

## Notiz zur Berechnung der Adsorption von Dämpfen bei verschiedenen Temperaturen.

Von Dr. L. BERÉNYI, Berlin-Dahlem.

Die Erscheinung der Dampfadsorption hat in letzter Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr als bisher auf sich gelenkt<sup>1)</sup>. Es dürfte daher von Interesse sein zu zeigen, wie man die Menge adsorbiert Dämpfen bei verschiedenen Temperaturen aus einer einzigen gemessenen Ausgangsisotherme durch Rechnung ermitteln kann.

Als Grundlage der Rechnung dient die Polanyische Adsorptions-theorie<sup>2)</sup>. Sie setzt die Kenntnis der Zustandsgleichung des adsorbierten Stoffes innerhalb eines Druckbereiches voraus, der nur für wenige Gase und Flüssigkeiten durchgemessen ist und der auch von den bekannten Zustandsformeln nicht mit hinreichender Genauigkeit beherrscht wird, so daß die exakte Berechnung auf verhältnismäßig wenige Fälle beschränkt ist. Eine Möglichkeit, ohne Kenntnis der speziellen Zustandsgleichung des Adsorbendums auszukommen, besteht aber für ein Temperaturgebiet, innerhalb dessen gewisse allgemeine Zustandsregelmäßigkeiten herrschen, und insbesondere das „Theorem der übereinstimmenden Zustände“<sup>3)</sup> soweit erfüllt ist, daß die aus ihrer Anwendung folgenden Fehler die Fehler der experimentellen Bestimmung adsorbieter Mengen (wenige Prozente) nicht übersteigen. Ein solches Temperaturgebiet erstreckt sich für die meisten Stoffe, deren Siedetemperaturen etwa zwischen 170 und 400 abs. Grade liegen, unter- und oberhalb des Siedepunktes, etwa vom 0,6fachen bis zum 1,4fachen Wert der Siedetemperatur in absoluter Zählung ( $T_s$ ).

Die im folgenden mitgeteilte Rechenmethode zur Ermittlung von Dampfadsorptionswerten in diesem Temperaturgebiet hat das oben erwähnte Theorem und einige weitere vereinfachende Annahmen zur Grundlage. Ihre Anwendung bedingt im Höchstfalle einen Fehler von  $\pm 5\%$  der adsorbierten Menge, gegenüber den Werten, die durch Berücksichtigung der speziellen Zustandsgleichung des adsorbierbaren Stoffes erhalten werden könnten; sie dürfte also den meisten Anforderungen genügen. Nur bei stark assoziierten Substanzen (wie Wasser) kann die Abweichung von der Theorie 20% erreichen. Vorausgesetzt ist natürlich, daß es sich um reversible, rein physikalische Adsorption chemisch homogener Dämpfe handelt, oder um Adsorption solcher Dämpfe aus Gemischen mit Gasen, die nur wenig adsorbiert werden, wie Luft, Wasserstoff usw.

## Rechenanleitung.

Unsere Aufgabe sei die folgende: Es liegt eine gemessene Adsorptionsisotherme vor, d. h. eine Anzahl zusammengehöriger Wertepaare  $p_1$  = Gasdruck,  $x_1$  = adsorbierte Menge, bei der Temperatur  $T_1$  gemessen, und es wird der Verlauf der Adsorptionsisothermen bei verschiedenen anderen Temperaturen  $T_2$  gesucht.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt, indem man aus einzelnen gemessenen Wertepaaren ( $p_1, x_1$ ) Wertepaare ( $p_2, x_2$ ) der gesuchten Isothermen berechnet. Hat man auf diese Weise eine Reihe  $p_2, x_2$ -Werte gewonnen, so gleicht man diese am besten entsprechend der Freundlichischen Formel<sup>4)</sup> im  $\log p$  -  $\log x$  - Diagramm aus.

Nachfolgend werden die Gleichungen angegeben, die ein Wertepaar  $p_2, x_2$  aus einem Paare  $p_1, x_1$  zu berechnen gestatten. Aus unserem Rechenbeispiel wird man sehen, daß  $x_2$  sich im allgemeinen nur um den Betrag einer Korrekturgröße, die 30% nicht übersteigt, von dem zum Ausgang genommenen  $x_1$  unterscheidet. Im wesentlichen handelt es sich also um Berechnung des Gasdruckes bei geänderter Temperatur, bei nahezu ungeänderter adsorbierten Menge.

