

## 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  $O_2$ ,  $N_2$  und  $H_2$  durch  $CO_2$  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  $CO_2$  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  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $40^\circ$  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  $CO_2$  mit Lauge absorbiert wurde, um die Zusammensetzung des Gases zu bestimmen.

Durch Auspumpen bei  $10^{-3}$  mm Hg unter gleichzeitiger Erhitzung auf  $350^\circ$  konnte die Holzkohle für weitere Adsorptionsbestimmungen entgast werden ohne merkliche Änderung ihrer Adsorptionskraft.

Zur Herstellung der Kohlen wurden aus astfreiem Lindenholz Vierkantstäbchen von  $1,5 \times 1,5$  mm geschnitten und diese in Längen von genau 5 mm unterteilt. Diese Holzklötzchen wurden im Kohlendioxydstrom während 2 Std. bei  $200^\circ$  getrocknet. Zur Verkokung wurde weiterhin im Kohlendioxydstrom während 6 Std. auf  $650^\circ$  erhitzt. Die Ausbeute an Adsorptionskohle betrug 25,8%. Dabei trat eine Schwindung der Holzklötzchen 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 2stündiges Erhitzen auf  $700^\circ$  in einem Wasserstoffstrom, der bei  $20^\circ$  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 ershen ist.

Die Entfernung des Aschengehaltes von 2,43% durch Auslaugen der Kohle mit Salzsäure und Flußsäure, 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 <sub>2</sub> aktivierte Kohle	Mit H <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O nachaktivierte Kohle	Aktivitätsanstieg in Prozenten
H <sub>2</sub>	0,103	0,04	- 61,2
N <sub>2</sub>	0,215	0,290	+ 34,9
CO <sub>2</sub>	1,725	1,910	+ 10,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	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.

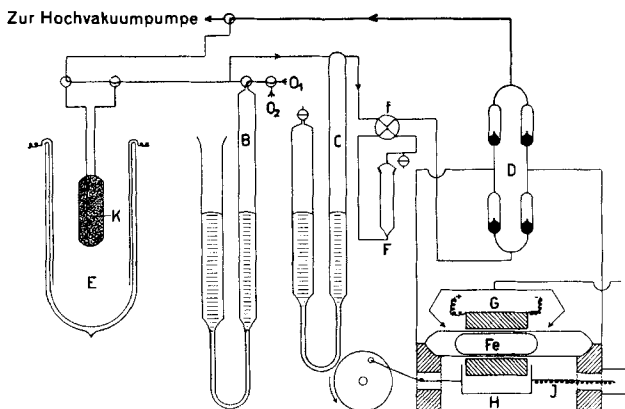


Fig. 1.

## Adsorptionsapparatur.

K ist das mit Aktivkohle beschickte Adsorptionsgefäß, E ein Thermostat, B die Dosierbürette, in welcher die Volumina der durch O<sub>1</sub> und O<sub>2</sub> 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 Gleichrichter 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: CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>; CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> für 0°, 20° und 40° C dargestellt.

Die Kurven mit den leeren Kreisen stellen die Isothermen des reinen CO<sub>2</sub> dar. Wenig darunter verlaufen die CO<sub>2</sub>-Isothermen in Gegenwart der permanenten Gase (die Kurven mit den vertikal halb-schattierten Kreisen). Die unterbrochenen Kurven mit den vollschattierten Kreisen stellen die Isothermen der reinen permanenten Gase dar. Die Kurven mit den horizontal halb-schattierten Kreisen zeigen die Veränderung der Adsorption der permanenten Gase unter dem Einfluss des CO<sub>2</sub>. Die Isothermen von CO<sub>2</sub> mit reinem Gas und in Gegenwart von H<sub>2</sub> fallen, wie aus Fig. 4 zu sehen ist, praktisch zusammen.

Der anfängliche Abfall der  $a_{N_2}$ -Kurve bei  $0^\circ$  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.

