

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. Westf.

## Austauscherleistung, Dampfdruckisothermen und Benetzungswärmen einiger technischer H<sup>+</sup>-Austauscher<sup>1)</sup>

Von **Max Trantz** und **Heinrich Nienhaus**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1942)

### Inhaltsübersicht

- I. Grunderscheinungen und Fragestellungen.
  1. Definition des Austauschers.
  2. Allgemeine Fragestellungen bei Erforschung des Austauschers.
- II. Kennzeichnung und Untersuchung von Austauschern.
  1. Reproduzierbarkeit.
  2. Eigenschaften des Austauschers für sich allein.
  3. Austauscherleistungen gegenüber Lösungen.
    - a) Reversibilitätsbereich.
    - b) Normierung des Austauschers.
    - c) Messung der Austauschkapazität.
    - d) Waschwirkungen.
  4. Wasserhaushalt des Austauschers
    - a) Definiertheitsbereich.
    - b) Wassergehalt und Quellung.
    - c) Wassergehalt als Funktion von Austauscherstoff, Sorbat, Temperatur.
    - d) Benetzungswärmen.
- III. Experimentelle Untersuchungen.
  1. Normierung der Austauscher.
  2. Die allgemeinen Eigenschaften der Austauscher.
  3. Austauschmessungen.
  4. Wasserhaushalt des Austauschers.
    - a) Definiertheitsgrenzen.
    - b) Normierung auf Wassergehalt.
    - c) Quellung.
    - d) Wassergehalt als Funktion des Wasserdampfdruckes.
    - e) Benetzungswärme.
- IV. Zusammenfassung der Ergebnisse.

<sup>1)</sup> Herrn Prof. Dr. H. von Euler zum 70. Geburtstag gewidmet.

## I. Grunderscheinungen und Fragestellungen

### 1. Definition des Austauschers

Unter Austauschern (abgekürzt AS) versteht man bekanntlich feste, kolloidchemische Sorbentien, Großoberflächenpräparate folgender Verwendbarkeit: Sie sollen bestimmte Ionensorten aus — meist wäßrigen — Lösungen aufnehmen und dafür andere aus ihrem eigenen Vorrat an die Lösung abgeben, grundsätzlich etwa nach: ( $S = \text{Sorbens}$ ,  $L = \text{Lösung}$ ,  $A$  und  $B = \text{Ionensorten}$ ):  $SA + LB = SB + LA$ . Und zwar so, daß dieser Austausch sich sehr schnell vollzieht, und in größenordnungsmäßig äquivalenten Verhältnissen, womit die Gesamtkonzentration der Lösung mindestens roh erhalten bleibt, ferner ohne wesentliche Aufnahme am Austausch selbst nicht beteiligter Fremdstoffe, also u. a. ohne merkliche Mitlösung des Sorbens selbst.

Wünschenswert kann es unter Umständen sein, daß ein AS nur Bestandteile des Wassers selbst hergibt, so daß der Austausch zuletzt dann grundsätzlich zu reinem Wasser führen kann. Selektivität der AS-Wirkung ist meist gesuchter als das Gegenteil.

Vermutlich arbeiten alle in passende Lösungen eingebrachten, mit sauren oder basischen Gruppen versehenen, hinreichend großoberflächigen, starren Körper (porige Krystalle oder Krystallitgewebe, ob sie Raumgitter, Röhrengitter, Faser-gitter oder Schichtengitter sind, aus denen etwa durch Verdampfen, Zersetzen oder Lösen eine oder mehrere Sorten der Bausteine entfernt wurden) als Ionen-AS. Also auch alle Faserstoffe, die diese Forderungen erfüllen.

Die praktisch benutzten AS, heute schon eine stattliche Anzahl von Typen, sind immer Mehrstoffsysteme, häufig heterogene Gemenge aus einem oder mehreren Gerüststoffen (überwiegend Silicagel, Kohle oder Silikate oder besondere Kunststoffe), mit Nichtelektrolyten und mehr noch mit Elektrolyten vorbehandelt, und mit elektrolytischen Vorsorbaten beladen.