Zur Berechnung von  $x_2$  aus  $x_1$  dient die Formel:

$$(1) \quad x_2 = x_1 \left( 1 + \frac{F_2 - F_1}{100} \right).$$

Die Differenz  $F_2 - F_1$  ist die erwähnte Korrekturgröße, welche  $x_1$  in  $x_2$  überführt.  $F_2$  und  $F_1$  berücksichtigen die thermische Ausdehnung und die Kompression der adsorbierten Schicht. Sie bezeichnen den Wert

<sup>1)</sup> Über Anwendungen der Dampfadsorption in Analyse und Technik s. z. B. Berl. und Andress, diese Zeitschrift 34, 125 [1921]; Berl. und Andress, ebenda S. 278; Carstens, ebenda S. 389; ferner Müller, Chem. Metall. Eng. 23, 1155, 1219, 1251 [1920] und Burell, Oberfell und Voress, ebenda 24, 156 [1921], sowie eine stetig wachsende Patentliteratur.

<sup>2)</sup> Polanyi, Verb. d. Deutsch. phys. Ges. 16, 1012 [1914], 18, 55 [1916]. Ztschr. f. Elektrochem. 26, 370 [1920], Festschr. d. Kaiser-Wilh.-Ges., S. 171; ferner Berényi, Ztschr. f. phys. Chem. 94, 628 [1920] und ebenda in einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung. Eine Darstellung der Theorie bringt auch Freylich, Kapillarchemie, Leipzig 1922, S. 165 u. folg.

<sup>3)</sup> Siehe z. B. Nernst, Theor. Chem. 8.—10. Aufl., S. 236.

<sup>4)</sup> Siehe z. B. die Kapillarchemie dieses Autors.

einer Größe  $F$ , bei der Temperatur  $T_2$  bzw.  $T_1$ . Ihren Wert entnehme man der Tabelle 1<sup>5)</sup>.

Tabelle 1.

$T/T_s$	Prozentuelle Korrektur $F$ für den Gasdruck in Millimeter Hg				
	0,1	1	10	100	1000
0,6	+ 17	+ 18	+ 19	—	—
0,7	+ 14	+ 15	+ 16	—	—
0,8	+ 11	+ 12	+ 13	+ 14	—
0,9	+ 6	+ 8	+ 10	+ 11	+ 12
1,0	+ 1	+ 3	+ 5	+ 7	+ 9
1,1	— 4	— 2	+ 1	+ 3	+ 5
1,2	— 10	— 7	— 4	— 1	+ 1
1,3	— 17	— 14	— 10	— 7	— 4
1,4	— 25	— 21	— 17	— 13	— 10

Wie ersichtlich, ist  $F$  nicht nur von  $T$ , sondern — wenn auch weniger stark — auch vom Druck abhängig.

In die Formel zur Berechnung von  $p_2$  aus  $p_1$  gehen die zugehörigen absoluten Temperaturen, sowie die Sättigungsdrücke  $\pi_2$  und  $\pi_1$  bei diesen Temperaturen ein. Außerdem kommen in dieser Formel zwei Korrekturgrößen  $E_2$  und  $E_1$  vor, welche der Abweichung des Dampfes von den Gasgesetzen bei  $T_2$  bzw.  $T_1$  Rechnung tragen. Sie sind in den meisten Fällen nur von geringem Einfluß auf den gesuchten Wert und können bei Überschlagsrechnungen vernachlässigt werden. Die Formel lautet:

$$(2) \quad T_2 \log p_2 - T_1 \log p_1 = (T_2 \log \pi_2 - E_2) - (T_1 \log \pi_1 - E_1)$$

oder:

$$(2a) \quad \log p_2 = \frac{T_1 \log p_1 + [(T_2 \log \pi_2 - E_2) - (T_1 \log \pi_1 - E_1)]}{T_2}.$$

Die Werte für  $E_2$  bzw.  $E_1$  sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2.

$T/T_s$	E
0,6	0
0,7	0
0,8	0
0,9	0
1,0	0
1,1	4
1,2	10
1,3	18
1,4	30

## Rechenbeispiel.

Den Gebrauch der Formeln und Tabellen möge ein Beispiel erläutern.

Berl und Andress<sup>6)</sup> haben die Adsorption sechs verschiedener organischer Dämpfe an „aktiver“ Kohle (der Farbenfabriken Bayer) gemessen. Besonders ausführlich sind ihre Messungen für Äther, dessen Adsorption zwischen 0° und 100° von 10 zu 10 Graden gemessen wurde. Es soll gezeigt werden, wie man aus Wertepaaren einer ihrer Ätherisothermen die übrigen Isothermen durch Rechnung ermitteln kann.

