

## Über die Adsorptionsintensität und ihre Bedeutung für technische Vorgänge.

Von Prof. Dr. J. TRAUBE,

Kolloidchemisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg.

(Eingeg. 22. Dezember 1930.)

Bekanntlich können wir eine Energiegröße wie etwa die thermische oder elektrische oder mechanische Energie aus zwei Faktoren aufbauen: einer Kapazitäts- und einer Intensitätsgröße.

Der Umstand, daß man auf gewissen bedeutsamen Gebieten der physikalischen Chemie und der Kolloidlehre im wesentlichen nur den einen Faktor der in Betracht kommenden Energieart berücksichtigte, hat infolge einseitiger Behandlung der betreffenden Gebiete nicht zu einer genügend umfassenden Erklärung sämtlicher Vorgänge geführt.

Ein Beispiel hierfür ist das Gebiet der Vorgänge, welche sich in den Lösungen abspielen, sofern man den Betrachtungen die Theorien von van 't Hoff und Arrhenius zugrunde legt, und dasselbe gilt für das besondere Gebiet der für den Kolloidchemiker so bedeutungsvollen Adsorptionsvorgänge.

Die Lösungstheorie von van 't Hoff und in Ergänzung derselben die Theorie von Arrhenius können gewiß auf mancherlei Erfolge zurückblicken, aber das große Gebiet der Löslichkeitsvorgänge und das Gebiet aller derjenigen Vorgänge, welche die Erscheinungen der Grenzflächenspannung umfassen, vermögen diese Theorien nicht zu deuten, denn sie rechnen zwar in ausgiebigster Weise mit der Zahl der gelösten Teilchen, einer Kapazitätsgröße, aber sie sehen ab von der zweiten für die Lösungsenergie ebenso wichtigen Größe, derjenigen Größe, welche von mir als Haftintensität bezeichnet wurde und die nichts anderes ist als die bekannte Größe  $a$  von van der Waals. Ihre Ausschaltung, selbst bei den verdünnten Lösungen, ist nicht angängig.

Nicht unähnlich liegen die Dinge auf dem Gebiete der Adsorptionsvorgänge. Was von mir allgemein als Haftintensität bezeichnet wurde, wird man auf dem Gebiete der Adsorptionserscheinungen zum Teil mit der Bezeichnung Adsorptionsintensität benennen. Wenn man aber das hervorragendste Werk auf kolloidem Gebiete sich ansieht: Die Capillarchemie von Herbert Freundlich, so sind es hier wie in anderen Werken und Abhandlungen über Adsorption an erster Stelle die Kapazitätsgrößen gewesen, die man in Rechnung zog. Man studierte besonders die Frage: wieviel von dem Adsorptiv wird unter gegebenen Bedingungen von einem Adsorbens adsorbiert, und die Boedeker-Freundliche Theorie steht im Vordergrund der Betrachtungen. Gewiß ist auch schon von Adsorptionsintensitäten die Rede<sup>1)</sup>. Indessen die gebührende Berücksichtigung,

welche der Adsorptionsintensität als zweitem Hauptfaktor der Adsorptionsenergie zukommt, hat diese überaus wichtige Größe ganz gewiß bisher nicht gefunden.

Von mir wurde in früheren Arbeiten gemeinsam mit meinen Schülern<sup>2)</sup> gezeigt, wie einfach und übersichtlich sich die Vorgänge auf dem Adsorptionsgebiete gestalten, wenn man die Haftintensitäten und Adsorptionsintensitäten berücksichtigt.

In der Arbeit von Traube und Nishizawa wurde gezeigt, daß die Adsorptionsgrößen der verschiedenen Fettsäuren aus ihren wässrigen Lösungen gegenüber den verschiedensten festen Adsorbentien abhängig waren von der Differenz der Adsorptionsintensitäten der Fettsäuren gegenüber dem Adsorbens und der Größe der Haftintensitäten der Fettsäuren am Lösungsmittel, welche sich beispielsweise aus der Oberflächenspannung der Lösung berechnen ließen. Je größer jene Adsorptionsintensität und je geringer die Haftintensität des Adsorptivs am Wasser war, um so größer war die adsorbierte Menge. In weiteren Abhandlungen wurde darauf hingewiesen, wie einfach übersichtlich sich die Adsorptionsvorgänge gestalten, wenn man Haftintensität und Adsorptionsintensität in den Vordergrund der Betrachtungen stellte, wenn auch zugegeben werden soll, daß von einer quantitativen Erfassung der Vorgänge nur vereinzelt die Rede sein konnte, wie beispielsweise in homologen Reihen, in welchen die bekannte Regel des Verfassers sich als gültig erwies.

