

Messung der Oberflächendiffusion adsorbierter Molekeln

Von Doz. Dr. R. HAUL, Hamburg, Chemisches Staatsinstitut

Um nähere Einblicke in die Vorgänge bei der Trennung von Stoffgemischen durch Ad- und Desorption zu erhalten, wurde die Diffusion organischer Molekeln in Adsorbentien, wie Silikagel und Kohle im Bereich tiefer Temperaturen untersucht. Zur Messung der unter den gewählten Versuchsbedingungen im wesentlichen längs der Porenwandungen erfolgenden Diffusion wurde ein direktes Wägevorgang entwickelt. In dieser Weise können Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien für die Beweglichkeit adsorbierter Molekeln ermittelt werden.

Die Trennung von Stoffgemischen, die entweder aus verschiedenen chemischen Substanzen, Strukturisomeren oder Isotopen bestehen, besitzt gegenwärtig großes Interesse für die wissenschaftliche Forschung und erhebliche Bedeutung für die Technik. Unter den mannigfaltigen Methoden zur Zerlegung gasförmiger Mischungen ist das Ad- und Desorptionsverfahren durch besondere Trennschärfe ausgezeichnet und ermöglicht die Trennung auch solcher Stoffe, die in ihrem chemischen Verhalten außerordentlich ähnlich sind. Dies gilt etwa für die Edelgase oder Kohlenwasserstoffe, für deren Trennung diese Methode zuerst von K. Peters¹⁾ angegeben worden ist. P. Hardeck²⁾ hat dann gemeinsam mit R. Edse, K. A. Suhr und G. Beggerow in einer Reihe von Untersuchungen dieses Verfahren methodisch grundlegend weiter entwickelt und gefunden, daß für die Trennbarkeit³⁾ von Substanzen ihr Unterschied in den Adsorptionswärmen maßgebend ist.

Jedes Adsorbens enthält Stellen unterschiedlichen Adsorptionsvermögens, und es ist daher einleuchtend, daß es zur Erzielung einer hohen Trennwirkung darauf ankommt, daß die Molekeln ihre Plätze an der Oberfläche wechseln können, damit die relativ stärker adsorbierbare Komponente sich auch an Stellen höherer Adsorptionsfestigkeit befindet. W. Groth und P. Hardeck⁴⁾, die diesen Gedanken zunächst als Arbeitshypothese geäußert haben, konnten mit Hilfe von Xenon-Isotopen tatsächlich solche Platzwechselvorgänge an Adsorbensoberflächen verfolgen. Diese Untersuchungen waren im Hinblick auf die Trennung von Isotopen ausgeführt worden, die jedoch merkwürdigerweise nach dieser Methode bisher nicht gelungen ist, mit Ausnahme derjenigen des Wasserstoffs. Man kann nun erwarten, nähere Einblicke in die Vorgänge bei der Trennung durch Ad- und Desorption zu erhalten, wenn man die Beweglichkeit adsorbierter Molekeln in porösen Adsorbentien genauer untersucht.

Die für den Ablauf von Grenzflächenvorgängen⁵⁾ wesentliche Erscheinung der zweidimensionalen Beweglichkeit von Molekeln auf stoffeigenen oder stofffremden Oberflächen wurde bekanntlich zuerst von M. Volmer⁶⁾ beobachtet und in sehr sinnreichen experimentellen Anordnungen auch annähernd quantitativ verfolgt. Hierbei ergab sich z. B. für die Diffusion adsorbierter Benzophenonmolekeln auf Glasoberflächen, ebenso wie für die später von J. Langmuir⁷⁾ und anderen untersuchte Diffusion von Alkaliatomen auf erhitzten Wolframdrähten, daß die Oberflächendiffusionskoeffizienten etwa die Größe der Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten besitzen. In diesen Fällen handelt es sich jedoch um mehr oder weniger makroskopisch glatte Oberflächen, so daß nicht ohne weiteres auf die hier interessierenden Verhältnisse in hochporösen Adsorbentien, wie Silikagel und Kohle, geschlossen werden kann. Kürzlich hat E. Wicke⁸⁾ die Durchströmung derartiger poröser Stoffe durch eine Reihe von Gasen, wie Wasserstoff, Kohlendioxyd, Butan u. a. bei verschiedenen Drucken und Temperaturen untersucht und daraus den Anteil der Oberflächendiffusion am Stofftransport abgeleitet.

Diese Untersuchungen wurden allerdings im Hinblick auf die Nutzung poröser Kontaktkatalysatoren angestellt und dementsprechend waren Versuchsanordnung und Meßtemperaturen⁹⁾ gewählt. Unter diesen Umständen entfällt jedoch nur bis zu etwa zehn Prozent des Stofftransportes auf Oberflächendiffusion, die nur indirekt ermittelt werden kann.

Problemstellung und Meßprinzip

Befindet sich das Adsorbens bei hinreichend niedriger Temperatur, so werden an allen Stellen der Oberfläche die adsorbierbaren Molekeln so fest gebunden, daß sie keinen Platzwechsel ausführen können. Mit steigender Temperatur wird nun eine wachsende Zahl von Teilchen beweglich, ohne daß sie dabei den Bereich der von der Oberfläche ausgehenden Anziehungskräfte verlassen; sie diffundieren in der Adsorptionsschicht. Da diese zweidimensionale Diffusion nicht an energetisch homogenen Oberflächen, sondern an den stark aufgerauhten und daher energetisch sehr inhomogenen Porenwandungen der Adsorbentien erfolgt, müssen die Teilchen zunächst eine genügend große Aktivierungsenergie aufnehmen, damit sie die zwischen benachbarten Adsorptionsstellen vorhandenen Energieschwellen überschreiten können. Bei noch höheren Temperaturen werden die Molekeln zunehmend desorbiert, und es stellen sich entsprechende Adsorptionsgleichgewichte ein, wobei die Verweilzeit der Molekeln an der Oberfläche immer kürzer wird.

Es können nun folgende Fragen formuliert werden. Bei welchen Temperaturen beginnen überhaupt adsorbierte Molekeln, etwa solche organischer Substanzen, die an Silikagel adsorbiert sind, sich merklich zu bewegen, mit welcher Geschwindigkeit erfolgt diese Bewegung und wie groß ist die Aktivierungsenergie verglichen mit der Adsorptionswärme?

Dementsprechend wurde folgende Meßmethode gewählt. Ein zylindrischer Formling des Adsorbens ist achsial auf einer kleinen und empfindlichen, gleicharmigen Hebelwaage angeordnet, die in einem evakuierbaren Glasgefäß auf tiefe Temperaturen gebracht werden kann (Bild 1). Auf die Stirnfläche des Adsorbens wird in geeigneter Weise eine geringe Menge des zu untersuchenden Stoffes bei so tiefer Temperatur aufgebracht, daß der Dampfdruck über dem Adsorbens praktisch zu vernachlässigen ist. Die Molekeln beginnen nun entweder längs der Porenwandungen oder bei höheren Temperaturen auch in den Poren im Adsorbens zu diffundieren. Hierdurch tritt eine Verschiebung der Substanz in Richtung zum Drehpunkt der Waage ein und damit eine entsprechende Gewichtsabnahme. Durch zeitliche Beobachtung dieser Gewichtsänderungen bei verschiedenen Meßtemperaturen kann der Ablauf der Diffusion verfolgt werden. Der besondere Vorteil dieses Meßprinzips dürfte außer

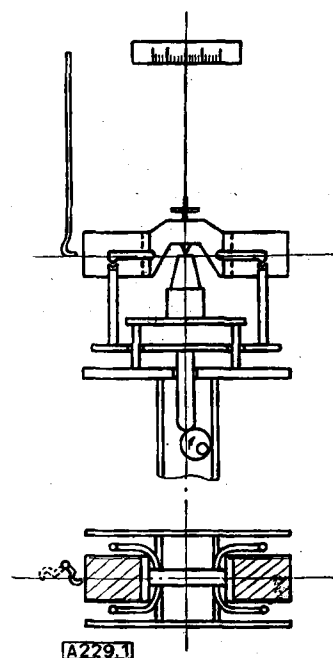


Bild 1
Schema der Waage

¹⁾ Z. B. K. Peters u. W. Lohmar, diese Ztschr. 50, 40 [1937].
²⁾ R. Edse u. P. Hardeck, ebenda 52, 32 [1939]; 53, 210 [1940]; P. Hardeck u. K. A. Suhr, ebenda 56, 120 [1943]; G. Beggerow u. P. Hardeck, Z. physik. Chem. A 193, 268 [1944].
³⁾ Ein Maß für die Trennschärfe ist der Separationsfaktor $K = \frac{(a/b)_{\text{gas}}}{(a/b)_{\text{ads}}}$, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der desorbierten Komponenten A und B in der Gasphase zu ihrer Konzentration am Adsorbent. Zwischen K und der Differenz der Adsorptionswärmen der beiden Komponenten besteht die thermodynamische Beziehung $Q_A - Q_B = \Delta Q = RT \ln K$.
⁴⁾ W. Groth u. P. Hardeck, Naturwiss. 29, 535 [1941].
⁵⁾ Z. B. Adsorption, Kontaktkatalyse, Kristallwachstum u. a.
⁶⁾ Weitere Literatur s. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig 1939.
⁷⁾ J. B. Taylor u. J. Langmuir, Phys. Rev. 44, 456 [1933] u. a.
⁸⁾ E. Wicke, Angew. Chem. B. 19, 94 [1947]; E. Wicke u. R. Kallenbach, Kolloid-Z. 97, 135 [1941].

