

212. Über Mischadsorption von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff mit Kohlendioxyd an Lindenholzkohle

von Kurt Hitz, Walter Scheller und W. D. Treadwell.

(29. VI. 51.)

Trotz der bestehenden sehr umfangreichen Literatur über Einzeladsorptionen von Gasen ist die gegenseitige Beeinflussung zweier Gase an einem Adsorbens noch wenig untersucht worden.

Im folgenden soll über die Beeinflussung der Adsorption von O₂, N₂ und H₂ durch CO₂ an Lindenholzkohle berichtet werden auf Grund von Messungen aus der von K. Hitz in unserm Laboratorium ausgeführten Dissertation. Die Versuche waren schon im vergangenen Herbst abgeschlossen.

Um für eine theoretische Betrachtung der Adsorptionen möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurden die Drucke der Gase so gewählt, dass eine starke Verdrängung der permanenten Gase eintrat, während das CO₂ durch die letzteren nur wenig beeinflusst wurde. Der Gesamtdruck der Gase wurde konstant auf 730 mm Hg gehalten und die Partialdrucke der permanenten Gase von 670 bis 730 mm Hg variiert. Das Gleichgewicht wurde bei 0°, 20° und 40° C bestimmt.

Hierzu diente ein genau gemessenes Volumen von Gasgemischen bekannter Zusammensetzung. Dieses wurde mit Hilfe einer aus Glas gebauten Zirkulationspumpe bis zur Einstellung des Gleichgewichtes durch das mit der Kohle beschickte Adsorptionsgefäß geleitet. Hierauf wurde ein aliquotes, genau gemessenes Volumen des überstehenden Gases in einem separaten Kreis umlaufen gelassen, in welchem das CO₂ mit Lauge absorbiert wurde, um die Zusammensetzung des Gases zu bestimmen.

Durch Auspumpen bei 10⁻³ mm Hg unter gleichzeitiger Erhitzung auf 350° konnte die Holzkohle für weitere Adsorptionsbestimmungen entgast werden ohne merkliche Änderung ihrer Adsorptionskraft.

Zur Herstellung der Kohlen wurden aus astfreiem Lindenholz Vierkantstäbchen von 1,5 × 1,5 mm geschnitten und diese in Längen von genau 5 mm unterteilt. Diese Holzklötzen wurden im Kohlendioxydstrom während 2 Std. bei 200° getrocknet. Zur Verkokung wurde weiterhin im Kohlendioxydstrom während 6 Std. auf 650° erhitzt. Die Ausbeute an Adsorptionskohle betrug 25,8%. Dabei trat eine Schwindung der Holzklötzen ein von 21,3% in Richtung der Fasern, von 32,5% in Richtung der Jahresringe und von 37,4% quer dazu.

Es erwies sich als wünschenswert, die Aktivität dieser Kohle noch etwas zu steigern. Dies erfolgte durch 2ständiges Erhitzen auf 700° in einem Wasserstoffstrom, der bei 20° mit Wasserdampf gesättigt worden war. Durch diese Aktivierung wurde indessen nur die Adsorptionsfähigkeit der schweren permanenten Gase erhöht, während die Aufnahme des Wasserstoffs eine starke Verminderung erfuhr, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Die Entfernung des Aschengehaltes von 2,43% durch Auslaugen der Kohle mit Salzsäure und Flüssäure, wobei der Aschengehalt bei einmaliger Extraktion auf 0,12%, bei zweimaliger Extraktion auf 0,07% erniedrigt wurde, hat die Adsorptionseigenschaften unserer Holzkohle kaum merklich beeinflusst, so dass in der Folge auf die Extraktion der Aschenbestandteile verzichtet wurde. Weitere Einzelheiten über die Herstellung, Lagerungsfähigkeit und Konstanz der Adsorptionseigenschaften der Holzkohle werden in der Dissertation von K. Hitz mitgeteilt.

Tabelle 1.

	Mit CO ₂ aktivierte Kohle	Mit H ₂ und H ₂ O nachaktivierte Kohle	Aktivitätsanstieg in Prozenten
H ₂	0,103	0,04	- 61,2
N ₂	0,215	0,290	+ 34,9
CO ₂	1,725	1,910	+ 10,7
C ₂ H ₄	1,810	1,925	+ 6,4

Die Einstellung des Gleichgewichtes war meist schon nach ca. 3 Min. erreicht. Bei den Isothermen von 0° wurden dazu bis zu 20 Min. benötigt. In Fig. 1 ist die verwendete Apparatur für die Bestimmung der Mischadsorption dargestellt.

