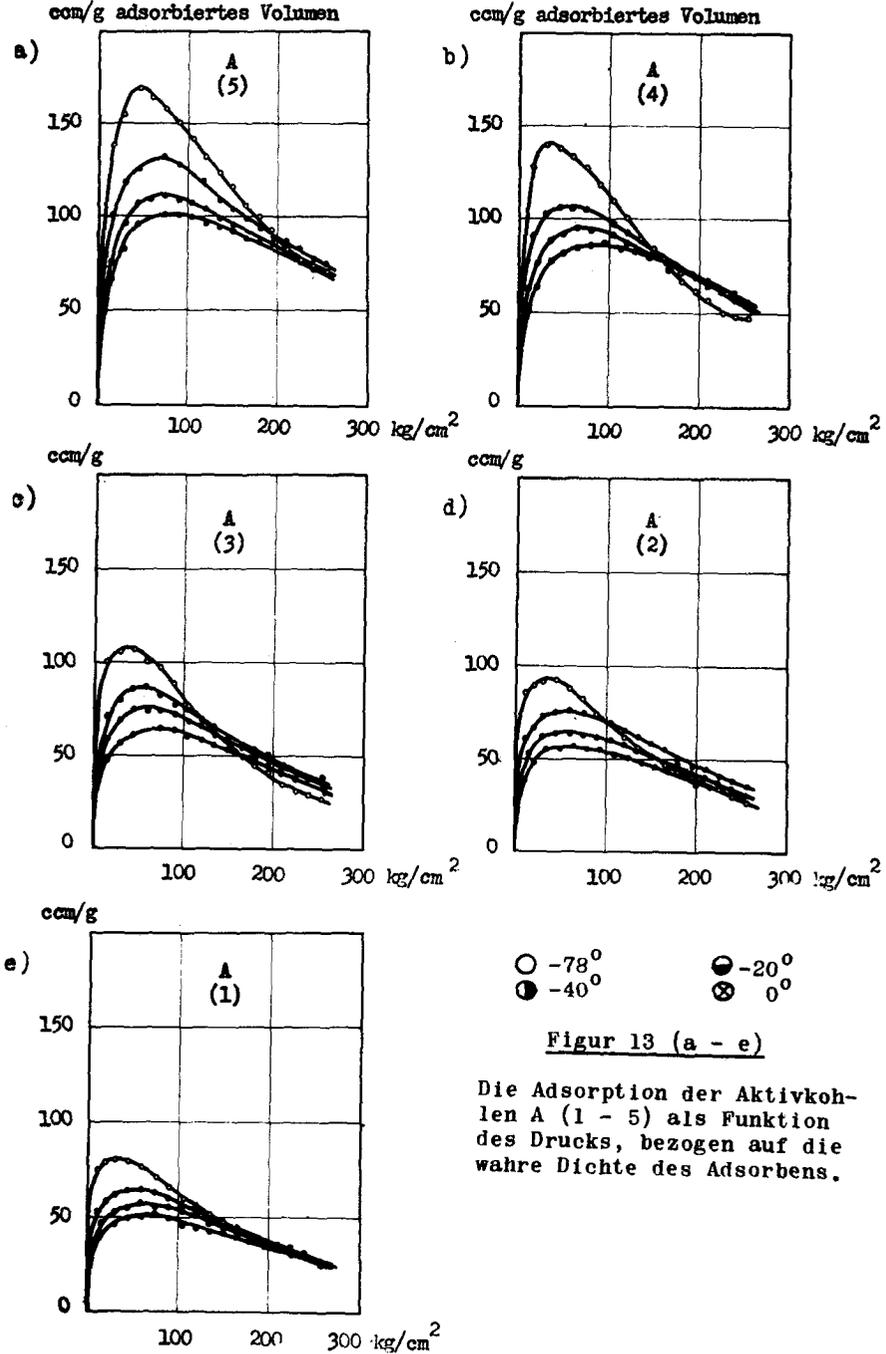
Temperatur: -20° C			
Gasdruck p kg/cm ²	Adsorbiertes Gasvolumen bezogen auf:		Gasdichte d g/ccm
	a) wahre Dichte ccm/g	b) reale Dichte ccm/g	
255	71,1	90,0	0,315
240	74,2	90,5	0,300
225	76,9	92,8	0,285
210	81,7	95,0	0,270
194	89,7	99,4	0,254
179	93,1	102,8	0,236
164	95,0	106,4	0,218
150	95,6	108,1	0,201
135	99,2	110,8	0,182
120	104,2	113,3	0,162
105	107,5	115,8	0,141
90	108,1	117,2	0,122
74	110,8	116,4	0,100
59	109,7	113,6	0,080
44	107,5	110,0	0,059
30	96,1	97,8	0,040
15	76,4	76,9	0,020
Temperatur: 0° C			
255	70,8	90,8	0,286
240	71,7	91,1	0,272
225	75,3	95,0	0,258
209	81,9	96,1	0,243
195	85,6	97,5	0,229
180	86,4	99,2	0,214
165	88,3	100,0	0,197
150	92,5	103,1	0,181
135	94,7	104,4	0,164
120	96,1	105,6	0,147
104	100,3	106,9	0,128
90	100,8	106,9	0,111
74	101,1	106,7	0,091
59	97,8	103,1	0,073
44	96,1	98,6	0,054
30	82,2	83,9	0,037
15	66,7	66,6	0,019

errechnet. Da nicht sämtliche benötigten Werte tabelliert waren, wurden die fehlenden Werte graphisch extrapoliert.

b) Die Isothermen der differentiellen Adsorption als Funktion des Drucks.