⁹⁾ Durchströmung von in Glasrohren eingekitteten Aktivkohle-Kompressen, Silikagelstücken, porösen Nickelformlingen, Glasfritten G 3 und G 5. Mess. temp. im allgemeinen 0° C; bei CO₂ mit N₂ als Trägergas bis 300° C; bei CO₂, H₂, C₂H₁₀ durch Glasfritte G 5 bis -80° C.

in seiner Einfachheit darin bestehen, daß es sich um ein un-mittelbares Wägev erfahren handelt, so daß man hoffen kann, ohne zusätzliche Annahmen, Aufschlüsse über die Beweglichkeit adsorbierter Molekeln zu erhalten.

Die Waage

Die Waage besitzt so geringe Abmessungen, daß sie durch einen weiten Schliff in den unteren, erweiterten Teil eines langen zylindrischen Glaskolbens eingebracht werden kann (Bild 2 u. 3).

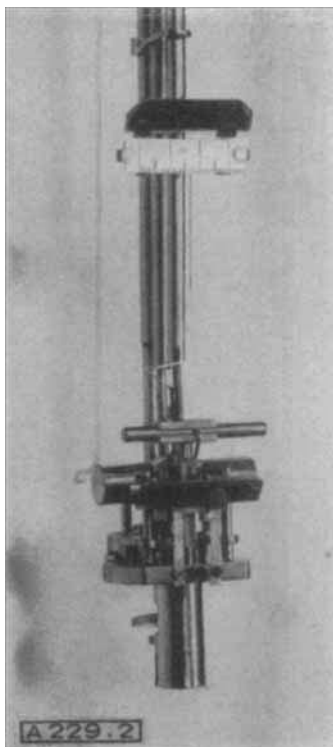


Bild 2
Ansicht der Waage

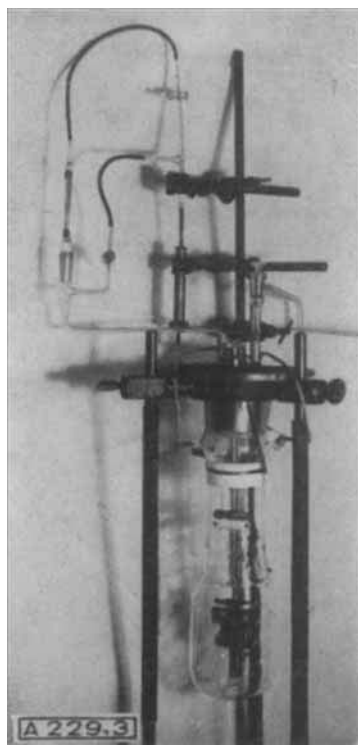


Bild 3
Versuchsanordnung

Zum genaueren Gewichtsausgleich können entsprechende Reitergewichte an einem Hakehen an der Stirnfläche des Bernsteinzylinders angebracht werden.

¹⁰⁾ Die Waage wurde gemeinsam mit dem Feinmechaniker-Meister des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Reiser konstruiert. Ich möchte Herrn Reiser auch an dieser Stelle hierfür und für die sehr geschickte und sorgfältige Anfertigung der Apparatur ganz besonders danken.

¹¹⁾ Die geschliffenen Achate wurden freundlicherweise von der Waagenbau-firma P. Bunge, Hamburg zur Verfügung gestellt.

ders angebracht werden. Während der Messungen werden die Gewichts-änderungen durch Verschieben von Reitergewichten auf einer mit Teilung versehenen, parallel zum Waagebalken angebrachten Schiene vorgenommen. Aus Symmetriegründen befindet sich eine gleichartige Schiene auf der rückwärtigen Seite des Waagebalkens, derart, daß die als Schneiden ausgebildeten Oberkanten mit der Zylinderachse in einer Ebene liegen. Die Verschiebung der Reiter erfolgt mit Hilfe einer Zahn-trieb-stange, die durch einen Schliff von oben betätigt wird. Die Able-sung der Reiterstellung geschieht mittels zweier Spiegel bei gleichzeitiger Beleuchtung von oben her.

An dem 52 mm langen Waagebalken befindet sich ein sehr dünner Zeiger aus Aluminium von 100 mm Länge, der vor einer im oberen Teil des Glaskolbens angebrachten und von außen sichtbaren Skala schwingt. Bei jeder Wägung wurde der Gewichtstreiter so verschoben, daß der Zei-ger in der Ruhelage höchstens um einen Skalenteil nach jeder Seite von der Nullstellung abwich, wobei etwaige, geringe Ausschläge auf Grund entsprechender Eichung berücksichtigt wurden.

Die Empfindlichkeit der Waage kann durch ein über dem Dreh-punkt verschraubbares Laufgewicht verändert werden. Sie entsprach bei den Messungen der einer guten, ungedämpften Analysenwaage, kann aber noch auf etwa das Vierfache erhöht werden, ohne daß die Waage instabil wird. Eine Verschiebung eines 5 mg-Reiters um einen Skalen-teil der Meßschiene, entsprechend einer Änderung eines am Ende des Waagebalkens angreifenden Gewichtes um 0,2 mg, verursachte einen Zeigeraus-schlag von einem Teilstrich der oberen Skala. Pro 1 mg Über-belastung: $\tan \alpha = 0,05$ (ungedämpfte Analysenwaage etwa $\tan \alpha = 0,04$). Da ein Zeigeraus-schlag von einem Viertel Teilstrich beobachtet werden kann, sind Gewichtsänderungen von 0,05 mg feststellbar. Bei den Messungen treten Gewichtsverschiebungen auf, welche Unterschiede von etwa 3 bis 10 mg bewirken, so daß die Genauigkeit der Wägungen 2 bis 0,5% beträgt.

Auf der Grundplatte ist eine Libelle zur Justierung der Waage an-gebracht. Die Einzelteile wurden aus Messing hergestellt und anschlie-ßend vernickelt.

Die Adsorbens-Formlinge

Anfangs wurde versucht, aus einem zusammenhängenden Stück bestehende, sozusagen gewachsene Versuchskörper aus Silikagel herzustellen. Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche schlugen jedoch fehl. Es gelang zwar, unversehrte, zy-lindrische Formlinge der gewünschten Größe zu erhalten, die be-reits weitgehend entwässert waren und ein wunderschön glas-klares Aussehen besaßen, aber bei weiterer auch noch so vorsich-tig ausgeführter Entwässerung wurde das Silikagel plötzlich trübe und zersprang dabei in unregelmäßige Bruchstückchen.

Eine brauchbare Lösung wurde in der Weise gefunden, daß technisches Silikagel¹²⁾ in einer Achatreischale feinst pul-verisiert und mit dialysierter SiO_2 -Gallerte zu einer Paste innigst verrieben wurde. Hieraus wurden dann in einer Stahlmatrize mit einer hydraulischen Presse bei etwa 150 Atm. und etwa 70° C Formlinge hergestellt. Die Versuchskörper sind kreideweiß, besitzen gute mechanische Festigkeit, können durch Schleifen bearbeitet werden und verändern ihre Gestalt beim anschließenden Ausheizen im Hochvakuum bei 300° nicht mehr.