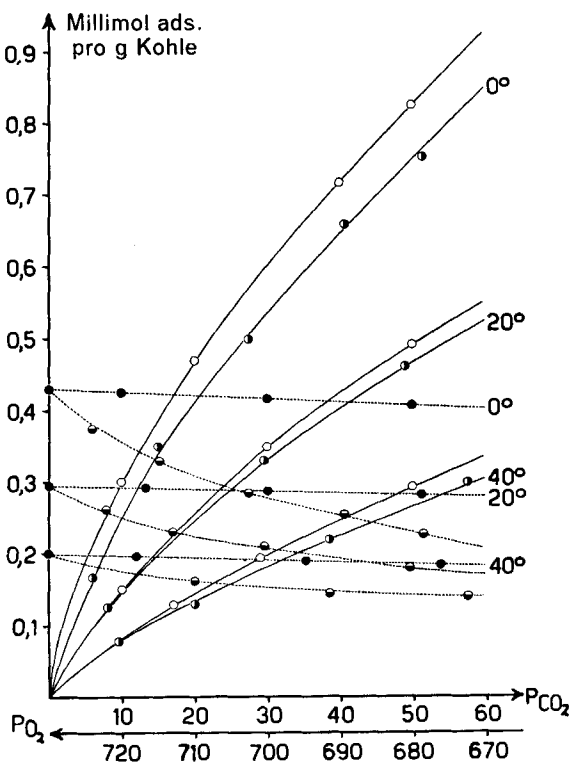


Fig. 2.

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*<sup>1)</sup> dargestellt werden. Bei  $0^\circ$  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,

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

während die Adsorption der permanenten Gase durch das  $\text{CO}_2$  stark vermindert wird, und zwar besonders in den Gasgemischen von  $0^\circ$ . Mit steigendem Gehalt an  $\text{CO}_2$  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.

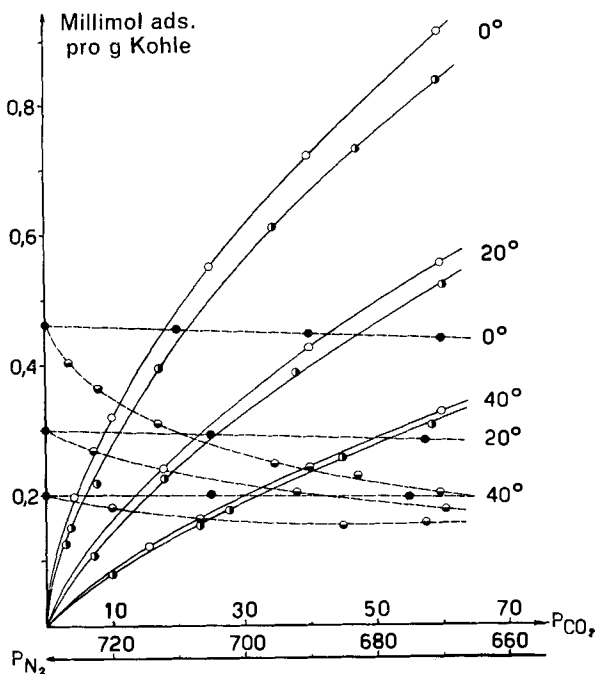


Fig. 3.  
Mischadsorption von Stickstoff neben Kohlendioxyd.

Bei den Isothermen des  $\text{CO}_2$  dürfte es sich zum Teil um eine mehrschichtige Adsorption handeln, wobei das  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  gegenüber den permanenten Gasen zu formulieren, sollte der Anteil des  $\text{CO}_2$  bekannt sein, welcher sich auf dieselbe Adsorptionsfläche wie die permanenten Gase beschränkt.

Wir vermuten, dass das am Verdrängungsvorgang nicht unmittelbar beteiligte  $\text{CO}_2$  unter starker gegenseitiger Beeinflussung seiner Molekeln adsorbiert wird, und nehmen nun an, dass dieser Anteil des  $\text{CO}_2$  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  $a_{\text{CO}_2}$  des Kohlendioxyds 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  $\Delta a$  sollte dann die folgende Gleichung gelten:

$$\Delta a = K_1 [a_{\text{CO}_2} - K_2 \cdot p_{\text{CO}_2}^n] \quad (1)$$

Hierin bedeutet  $\Delta a$  die Adsorptionsverschiebung des permanenten Gases bei dem zugehörigen Partialdruck  $p_{\text{CO}_2}$  des Kohlendioxyds.  $\Delta a$  ist der entsprechende Abstand zwischen der Rein- und Mischisotherme des permanenten Gases in den Figuren 2, 3 und 4.