Wir wählen hier die 50° C (= 323 abs.)-Isotherme zur Ausgangsisotherme und entnehmen ihr die in die erste und zweite Spalte der Tabelle 3 gestellten Wertepaare  $p_1, x_1$ . In der letzten Spalte derselben Tabelle findet man die entsprechenden Werte  $T_1 \log p_1$ , die wir zur Auswertung der Gleichung (2a) nötig haben.

Tabelle 3.

$x_1$ in Milligramm	$p_1$ in Millimtr. Hg	$\log p_1$	$T_1$	$T_1 \log p_1$
52	0,36	— 0,443		— 143
106	4,2	+ 0,824		+ 203
152	14,5	+ 1,162		+ 376
190	34	+ 1,532		+ 496
220	85	+ 1,930		+ 624

<sup>5)</sup> Bei der Konstruktion dieser Tabelle ist die Korrektur für die thermische Ausdehnung auf Grund der Messungen von Joung (nach Nernst, Theor. Chem., S. 241) an  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5F$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5Br$ ,  $C_6H_5J$ ,  $CCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $(C_2H_5)_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_6H_5OH$ ,  $C_6H_5OH$ ,  $CH_3COOH$  angebracht. Die Kompressibilitätskorrektur ist auf Grund Amagats Messungen an Äther (nach Landolt und Börnsteins Tabellen) und unter Annahme eines mittleren Adsorptionspotentiales von 3000 cal. eingesetzt. — Beide Arten von Korrekturen ergeben vereinigt die Werte der Größe  $F$ .

<sup>6)</sup> Diese Zeitschrift 34, 369, 377 [1921].

Sodann berechnen wir den Klammerausdruck der Gleichung (2a):  
Tabelle 4.

Temp. in °C	T	T/T <sub>s</sub> <sup>7)</sup>	$\pi$ in Milli- meter <sup>8)</sup>	T log $\pi$	E <sup>9)</sup>	T log $\pi$ — E	Klammerausdruck T <sub>s</sub> log $\pi_2$ — E <sub>2</sub> — 1008
0	273	0,885	184	618	0	618	— 390
10	283	0,916	286	692	0	692	— 316
20	293	0,947	432	770	0	770	— 238
30	303	0,981	634	850	0	850	— 158
40	313	1,01	907	629	0	929	— 79
50	323	1,05	1265	1010	2	1008 <sup>10)</sup>	0
60	333	1,08	1725	1080	3	1077	— 69
70	343	1,11	2305	1150	4	1146	— 138
80	353	1,14	3023	1230	6	1224	— 216
90	363	1,18	3898	1355	8	1297	— 289
100	373	1,21	4953	1376	10	1366	— 358

Indem man nun die Werte der letzten Spalte der Tabellen 3 und 4 gemäß Gleichung (2a) verwendet, gewinnt man für jede Temperatur je fünf  $p_2$ -Werte, den fünf  $p_1$ -Werten der Ausgangsisotherme entsprechend.

Die Ermittlung der zugehörigen  $x_2$ -Werte erfolgt im Sinne von Gleichung (1) durch Anbringung der prozentuellen Korrektur  $F_2/F_1$  an den  $x_1$ -Werten der Ausgangsisotherme. So findet man z. B. die  $F_2$ - und  $F_1$ -Werte, mit denen man den  $x_1$ -Wert des Wertetripels

$$T_1 = 323 = 1,05 T_s \quad p_1 = 0,36 \text{ mm} \quad x_1 = 52 \text{ mg}$$

zu korrigieren hat, um zum  $x_2$ -Wert des Wertetripels

$$T_2 = 273 = 0,885 T_s \quad p_2 = 0,011 \text{ mm} \quad x_2 = ?$$

zu gelangen, durch Interpolation an den entsprechenden Stellen der Tabelle 1 zu

$$F_2 = +5 \quad \text{und} \quad F_1 = -1.$$

Also beträgt die Korrektur

$$F_2 - F_1 = (+5) - (-1) = +6\%,$$

wodurch sich  $x_2$  zu 55 mg ergibt.

Auf diese Weise ließ sich nachfolgende Zusammenstellung gewinnen (Tabelle 5). Die in der dritten Spalte stehenden  $x$ -Werte sind aus der 50°-Isotherme berechnet, die danebenstehenden in der vierten Spalte aus den Kurven von Berl und Andress entnommen.

Tabelle 5.  
Äther nach Berl und Andress.