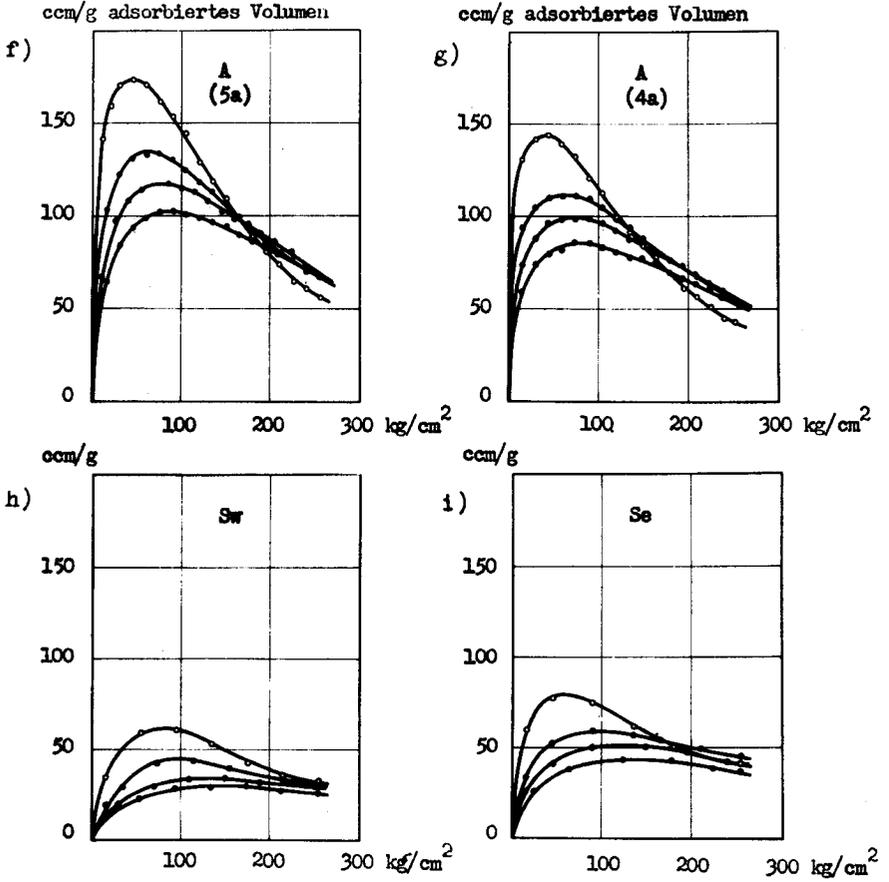
Die in Figur 13 (a - i) dargestellten Kurvenscharen zeigen die Isothermen der differentiellen Adsorption als Funktion des Drucks. Den Berechnungen zur Bestimmung der adsorbierten Gasvolumina wurden hier zunächst die wahren Dichten der verschiedenen Adsorptionsmittel zugrunde gelegt. Der Verlauf der einzelnen Isothermen entspricht den im allgemeinen Teil dargelegten Anschauungen. Auffallend ist, dass die -78° -Isothermen der Aktivkohlen die übrigen Kurven der einzelnen Scharen im Gebiete höherer Drucke stark überschneiden. Der Grund hiefür ergibt sich aus den Isothermenscharen in Figur 14 (a - h). Diese Abbildungen geben die Isothermen für dieselben Adsorptionsmittel wieder, jedoch unter Benützung der realen Dichten zur Ermittlung der adsorbierten Volumina. Die realen Dichten für jede einzelne Kohlensorte sind durchwegs wesentlich kleiner als die wahren Dichten (vgl. Tabelle III). Daraus ergibt sich in den Versuchen unter Benützung der wahren Dichten ein Manko in den adsorbierten Volumina, das mit sinkender Temperatur und steigendem Druck grösser wird und zum beschriebenen abweichenden Verhalten der -78° -Isothermen führt. Ein leichtes Uberschneiden ist allerdings theoretisch nicht ausgeschlossen, da dasselbe noch durch die Kompressibilität des Gases bestimmt wird.

Die Isothermen, bezogen auf die reale Dichte, verlaufen regelmässiger und nähern sich asymptotisch der Abszisse. Für die Adsorptionsisothermen der Aktivkohlen, gleichgültig ob sie sich auf die wahre oder die reale Dichte beziehen, lässt sich sagen, dass die Maxima mit abnehmender Oberfläche (vgl. Tabelle III) für jede Schar nach niedrigeren Drucken und kleinern adsorbierten Mengen hin wandern. Die Verschiebungen, wie sie