Zeigen wir an der Besprechung eines wichtigen technischen Gebietes die Bedeutung des Begriffes der Adsorptionsintensität, und zwar an dem Gebiete der Flotationsvorgänge.

Es sei hier hingewiesen auf die zitierten Arbeiten von mir und meinem Schüler O. Bartsch, in denen die Beziehungen von Flotation und Adsorption zuerst behandelt wurden. Alsdann aber wurde von mir gelegentlich eines in der Zeitschrift Metall u. Erz<sup>3)</sup> veröffentlichten Vortrages zuerst darauf hingewiesen, daß die Adsorptionsintensität eines Öles oder sonstigen Flotationsmittels ausschlaggebend sei für dessen flotierende Wirkung, und analoge Gedanken wurden alsdann auch von Gaudin<sup>4)</sup> geäußert.

Mein Schüler R. Braunstein zeigte u. a. in seiner noch nicht veröffentlichten Diplomarbeit<sup>5)</sup>, daß das apolare reine Paraffin keine Flotationswirkungen zeigt. Setzt man hingegen geringe oder größere Mengen

die Bestimmung der Quellungsdrucke und Dampfdrucke. Die Ansichten von Polanyi über das Adsorptionspotential siehe Freundlich, Capillarchemie S. 186 [1930].

<sup>2)</sup> Traube u. Nishizawa, Kolloid-Ztschr. 32, 383 [1923]. O. Bartsch, ebenda 38, 321 [1930], u. Kolloidchem. Beih. 20 u. 50 [1924]. Siebeneicher, Inaug.-Diss., Univers. 20, 1 u. 50, Berlin 1928. Budilof, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Charlottenburg 1928.

<sup>3)</sup> J. Traube, Metall u. Erz, Heft 23 [1928].

<sup>4)</sup> Gaudin, Engin. Mining Journ. 124, 1045 [1927].

<sup>5)</sup> R. Braunstein, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Charlottenburg 1928.

<sup>1)</sup> Insbesondere sei auf die Arbeit von A. Kuhn, Überblick unserer jetzigen Kenntnisse über Wasserbindung in Kolloiden, Kolloid-Ztschr. 35, 275 [1929], hingewiesen. Kuhn unterscheidet die Wasserbindungskapazität und Wasserbindungsintensität und er nennt als Methoden, welche zur Bestimmung der Intensität mit der das Wasser von Kolloiden festgehalten wird, die Gefrierpunktmethode, die Benetzungswärme, die Quellungswärme, Quellungsgeschwindigkeit, sowie

der polaren Ölsäure hinzu, so steigt die Flotationswirkung proportional dem Ölsäuregehalt. Aber nicht alle polaren Stoffe zeigen Flotationswirkungen, sondern nur diejenigen, welche von den Ersoberflächen adsorbiert werden. So wird beispielsweise nach Braunstein Octylalkohol von einer Ersoberfläche wie Bleiglanz trotz seiner Oberflächenaktivität nicht adsorbiert und wirkt dementsprechend auch nicht flotierend. Die Carboxylgruppe der Fettsäuren dagegen vermittelt deren Adsorption an Ersoberflächen in hohem Maße; die nach Trillats<sup>9)</sup> röntgenspektrographischen Versuchen an Glas und metallischen Oberflächen gerichteten Fettsäuremolekeln wirken infolge ihrer erheblichen Adsorptionsintensität flotierend, und die flotierende Wirkung einer polaren öligen Substanz ist um so größer, je größer ihre Adsorptionsintensität am Adsorbens ist.

Die Bedingung für die Adsorption ist die Benetzungsfähigkeit. Stoffe, welche nicht benetzt werden, können naturgemäß auch keine Adsorptionswirkungen zeigen. Daß wiederum die Benetzung eine Funktion der Grenzflächenspannungen ist — man spricht von einer Benetzungsspannung —, ist bekannt. Aber leider fehlt es noch immer an gut brauchbaren Methoden, die Grenzflächenspannungen an der Grenze fest-flüssig zu bestimmen, denn die Randwinkelmessung führt zu sehr angreifbaren Ergebnissen (siehe auch die Bemerkungen am Schlusse dieser Abhandlung).

Unter diesen Umständen mögen gewisse Methoden Erwähnung finden, die besonders in meinem Laboratorium zur Messung von Adsorptionsintensitäten angewandt wurden und noch weiter bearbeitet werden sollen.