Temp. in °C	p in Milli- meter	x be- rechnet	x be- obachtet	Temp. in °C	p in Milli- meter	x be- rechnet	x be- obachtet
0	0,011	55	*	60	0,61	52	53
	0,20	111	105		6,4	105	105
	0,9	159	160		21,3	151	150
	2,4	201	200		49	187	180
	7,1	235	255		119	217	*
	0,024	54	*		0,99	51	52
10	0,39	110	105	70	9,7	104	100
	1,65	158	155		30,8	149	140
	4,25	199	205		69	185	180
	12,1	232	255		166	214	*
	0,050	54	*		1,64	51	54
	0,73	109	105		14,9	103	100
20	3,0	157	160	80	46	148	140
	7,5	196	200		104	183	175
	20,3	229	235		240	211	*
	0,10	53	50		2,53	50	55
	1,36	108	105		22,1	102	100
	5,3	155	155		63,5	146	130
30	12,9	194	195	90	142	181	*
	34	226	235		332	208	*
	0,19	53	49		3,73	50	57
	2,4	107	105		31,0	101	95
	40	154	150		88	145	125
	8,9	192	190		192	179	*
40	20,9	192	190	100	243	205	*
	54	223	225		243	205	*
	0,36	[52]	52				
	4,2	[106]	106				
	14,5	[152]	152				
	34	[190]	190				
[50]	85	[220]	220				

[ ] Werte der Ausgangsisotherme.

\* bedeutet, daß die entsprechende Beobachtung fehlt.

Man sieht, daß die Übereinstimmung praktisch ausreicht und die Abweichungen wahrscheinlich innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

<sup>7)</sup> Siedepunkt des Äthers = 35,6° C = 308,6 abs.

<sup>8)</sup> Nach Landolt und Börnsteins Tabellen.

<sup>9)</sup> Interpoliert nach Tabelle 2.

<sup>10)</sup> =  $T_1 \log \pi_1$ , da dieser Wert sich auf die Ausgangstemperatur bezieht.

### Die übrigen Messungen von Berl und Andress und deren theoretische Berechnung.

Auf ähnliche Weise ist auch das übrige Material von Berl und Andress verarbeitet und nachfolgend zusammengestellt worden. Das Bild ist ungefähr dasselbe wie bei Äther.

Tabelle 6.  
Benzol.

Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet	Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet
0	0,053	167	*	[50]	1,4	[160]	160
	0,13	208	210		3,0	[200]	200
	0,39	258	260		7,5	[250]	250
	1,11	300	305		18,5	[300]	300
20	0,22	165	170	100	13,8	151	125
	0,52	205	205		26	190	150
	1,43	256	250		59	238	190
	3,9	306	300		129	286	*

Tabelle 7.  
Aceton.

Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet	Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet
0	0,020	63	*	[50]	0,7	[60]	60
	0,070	89	*		2,0	[85]	85
	1,45	218	200		26	[210]	210
	4,2	280	270		65	[270]	270
20	0,10	62	65	100	7,5	57	45
	0,32	87	95		18,7	81	67
	5,4	215	215		25	172	202
	14,6	276	275		378	260	*

Tabelle 8.  
Methylalkohol.

Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet	Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet
0	0,056	21	*	[50]	2,0	[20]	20
	0,28	49	46		8,0	[47]	47
	1,0	93	98		23	[90]	90
	5,0	223	250		90	[215]	215
20	0,28	21	18,5	100	25	19	25
	1,28	48	46		82	45	56
	4,1	92	100		206	87	*
	18,4	220	250		676	207	*

Tabelle 9.  
Äthylalkohol.

Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet	Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet
0	0,033	59	*	[50]	1,6	[56]	56
	0,096	90	86		3,5	[86]	86
	0,18	121	110		6,0	[115]	115
	0,36	168	145		11,0	[160]	160
20	0,19	58	60	100	23	53	68
	0,46	88	90		46	82	98
	0,83	119	120		74	109	130
	1,6	165	158		123	152	175

Tabelle 10.  
Chloroform.

Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet	Temp. in °C	p	x be- rechnet	x be- obachtet
0	0,01	181	*	[50]	0,35	[175]	175
	0,07	332	*		1,8	[320]	320
	0,46	480	470		8,0	[465]	465
	1,31	560	560		20,5	[540]	540
20	0,05	180	*	100	4,0	169	185
	0,30	328	325		16,2	308	300
	1,86	475	485		63	450	*
	4,5	555	570		135	520	*

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Näherungsverfahren angegeben, das erlaubt, die Polanyische Adsorptionstheorie