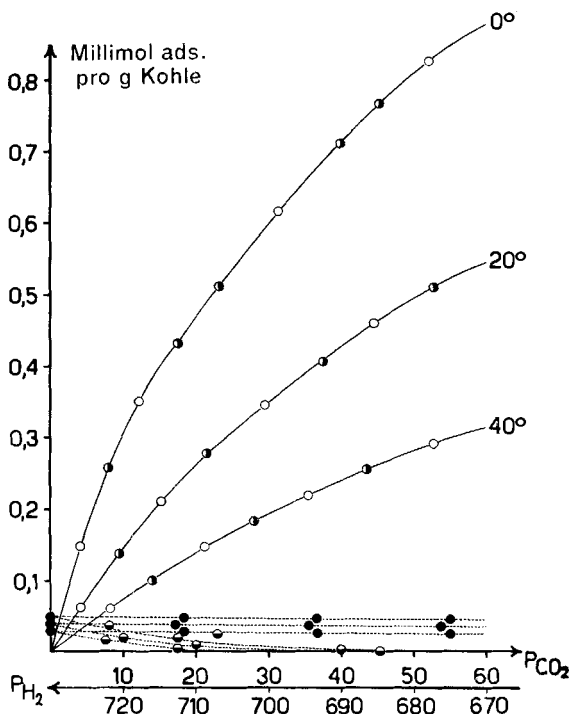


Fig. 4.

Mischadsorption von Wasserstoff neben Kohlendioxyd.

$a_{\text{CO}_2}$  bedeutet den zu  $p_{\text{CO}_2}$  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 verwendet worden sind.

In den Tabellen 2, 3 und 4 sind die beobachteten und mit Gl. 1 berechneten Adsorptionsverschiebungen  $\Delta a_{\text{O}_2}$ ,  $\Delta a_{\text{N}_2}$  und  $\Delta a_{\text{H}_2}$  als Funktion des bestehenden  $\text{CO}_2$ -Druckes  $p_{\text{CO}_2}$  zusammengestellt. Die erste Zeile enthält die  $\text{CO}_2$ -Drucke des Gasmisches, wobei der zugehörige Druck des permanenten Gases  $p_{\text{G}} = 730 - p_{\text{CO}_2}$  betrug.

**Tabelle 2.**  
Mischadsorption O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	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 <sub>CO<sub>2</sub></sub>	52,4	83,5	107,8	129,4	148,8	167,3
$\Delta a_{O_2}$ beob.	14,4	22,5	28,5	32,8	36,1	38,6
$\Delta a_{O_2}$ ber.	14,4	22,5	28,5	32,8	36,1	38,6
K <sub>2</sub> · p <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>n</sup>	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 <sub>CO<sub>2</sub></sub>	28,7	50,8	67,5	81,3	93,7	105,1
$\Delta a_{O_2}$ beob.	8,4	13,7	17,5	19,8	20,7	21,1
$\Delta a_{O_2}$ ber.	8,4	14,0	17,5	19,5	20,7	21,1
K <sub>2</sub> · p <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>n</sup>	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 <sub>CO<sub>2</sub></sub>	14,6	26,3	36,2	45,3	53,7	61,6
$\Delta a_{O_2}$ beob.	3,2	5,8	7,3	8,2	8,7	8,9
$\Delta a_{O_2}$ ber.	3,2	5,6	7,3	8,4	9,0	8,9
K <sub>2</sub> · p <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>n</sup>	0,17	1,1	3,27	7,14	13,1	21,45