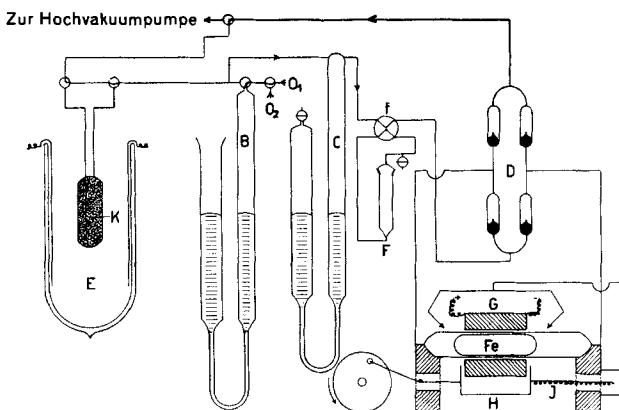


Fig. 1.
Adsorptionsapparatur.

K ist das mit Aktivkohle beschickte Adsorptionsgefäß, E ein Thermostat, B die Dosierbürette, in welcher die Volumina der durch O₁ und O₂ angesaugten Gase gemessen wurden. Mit dem Niveaugefäß C wurde der Totaldruck im System während der Adsorption konstant gehalten. Fe stellt den mit Hilfe des Schiebers H und der Magnetspule G bewegten Kolben der Umlaufpumpe dar. Der Ventilsatz D diente als Gleichträger für den Gasstrom. Durch den Hahn f konnte der mit Kalilauge beschickte Absorber F, vom übrigen System getrennt, in das Zirkulationssystem eingeschaltet werden, um die Analyse des Gleichgewichtsgases auszuführen.

In den Figuren 2, 3 und 4 sind die erhaltenen Adsorptionsisothermen: CO₂, O₂; CO₂, N₂ und CO₂, H₂ für 0°, 20° und 40° C dargestellt.

Die Kurven mit den leeren Kreisen stellen die Isothermen des reinen CO₂ dar. Wenig darunter verlaufen die CO₂-Isothermen in Gegenwart der permanenten Gase (die Kurven mit den vertikal halbschattierten Kreisen). Die unterbrochenen Kurven mit den vollschattierten Kreisen stellen die Isothermen der reinen permanenten Gase dar. Die Kurven mit den horizontal halbschattierten Kreisen zeigen die Veränderung der Adsorption der permanenten Gase unter dem Einfluss des CO₂. Die Isothermen von CO₂ mit reinem Gas und in Gegenwart von H₂ fallen, wie aus Fig. 4 zu sehen ist, praktisch zusammen.

Der anfängliche Abfall der a_{N_2} -Kurve bei 0° in Fig. 3 verläuft merklich schroffer als bei der entsprechenden a_{O_2} -Kurve in Fig. 2 und lässt auf eine grössere Haftfestigkeit des O_2 gegenüber N_2 , bei annähernd gleichen Gasmengen auf der Kohle, schliessen. In charakteristischer Weise macht sich dieser Unterschied in den Koeffizienten der weiter unten angegebenen Gl. 1) bemerkbar, mit der die Adsorptionsverdrängung berechnet werden soll.