Zunächst wären zu nennen die thermochemischen Methoden<sup>7)</sup>. Die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn 1 g eines Adsorptivs zusammengebracht wird, ist die Benetzungswärme, sie kann, wenn keine Änderungen des Aggregatzustandes erfolgen, der Adsorptionswärme gleichgesetzt werden, und diese ist offenbar einerseits abhängig von der Adsorptionsintensität, andererseits auch von der Adsorptionskapazität, welche von der Größe der Oberfläche des Adsorbens und dem Molekularvolumen des Adsorptivs abhängt, sowie ferner auch von der Wirkungsweite der Molekularkräfte.

Handelt es sich um die Bestimmung der Adsorptionswärmen verschiedener Adsorptive gegenüber demselben Adsorbens bei gleicher Dispersität desselben, so ist die Oberfläche des Adsorbens dieselbe und die Wärmetonungen sind alsdann, auf die molekulare Oberfläche des Adsorptivs bezogen, ein Maß der Adsorptionsintensität. Als Beispiel nach dieser Richtung mögen die von Bachmann und Brieger<sup>8)</sup> bestimmten Wärmetonungen verschiedener Öle sowie des Benzols gegenüber Kupfer in folgender Tabelle zusammengestellt werden.

	cal 100 g Cu		cal 100 g Cu
	cal		cal
Ricinusöl . . . . .	11,75	Paraffinöl . . . . .	3,85
Ricinusöl . . . . .	12,40	Paraffinöl . . . . .	3,85
Leinöl . . . . .	14,45	Petroleum . . . . .	5,3
Leinöl . . . . .	13,25	Petroleum . . . . .	6,0
Maschinenöldestillat .	14,55	Petroleum + 1% Ölsäure	22,0
Maschinenöldestillat .	14,00	Petroleum + 1% Ölsäure	20,5
Maschinenölraffinat . .	6,65		
Maschinenölraffinat . .	5,95		

<sup>9)</sup> Trillat, Metallwirtschaft 7, 101 [1928].

<sup>7)</sup> Vgl. u. a. die Inaug.-Diss. meines Schülers Sieben-eichen, Universität Berlin, 5. März 1929.

<sup>8)</sup> Bachmann u. Brieger, Kolloid-Ztschr. 36, 142 [1925].

Man erkennt zwei Gruppen von Ölen: einerseits Ricinusöl, Leinöl, Maschinenöldestillat und Ölsäure enthaltendes Petroleum — diese Öle mit hoher Benetzungswärme —, während Maschinenölraffinat, Paraffinöl und Petroleum ganz wesentlich niedrigere Benetzungswärmen zukommen. Hinzu kommt noch das Benzol, dessen Benetzungswärme nach Bachmann und Brieger noch wesentlich geringer ist als diejenige für Paraffin. Durch die Refinement des Maschinenöls erfolgt, worauf die Autoren hinweisen, eine weitgehende Befreiung dieses Öls von „aktiven Gruppen“.

Eine weitere Methode, welche geeignet erscheint, die Reihenfolge der Adsorptionsintensitäten wiederzugeben, beruht auf dem Verdrängungsprinzip und ist in meinem Laboratorium in einer noch nicht veröffentlichten Diplomarbeit von Usman<sup>9)</sup> ausgearbeitet und in der gleichfalls noch nicht veröffentlichten Doktordissertation von R. Braunstein<sup>10)</sup> in Hinsicht auf das Flotationsgebiet ergänzt worden.

Offenbar hat von zwei Adsorptiven dasjenige die größere Adsorptionsintensität zu einem Adsorbens, welches das andere vom Adsorbens zu verdrängen vermag.

Wenn man ein nicht allzu fein gepulvertes Erz wie Bleiglanz mit Wasser bedeckt und nun unter nicht allzu heftigem Schütteln Benzol hinzufügt, so zeigt sich, daß das Erz unter erheblicher Volumvermehrung mehr als 200 bis 300% Benzol bei gleichzeitiger Bindung des Wassers locker bindet<sup>11)</sup>. Ganz ähnlich verhalten sich andere polare organische Flüssigkeiten, wie Hexan, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. Setzt man nun aber zu diesen Gemischen von Erz, Wasser, Benzol usw. nur geringste Mengen polarer Öle, oder andere polare Stoffe, wie Ölsäure usw., so werden die locker gebundenen Mengen der apolaren Flüssigkeit, wie Benzol usw., in Freiheit gesetzt, und es zeigt sich, daß eine um so geringere Menge des Öles erforderlich ist, je größer dessen Adsorptionsintensität ist.