**Tabelle 3.**  
Mischadsorption N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.

P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	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 <sub>CO<sub>2</sub></sub>	57,0	88,5	112,8	133,2	151,5	168,6
$\Delta a_{N_2}$ beob.	22,0	31,2	37,2	41,0	43,9	45,7
$\Delta a_{N_2}$ ber.	21,8	31,3	37,2	41,0	43,6	45,5
K <sub>2</sub> · p <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>n</sup>	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 <sub>CO<sub>2</sub></sub>	29,0	49,8	66,7	80,5	93,2	104,8
$\Delta a_{N_2}$ beob.	7,8	12,4	15,7	18,1	19,9	21,0
$\Delta a_{N_2}$ ber.	7,7	12,5	15,9	18,1	19,7	20,8
K <sub>2</sub> · p <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>n</sup>	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 <sub>CO<sub>2</sub></sub>	15,0	26,8	36,7	45,8	54,2	61,7
$\Delta a_{N_2}$ beob.	3,6	5,6	6,8	7,4	8,3	8,4
$\Delta a_{N_2}$ ber.	3,4	5,4	6,7	7,6	8,2	8,5
K <sub>2</sub> · p <sub>CO<sub>2</sub></sub> <sup>n</sup>	6,20	12,69	19,30	26,00	32,80	39,56

**Tabelle 4.**  
Mischadsorption  $H_2$ ,  $CO_2$ .

$P_{CO_2}$	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 $0^\circ$ .						
$a_{CO_2}$	58,7	93,8	120,1	142,7	163,2	—
$\Delta a_{H_2}$ beob.	3,4	5,8	7,7	8,9	—	—
$\Delta a_{H_2}$ ber.	3,5	5,7	7,4	8,9	—	—
$K_2 \cdot P_{CO_2}^n$	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 $20^\circ$ .						
$a_{CO_2}$	29,2	52,4	70,2	—	—	—
$\Delta a_{H_2}$ beob.	3,3	5,4	6,8	—	—	—
$\Delta a_{H_2}$ ber.	3,2	5,5	6,8	—	—	—
$K_2 \cdot P_{CO_2}^n$	2,17	6,84	13,43	—	—	—
$P_{CO_2}$	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 $40^\circ$ .						
$a_{CO_2}$	7,4	14,5	21,3	27,7	33,6	—
$\Delta a_{H_2}$ beob.	1,3	3,1	4,3	5,1	5,6	—
$\Delta a_{H_2}$ ber.	1,5	2,8	4,0	5,0	5,7	—
$K_2 \cdot P_{CO_2}^n$	0,13	0,67	1,75	3,40	5,78	—

In der zweiten Zeile sind die beobachteten Adsorptionswerte  $a_{CO_2}$  des Kohlendioxyds im Mischgas aufgeführt, welche zur Berechnung der Werte von  $\Delta a_G$  nach Gl. 1 benötigt werden. Die dritte und vierte Zeile enthalten die vom  $CO_2$  verursachten Adsorptionsverschiebungen  $\Delta a_G$  beob. und  $\Delta a_G$  ber. der permanenten Gase. In der letzten Zeile sind die Werte des zweiten Gliedes von Gl. 1, nämlich  $K_2 \cdot P_{CO_2}^n$ , aufgeführt.

Bei der Auswertung der Konstanten  $K_1$ ,  $K_2$  und  $n$  wurden die Grössen  $a_{CO_2}$  und  $p_{CO_2}$  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  $\Delta a_G$  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  $O_2, CO_2$  und  $H_2, CO_2$  konnte der nicht unmittelbar wirksame Teil des  $CO_2$  durch  $K_2 \cdot P_{CO_2}^n$  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  $20^\circ$  konnte ein solcher Ansatz verwendet werden, im Gegensatz zu denselben Isothermen bei  $0^\circ$  und bei  $40^\circ$ , 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 Fremdgasschicht 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  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $40^\circ$  an aktivierter Lindenhholzkohle von konstantem Adsorptionsvermögen aufgenommen, wobei der Gesamtdruck des Gasmisches 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:

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

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. Mitteilung<sup>1)</sup>.

### 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 Mitarbeitern<sup>2)</sup> können Steroide, wie beispielsweise Desoxy-corticosteron, mittels Perfusion durch intakte Rindernebenieren in die synthetisch schwer zugänglichen  $11\beta$ -Oxyderivate, insbesondere Corticosteron, übergeführt werden. Beeindruckt durch diese erfolgreichen Versuche haben wir entsprechende Oxydationen

<sup>1)</sup> 104. Mitt., *Helv.* **34**, 359 (1951).

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