Durch Verwendung der Gallerte als stoffgleiche Kittsubstanz dürften die einzelnen Silikagel-Körner so miteinander verbun-den sein, daß ein weitgehend homogen aufgebautes Adsorbens entsteht. Die in der von E. Wicke¹³⁾ näher beschriebenen Weise ermittelten Strukturdaten sind in der Tabelle 1 angegeben. Für die Messungen wurde der Formling 3 verwendet. (Durchm. 12,5 mm, Länge 12,9 mm). Wie die aufgeführten Beispiele zeigen, entspricht die Porosität der Preßlinge, welche durch die Her-stellungsbedingungen beträchtlich variiert werden kann, etwa derjenigen der technischen Silikagele.

Adsorbens	Spez. Gerüst-Volumen cm^3/g	Spez. Hohlraum Volumen cm^3/g	Scheinbare Dichte g/cm^3	Wahre Dichte g/cm^3
techn. Silikagel, Sorte A	0,47	0,63	0,91	2,14
techn. Silikagel, Sorte E	0,46	0,55	1,00	2,20
Silikagel-Formling 1 ...	0,45	0,72	0,85	2,21
Silikagel-Formling 3 ...	0,45	0,58	0,97	2,21

Tabelle 1
Strukturdaten der Silikagel-Formlinge

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen¹³⁾ ergibt sich für den Aufbau des Silikagels etwa folgendes Bild. Von sog. Makroporen, mit einem Durchmesser von 10^{-3} bis 10^{-1} cm,

¹²⁾ Fa. J. Hermann, Köln-Ehrenfeld, Sorte A.

¹³⁾ E. Wicke, Kolloid-Z. 86, 170 [1939], 93, 134 [1940]; A. Engelhardt, ebenda 71, 238 [1935]; P. Kubelka, ebenda 55, 129 [1931].

welche vornehmlich dem Stofftransport dienen, zweigt sich ein System von Mikroporen, also feinen und feinsten Verästelungen adernetzartig ab, in denen die aufgenommene Substanz adsorbiert ist. Die Makroporen sind wiederum durch Verengungen (Blenden) unregelmäßig unterteilt. Die adsorbierende Oberfläche liegt in der Größenordnung von 1000 m²/g Adsorbens.

Ganz anders sind die Strukturverhältnisse bei der verwendeten Kohle. Der Formling (Durchm. 12,1 mm, Länge 17,3 mm) wurde aus einem Stück Holzkohle, wie sie für analytische Lötrohruntersuchungen gebraucht wird, auf der Drehbank hergestellt, so daß die Zylinderachse in der Faserrichtung liegt. In diesem Fall ist der Versuchskörper strangartig von verhältnismäßig weiten Poren durchzogen, die aus den im Holz ursprünglich vorhandenen Leitbündeln entstanden sind. Diese Kohle, in der also ganz andere Hohlraumverhältnisse als in den eigentlichen Aktivkohlen herrschen, wurde gewählt, um ein Adsorbens zu verwenden, das aus einem einzigen, zusammenhängenden Stück besteht.

Versuche zur Herstellung gewachsener Silikagelformlinge: Sorgfältig gereinigte Glasrohre (Durchm. z. B. 30 mm) wurden auf eine dünne Gummiplatte mit der Hand leicht aufgedrückt und mit 25 ccm einer Mischung aus Wasserglaslösung¹⁴⁾ und 1 n Salzsäure gefüllt. Nach wenigen Minuten hatte sich ein weiches Gel gebildet, welches nach vorsichtiger Ablösung der Gummiplatte durch leichtes Blasen mit dem Mund aus dem Glasrohr auf eine Quecksilberoberfläche gebracht wurde. Dies geschah, damit beim Eintrocknen des Gels durch Haften an der Unterlage keine Spannungen auftreten. Durch Einstellen in destilliertes Wasser wurde das Gel bis zur Chlorid-Freiheit dialysiert und in verschiedener Weise entwässert, z. B. durch einfaches Trocknen an der Luft, im Exsikkator bei Gegenwart verschieden konzentrierter Schwefelsäuren oder entwässertem Silikagel, durch Trocknen im Trockenschrank oder durch Abpumpen im Vakuum. Auch die Willstättersche Aceton-Methode wurde versucht. Bei der Entwässerung tritt eine erhebliche Schrumpfung des Gels ein, wobei ohne Schwierigkeiten völlig unversehrte, zylindrische Formlinge (z. B. Durchm. 8 mm, Länge 10 mm) von glasklarem Aussehen erhalten wurden, deren Abmessungen sich auch bei weiterer Trocknung nicht mehr nennenswert änderten. Allerdings erfolgte dann plötzlich eine Trübung des Gels und der Formling zersprang in unregelmäßige Bruchstücke, welche bei weiterer Entwässerung schließlich wieder klar wurden.

Diese Vorgänge sind seit den klassischen Untersuchungen von Bemmelen¹⁵⁾ durchaus bekannt und das hier besonders interessierende Zerspringen der Gele ist in neuerer Zeit auch von D. Bonnell¹⁶⁾ beschrieben worden. Übrigens neigen auch Opale zum spontanen Zerspringen. Da es auch für andere Messungen wünschenswert wäre, größere und glasklare Formlinge aus Silikagel zu besitzen, würde es vielleicht trotz der bisherigen, wenig ermunternden Befunde doch lohnend sein, sich genauer mit diesen Vorgängen zu beschäftigen.

Versuchsanordnung und -Durchführung

Die Waage wurde an dem tragenden Metallschliff in einem stabilen, dreibeinigen Eisenstativ gehalten, welches sich auf einer schweren Steinplatte mit Gummiunterlagen befand. Diese Aufstellung war genügend erschütterungsfrei. Der von unten über die Waage geschobene Glaskolben war durch eine im Schliff befindliche Zuführung an eine übliche Hochvakuumapparatur angeschlossen, so daß die Messungen unter sauberen Bedingungen ausgeführt werden konnten.

Die Substanzen wurden als Flüssigkeiten in Mengen von etwa 30 mg auf die Stirnfläche des Adsorbens aufgebracht und zwar mit einer Mikrobürette, die zu einer langen bis zur Waage in den Glaskolben hinunter reichenden Kapillare ausgezogen ist. Diese ist in dem Metallschliff drehbar und kann so, während die Waage arretiert ist, an das Adsorbens herangebracht und wieder entfernt werden. Mit einer kleinen Luftpumpe, deren Kolben durch eine Zahnstange mit Feingewinde verstellbar ist, kann der Flüssigkeitsfaden in der Kapillare hinabbewegt und eine abgemessene Substanzmenge langsam auf das Adsorbens aufgebracht werden.

Zur Einstellung verschiedener Meßtemperaturen befand sich der Glaskolben in einem großen, etwa 3 l fassenden Dewar-Gefäß. Die Temperaturregulierung war insofern etwas umständlich, als ein verhältnismäßig großes Volumen über lange Versuchszeiten temperaturkonstant gehalten werden mußte. Außerdem war der Temperaturbereich, in welchem die Diffusion bei den untersuchten Substanzen jeweils gut meßbar war, ziemlich eng, so daß z. B. die Verwendung von Stoffen mit geeigneten Schmelz- oder Siedepunkten als Kältebad nicht immer

auf einfache Weise möglich gewesen wäre. Anfangs wurde zur Einstellung von Temperaturen bis -60° C ein Kältethermostat benutzt, bei dem mit Trockeneis gekühlter Alkohol ähnlich der Anordnung im Höppler-Thermostat umgepumpt wurde. Der Verbrauch an Kältemittel war allerdings beträchtlich, so daß später die Temperatur des gut gerührten Kältebades durch Einwerfen von kleinen Trockeneis-Stückchen zwar etwas mühsam, aber hinreichend genau konstant gehalten wurde ($\pm 1,5^\circ$). Unter -78° C wurde Spezialbenzin als Kältebad verwendet und die Kühlung mit Aluminium-Blockchen vorgenommen, die vorher in flüssiger Luft eingekühlt waren. Zur Temperaturmessung diente ein kontrolliertes Kältethermometer. Für weitere Versuche ist vorgesehen, die Temperatur direkt an der Waage zu messen und diese noch gegen Wärmeabstrahlung nach oben zu isolieren. Da der Glaskolben mit Wasserstoff gefüllt war und die Waage sich genügend tief im Kältebad befand, dürfte die Meßtemperatur etwa der Badtemperatur entsprechen haben. Jedenfalls waren die Temperaturbedingungen für diese ersten Messungen ausreichend definiert.