Notwendig und unbedingt haben AS nach obiger engerer Definition die Eigenschaft des Stoffaustauschs an einer Phasengrenze. Es empfiehlt sich aber, Austauschvorgänge einmal allgemeiner systematisch anzusehen: Zuerst kann man

den im statistischen Gleichgewicht sich dauernd vollziehenden Austausch von den Nichtgleichgewichtsvorgängen trennen, welche in ein neues Gleichgewicht münden, denn nur selten fragt man nach ersteren. Immer aber wird mindestens die eine Phase eine kondensierte sein. Dagegen ist es nur eine Folge der erfahrungsmäßigen Langsamkeit von Reaktionen „fester Phasen“ miteinander, wenn man Austauschvorgänge zwischen nur solchen erst in neuerer Zeit angegriffen hat. Jede Diffusion in festem Zustand gehört dahin, die zwischen nur festen Phasen spielt. Auch hier sind die Gesetze erst unzureichend bekannt, schon wegen des maßgebenden Einflusses individueller Gefügestruktur. Bereits hier werden die beiden Extreme erkennbar, wozwischen alle Austauschvorgänge liegen: Nichtstöchiometrischer und stöchiometrischer Austausch. Ersterer meist als Lösung oder reine Adsorption, letzterer als chemische Verbindung bezeichnet. Der Austausch braucht, wenn er stöchiometrisch sein soll, nicht durchaus an Ionen gebunden sein, aber wegen der Schnelligkeit und Wichtigkeit der Ionenreaktionen werden diese bevorzugt untersucht.

## 2. Allgemeine Fragestellungen bei Erforschung der Austauscher

Man beschränkt sie derzeit, und wir wollen dies auch tun, meist auf wäßrige Lösungen, Austausch von Ionen und zwar meist Kationenaustausch, abgesehen von dem unvermeidlichen Teilhaben der OH'-Ionen, in der Umgebung von Zimmertemperatur bis etwa 100° C hinauf.

Von diesen Einschränkungen sind die folgenden dringlichsten Fragen im allgemeinen frei.

Untersuchungen der Reproduzierbarkeit, Benutzbarkeitsgrenzen und Definiertheitsbereiche der verschiedenen AS, die man durch Behandlung mit bestimmten Lösungen zuerst „normiert“ hat, sind hier immer die Voraufgaben.

Die genannten Grenzen sind im allgemeinen dadurch gezogen, daß das „Gerüst“ des AS nicht durch chemischen Angriff oder einfach durch Peptisation zerfallen oder gelockert werden oder vermöge zu hoher Temperaturen oder chemischer Wirkungen schrumpfend wesentlich verändert werden darf

(z. B. Rekrystallisation). Man stellt die Grenzen fest, indem man am AS für sich, nach den verschiedenen Behandlungen, seine Morphologie oder Korngrößenverteilung untersucht, Dichte und Schüttgewicht, Wasserdampfdruck bei bestimmtem Gehalt an Wasser, sowie chemische Eigenschaften und seine AS-Leistung. Dieser Überwachungszwang bei einem an sich in seinen Eigenschaften merklich streuenden Material erschwert und verzögert den Gang der Untersuchung erheblich; es trübt die Ergebnisse gelegentlich bis zur Wertlosigkeit, wenn man ihm nicht genügend Rechnung trägt.