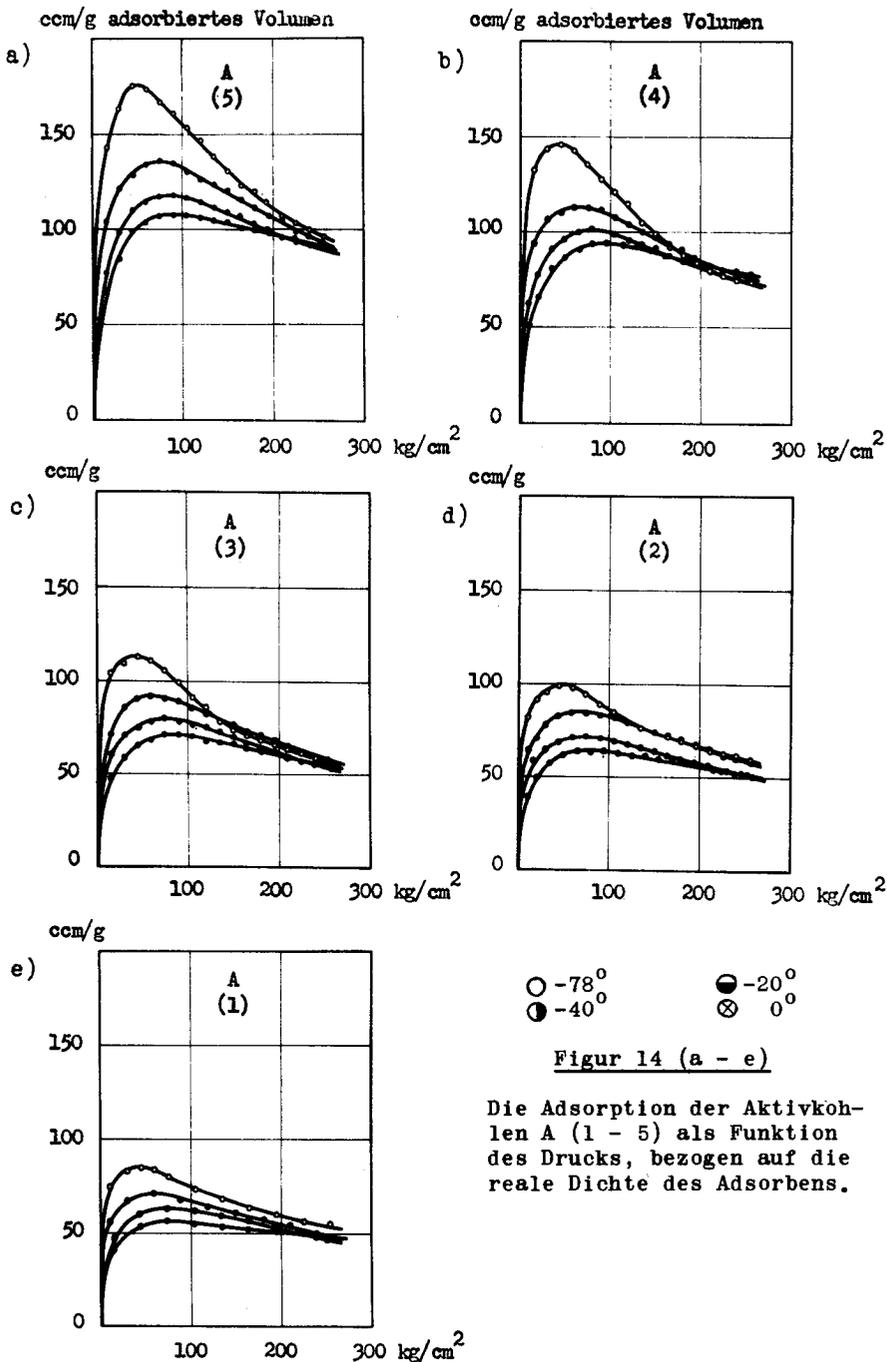
Figur 13 (a - e)

Die Adsorption der Aktivkohlen A (1 - 5) als Funktion des Drucks, bezogen auf die wahre Dichte des Adsorbens.



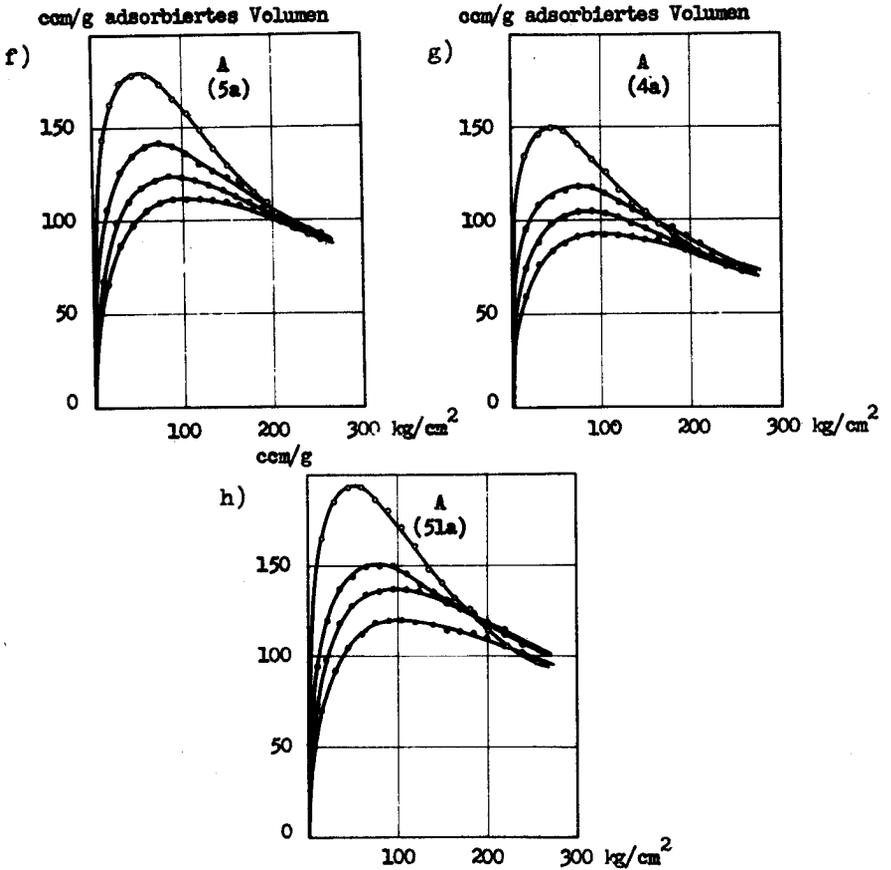
Figur 13 (f - i)

Die Adsorption der Aktivkohlen A(5a), A(4a) sowie der Silicagele Sw und Se als Funktion des Drucks, bezogen auf die wahre Dichte des Adsorbens.



Figur 14 (a - e)

Die Adsorption der Aktivkohlen A (1 - 5) als Funktion des Drucks, bezogen auf die reale Dichte des Adsorbens.