Ob man nach dieser Methode sowie auch nach den thermochemischen Methoden in der Lage ist, weitere wichtige Werte der Adsorptionsintensität bzw. der Benetzungsgrößen festzustellen, werden weitere Untersuchungen ergeben.

Eine analoge Methode zur Messung von Adsorptionsintensitäten, wenigstens ihrer relativen Größe nach, wurde in meinem Laboratorium in einer noch nicht veröffentlichten Diplomarbeit von Budilof<sup>12)</sup> be-

<sup>9)</sup> Said Ali Usman, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Charlottenburg 1928.

<sup>10)</sup> R. Braunstein, Inaug.-Diss., Techn. Hochschule Charlottenburg 1930.

<sup>11)</sup> In der Kolloid-Ztschr. 52, 333 [1930], beschreiben Berl und Schmitt diese Benzolmethode und, auf Flotationsprobleme eingehend, benutzt Berl die Methode, um in recht interessanter Weise zu zeigen, daß man beispielsweise mit Hilfe dieser Methode die „drückende“ Wirkung des Cyankalis auf Zinkblende und die wieder „belebende“ Wirkung des Kupfersulfats auf diese Blende nachweisen kann. Berl hat aber offenbar übersehen, daß diese von mir und Usman herrührende Benzolmethode bereits in meinem Aufsatz über Flotation (Metall u. Erz, Heft 23 [1928]) hervorgehoben wurde. Ich erwähnte am Schlusse meines Aufsatzes, daß man mit Hilfe dieser Methode „die verschiedenen Adsorptionsintensitäten bestimmter Öle zu den verschiedensten Erzen bestimmen kann“ und daß man „vielleicht mit Hilfe dieser Methode auch die Wirkung anderer Flotationsmittel“ feststellen kann.

<sup>12)</sup> Budilof, Dipl.-Arb. Techn. Hochschule Charlottenburg, 1928.

schrieben. Wenn man namentlich aktive Kohlen durch Überleiten der Dämpfe von Flüssigkeiten wie Chloroform, Benzol, Äthylalkohol, Amylalkohol usw. in einem Luftstrom von konstantem Druck allmählich mit den Dämpfen sättigt und die Geschwindigkeit der Adsorption etwa durch Kurven veranschaulicht, so erhält man bei Berücksichtigung des Dampfdruckes der Flüssigkeiten Kurven, welche in bezug auf die relativen Adsorptionsintensitäten Schlüsse gestatten. Besser noch ist dies der Fall, wenn man die Kohle mit der adsorbierten Substanz sättigt, alsdann einen konstanten Luftstrom darüberleitet und feststellt, mit welcher Geschwindigkeit und bis zu welchem Grade es möglich ist, die adsorbierte Substanz wieder zu entfernen.

Das Gebiet der Benetzungserscheinungen ist außerordentlich bedeutsam für die verschiedensten Techniken. Hier sei außer dem Flotationsproblem nur hingewiesen zunächst auf das Schmierölproblem. Während man früher nur die Viscositäten berücksichtigte, hat man neuerdings insbesondere nach den schönen Untersuchungen von Woog<sup>13)</sup> und Trillat<sup>14)</sup> erkannt, wie groß die Bedeutung der Grenzflächenkräfte auch für dieses Gebiet ist. Auch hier ist die Größe der Adsorptionsintensitäten von der Polarität der Öle abhängig<sup>15)</sup>.

Dasselbe gilt für die Wirksamkeit der Pflanzenschutzmittel, bei denen Benetzbarkeit und Haftintensität sehr wichtige Faktoren sind. Andeutungs-

<sup>13)</sup> Woog, Ölmarkt 9, 153 [1927]. <sup>14)</sup> Trillat, l. c.

<sup>15)</sup> Siehe Bachmann u. Brieger, l. c.

weise möchte ich an dieser Stelle nur noch hervorheben, daß in meinem Laboratorium ein weiterer Ausbau älterer Arbeiten über die Benetzungsvorgänge in Gang ist, welcher ganz neue Aussichten für die Analyse und Trennung organischer Stoffe eröffnet.