Man verfolgt messend die AS-Leistung:

a) Man fügt in einfachem Verteilungsverfahren zu gegebener Menge normierten AS eine gegebene Menge bestimmter Lösung und ermittelt nach Erreichung des Gleichgewichts die Verteilung der Stoffe zwischen AS und Lösung (Endkonzentration).

b) Man behandelt eine bestimmte Menge AS mit immer neuen Mengen einer gegebenen Lösung bis zur Erschöpfung des AS und verknüpft so nur die Anfangskonzentration dieser Lösung (die dann auch Endkonzentration ist) mit der so erhaltenen Beladung des AS.

c) Man erschöpft die (gegebene Menge) Lösung mit immer neuen Mengen frischem AS und verbindet so die Endzusammensetzung der Lösung mit der des frischen AS. Dies für die Wasserreinigung wichtige Verfahren, im Laboratorium weniger geübt, hat als Meß-Verfahren den Vorteil, daß man am vorher normierten AS (an seinen letzten Proben) praktisch nichts mehr ändert, also nur die Lösung zu untersuchen hat. Die Normierung aber endet immer mit einem Auswaschen, d. h. einer Einstellung auf eine recht verdünnte Endlösung, fiele also unter Verfahren b.

Die erste Vorfrage bei allen Austauschversuchen selber betrifft die Ungewißheit, inwieweit man dem Verteilungsgleichgewicht sich genähert hat:

Jeder praktisch benutzte AS hat Poren verschiedener Weite nach verschiedenem Verteilungsgesetz. Erfahrungsgemäß beladet er sich im allgemeinen in wenig Minuten bis zum Gleichgewicht mit einer Annäherung, die wenigstens auf  $\frac{3}{4}$  oder  $\frac{4}{5}$

des dazu nötigen Austausches geht, bei  $H^+$ -Ionen schneller und vollständiger als bei anderen Kationen. Danach geht der weitere Austausch äußerst langsam weiter; dies ist wohl auf das sehr langsame Eindiffundieren der Lösungsbestandteile in die engsten Kapillaren zurückzuführen.

An der gesamten AS-Leistung macht das zwar nur einen kleinen, aber doch noch merklichen Bruchteil aus.

Da jedoch seine vollständige Einbeziehung in das Gleichgewicht die Sicherheit des Ergebnisses meist nicht steigern wird, weil man auch damit in absehbarer Zeit nicht zu Ende kommt, so empfiehlt es sich im allgemeinen, den Austausch bei steilem Absinken seiner Schnelligkeit abzubrechen. Dies um so mehr, als man andernfalls beim Auswaschen, das doch üblicherweise nicht sehr lange ausgedehnt wird, abermals eine Ungewißheit wegen der engsten Capillaren bekäme. Dabei können auch langsame Quellungen mitspielen.

Herstellung großoberflächiger AS, ohne solche Ultracapillaren wäre also zur endgültigen Klärung der AS-Fragen nötig und mit gewissen Naturprodukten als Gerüststoffen, wenn auch zunächst zeitraubend und mühsam, wohl auch erreichbar.

Die erste Hauptfrage betrifft dann Feststellung und theoretisches Verständnis derjenigen Funktion, welche die Beladung eines AS im Gleichgewicht mit einer Lösung verbindet mit der Zusammensetzung dieser Lösung; hierbei sind im einfachen Fall Temperatur und Druck konstant zu halten; im gegenseitigen Austausch stehen lediglich zwei Kationenarten, im verwickelteren Fall mehrere oder zunächst wenigstens ungleichwertige oder sonst sehr verschiedene Ionenarten. Der Einfluß des verschiedenen  $p_H$ -Wertes ist bestimmt meist erheblich. Der Temperaturkoeffizient wäre ebenfalls messend zu verfolgen.

Eine zweite Hauptfrage beträfe die Abhängigkeit des Wasserdampfdrucks von der Beladungsart (Ionenarten, auch  $p_H$ -Wert und Temperatur und im Zusammenhang damit die Benetzungswärme in Abhängigkeit von denselben Veränderlichen.