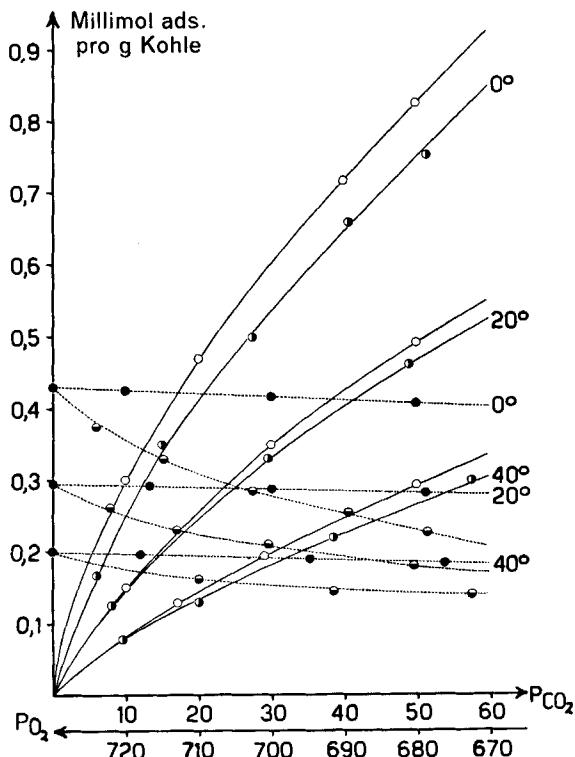


Fig. 2.
Mischadsorption von Sauerstoff neben Kohlendioxyd.

Entsprechend dem relativ kleinen Druckgebiet, in welchem die permanenten Gase untersucht wurden, zeigt die Adsorption derselben im Reinzustand einen praktisch linearen Verlauf. Die Adsorptionsisothermen des CO_2 konnten mit Ansätzen nach *Williams-Henry*¹⁾ dargestellt werden. Bei 0° gelang dies auch gut mit der einfachen Gleichung von *Freundlich* $a_{CO_2} = k \cdot p_{CO_2}^n$. Bei den höheren Temperaturen zeigte jedoch der Exponent n eine Tendenz zum Ansteigen.

In den Gasgemischen erfährt die Isotherme des CO_2 unter dem Einfluss der permanenten Gase nur eine geringfügige Verflachung,

¹⁾ Vgl. *S. Brunauer*, The Adsorption of Gases and Vapors, 85 (1945).

während die Adsorption der permanenten Gase durch das CO_2 stark vermindert wird, und zwar besonders in den Gasgemischen von 0° . Mit steigendem Gehalt an CO_2 zeigen die Adsorptionskurven der permanenten Gase zuerst einen steilen, dann flacher werdenden Abfall, also einen Verlauf, der sich in charakteristischer Weise von den Isothermen der reinen Gase unterscheidet.

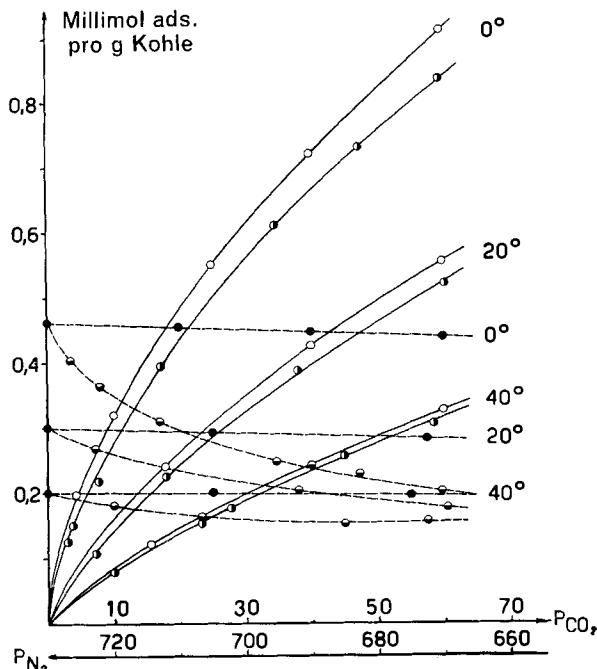


Fig. 3.
Mischadsorption von Stickstoff neben Kohlendioxyd.

Bei den Isothermen des CO_2 dürfte es sich zum Teil um eine mehrschichtige Adsorption handeln, wobei das CO_2 einerseits mit den permanenten Gasen in Konkurrenz tritt und ausserdem noch weitere Bereiche des Adsorptionsraumes belegt, welche für die permanenten Gase nicht mehr in Frage kommen.

Um die verdrängende Wirkung des CO_2 gegenüber den permanenten Gasen zu formulieren, sollte der Anteil des CO_2 bekannt sein, welcher sich auf dieselbe Adsorptionsfläche wie die permanenten Gase beschränkt.