Vor dem Einbau des Silikagel- bzw. Kohleformlings in die Waage wurde dieser bei 300° C im Hochvakuum ausgeheizt. Zu Beginn eines Versuches wurde jeweils die Meßapparatur bei + 80° C ein bis zwei Tage bis zum Erreichen von Klebevakuum evakuiert. Eine höhere Temperatur erschien mit Rücksicht auf die Waage nicht tunlich. Anschließend wurde trockener und sauerstoff-freier Wasserstoff in die Apparatur bis zum Atmosphärendruck eingelassen und die Waage auf die Meßtemperatur gebracht. Dann wurde durch die an die Waage herangeklappte Kapillare eine abgemessene Flüssigkeitsmenge mittels der Kolbenpumpe auf die Stirnfläche des Adsorbens langsam, etwa im Verlauf einer Viertelstunde aufgebracht. Nach Entfernung der Kapillare wurde das Anfangsgewicht ermittelt und etwa eine Viertelstunde Wasserstoff durch die Apparatur geleitet, um die restliche noch in der Kapillare und im Gasraum befindliche Substanz zu entfernen. Der Wasserstoff sollte vor allem den Transport der Substanz im Adsorbens durch Raumdiffusion möglichst verhindern und sorgte ferner für gute Wärmeleitfähigkeitsverhältnisse. Unter Konstanthaltung der Meßtemperatur wurde dann über viele Stunden die Gewichtsänderung verfolgt.

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurden Nullversuche ausgeführt, die ergaben, daß die Waage während der Versuchszeiten vollkommen konstant blieb; nur bei großen Temperaturänderungen traten geringfügige Schwankungen auf, die jedoch belanglos waren, da jeweils bei einer gleichbleibenden Temperatur gemessen wurde. Ebenso wenig traten bei den eingehaltenen Temperaturen Störungen durch etwaige Adsorption von Wasserstoff auf.

Meßergebnisse und ihre Auswertung

Zweck der Untersuchung war es, zunächst überhaupt die Brauchbarkeit der angegebenen Wägemethode zur Messung der Diffusion in porösen Adsorbentien zu prüfen und einen allgemeinen Überblick zu gewinnen. Hierfür waren als Sorbenden organische Substanzen besonders geeignet, weil sie als Flüssigkeiten aufzubringen sind, gut adsorbiert werden und die Diffusion in einem bequem zu handhabenden Temperaturbereich gut meßbar ist. Zugleich kann man hoffen, vielleicht schon gewisse Zusammenhänge zwischen der Oberflächenbeweglichkeit und der Struktur der Molekeln zu erkennen und schließlich interessiert das Verhalten dieser Stoffe auch vom Standpunkt technischer Adsorptionsverfahren.

Im gleichen Silikagelformling wurde die Diffusion von Toluol, Heptan, Pentan und Methanol, sowie im Kohleformling die von Heptan bei verschiedenen Temperaturen und auch bei verschiedenen Drucken untersucht. Im einzelnen sind für eine Reihe von Versuchen die Bedingungen und Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengefaßt. In den Bildern 4 bis 8 sind unmittelbar die Meßwerte d. h. die Gewichtsänderungen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Als Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Messungen ist die Heptan/Kohle-Kurve bei -40° C (Bild 4) angeführt.

Als erstes qualitatives Ergebnis folgt aus diesen Versuchen, daß bei hinreichend tiefen Temperaturen, wie zu erwarten, die Molekeln weitgehend unbeweglich sind; z. B. Heptan, Toluol und Methanol an Silikageloberflächen etwa bei der Temperatur der festen Kohlensäure. In einem verhältnismäßig engen Temperaturbereich setzt dann die Beweglichkeit ein. Beispielsweise ist diese beim Methanol bereits bei -60° C gut meßbar (Bild 6) und bei -40° C schon so groß, daß innerhalb von etwa 3 Stunden der Grenzwert der Gewichtsänderung erreicht wird. Bei

¹⁴⁾ 110 cm³ Liquor natrii silicii (Merck p.) auf 500 cm³ mit dest. Wasser aufgefüllt. Z. B. 14 cm³ dieser Lösung + 10 cm³ 1 n Salzsäure: Erstarrungszeit etwa 2 min.

¹⁵⁾ J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Chem. 13, 233 [1897] u. a.

¹⁶⁾ D. G. R. Bonnell, Trans. Faraday Soc. 28, 463 [1932].

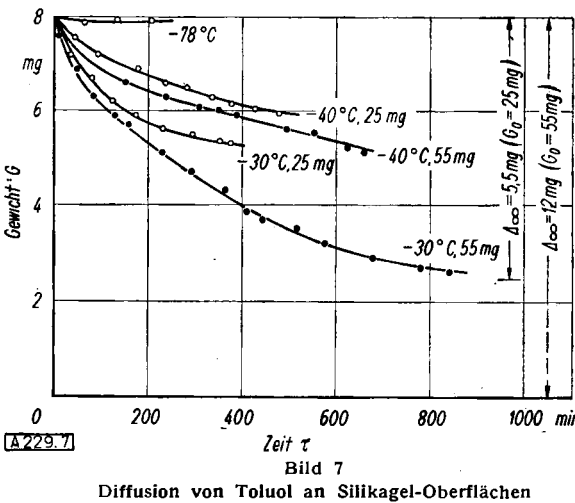
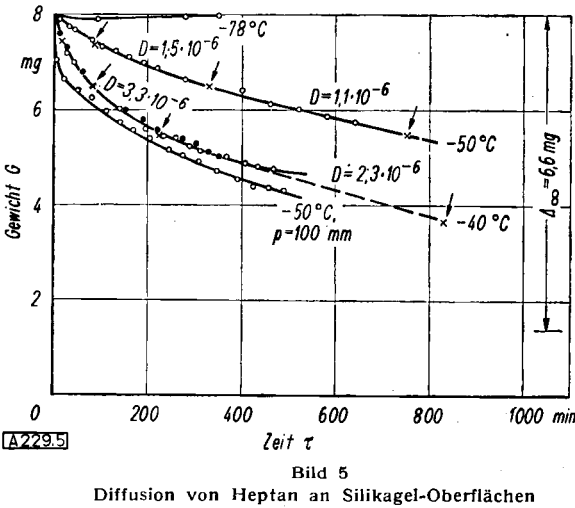
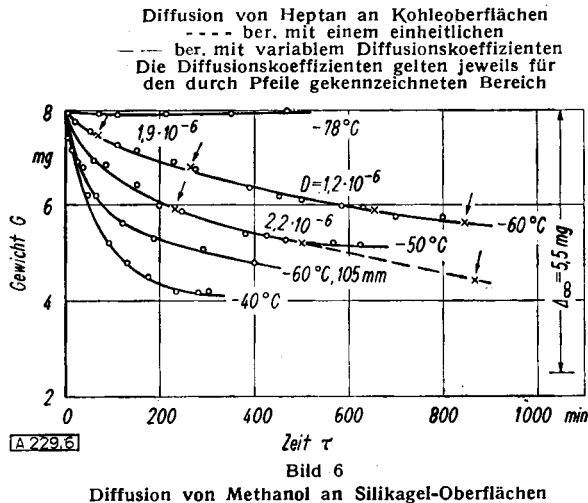
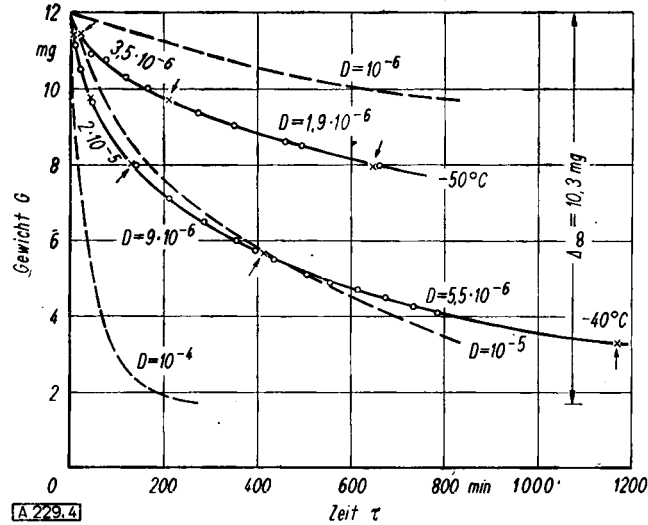
-30° C würde die Diffusion derart rasch erfolgen, daß sie in dieser Weise kaum noch meßbar wäre. Diese sehr starke Temperaturabhängigkeit ist bemerkenswert, und wir werden sie noch näher zu diskutieren haben. Immerhin geben bereits diese Feststellungen Antwort auf die Frage, bei welchen Temperaturen etwa an Silikagel oder Kohle adsorbierte organische Molekeln beginnen, ihre Plätze auszutauschen.