Daß man die Verteilungsverhältnisse grundsätzlich der Thermodynamik unterwerfen kann und mit Massenwirkungs-

gesetz bzw. Donnan-Gleichgewichten oder mit dem Nernst'schen Verteilungssatz oder der Bökeler-Freundlich'schen Adsorptionsgleichung formal rechnen kann, ist bekannt und oft besprochen. Was die älteren Extrapolationsfunktionen angeht, womit manche Autoren vom langsamen Endaustausch auf den in der Zeit „unendlich“ erreichbaren extrapolieren, so möchten wir den nicht extrapolierten Meßgrößen das Wort reden; bei ihnen ist die Unschärfe, die doch bleibt, besser beurteilbar.

## II. Kennzeichnung und Untersuchung von Austauschern

Der sehr großen praktischen Bedeutung der AS steht, wie so oft, auf kolloidchemischem Gebiet, eine noch unvollkommene Erkenntnis der Natur und Funktionsweise der AS gegenüber. Sie erscheinen wissenschaftlich als mikroheterogene Mehrstoffsysteme aus starren Teilchen ungleicher Größe, Form und Beladung; durchweg noch mit einer mindestens im allgemeinen unvermeidbaren, oft nicht beabsichtigten Schicht von Gasen und Dämpfen, im besonderen Wasser, aus der Luft überzogen. Die Phasengrenzfläche ist nicht bloß im allgemeinen in summa nur ungenau bekannt, sondern praktisch nach durchweg individuellem Verteilungsgesetz derart auf die Einzelteilchen verteilt, daß ihre Definiertheit bei den in Frage kommenden Probenmengen mäßiger Größe nur mäßig sein kann. Man kann also beim Aufsuchen gesetzmäßigen Verhaltens derartiger AS von der Einführung der Grenzflächengröße, der inneren Oberfläche, in Kenngrößen kaum viel Genaueres erwarten.

### 1. Reproduzierbarkeit eines Austauschers

Wir nehmen gewisse AS, die im großen nach (uns unbekannt) Vorschriften hergestellt sind, auf Grund unserer experimentellen Erfahrung als in befriedigenden Grenzen reproduzierbar hin, was das Gerüst anlangt. Auch hier hat man dazu erst das technische Präparat hinsichtlich Ionenbeladung und Wassergehalt durch eine Behandlung zu normieren. Die Ionenbeladungen sind im allgemeinen auf die Größenordnung von 1% Dampfdrucke und Benetzungswärmen ähnlich gut zu reproduzieren.

## 2. Eigenschaften des Austauschers für sich allein

Morphologie und Aufbau des Einzelkorns; Korngröße. Bei einem Kohle-AS oder einem aus sonstigen Naturstoffen bestehenden Gerüst sind alle Teilchen voneinander merklich verschieden nach Aufbau und Größe. Einzig große Industriewerke sind imstande, solche individuellen Gerüstsarten in großen Mengen und über lange Zeiten dauernd im Mittel so zu reproduzieren, daß man an ihnen bestimmte Funktionsweisen messend feststellen kann. Daß überhaupt, wie man heute weiß, brauchbare Reproduzierbarkeit besteht, hat seine Wurzel in der zum Teil an den Probenahmeverfahren entwickelten und sehr hoch ausgebildeten Mischtechnik von feinem Haufwerk, worüber die Industrie verfügt. Erheblich kann die Definiertheit der Gerüstpräparate naturgemäß nur für hinreichend große Probemengen sein.

Der Aufbau des Einzelkorns kann einem Krystallstück (Zeolith z. B.), einem Gelstück (z. B. Harz, Leim oder Kieselgel) oder einer Gewebepseudomorphose (z. B. Holzkohle) entsprechen, stets mit den in den Poren und an den Oberflächen sitzenden Imprägnationsresten; es kann sich auch um einen „Bimsstein“ handeln u. a. mehr. Von Interesse, aber nur sehr roh beurteilbar, ist der Gesamtanteil so enger Capillarräume, worin Capillarkondensation bestehen bleibt. Man wird gewöhnlich auf eine Ungefährangabe der Korngröße, allenfalls der ungefähren Verteilung der Korngrößen aufs Ganze sich beschränken und durch Herkunft und Behandlungsweise des Gerüsts seinen Aufbau andeuten.