Figur 14 (f - h)

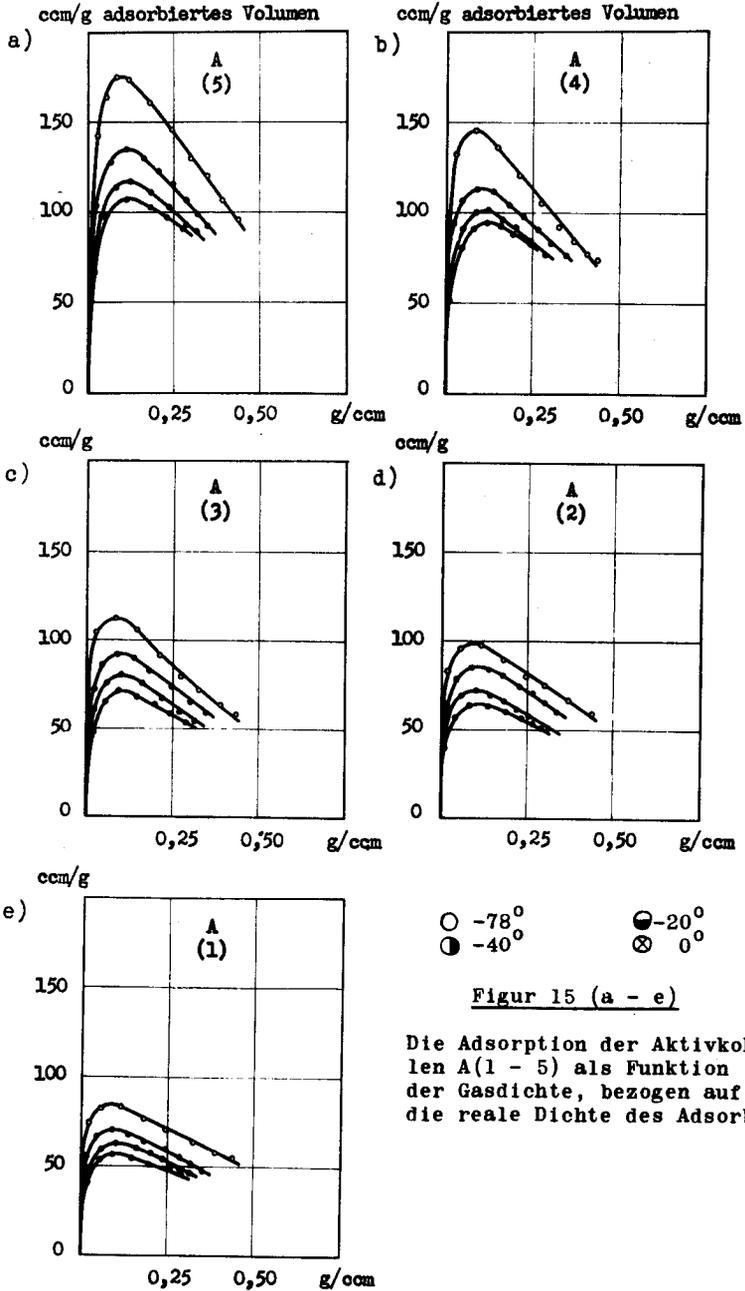
Die Adsorption der Aktivkohlen A(5a), A(4a) und A(51a) als Funktion des Drucks, bezogen auf die reale Dichte des Adsorbens.

sich in Figur 14 (a - h) im Vergleich zu Figur 13 (a - i) in der Lage der einzelnen Maxima ergeben, sind relativ klein, da diese im Gebiete niedriger Drucke liegen.

Eng- und weitporiges Silicagel zeigen nur geringe Unterschiede in wahrer und realer Dichte und demzufolge fallen die Isothermen, bezogen auf die eine wie die andere Dichte, praktisch zusammen. Trotzdem das weitporige Silicagel eine kleinere Oberfläche aufweist, liegen die Maxima seiner Isothermenscharen im Gebiete höherer Drucke als diejenigen des engporigen Gels mit grösserer Oberfläche. Auf diese Erscheinung soll später noch eingetreten werden.

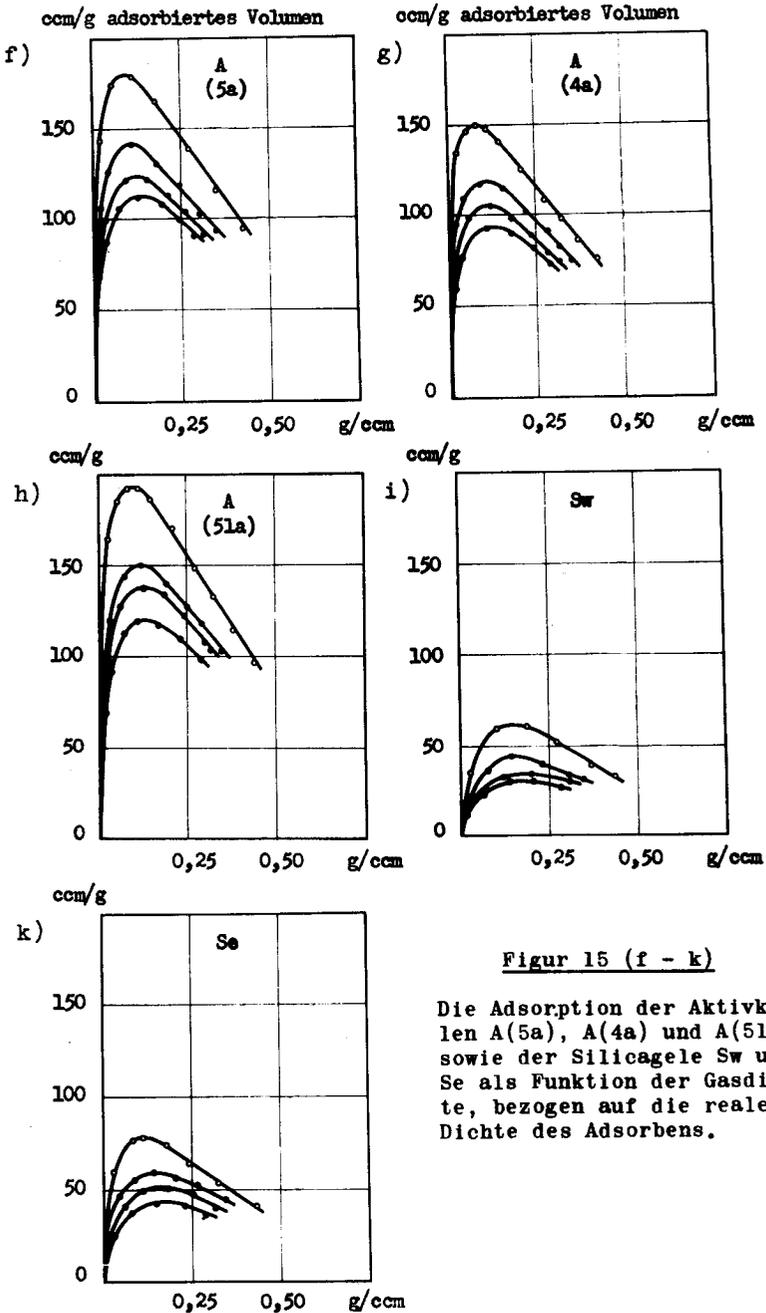
c) Die Isothermen der differentiellen Adsorption als Funktion der Dichte.