Für eine quantitative Auswertung der Versuche ist es notwendig, das vorliegende Diffusionsproblem unter Berücksichtigung der Randbedingungen mathematisch zu formulieren. In dem zylindrischen Diffusionsraum der Länge l_0 sei am Beginn ($\tau = 0$) folgende Konzentrationsverteilung gegeben: In einer Schicht von $l = 0$ bis $l = h$ herrscht die Konzentration $c = c_0$, anschließend ($l \geq h$) ist überall $c = 0$. Nach vollkommenem

Sorbend	Adsorbens	Versuchs-Nr.	Abbildung	Mess. Temp. °C	H ₂ Druck Torr	Beladung mg	Gewichtsänderung mg			Zeitl. Gewichtsänd.		
							theor. $\Delta\infty$	beob. Δ	% d. Theor.	bei Δ mg	mg/Min. $\times 10^3$	$(\partial g/\partial \tau)_{T_1}$ $(\partial g/\partial \tau)_{T_2}$
Heptan	Kohle-Formling	49	4	-40	760	35	10,3	9	87	6	5,0	2,5
		50		-50	760	35	10,3	—	—	6	2,0	
Heptan	Silikagel Formling 1,48 g	44	5	-40	760	29	6,3	3,6	57	2,2	5,7	2,8
		45		-40	760	28	6,1	3,6	57	2,0	6,3	
		46		-50	760	30	6,5	—	—	1,6	7,9	2,8
		47		-50	100	30	6,5	(5)	(75)	2,2	2,1	2,7
		42		-78	760	29	6,3	—	—	1,6	3,0	
Toluol	Silikagel Formling 1,48 g	21	7	-40	760	55	12	—	—	3	2,4	2,9
		28		-30	760	55	12	6	50	3	7,0	
		31		-40	760	26	5,7	—	—	2	1,9	3,2
		30		-30	760	30	6,5	3	46	2	6,0	
		27		-78	760	24	5,2	—	—	—	—	
Methanol	Silikagel Formling 1,48 g	32	6	-40	760	26	5,7	4	70	—	—	2,5
		33		-50	760	26	5,7	3	53	2	4,0	
		34		-60	760	25	5,5	—	—	2	1,6	—
		37		-60	105	24	5,2	(4)	(75)	—	—	
		35		-78	760	26	5,7	—	—	—	—	
Pentan*)	Silikagel Formling 1,48 g	29	8	-78	760	28	6,1	3,3	54	2	2,2	(14,5)
		38		-90	760	24	—	—	—	2	1,5	

Tabelle 2
Versuchsbedingungen und Meßwerte

*) Bei den Pentan-Messungen treten insofern unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen Schwierigkeiten auf, als der Partialdruck am Beginn des Versuches, also bei örtlich hoher Beladungsdichte, noch verhältnismäßig groß ist. Daher erfolgt während der Versuchsdauer erneute Adsorption, so daß sich die damit verbundene Gewichtszunahme der durch den Diffusionsprozeß bedingten Gewichtsabnahme überlagert. Die Beweglichkeit der adsorbierten Pentan-Molekeln ist also größer, als es nach den gemessenen Kurven den Anschein hat und ist auch noch bei -100° C vorhanden. Die bei den angegebenen Meßtemperaturen durchgeführten Versuche haben daher nur qualitative Bedeutung.



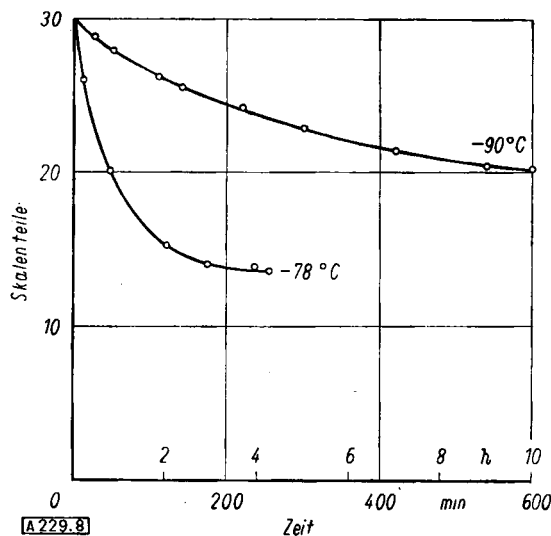


Bild 8
Diffusion von Pentan an Silikagel-Oberflächen

Konzentrationsausgleich ($\tau = \infty$) ist an allen Stellen von $l = 0$ bis $l = l_0$ die Konzentration $c = c_\infty$. Für diesen Fall lautet die Lösung der allgemeinen Differentialgleichung der Diffusion¹⁷⁾:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$c = c_0 \left\{ \frac{h}{l_0} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \cdot e^{-D \cdot \tau \cdot \left(\frac{n\pi}{l_0}\right)^2} \cdot \cos \frac{n\pi}{l_0} \cdot l \cdot \sin \frac{n\pi}{l_0} \cdot h \right\}$$

Hierin bedeutet D den Diffusionskoeffizienten und n eine Laufzahl von 1 bis ∞ . Mit Hilfe dieser Gleichung wurden für verschiedene Diffusionszeiten die Konzentrationsverteilungen längs des Zylinders berechnet und in Bild 9 dargestellt, wobei $h = \frac{1}{10} l_0$ angenommen wurde. Dies dürfte etwa den bei den Versuchen tatsächlich vorliegenden Verhältnissen entsprechen¹⁸⁾. Parameter der verschiedenen Konzentrationskurven ist die Größe $\frac{D\tau\pi^2}{l_0^2}$, d. h. bei einem Diffusionskoeffizienten $D = 10^{-5}$ cm²/sec und einer Länge des Diffusionsraumes von $l_0 = 1$ cm würden sich die dargestellten Konzentrationsverteilungen zu den in Bild 9 angegebenen Zeiten einstellen.

Damit haben wir eine Vorstellung gewonnen, wie sich die Substanz mit zunehmender Versuchsdauer in dem Formling verteilt, wobei wir über den Mechanismus des Diffusionsvorganges und die tatsächliche Größe des Diffusionskoeffizienten zunächst keine Angaben zu machen brauchen. Um den Anschluß an die Meßwerte zu erhalten, ist es nun erforderlich, das Gewicht des achsial auf der Waage angeordneten Versuchskörpers zu verschiedenen Zeiten entsprechend den dann jeweils herrschenden Konzentrationsverteilungen zu ermitteln. Wir denken uns zu diesem Zweck den Adsorbenszylinder in dünne kreisförmige Scheibchen zerlegt, deren Gehalt an adsorbierter Substanz aus der für die gewählte Versuchsdauer geltenden Konzentrationsverteilungskurve entnommen werden kann. Unter Berücksichtigung des Abstandes der Schichten vom Drehpunkt der Waage rechnen wir nun den Gewichtsbeitrag der Substanz in den einzelnen Schichten aus und erhalten durch Summierung das Gesamtgewicht für einen Formling, in welchem die zugrunde gelegte Konzentrationsverteilung herrscht. Die gleiche Rechnung führen wir nun für alle übrigen in Bild 9 angegebenen, sich nach verschiedenen Diffusionszeiten einstellenden Verteilungskurven aus und gelangen so schließlich zu der gesuchten und andererseits gemessenen Änderung des Gewichtes in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

¹⁷⁾ Vgl. z. B. R. Frank u. R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Physik, Braunschweig 1935, S. 578.
¹⁸⁾ Das Volumen der aufgetragenen Flüssigkeitsmenge beträgt etwa 0,05 cm³; bedenkt man, daß das Poren- und Gerüstvolumen der Adsorbentien etwa gleich groß ist, so könnte die Substanz in einer Schicht von mindestens etwa 1 mm untergebracht werden. Da die Substanz jedoch in der Mitte der Stirnfläche aufgebracht wird, dürfte sie sich anfangs halbkugelförmig ausbreiten; dann wäre die größte Schichtdicke etwa 3 mm. Mit einer Abschätzung von 2 mm, etwa $\frac{1}{10}$ der Länge der Formlinge, dürfte man wohl das Richtige treffen.