Wir vermuten, dass das am Verdrängungsvorgang nicht unmittelbar beteiligte CO_2 unter starker gegenseitiger Beeinflussung seiner Molekülen adsorbiert wird, und nehmen nun an, dass dieser Anteil des CO_2 wenigstens in dem kleinen Druckbereich der Figuren 2—4 durch einen Ansatz von der Form: $a'_{\text{CO}_2} = K_2 \cdot p_{\text{CO}_2}^n$ dargestellt werden kann, wobei $n > 1$. Diesen Anteil ziehen wir nun von der gesamten adsorbierten Menge a_{CO_2} des Kohlendioxys ab und nehmen

an, dass der Rest seiner Menge proportional, verdrängend auf die adsorbierten permanenten Gase einwirkt, welche auf dieselbe Adsorptionsfläche angewiesen sind. Für die Menge des verdrängten permanenten Gases Δa sollte dann die folgende Gleichung gelten:

$$\Delta a = K_1 [a_{CO_2} - K_2 \cdot p_{CO_2}^n]. \quad (1)$$

Hierin bedeutet Δa die Adsorptionsverschiebung des permanenten Gases bei dem zugehörigen Partialdruck p_{CO_2} des Kohlendioxyds. Δa ist der entsprechende Abstand zwischen der Rein- und Mischisotherme des permanenten Gases in den Figuren 2, 3 und 4.

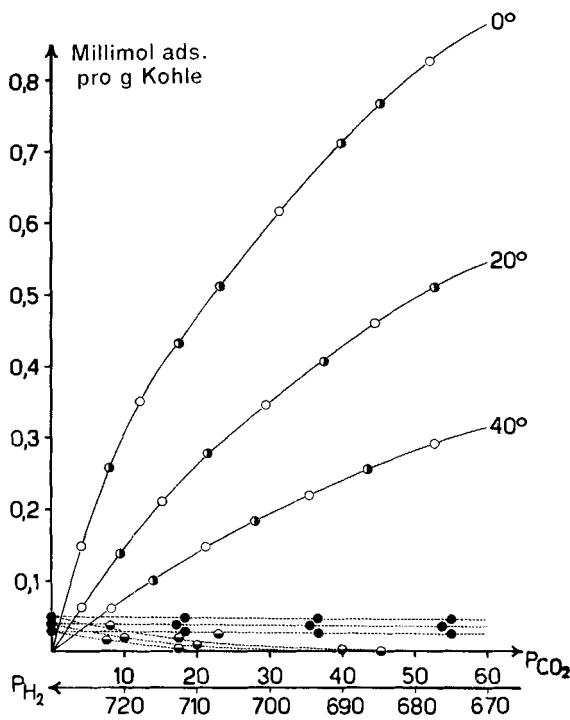


Fig. 4.
Mischadsorption von Wasserstoff neben Kohlendioxyd.

a_{CO_2} bedeutet den zu p_{CO_2} gehörigen Adsorptionswert des Kohlendioxyds für das betrachtete Mischgas. Die Konstanten K_1 , K_2 und n sind aus zusammengehörigen Punkten der beobachteten Adsorptionsisothermen zu bestimmen, wozu je drei gleichmäßig über die Abszisse verteilte Wertegruppen verwertet worden sind.

In den Tabellen 2, 3 und 4 sind die beobachteten und mit Gl. 1 berechneten Adsorptionsverschiebungen Δa_{O_2} , Δa_{N_2} und Δa_{H_2} als Funktion des bestehenden CO_2 -Druckes p_{CO_2} zusammengestellt. Die erste Zeile enthält die CO_2 -Drucke des Gasgemisches, wobei der zugehörige Druck des permanenten Gases $p_G = 730 - p_{CO_2}$ betrug.

Tabelle 2.
Mischadsorption O₂, CO₂.

P _{CO₂}	10	20	30	40	50	60 mm Hg
$\Delta a_{O_2} = 0,2767 (a_{CO_2} - 2,148 \cdot 10^{-3} \cdot p_{CO_2}^{2,313})$ bei 0°.						
a _{CO₂}	52,4	83,5	107,8	129,4	148,8	167,3
Δa_{O_2} beob.	14,4	22,5	28,5	32,8	36,1	38,6
Δa_{O_2} ber.	14,4	22,5	28,5	32,8	36,1	38,6
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	0,44	2,19	5,63	10,90	18,36	27,86
$\Delta a_{O_2} = 0,3107 (a_{CO_2} - 3,052 \cdot 10^{-2} \cdot p_{CO_2}^{1,7355})$ bei 20°						
a _{CO₂}	28,7	50,8	67,5	81,3	93,7	105,1
Δa_{O_2} beob.	8,4	13,7	17,5	19,8	20,7	21,1
Δa_{O_2} ber.	8,4	14,0	17,5	19,5	20,7	21,1
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	1,66	5,53	11,17	18,4	27,1	37,2
$\Delta a_{O_2} = 0,2216 (a_{CO_2} - 3,214 \cdot 10^{-4} \cdot p_{CO_2}^{2,7132})$ bei 40°.						
a _{CO₂}	14,6	26,3	36,2	45,3	53,7	61,6
Δa_{O_2} beob.	3,2	5,8	7,3	8,2	8,7	8,9
Δa_{O_2} ber.	3,2	5,6	7,3	8,4	9,0	8,9
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	0,17	1,1	3,27	7,14	13,1	21,45