Nach der Fertigstellung vorliegender Arbeit wurde ich auf ein sehr lesenswertes Referat von W. Haller<sup>16)</sup> in dem soeben erschienenen Hefte der Kolloidzeitschrift „Über die Benetzungsspannungen“ aufmerksam gemacht, in welchem die hier behandelten Probleme zum Teil in anderer Form zur Besprechung gelangten. Haller spricht nicht von Adsorptionsintensitäten, sondern er geht aus von dem Begriff der Benetzungsspannung, den er auf Grund von Arbeiten von Harkins, Adam und anderen erläutert. Die „Adhäsionsarbeit“, wie dieselbe namentlich für die Grenzfläche flüss.-flüss. von Harkins, Adam und anderen für zahlreiche Stoffe gemessen wurde, und u. a. auch von Hardy für die Grenzfläche flüss.-fest, entspricht bei gleichem Kapazitätsfaktor dem von uns bevorzugten Begriff der Adsorptionsintensität. Es schadet aber gewiß nicht, wenn man das gleiche Gebiet, von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend, beleuchtet; meine Ausführungen dürften um so weniger überflüssig sein, als sie insbesondere das Adsorptionsgebiet in einer Weise behandeln, wie dies bisher jedenfalls bei weitem nicht hinreichend geschehen ist.

[A. 175.]

<sup>16)</sup> W. Haller, Kolloid-Ztschr. 53, 247 [1930].

## Untersuchungen über die Vorgänge bei der Schwefelsäure-Raffination von Braunkohlen-Gasbenzin und -Teerölen.

Von Prof. Dr. S. RUHEMANN,

Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. November 1930.)

Zur Reinigung technischer Öle dient als eines der wichtigsten Raffinationsmittel die Schwefelsäure. Die sich hierbei abspielenden Prozesse sind von der chemischen Konstitution des Ausgangsproduktes und von den physikalischen Bedingungen der Reaktion abhängig und darum bereits bei reinen Verbindungen sehr verwickelt und bisher nur zum Teil aufgeklärt; völliges Dunkel herrscht hinsichtlich ihrer Einwirkung auf die Braunkohlenteeröle, da diese, neben noch unbekannten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, aus einem nahezu unentwirrbaren Gemisch von Kohlenwasserstoffen aller Gruppen bestehen.

Die Arbeiten unseres Institutes haben seit Jahren die Aufklärung der Inhaltsstoffe der Braunkohlenteeröle zum Ziele; aber über die Natur der gerade für sie charakteristischen, labilen Verbindungen kann, ebenso wie über ihr Verhalten der Schwefelsäure gegenüber, bis heute nur wenig ausgesagt werden.

Vorliegende Arbeit bringt Untersuchungen über die Vorgänge bei der Schwefelsäurebehandlung der neutralen Öle des Braunkohlenteers, wobei als Ziel neben der Klarstellung der Wirkungsweise der Säure die Aufklärung der chemischen Natur der ungesättigten Kohlenwasserstoffe durch die Untersuchung der hierbei gebildeten Umwandlungsprodukte vorschwebte.

Wahrscheinlich beruht die Wirkung der Schwefelsäure auf olefinische Bindungen, die uns hier in erster Linie interessiert, auf einer Aktivierung der Doppelbindung, hervorgerufen durch die intermediäre Addition von Schwefelsäure. Je nach den physikalischen Bedin-

gungen, unter denen die Einwirkung der Säure erfolgt, kann die dabei entstehende Additionsverbindung, also der Monoschwefelsäureester, weiter reagieren, sowohl mit einem oder mehreren gleichartigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, mit Wasser als auch mit Aromaten und wahrscheinlich auch mit gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie aus den Arbeiten von Ormandy und Craven<sup>1)</sup> hervorgeht. Es entstehen somit Mono- und Dialkylschwefelsäureester, Alkohole, Polymerisate<sup>2)</sup> und Kondensationsprodukte mit Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei die sauren und neutralen Ester sowie die Alkohole im allgemeinen bereits bei Anwendung geringerer Konzentration entstehen, während die konzentrierte Säure die Polymerisation und Zusammenlagerung von Olefinen mit Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen begünstigt<sup>3)</sup>.

Ebenso nimmt mit steigendem Molekulargewicht bei den aliphatischen Olefinen die Neigung zur Bildung von Alkylschwefelsäureestern bzw. Alkoholen ab, während die Neigung zur Polymerisation steigt, wie auch mit wachsender Molekülverzweigung die Reaktionsfähigkeit eine Steigerung erfährt. Allerdings ist bei diesen Reaktionen unter dem Einfluß der Säure eine Isomerisation durch Verschiebung der Doppelbindungen innerhalb der

<sup>1)</sup> Ormandy u. Craven, Journ. Institut Petr. Technik 13, 311, 844 [1927].

<sup>2)</sup> Brooks u. Humphrey, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 822 [1918].

<sup>3)</sup> Kondakow, Journ. prakt. Chem., N. F., 54, 442, 454 [1896].