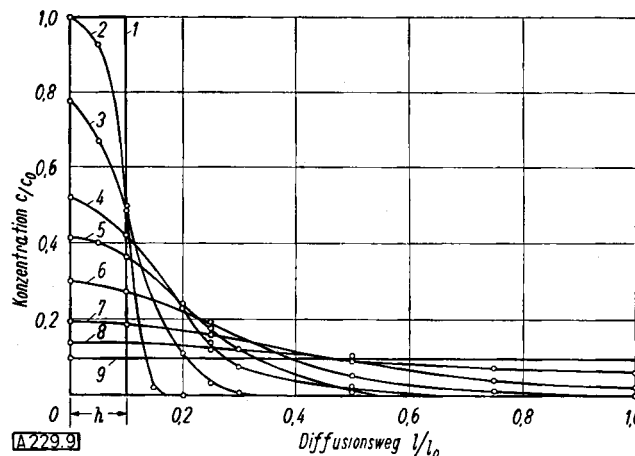


Bild 9
Konzentrationsverteilungen während der Diffusion Parameter $\frac{D\tau\pi^2}{l_0^2}$. Für die einzelnen Kurven gelten folgende $D \cdot \tau$ -Werte bzw. für $D = 10^{-5}$ cm²/sec folgende Diffusionszeiten. 1) $D\tau = 0$; $\tau = 0$. 2) $D\tau = 10^{-3}$; $\tau = 100$ sec 3) 10^{-2} ; 16,6 min. 4) $3 \cdot 10^{-3}$; 50 min. 5) $5 \cdot 10^{-2}$; 1,39 h. 6) 10^{-1} ; 2,77 h. 7) $2,5 \cdot 10^{-1}$; 6,94 h. 8) $5 \cdot 10^{-1}$; 13,88 h. 9) ∞ ; ∞ .

Diskussion

In der angegebenen Weise wurden beispielsweise die in Bild 4 gestrichelt gezeichneten Kurven für die bei den Heptan/Kohle-Versuchen herrschenden Bedingungen berechnet und zwar für Diffusionskoeffizienten von 10^{-6} , 10^{-5} und 10^{-4} cm²/sec. Betrachten wir etwa die bei -40° C gemessene Kurve, so erkennen wir, daß im großen und ganzen die Verhältnisse durch die theoretischen Überlegungen richtig wiedergegeben werden. Die beobachtete maximale Gewichtsänderung entspricht etwa 90% der theoretisch zu erwartenden. Bei genauerer Betrachtung fällt aber auf, daß die gemessene Kurve im Anfangsteil steiler, gegen Ende flacher als die mit $D = 10^{-5}$ cm²/sec berechnete verläuft. Es hat also den Anschein, daß der Diffusionskoeffizient mit fortschreitender Diffusion, d. h. sinkender Belegungsdichte der Oberfläche abnimmt. Hierbei handelt es sich natürlich nicht um die übliche Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die ja in umgekehrter Richtung liegen würde, sondern darum, daß sich der Mechanismus der Diffusion ändert.

Der Stofftransport in einem porösen Adsorbens kann grundsätzlich durch drei Vorgänge erfolgen, die sich auch hinsichtlich ihrer Druck- und Temperaturabhängigkeit unterscheiden, wie dies E. Wicke und R. Kallenbach⁸⁾ bereits diskutiert haben.

1. Die normale Raumdiffusion in den weiten Poren.
2. Die Knudsen'sche Molekularströmung in den Poren, deren Durchmesser klein ist gegenüber der mittleren freien Weglänge der adsorbierten Molekeln.
3. Die Oberflächendiffusion der adsorbierten Molekeln an den Porenwandungen.

Am Beginn der Diffusion, wenn die adsorbierte Substanz, etwa 2% des Adsorbensgewichtes, sich im Anfangsteil des Formlings befindet, ist die Belegungsdichte örtlich sehr groß und dementsprechend auch der Partialdruck, der maximal die Größe des Sättigungsdruckes der reinen Substanz, bei den Meßtemperaturen einige Zehntel Torr besitzen kann. Zweifellos macht die Raumdiffusion unter diesen Umständen einen wesentlichen Teil des Stofftransportes aus. In dem Maße wie die Diffusion fortschreitet nimmt die Belegungsdichte und auch der Partialdruck sehr rasch ab.

Um einen Überblick über die Druckverhältnisse zu erhalten, wurden in einer einfachen Anordnung, allerdings unter Vermeidung gefetteter Hähne, der Gleichgewichtsdruck von Toluol, Heptan und Methanol gemessen, die an Silikagel adsorbiert waren. Temperatur und Belegungsdichte entsprachen denen bei den Diffusionsversuchen. Zur Druckmessung diente einfach ein MacLeod-Manometer, wobei beachtet wurde, daß der Druck nach der Kompression kleiner als der Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur war.

Die Gleichgewichtsdrucke waren sehr klein und lagen in der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-5} Torr. Bedenkt man noch, daß die Diffusion bei einem Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre erfolgt, so darf man schließen, daß der Stofftransport, wenn man von dem Anfangsteil absieht, überwiegend durch Diffusion der

Molekeln längs der Porenwandungen erfolgt. Wie man sich diese Beweglichkeit an der Oberfläche vorzustellen hat, wird die weitere Diskussion ergeben.

Jedenfalls ist es auf Grund dieser Betrachtungen sinnvoll, die Diffusionskurve unter Verwendung verschiedener Diffusionskoeffizienten darzustellen, wie dies in den Bildern 4, 5 und 6 geschehen ist, wobei der Endwert dem der Oberflächendiffusion zuzuschreiben ist. Man erkennt, daß sich eine Größenordnung von 10^{-6} cm²/sec ergibt, also etwa diejenige, welche Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten besitzen. Dieser Befund entspricht auch den bisher überhaupt, allerdings an andersartigen Systemen¹⁹⁾ beobachteten Werten.

Versucht man nun die gleiche Berechnungsweise für die Silikagel-Versuche durchzuführen, so gelingt dies nicht ohne weiteres. Zwar kann man die gleiche Größenordnung für den Oberflächendiffusions-Koeffizienten abschätzen, aber die theoretisch zu erwartende Gewichtsänderung wird nur zu etwa 50 bis 60% erreicht. Es gelingt auch nicht, den Endteil der Kurven (z. B. Bild 5, -40° C) durch einen einzigen Diffusionskoeffizienten darzustellen, da diese zusätzlich flacher werden. Der Grund liegt zweifellos darin, daß ein Teil der Substanz unter diesen Umständen irreversibel festgehalten wird und somit für die weitere Diffusion ausfällt.

Man könnte sich hierzu etwa folgendes Modell denken. Auf einem am Rande mit Leisten versehenen, glatten Brett befinden sich zunächst auf der einen Seite eine große Zahl kleiner Kugeln. Schüttelt man nun, so werden sich diese allmählich insgesamt gesehen gleichmäßig über das Brett verteilen. (Oberflächendiffusion ohne Aktivierungsenergie). Nun wird das Brett mit gleichmäßig über die ganze Fläche verteilten Löchern versehen, die mindestens die Weite der Kugeln haben. Sind diese Löcher nicht allzu tief, so werden die hineingefallenen Kugeln gelegentlich wieder heraus geschüttelt, so daß sie weiter diffundieren können. Dies wird um so eher möglich sein, je stärker das Schütteln erfolgt (aktivierte Oberflächendiffusion), so daß sich schließlich auch eine insgesamt gleichmäßige Verteilung ergibt. Sind die Löcher aber so tief (irreversible Stellen), daß auch bei stärkerem Schütteln die Kugeln nicht mehr heraus gelangen können, so resultiert eine ungleichmäßige Verteilung; bei der sich eine relativ größere Anzahl von Kugeln im Anfangsteil des Lochbrettes befindet. Auf die hier durchgeführten Versuche übertragen, bedeutet dies, daß die Gewichts-Zeit-Kurve zusätzlich verflacht wird.