In Figur 15 (a - k) sind die Isothermenscharen der Aktivkohlen A (1 - 5), A(5a), A(4a) und A(51a) sowie der Silicagele Sw und Se dargestellt, jeweils als Funktion der Gasdichte im umgebenden Raum. Sämtliche Kurvenscharen haben im untersuchten Druck- und Temperaturgebiet die gemäss der Gleichung von Antropoff theoretisch geforderte Form schiefwinkliger Hyperbeln. Diese schneiden die Abszisse im Endwert der Dichte. Im vorliegenden Falle, wo sich die adsorbierten Mengen auf die reale Dichte der Adsorptionsmittel beziehen, liegt der jeweilige Schnittpunkt aller Scharen mit der Abszisse zwischen 0,7 und 0,8 g/ccm, unabhängig von der Grösse der Oberfläche und der Porenverteilung der in Frage stehenden Adsorbensarten. Da der Dichtewert für flüssigen Stickstoff bei 0,8 g/ccm liegt, kann der erhaltene resp. extrapolierte Dichteendwert für die Versuche so gedeutet werden, dass mit der Verflüssigung der Gasphase die differentielle Adsorption gleich Null wird, während die absolut adsorbierte Menge ihren Maximalwert erreicht.



Figur 15 (a - e)

Die Adsorption der Aktivkohlen A(1 - 5) als Funktion der Gasdichte, bezogen auf die reale Dichte des Adsorbens.



Figur 15 (f - k)

Die Adsorption der Aktivkohlen A(5a), A(4a) und A(51a) sowie der Silicagele Sw und Se als Funktion der Gasdichte, bezogen auf die reale Dichte des Adsorbens.

Bezieht man jedoch die differentiell adsorbierten Gasmengen auf die wahre Dichte des jeweils verwendeten Adsorbens, so verschieben sich die Schnittpunkte auf der Abszisse gegen Werte zwischen 0,5 und 0,6 und eine Deutung wird schwieriger. Die Grösse der eingesetzten Dichte beeinflusst also die Steigung der schiefen Asymptote der Hyperbeln wesentlich und kann die Resultate erheblich verfälschen. Es scheint, dass die mit Helium bestimmten wahren Dichten durchwegs zu hoch liegen und dass die realen Dichten wahrscheinlich den wirklichen Verhältnissen besser gerecht werden. *)

d) Berechnung der Konstanten

Die allgemeine Gleichung für die differentielle Adsorption als Funktion der Dichte lautet:

$$y = \frac{ax}{1 + bx} - cx$$

wobei die Parameter a, b und c physikalisch die Abhängigkeit von der Temperatur, von der Platzbeanspruchung und vom Adsorptionsvolumen bezeichnen. Zur Ueberprüfung der experimentellen Resultate wurde die Gleichung umgeformt:

*) Anmerkung: Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Publikation von A. von Antropoff (Koll.Z. 137, 105 (1954)), in welcher für die von ihm verwendete Aktivkohle eine Dichte von 1,98 g/ccm angegeben wird. Dieser Wert wurde pyknometrisch mit flüssigem Stickstoff ermittelt und deckt sich sehr gut mit den realen Dichten, wie sie hier für Kohlen ähnlicher Aktivität gefunden wurden.

$$cbx^2 + bxy + (c - a)x + y = 0$$

oder $Ax^2 + Bxy + Cx + y = 0$

Durch Einsetzen von drei Punkten (x_1, y_1) , (x_2, y_2) und (x_3, y_3) wurden für jede Kurve rückläufig die Konstanten A, B und C ermittelt. Aus diesen wiederum liessen sich gemäss den folgenden Beziehungen die Parameter errechnen:

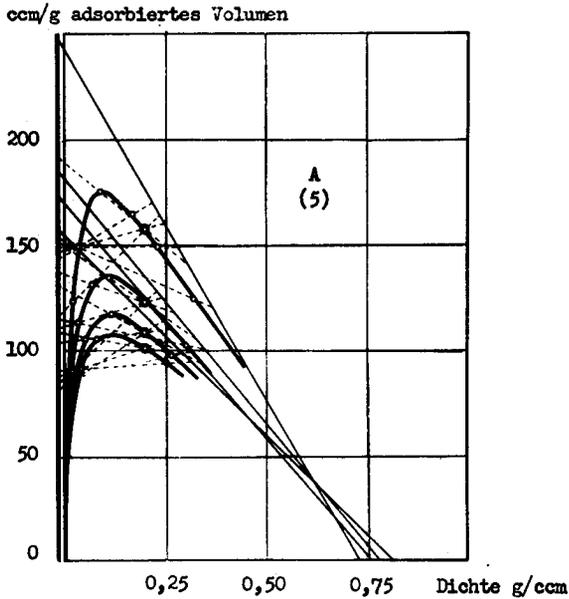
$$a = \frac{A}{B} - C$$

$$b = B$$

$$c = \frac{A}{B}$$

Mit Hilfe der nun bekannten Parameter wurde dann für einen beliebigen Abszissenwert der zugehörige Ordinatenwert bestimmt. Nachdem auch noch die senkrechte wie die schiefe Asymptote für eine Kurve festgelegt worden waren, liess sich aus diesen Elementen die theoretische Hyperbel konstruieren. Figur 16 zeigt als Beispiel diese Konstruktion für eine Kurvenschar. Die Kurven entsprechen dabei den experimentellen Daten, währenddem die grossen Punkte und die Asymptoten berechnet und daraus die kleinen Punkte konstruiert wurden. Die praktisch gefundenen Isothermen verlaufen, wie die Figur zeigt, durchaus befriedigend nach dem Hyperbelgesetz.