Tabelle 3.
Mischadsorption N₂, CO₂.

P _{CO₂}	10	20	30	40	50	60 mm Hg
$\Delta a_{N_2} = 0,443 (a_{CO_2} - 0,5057 \cdot p_{CO_2}^{1,1892})$ bei 0°.						
a _{CO₂}	57,0	88,5	112,8	133,2	151,5	168,6
Δa_{N_2} beob.	22,0	31,2	37,2	41,0	43,9	45,7
Δa_{N_2} ber.	21,8	31,3	37,2	41,0	43,6	45,5
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	7,82	17,82	28,87	40,65	53,00	65,84
$\Delta a_{N_2} = 0,280 (a_{CO_2} - 0,04098 \cdot p_{CO_2}^{1,6144})$ bei 20°.						
a _{CO₂}	29,0	49,8	66,7	80,5	93,2	104,8
Δa_{N_2} beob.	7,8	12,4	15,7	18,1	19,9	21,0
Δa_{N_2} ber.	7,7	12,5	15,9	18,1	19,7	20,8
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	1,65	5,17	9,94	15,81	22,67	30,42
$\Delta a_{N_2} = 0,3842 (a_{CO_2} - 0,5736 \cdot p_{CO_2}^{1,034})$ bei 40°.						
a _{CO₂}	15,0	26,8	36,7	45,8	54,2	61,7
Δa_{N_2} beob.	3,6	5,6	6,8	7,4	8,3	8,4
Δa_{N_2} ber.	3,4	5,4	6,7	7,6	8,2	8,5
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	6,20	12,69	19,30	26,00	32,80	39,56

Tabelle 4.
Mischadsorption H₂, CO₂.

P _{CO₂}	10	20	30	40	50	60 mm Hg
$\Delta a_{H_2} = 0,0579 (a_{CO_2} - 6,48 \cdot 10^{-2} \cdot p_{CO_2}^{1,378})$ bei 0°.						
a _{CO₂}	58,7	93,8	120,1	142,7	163,2	—
Δa_{H_2} beob.	3,4	5,8	7,7	8,9	—	—
Δa_{H_2} ber.	3,5	5,7	7,4	8,9	—	—
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	1,55	4,08	7,02	10,44	—	—
$\Delta a_{H_2} = 0,120 (a_{CO_2} - 4,81 \cdot 10^{-2} \cdot p_{CO_2}^{1,655})$ bei 20°.						
a _{CO₂}	29,2	52,4	70,2	—	—	—
Δa_{H_2} beob.	3,3	5,4	6,8	—	—	—
Δa_{H_2} ber.	3,2	5,5	6,8	—	—	—
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	2,17	6,84	13,43	—	—	—
P _{CO₂}	5	10	15	20	25	30 mm Hg
$\Delta a_{H_2} = 0,205 (a_{CO_2} - 3,07 \cdot 10^{-3} \cdot p_{CO_2}^{2,342})$ bei 40°.						
a _{CO₂}	7,4	14,5	21,3	27,7	33,6	—
Δa_{H_2} beob.	1,3	3,1	4,3	5,1	5,6	—
Δa_{H_2} ber.	1,5	2,8	4,0	5,0	5,7	—
K ₂ · p _{CO₂} ⁿ	0,13	0,67	1,75	3,40	5,78	—

In der zweiten Zeile sind die beobachteten Adsorptionswerte a_{CO₂} des Kohlendioxyds im Mischgas aufgeführt, welche zur Berechnung der Werte von Δa_G nach Gl. 1 benötigt werden. Die dritte und vierte Zeile enthalten die vom CO₂ verursachten Adsorptionsverschiebungen Δa_G beob. und Δa_G ber. der permanenten Gase. In der letzten Zeile sind die Werte des zweiten Gliedes von Gl. 1, nämlich K₂ · p_{CO₂}ⁿ aufgeführt.