Welcher Art sind nun in den Adsorbentien solche irreversiblen Stellen, d. h. Bereiche besonders großer Adsorptionsfestigkeit? Es wurde bereits erwähnt, daß man sich den Aufbau des Silikagels als feinverzweigtes Adernetzwerk vorzustellen hat und die irreversiblen Stellen, in dem hier gemeinten Sinne, sind dann nichts anderes als Sackporen molekularer Weite, in denen die Molekeln zurückgehalten werden. Bei der verwendeten Kohle, die ziemlich weite, strangartig durchgehende Poren aufweist, liegen die Verhältnisse natürlich ganz anders. Die Diffusionsmessungen stehen mit diesen Vorstellungen im besten Einklang. Bei den eigentlichen Aktivkohlen, die ja bekanntlich in erheblichem Umfang irreversible Adsorptionsstellen enthalten, wird man dagegen ein anderes Verhalten zu erwarten haben. So stellten *W. Groth* und *P. Harteck*⁴⁾ mit Hilfe von Xenon-Isotopen fest, daß an der Oberfläche von Aktivkohlen Stellen vorhanden sind, an denen die Molekeln so fest adsorbiert werden, daß sie bei den gewählten Temperaturen nicht mehr am Platzaustausch teilnehmen. Im Vergleich hierzu war das Adsorptionsvermögen des Silikagels relativ homogener.

Die drei möglichen Arten des Stofftransportes in porösen Adsorbentien unterscheiden sich durch ihre Druck- und Temperaturabhängigkeit. Nur die Raumdifusion ist druckabhängig und zwar ist der Koeffizient umgekehrt proportional dem Druck. Die bei vermindertem Druck ausgeführten Versuche (z. B. Bilder 5 und 6) ergaben nun, daß am Anfang der Stofftransport tatsächlich erheblich rascher erfolgt als vergleichsweise bei Atmosphärendruck, entsprechend der Tatsache, daß hier die gewöhnliche Diffusion wesentlich beteiligt ist. In dem Maße wie mit fortschreitender Verteilung der Substanz der Anteil der Raumdifusion zurückgeht, stimmen dann die Neigungen der bei verschiedenem Druck gemessenen Kurven annähernd überein. Auch dieser Befund spricht also für das Vorliegen von Oberflächendiffusion. Besonders deutlich ergibt sich dies jedoch aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit.

¹⁹⁾ Vgl. die Angaben in der Einführung.

Wie bereits erwähnt ist an rauen, energetisch inhomogenen Oberflächen eine Beweglichkeit adsorbierter Molekeln nur denkbar, wenn sie die zum Überschreiten der mehr oder weniger hohen Potentialschwellen notwendige Aktivierungsenergie besitzen. Daher wird der Oberflächendiffusionskoeffizient eine dem *Boltzmannschen* e-Satz entsprechende, exponentielle Temperaturabhängigkeit aufweisen²⁰⁾.

$$D_{\text{Oberfl.}} \sim e^{-\bar{Q}/RT}$$

Umgekehrt ist es nun natürlich möglich, aus der Temperaturabhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten eine mittlere Aktivierungsenergie zu berechnen.

$$\bar{Q}' = 4,58 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log \frac{D_{T_1}}{D_{T_2}}$$

So ergibt sich für Heptan/Kohle eine Aktivierungsenergie von 11 kcal/Mol. Bei den Silikagelversuchen können die Diffusionskoeffizienten, wie erwähnt, nicht direkt bestimmt werden, immerhin kann man auch hier zu einer Abschätzung kommen. So ergeben sich aus den Neigungen der Gewichts-Zeit-Kurven bei zwei verschiedenen Temperaturen z. B. an der Stelle, an welcher $2/3$ der insgesamt auftretenden Gewichtsänderung erfolgt ist, die in Tabelle 3 angegebenen Aktivierungsenergien²¹⁾.

Ein Vergleich dieser Werte mit den betreffenden, von *G. Beggerow* und *P. Harteck*²⁾ kalorimetrisch gemessenen Adsorptionswärmen²²⁾ zeigt, daß die Aktivierungsenergien etwa 55 bis 85% der Adsorptionswärmen betragen. Einen Bruchteil von ähnlicher Größe schätzen unter gewissen Annahmen auch *E. Wicke* und *R. Kallenbach*³⁾ für die Oberflächendiffusion von Kohlendioxyd in Aktivkohle. Die hier gefundenen Werte erscheinen insofern plausibel als die stoffliche und damit auch energetische Rauigkeit der Oberflächen in porösen Adsorbentien sehr groß ist. An glatteren Grenzflächen dürften wesentlich geringere Aktivierungsenergien zu erwarten sein²³⁾. Weiter hat man sich vorzustellen, daß die organischen Molekeln mehr oder weniger flach auf der Oberfläche liegen dürften. Denkt man sich – um eine Modellvorstellung zu gebrauchen – beispielsweise eine Toluol-Molekel mit sieben von den Kohlenstoff-Atomen ausgehenden Saugfüßen an der Oberfläche haftend, so wird es nicht ausreichen, wenn nur einige wenige Bindungen gelockert werden, um eine Fortbewegung zu ermöglichen. Damit die Molekel sich etwa in der Ebene drehend auf der Oberfläche fortbewegen kann, müßten nahezu alle Bindungen entsprechend gelockert werden. Mit Rücksicht auf die Größe der Aktivierungsenergie ist dann auch anzunehmen, daß die Molekeln gelegentlich überhaupt desorbiert und anschließend wieder adsorbiert werden, bevor sie sich auf der Oberfläche weiter bewegen.

Betrachtet man nun den Zusammenhang zwischen der Struktur der Molekeln und ihrer Oberflächenbeweglichkeit, so ergibt sich an Hand der Bilder und der Tabelle 3

²⁰⁾ Der Proportionalitätsfaktor ist nach *J. B. Taylor* u. *J. Langmuir*⁷⁾ gleich $1/2 \lambda' v'$ (λ' = mittl. freie Weglänge, v' mittl. Geschwindigkeit einer adsorbierter Molekel) und stellt nach *E. Wicke* u. *R. Kallenbach*³⁾ im wesentlichen die Wahrscheinlichkeit dar, mit der eine Molekel eine geeignete Schwelle für einen Platzwechsel findet. Die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten der gewöhnlichen Diffusion und der *Knudsen*-schen Molekularströmung ist demgegenüber viel geringer.

$$D_{\text{Raum}} \sim \frac{T^{3/2}}{C + T}; \quad (C = \text{Sutherland Konst.}); \quad D_{\text{Knuds.}} \sim \sqrt{T}$$

²¹⁾ Die Stelle $2/3 \Delta_{\infty}$ wurde gewählt, um im Bereich der eigentlichen Oberflächendiffusion zu sein.

$$\bar{Q}' = 4,58 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log \frac{(\partial g / \partial \tau)_{T_1}}{(\partial g / \partial \tau)_{T_2}}$$

²²⁾ Die Adsorptionswärmen wurden bei Zimmertemperatur und einer Belegungsdichte von 7,5 g Substanz auf 75 g Adsorbens gemessen. Für die Umrechnung auf die hier verwendeten Meßtemperaturen wurde nach *A. Eucken* (Lehrbuch d. Chemischen Physik) ein Temperaturkoeffizient von -10 cal/Mol-Grad angenommen. Die Belegungsdichten bei den Diffusionsversuchen waren etwas geringer, was ebenfalls im Sinne höherer Adsorptionswärmen liegt, so daß die in Bruchteilen der Adsorptionswärmen angegebenen Aktivierungsenergien obere Werte darstellen. Die Adsorptionswärmen an Kohle sind nach den Verfassern von ähnlicher Größe.