Theoretisch müsste das Adsorptionsvolumen (Parameter c) für alle Kurven einer Schar (gleiches Adsorbens) konstant bleiben. Die Berechnungen jedoch zeigten, dass das Adsorptionsvolumen mit steigender Temperatur abnimmt. Die Isothermen der absoluten Adsorption, die mit Hilfe des errechneten Adsorptionsvolumens festgelegt werden könnten, würden also mit steigender Temperatur kleinere Sättigungswerte aufweisen. Theoretisch sollte aber stets derselbe Wert resultieren, da in der Ableitung der Gleichung das Adsorptionsvolumen als konstant vorausgesetzt wurde.



Figur 16

Konstruktive Ueberprüfung der Versuchsergebnisse.

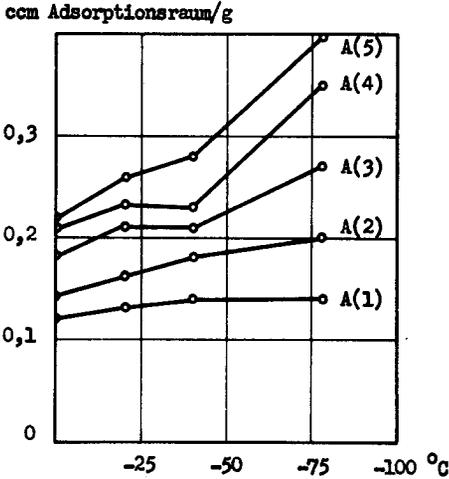
III. Zusammenhänge zwischen physikalischer Charakterisierung
und Hochdruckadsorption.

1. Die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionsvolumens

Aus den experimentell ermittelten Hochdruckisothermen wurden zunächst von den Kohlen A (1 - 5) für die Temperaturen von -78° , -40° , -20° und 0° C die Adsorptionsvolumina errechnet. In Figur 17 sind diese Volumina als Funktion der Adsorptionstemperatur wiedergegeben. Es geht daraus hervor, dass der Adsorptionsraum von Kohlen mit grosser Oberfläche mit steigender Adsorptionstemperatur prozentual schneller abnimmt als von solchen mit kleiner Oberfläche.

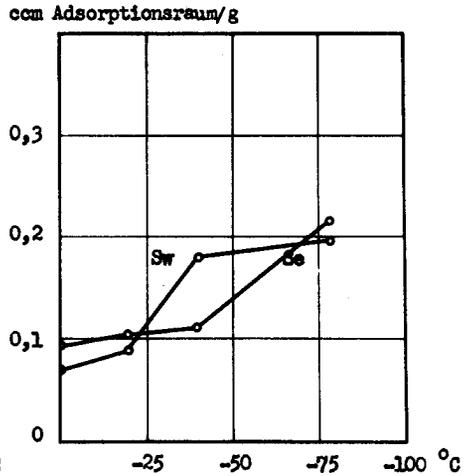
Einerseits könnte die raschere Abnahme des Adsorptionsvolumens im Hinblick auf die Porenverteilung durch Ausfall der adsorptiven Kräfte einer grösseren Anzahl von Mikroporen erklärt werden, indem angenommen wird, dass diese zufolge der erhöhten Wärmebewegung des Gases dasselbe nicht mehr zu adsorbieren vermögen. Andererseits muss die Möglichkeit eines mehrmolekularen Schichtaufbaus in Erwägung gezogen werden, der durch tiefe Temperaturen und hohen Druck begünstigt wird. Ein Vergleich mit den Isothermen bei -195° C (siehe Figur 6) zeigt, dass die Kohlen A (1, 2, 3, 4, 5) in dieser Reihenfolge in zunehmendem Masse den Aufbau mehrmolekularer Schichten begünstigen. Mit steigender Temperatur aber werden höhermolekulare Schichten schneller abgebaut, woraus sich die stärkere Abnahme des Adsorptionsvolumens erklären liesse. Da der prozentuale Anteil des Mikroporenvolumens am Totalporenvolumen für die in Frage stehenden Kohlen praktisch konstant bleibt (vgl. Tabelle II), muss letztgenannte Möglichkeit als für die Abnahme des Adsorptionsvolumens bestimmend angesehen werden.

In Figur 18 ist dieselbe Funktion für das weitporige sowie für das engporige Silicagel dargestellt. Aus den Isothermen bei -195° C geht hervor, dass es besonders beim weitporigen Silicagel zur Adsorption in mehrfacher Schicht kommt. Die Abnahme des Adsorptionsraums ist denn auch grösser als bei einer Kohle mit vergleichbarer Oberfläche.



Figur 17

Die Abhängigkeit des Adsorptionsraumes der Kohlen A (1 - 5) von der Temperatur.



Figur 18

Die Abhängigkeit des Adsorptionsraumes der Silicagele Sw und Se von der Temperatur.

2. Vergleich zwischen Oberfläche und Maxima.werten der differentiellen Adsorption.

In Tabelle V sind die differentiell adsorbierten maximalen Gasmengen, wie sie für die diversen Kohle- und Silicagelesorten gefunden wurden, zum Vergleich mit den aus den Isothermen bei -195° errechneten Oberflächenwerten aufgeführt. Die jeweils adsorbierten Maximalmengen sind dabei den Figuren 15 (h, i) und 16 (a - h) entnommen worden.