Bei der Auswertung der Konstanten K₁, K₂ und n wurden die Größen a_{CO₂} und p_{CO₂} der Einfachheit halber den Originaldiagrammen in mm entnommen, wobei 0,5 mm noch gut abgelesen werden konnten. 1 mm der Ordinaten entspricht $2 \cdot 10^{-2}$ m Molen adsorbiertem Gas pro g Kohle. In den Tabellen 2, 3 und 4 sind also die Adsorptionswerte Δa_G der permanenten Gase im mm der Ordinate aufgeführt. Zur Umrechnung auf mMole pro g Kohle sind diese Zahlen mit $2 \cdot 10^{-2}$ zu multiplizieren.

Wie man sieht, besteht für das relativ kleine Druckgebiet, in welchem die Verdrängung bestimmt worden ist, eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten. Eine Vergrößerung des Druckgebietes würde wohl bald einen erweiterten Ansatz für das negative Glied in Gl. 1 nötig machen.

Bei den Mischisothermen O₂, CO₂ und H₂, CO₂ konnte der nicht unmittelbar wirksame Teil des CO₂ durch K₂ · p_{CO₂}ⁿ ausgedrückt wer-

den, worin n merklich grösser als 1 ist und K_2 sehr klein bleibt. Auch bei der Mischisotherme N_2, CO_2 von 20° konnte ein solcher Ansatz verwendet werden, im Gegensatz zu denselben Isothermen bei 0° und bei 40° , bei welchen $n \sim 1$ wird und K_2 viel grössere Werte als bei den vorerwähnten Kurven annimmt.

Zur Abklärung dieser Anomalie müssten wohl diese Isothermen erneut mit besonders sorgfältig entgaster Kohle aufgenommen werden, um festzustellen, ob das gefundene abweichende Verhalten nicht durch eine restliche Fremdgassschicht auf der Kohle verursacht worden ist.

Herr dipl. ing. chem. *W. Frech* ist in unserm Laboratorium mit der Untersuchung weiterer Beispiele von Mischadsorptionen mit CO_2 als Vergleichsgas beschäftigt.

Herrn Laborant *H. Wirz* danken wir für die Ausführung der Zeichnungen.

Zusammenfassung.

Es wurden Mischgasisothermen von O_2 , N_2 und H_2 mit CO_2 bei 0° , 20° und 40° an aktivierter Lindenholzkohle von konstantem Adsorptionsvermögen aufgenommen, wobei der Gesamtdruck des Gasgemisches auf 730 mm Hg gehalten wurde.

Für das begrenzte Druckgebiet von 670—730 mm Hg für die permanenten Gase konnte die starke Verdrängung derselben durch CO_2 mit Hilfe der empirischen Gleichung:

$$\Delta a = K_1 [a_{CO_2} - K_2 \cdot p_{CO_2}^n]$$

gut dargestellt werden, in welcher K_1 , K_2 und $n > 1$ empirische Konstanten bedeuten.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

213. Über Steroide.

105. Mitteilung¹⁾.

Die 11-Oxydation von Desoxy-corticosteron und Reichstein's Substanz S mit Hilfe tierischer Organhomogenate. Bildung von Corticosteron und 17-Oxy-corticosteron

von F. W. Kahnt und A. Wettstein.

(30. VI. 51.)

Nach *Pincus* und Mitarbeitern²⁾ können Steroide, wie beispielsweise Desoxy-corticosteron, mittels Perfusion durch intakte Rindernebennieren in die synthetisch schwer zugänglichen 11β -Oxyderivate, insbesondere Corticosteron, übergeführt werden. Beeindruckt durch diese erfolgreichen Versuche haben wir entsprechende Oxydationen

¹⁾ 104. Mitt., Helv. **34**, 359 (1951).

²⁾ *O. Hechter, R. P. Jacobsen, R. Jeanloz, H. Levy, C. W. Marshall, G. Pincus & V. Schenker*, Am. Soc. **71**, 3261 (1949).