²³⁾ Für die Oberflächendiffusion von Cäsium auf Wolframoberflächen bei Temperaturen von $400-500^{\circ}$ C ergab sich z. B. die Aktivierungsenergie zu etwa 20% der Adsorptionswärme. *J. B. Taylor* u. *J. Langmuir*⁷⁾.

folgendes Bild. Zum Vergleich sind in Tabelle 3 für verschiedene Substanzen beispielsweise die Diffusionszeiten angegeben, in

daß diese jedenfalls nicht allein für die Beweglichkeit maßgebend sind, denn z. B. Toluol und Methanol werden etwa mit gleicher

Sorbend/Adsorbens	Mess. Temp. °C	Diff. Zeit für $\Delta = 2 \text{ mg}$ τ min.	Oberfl. Diff. Koeff. $\text{cm}^2/\text{sec.}$	mittl. Aktiv. Energie Q' kcal/Mol		Adsorpt. wärme kcal/Mol.	Akt. Energ. in % der Ads. Wärm.
				aus Diff. Koeff.	aus zeitl. Gew.-Änd.		
Heptan/Kohle	-40	—	$5,5 \cdot 10^{-6}$	11	9,5	13	80
	-50	—	$1,9 \cdot 10^{-6}$				
Heptan/Silikagel ..	-40	—	—	—	10,5	13	80
	-50	520	$1 \cdot 10^{-6}$ *)				
Methanol/Silikagel	-50	220	$2,4 \cdot 10^{-6}$	—	9	16	55
	-60	—	—				
Toluol/Silikagel ...	-30	—	—	—	13	15	85
	-40	—	—				
	-50	1600	$3,3 \cdot 10^{-7}$				

Tabelle 3
Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien

*) Die Diffusionskoeffizienten von Methanol und Toluol ergeben sich aus den Messungen, wenn man für Heptan den wahrscheinlichen Wert $D_{-50} = 10^{-6}$ zugrundelegt.

denen bei einer Meßtemperatur von -50°C und einer Beladung von 30 mg eine Gewichtsänderung von 2 mg auftritt. Die geringste Beweglichkeit weist Toluol auf, dann folgen Heptan und Methanol, während Pentan auch bei der Temperatur der festen Kohlensäure noch verhältnismäßig rasch diffundiert. Ein Vergleich mit den ebenfalls angegebenen Adsorptionswärmen zeigt,

Die Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. P. Harteck, für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Diskussionen, ebenso wie für die in seinem Institut gewährte Gastfreundschaft herzlichst zu danken.

Eingeg. am 17. September 1949. [A 229]

Oberflächenchemie des Kohlenstoffs

Von Prof. Dr. U. HOFMANN, Regensburg*) und Dr. G. OHLERICH, Rostock

Es können Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Verbindungen auf der Kohlenstoff-Oberfläche erzeugt und nachgewiesen werden. Die hierbei und bei der Adsorption wie bei der katalytischen Leistung wirksame Oberfläche kann im Elektronenmikrobild sichtbar gemacht werden. Anscheinend spielen aktive Stellen für die HBr-Katalyse keine Rolle, vielmehr ist das in den Basisflächen zutage liegende Sechsecknetz der C-Atome für die untersuchten Eigenschaften des Kohlenstoffs wirksam. Die katalytische Leistung von 100 C-Atomen in der Oberfläche beträgt bei 150° ungefähr 20 Molekeln HBr pro Stunde.

Oberflächenoxyde

Sauerstoff-Verbindungen auf der Oberfläche des Kohlenstoffs sind oft beschrieben worden. Durch Erhitzen von Kohlenstoff in Sauerstoff oder Luft bei Temperaturen kurz unterhalb der Entzündung wird der Kohlenstoff durch Bedeckung mit Sauerstoff-Verbindungen befähigt, nach dem Eintragen in Lösungen Laugen zu neutralisieren und aus Salzen Säuren in Freiheit zu setzen¹⁾. Seine Oberfläche trägt jetzt „Sauerer Oberflächenoxyde“. Bringt man dagegen vorher bei hoher Temperatur, z. B. 1000° , entgasen Kohlenstoff bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff oder Luft in Berührung, so wird er jetzt befähigt, Säuren zu neutralisieren. Der Kohlenstoff besitzt jetzt „Basische Oberflächenoxyde“²⁾. Bei Kohlenstoff mit sehr großer Oberfläche entspricht die Menge der bei der Neutralisation wirksamen „Sauerer Oberflächenoxyde“ mehreren mval pro Gramm Kohlenstoff³⁾. Die Höchstmenge an „Basischen Oberflächenoxyden“ ist bisher beträchtlich niedriger gefunden worden. Da die „Sauerer Oberflächenoxyde“ infolge ihrer größeren Menge der Untersuchung leichter zugänglich sind, haben wir uns zunächst ihrem Studium zugewandt. Die Untersuchungen wurden von dem einen von uns 1935 mit F. Pankel begonnen⁴⁾, dann mit H. E. Anker und E. König fortgesetzt und schließlich von uns bis Kriegsende auf den vorliegenden Stand gebracht.

Als geeignetes Ausgangsmaterial diente reiner Kohlenstoff sehr großer Oberfläche, der aus Carboraffin sowie aus selbstbereiteter Zuckerkohle⁵⁾ durch weitgehende Befreiung von Asche und mindestens 12stündiges Verkoken bei 1000° in N_2 -, H_2 -Strom oder Vakuum hergestellt worden war.

Die Bedeckung mit „Sauerer Oberflächenoxyden“ erfolgte durch etwa 12stündiges Aufwirbeln des fein gepulverten Kohlenstoffs

in trockenem Sauerstoff bei etwa 500° möglichst nahe der Entzündungstemperatur oder durch mehrstündiges Erwärmen in einem Gemisch von konzentrierter HNO_3 und H_2SO_4 bei etwa 80° . Bei der zweiten Behandlungsart erwies die Analyse, daß nach sorgfältigem Auswaschen keine nennenswerten Mengen von Stickstoff- oder Schwefel-Verbindungen vom Kohlenstoff festgehalten worden waren.

Nach der Oxydation enthält der Kohlenstoff sehr viel adsorbiertes CO_2 oder H_2O . Vor jeder Untersuchung wurde daher der Kohlenstoff 6 h im Hochvakuum bei 300° entgast und anschließend vor CO_2 und H_2O -Dampf geschützt. Die ausreichende Wirkung dieser Entgasung zeigt u. a. in Tabelle 2 die Analyse der mit CO_2 aktivierten Zuckerkohle, die nach dem Entgasen 97,1% C ergab, während sie direkt nach der Aktivierung vor dem Entgasen nur 86% C gegeben hatte.

Die Belegung der Oberfläche mit „Sauerer Oberflächenoxyden“ läßt sich am einfachsten durch Neutralisation mit Alkalilauge messen. Da es sich um eine Reaktion in der Oberfläche des Kohlenstoffs handelt, die im Prinzip der Langmuirschen Adsorptionsisotherme folgt, muß bei jeder Messung vollständige Neutralisation gesichert sein. Deswegen wurde stets durch Messung mit verschiedener Konzentration und Menge der Lauge geprüft, ob der Endwert der NaOH-Neutralisation getroffen worden war. Bild 1 zeigt als Beispiel eine Neutralisationsisotherme „Sauerer Oberflächenoxyde“ mit Lauge. Man sieht, daß hier

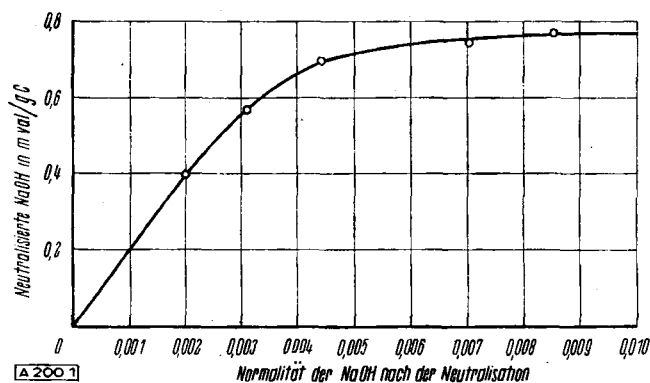


Bild 1

Neutralisationsisotherme der „sauerer Oberflächenoxyde“ an einer Adsorptionskohle (Supranorit) mit wäßriger NaOH; nach F. Pankel.

*) Vorgetragen auf der Tagung der GDCh Hannover am 3. 9. 1948.

¹⁾ Vgl. u. a. H. R. Krut u. G. S. de Kadt, Kolloid-Z. 47, 44 [1929].

²⁾ Vgl. u. a. A. Frumkin, ebenda 51, 123 [1930].

³⁾ Vgl. u. a. A. King, J. chem. Soc. [London] 1937, 1489; J. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. 54, 4473 [1932].

⁴⁾ Dissert. TH. Berlin 1937.

⁵⁾ Vgl. U. Hofmann u. F. Sinkel, Z. anorg. Chem. 245, 85 [1940].