Mittelwertseigenschaften des AS für sich.

Physikalische Bewertungen liefern Farbe und Glanz als äußere Kennzeichen, Körnung und Siebanalyse. Bei Grünsanden und Kohle-AS hat man im allgemeinen 0,1 oder 0,2 bis 1 mm, bei Harz-AS 0,2—0,5 mm als untere, mit 2,5 mm als obere Korngröße. Bei silikatischen Gelen und bei Harz-AS ist die Körnung beliebig und der Verwendung anpaßbar. Körnung und Schüttgewicht, deren Funktion wesentlich das Zwischenvolumen ist, entscheiden mit über den Filterwiderstand. Er wird am Druckverlust (in ata) gemessen, den das Material mit dem Siebboden bedingt, auf dem es, etwa,

zu Enthärtungszwecken (etwa 1 m hoch) aufgeschüttet ist. Diese Höhe kann schon in Rücksicht auf die Festigkeit des AS-Materials nicht beliebig genommen werden.

#### Chemische Prüfung.

Gerüstanalyse (bei Silicaten vor allem von Interesse; bei Kohle-AS kann der S-Gehalt der Leistung parallel gehen; bei Harz-AS wenig charakteristisch), Vorsorbatanalyse und Wasserbestimmung dienen mehr nur der Kennzeichnung; die chemische Angriffsfestigkeit des Gerüsts, wichtig wie die mechanische, wird bei rein anorganischem AS nach seinem Verlust an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Alkali, bei dem organischen und Kohle-AS nach der Abgabe organischer Substanz (Färbung des Auszugs;  $\text{KMnO}_4$ -Titration) beurteilt.

### 3. Austauschleistungen gegenüber Lösungen

a) Reversibilitätsbereich. Das Hin- und Hertreiben eines AS zwischen verschiedenen Außenlösungen, das größenordnungsweise allenfalls bis 100 mal wiederholt werden kann, beansprucht durch Quellungserscheinungen oder sogar durch Peptisation das Gerüst, sofern nicht die Lösung das Gerüst noch im eigentlichen Sinn chemisch angreift. Beim Fehlen des letzteren Angriffs entscheidet im allgemeinen wie bei Faserstoffen  $p_H$  über die Grenzen der selbsttätigen Reversibilität eines AS. Kohle-AS verfallen im alkalischen Gebiet der Peptisation. Auch die Temperatur darf deshalb nur bis wenig über  $100^\circ\text{C}$  steigen; man kann diese Grenzen nur durch Austauschversuche selbst feststellen, also durch die Reproduzierbarkeit der jeweils erzielbaren Belegungen.

b) Normierung des AS. Sie besteht darin, daß man ihn erschöpfend mit einer bekannten, an sich innerhalb bestimmter Bereiche willkürlich wählbaren Lösung behandelt, z. B. einen  $\text{H}^+$ -AS mit einer Schwefelsäure oder Salzsäure bestimmter Konzentration. Sie setzt sich rasch mit ihm ins Gleichgewicht und beladet ihn stark. Dann wäscht man mit reinem Wasser aus. Hat man ihn danach mit anderen Lösungen versuchsweise behandelt, so läßt er sich durch erneute Behandlung mit dieser Normiersäure wieder auf normierten Zustand bringen, bis das Gerüst von diesem Hin- und Hertreiben so mitgenommen ist,