Es ist daraus ersichtlich, dass das Verhältnis zwischen den Oberflächen zweier Kohlen gleicher Provenienz und den adsorbierten Maximalbeträgen bei gleicher Temperatur ungefähr dasselbe ist. Diese Beziehung wird umso besser erfüllt, je näher die verglichenen Oberflächenwerte beieinander liegen und

Tabelle V

Vergleich der Oberflächen mit den Adsorptionsmaxima

Adsorbens	Oberfläche m ² /g	Adsorptionsmaximum ccm/g			
		0°	-20°	-40°	-78°
A (5)	1258	107,5	117,5	135,5	175,7
A (4)	1041	94,0	101,5	113,0	146,0
A (3)	836	71,2	80,2	92,0	112,8
A (2)	725	64,2	72,0	85,0	99,0
A (1)	537	56,5	63,2	71,0	84,5
A (5a)	1508	112,0	123,5	141,3	179,2
A (4a)	1089	92,5	105,0	118,5	150,2
A (51a)	1881	120,1	137,7	151,2	194,0
Se	711	44,0	52,0	59,5	79,0
Sw	417	30,0	34,5	44,0	61,5

je ähnlicher die Porenverteilung ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Adsorptionsvolumen für die einzelnen Adsorbensarten mit steigender Adsorptionstemperatur prozentual nicht im gleichen Masse abnimmt, wie oben gezeigt wurde. Ausserdem liegen die Maxima für Kohlen mit kleinerer Oberfläche im Gebiete niedrigerer Drucke als diejenigen der Kohlen mit grosser Oberfläche, wodurch die jeweils verglichenen Mengen für kleinere Oberflächen relativ grösser werden. So weist beispielsweise das weitporige Silicagel bei -78° C trotz kleinerer Oberfläche einen grössern Adsorptionsraum auf als die Kohle A (1). Das Maximum liegt aber im Falle des Silicagels im Gebiete wesentlich grösserer Dichte resp. höheren Drucks, so dass die adsorbierte Menge relativ kleiner bleibt. Ueberdies

muss angenommen werden, dass die Dichte der adsorbierten Phase nicht in beiden Fällen den gleichen Wert erreicht.

Aus den gemachten Feststellungen geht hervor, dass nicht nur der Adsorptionsraum als solcher die Höhe und Lage der Maxima bestimmt, sondern dass auch die Art und Weise, wie er zur Verfügung steht, also die Porenverteilung, wesentlichen Einfluss ausübt.

3. Die Schichtdicke bei der Hochdruckadsorption

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Adsorption, trotzdem hier die Temperaturen in den Hochdruckversuchen wesentlich über der kritischen Temperatur des adsorbierten Gases lagen, wahrscheinlich in mehrmolekularen Schichten erfolge. Es soll versucht werden, diese Annahme noch besser zu begründen.

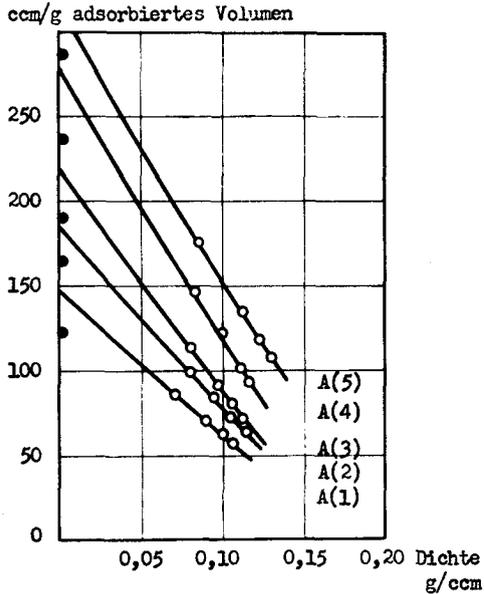
Mit Hilfe der Gleichungen von Joyner und Brunauer (vgl. S. 31) kann aus den Tieftemperaturisothermen (-195°C) auf das monomolekular adsorbierte Gasvolumen geschlossen werden. Für die Hochdruckisothermen liegt der Schluss nahe, dass den Maxima ebenfalls monomolekulare Bedeckung zukomme. In Figur 19 sind die Adsorptionsmaxima der Aktivkohlen A (1 - 5), bezogen auf die reale Dichte für die Temperaturen -78° , -40° , -20° und 0°C mit jenen Werten für die jeweils monomolekular adsorbierten Volumina bei -195°C in Beziehung gesetzt.

Für die Abszisse der Maxima wurde früher gefunden:

$$x_{\max.} = \frac{\sqrt{\frac{a}{c}} - 1}{b}$$

und für die Ordinate:

$$y_{\max.} = \frac{c}{b} \left[\sqrt{\frac{a}{b}} - 1 \right]^2$$



○ Maxima der Hochdruckadsorption bei -78, -40, -20 und 0 C. Volumen für monomolekulare Bedeckung bei -195° C.

Figur 19

Die Linien der Adsorptionsmaxima für die Aktivkohlen A (1 - 5).

Analytisch geometrisch betrachtet, bewegt sich also das Maximum bei variabler Temperatur (Parameter a) auf einer Parabel. Ein Vergleich mit der Figur zeigt, dass selbst bei Annahme einer sehr schwachen Krümmung keine dieser Parabeln durch die Punkte der für -195° C errechneten monomolekular adsorbierten Volumina verläuft. Es scheint also, dass den Maxima bereits eine mehrmolekulare Bedeckung zugeschrieben werden muss. Allerdings ist noch der Umstand in Berücksichtigung zu ziehen, dass das Adsorptionsvolumen mit steigender Temperatur abnimmt und so den Verlauf der Parabeln beeinflusst. Da aber selbst die Linie der Maxima der Kohle mit der kleinsten Oberfläche (A(1)), deren Adsorptionsvolumen also der schwächsten Abnahme unterworfen ist, denselben Verlauf zeigt, darf dieser Rückschluss wohl gezogen werden. -