daß eben die Reproduzierbarkeit merklich nachläßt. Ob sie das tut, wird durch

c) Austauschmessungen selbst geprüft. In der Praxis kommen da mehrere Kennzahlen in Betracht. An der Spitze die Gesamtkapazität oder Sättigungskapazität. Sie mißt die Äquivalentzahl der im AS unter den Meßbedingungen austauschbaren Kationen. Die Bedingungen sind praktisch so: Man normiert den AS (5—10 g) mit  $\text{Ca}^{++}$  aus reiner rund 10%igen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung so lange, bis ein bestimmtes  $\text{pH}$  erreicht ist (z. B. Methylorange), wäscht mit  $\text{CO}_2$ -freiem Wasser, bis die  $\text{Ag}^+$ -Reaktion ausbleibt.  $\text{Ca}^{++}$ -Normierung geht erfahrungsgemäß rascher und reichlicher als etwa die mit  $\text{Na}^+$ . Wieviel  $\text{Ca}^{++}$  austauschbar ist, erfährt man bei Neutral-AS durch Auswaschen mit  $\text{NaCl}$ -Lösung, bei  $\text{H}^+$ -Tauschern nimmt man Salzsäure; und bestimmt im Auszug das  $\text{Ca}^{++}$  analytisch, dessen Menge man praktisch meist in Gew.-% des  $\text{Ca}^{++}$ -beladenen AS oder in Milliäquivalent  $\text{Ca}$  pro Gramm  $\text{Ca}^{++}$ -beladenen AS angibt.

Bei  $\text{H}^+$ - oder  $\text{OH}^-$ -AS braucht man eine Kennzahl für ihre Säure- oder Basenstärke. Dazu dient die in denselben Einheiten, die eben angeführt sind, gemessene Neutralsalzsplaltung. Sie geht von AS aus, den man mit Säure bzw. Lauge auf reinen  $\text{H}^+$ -AS oder  $\text{OH}^-$ -AS normiert und mit salzfreiem Wasser bis zum Neutralpunkt ausgewaschen hat. Eine gewogene Menge wird dann, bei  $\text{H}^+$ -AS mit einer  $\text{NaCl}$ -Lösung bekannter Konzentration, bei  $\text{OH}^-$ -AS mit einer entsprechenden von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  geschüttelt, und im Filtrat  $\text{H}^+$  bzw.  $\text{OH}^-$  titriert. Die Neutralsalzsplaltung, die man dann in Milliäquivalent-Gramm anzugeben pflegt (wobei eine Aussage über die Trocknungsdefinition nötig ist), hängt von Anzahl und Dissoziations-tendenz der austauschaktiven Gruppen ab und mißt also beide, ungetrennt, aber immerhin so, daß etwa bei AS daran der Konstitutionseinfluß deutlich wird. Um vergleichbare Zahlen zu bekommen, muß man das Verhältnis der AS-Menge zu Volumen und Konzentration der Lösung jeweils fest wählen. Bei der Neutralsalzsplaltung wird die Lösung im  $\text{pH}$  verändert.

Titriert man dagegen nicht das Filtrat, sondern führt man die Titration in Gegenwart des (auf Säure bzw. Base normierten) AS, der bis zur Neutralität ausgewaschen war, durch, mit der

Glaselektrode im Rührgefäß unter  $p_H$ -Messung, so hat man die  $p_H$ -Titration analog dem Verfahren in der Bodenkunde. Sie liefert die Pufferungskurven,  $p_H$  gegen ccm Lauge (bzw. Säure), und ein ganz brauchbares Maß für die Säure- (bzw. Basen-) Stärke des AS. Zugleich geben die Kurven ein  $p_H$ -Arbeitsintervall, das, in ccm Lauge gemessen, sehr stark anwächst mit der Säurestärke; es ist für Wasserreinigungsverfahren und ganz allgemein für selektive Kationentrennung wichtig. Bei dieser Bestimmung im Gegensatz zur vorigen benützt man nur eine kleine bekannte Menge Neutralsalze, womit die Titration begonnen wird, und man führt sie bis zum Neutralitätspunkt in der umgerührten AS-Aufschlammung.

Die  $H^+$ -Kapazität hängt bei starren wie bei quellfähigen AS, wie die Pufferungskurven ( $p_H$  gegen ccm Lauge) zeigen, von folgenden Faktoren weiter ab:

1. Vom AS selbst,
2. von der eingetauschten Ionenart,
3. von ihrer Konzentration (wenig) — im üblichen Bereich),
4. von der Einwirkungsdauer (nach kurzem nur wenig),
5. von anderen Lösungsgenossen (wenig, außer von  $H^+$ ),
6. von der Temperatur.