Z u s a m m e n f a s s u n g

1. Es wurden zur Abklärung von Zusammenhängen zwischen Mikrostruktur und Hochdruckadsorption, auch im Hinblick auf die Hochdruckkatalyse, systematische Untersuchungen mit verschiedenen verhältnismässig aktiven Adsorptionsmitteln durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die bekannten Theorien der Tieftemperatur- sowie der Hochdruckadsorption eingehend behandelt.
2. Zur Untersuchung gelangten je ein eng- und ein weitporiges Silicagel sowie einige Aktivkohlen, die sich durch die Art der Aktivierung unterschieden.
3. Die Mikrostruktur dieser Adsorptionsmittel wurde mit Hilfe der physikalischen Grössen wie Oberfläche, Porenverteilung, Porenvolumen, wahre und reale Dichte sowie Schüttgewicht festgelegt.
4. Für die Hochdruckadsorptionsversuche wurde eine spezielle Apparatur konstruiert. Auf Grund von experimentellen Blindkurven wurden die für die verschiedenen Adsorptionsmittel resultierenden Adsorptionswerte bestimmt und als Funktion des Drucks sowie der Dichte graphisch dargestellt und diskutiert.
5. Für alle experimentellen Daten der Hochdruckadsorption wurde eine sehr gute Uebereinstimmung mit den nach der Theorie zu erwartenden Werten festgestellt.
6. Bei den einzelnen Adsorbensarten wurde für die Grösse des Adsorptionsraumes eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Temperatur gefunden und dieselbe zu deuten versucht.

7. Für die unter hohen Drucken an Adsorptionsmitteln mit ähnlicher Mikrostruktur im Adsorptionsmaximum der differentiellen Adsorption adsorbierten Gasmengen konnte festgestellt werden, dass diese sich entsprechend den zugehörigen Oberflächenwerten verhalten. Die auftretenden Abweichungen konnten durch Vergleich der unterschiedlichen Mikrostruktur erklärt werden.

 8. Die Vermutung, dass die Adsorption eines Gases an porösen Stoffen selbst oberhalb der kritischen Temperatur in mehrmolekularer Schicht erfolge, konnte durch Vergleich mit den beim Siedepunkt des betreffenden Gases monomolekular adsorbierten Gasmengen erhärtet werden.
-

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) H. Briggs & W. Cooper, Proc.Roy.Soc.Edinburgh 41,119 (1920)
- (2) A.M. Williams, Proc.Roy.Soc.Edinburgh 39, 48(1918/19)
- (3) F.A. Henglein & M. Grezenkovski, Z.angew.Chem. 38,1186 (1925)
- (4) P.K. Frolich & A.K. White, Ind.Eng.Chem. 22,1058 (1930)
- (5) J. Langmuir, Am.Soc. 40,1386 (1918)
- (6) J.W. McBain & G.T. Britton, Am,Soc. 52,2198 (1930)
- (7) E.L. Lederer, Koll.Z. 61,323 (1932)
- (8) Remy, Koll.Z. 61,313 (1932)
- (9) A.S. Coolidge, Am.Soc. 56,554 (1934)
- (10) A.v. Antropoff, Z.El.Chem. 39,616 (1933)
- A.v. Antropoff, F. Steinberg, Z.El.Chem. 42,544 (1936)
- A.v. Antropoff, H. Ppropfe, Atti X Congr.Intern.Chim.1938 II,89
- A.v. Antropoff, R. Schaeben, Z.El.Chem. 44,586 (1938)
- L. Schaeben, Ueber die Adsorption von Gasen,Diss.Bonn (1939)
- A.v. Antropoff, Koll.Z. 98,249 (1942)
- W. Jüngerich,Ueber die Adsorption von Gasen,Diss.Bonn (1950)
- (11) A. Eucken, Verh.Dtsch.phys.Ges. 16,345 (1914)
- (12) J. Langmuir, Am.Soc. 40,1386 (1918)
- (13) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation lo, (1928)
- (14) A.v. Antropoff, Koll.Z. 98,249 (1942) 99,35 (1942)
- (15) H. Volmer, Z.Phys.Ch. 115,256 (1925)
- (16) S. Brunauer, P.H. Emmett & E. Teller, Am.Soc. 60,309 (1938)
- (17) S. Brunauer, W.E. Deming, L.S. Deming & E. Teller, Am.Soc. 62,1723 (1940)
- (18) G.F. Hüttig, M. 78,177 (1948)
- (19) W.D. Harkins & G. Jura, Am.Soc. 66,1366 (1944)
- (20) L.G. Joyner, E.B. Weinberger & C.V. Montgomery, Am.Soc. 67,2182 (1945)
- (21) P.H. Emmett & S. Brunauer, Am.Soc. 59,1553 (1937)
- (22) G.F. Hüttig, M. 78,177 (1948)
- (23) W.D. Harkins & G. Jura, Am.Soc. 66,1366 (1944)
- (24) A.G. Foster, J.Phys.Chem. 53,1166 (1949)

- (25) W. Thomson, Phil.Mag. (4) 42,448 (1871)
- (26) H.C. Howard & G.A. Hulett, J.Phys.and Coll.Chem. 28,1082(1924)
- (27) H.C. Cude & G.A. Hulett. Am.Soc. 42;391 (1920)
- (28) W.D. Harkins & D.T. Ewing, Am.Soc. 43,1787 (1921)
- (29) C.G. Shull, P.B. Elkin & L.C.^o Roess, Am.Soc. 70,1410 (1948)
- (30) B.A. List, Diss. ETH (1953)
- (31) H. Mahler, Diss. ETH (1946)
- (32) H. Perry, Chem.Eng.Handbook 489 (1941)
-

Lebenslauf

Ich wurde am 28. Februar 1927 in Grenchen (SO) geboren. Dasselbst besuchte ich die Primar- sowie die Bezirksschule und trat anschließend in die Realabteilung der Kantonschule Solothurn ein. Nach bestandener Maturitätsprüfung immatrikulierte ich mich im Herbst 1946 an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Nachdem mir im Herbst 1950 das Diplom als Ingenieur-Chemiker verliehen worden war, führte ich im Technisch-chemischen Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Guyer die vorliegende Promotionsarbeit aus.

Zürich, im Oktober 1954