Die Einflüsse 3 und 5 hat man bekanntlich mit den verschiedenen Funktionen erfaßt, die auf Massenwirkungsgesetz, Verteilungssatz oder Böderer-Freundlichsche bzw. Langmuirsche Adsorptionsfunktionen gegründet, aber aus keinem streng gewonnen werden können.

d) Waschwirkungen. Nach jeder Austauschung muß man die anhaftende Lösung entfernen. Das dazu nötige Auswaschen, das mithin schon dem Normierungsaustausch folgen muß, bedingt erfahrungsgemäß zwar keine irgend erhebliche Störung der Reproduzierbarkeit, aber je nach Dauer und Handhabung doch eine unter Umständen fühlbare weitere Unschärfe.

#### 4. Der Wasserhaushalt des Austauschers

a) Der Definiertheitsbereich. Jeder bereits (durch vorherige Normierung) definierte AS ist noch durch eine Aufbewahrung unter konstantem Wasserdampfdruck, z. B. über einer Schwefelsäure bestimmter Konzentration bezüglich Wasser-

gehalt zu definieren. Doch wird dies erfahrungsgemäß längstens in wenigen Stunden erreicht, sofern der Abstand vom Gleichgewicht nicht groß, der Dampfdruck selbst aber nicht zu klein ist. Es ist dann der Wassergehalt des AS auf die Größenordnung eines Prozent etwa, und auch wohl genauer definiert.

b) Wassergehalt und Quellung. Während Zeolithe u. dgl. praktisch nicht quellen, tun das Kohle- $H^+$ -AS und die Harz-AS. Gewisse Hystereseerscheinungen (vgl. weiter unten) stehen damit in Zusammenhang.

c) Wassergehalt als Funktion von AS, Sorbat und Temperatur hat im Vergleich zu reinen AS-Messungen erst wenig Bearbeitung erfahren. Die Abhängigkeit vom AS wird durch dessen Oberflächenhydrophilie oder -phobie bestimmt, sowie durch die damit verknüpften Quellungsmöglichkeiten und damit seine Mikrostruktur. Der Einfluß des Sorbats hängt vorab mit der Ionenhydratation zusammen und wird durch sie bestimmt, gewinnt aber durch quellende oder entquellende Sorbateinflüsse die hinzutreten, verwickelteren Charakter. Der Einfluß der Temperatur läßt sich, da (und insoweit) es sich um Gleichgewichte handelt, qualitativ thermodynamisch übersehen und zum Teil quantitativ verfolgen.

Man hat den Wassergehalt der AS schon früh durch die Hygroskopizität (Hy) definiert, durch Übereinkunft. So gibt 1898/1900 Mitscherlich Hy als die Gesamtmenge  $H_2O$  in Gramm, die von 100 g ( $P_2O_5$ ) trockenem AS beim Dampfdruck 10%-iger Schwefelsäure (100 g  $H_2SO_4$ ; 1000 g  $H_2O$ ) bei 15° C angelagert werden. Vageler wählt dieselbe Größe, aber für die bequemere Temperatur 20° C. Diese Definition geht darauf zurück, daß bei Hy eben die monomolekulare Schicht erreicht sei (Rodewald), die Grenze zwischen Benetzungs- und Capillarwasser vorläge (Mitscherlich), weitere Wasseraufnahme keine weitere Wärme mehr entbinde.

Da die Dampfdruckkurven von 10%-iger Schwefelsäure und von verschiedenen wasserbeladenen AS einander ähnlich liegen, so erhält man beim Wassergehalt der Säure als Ordinate, dem Wassergehalt des AS als Abscisse eine Gerade, womit sich Hy leicht bestimmt.

Oder man trocknet vom lufttrockenen AS aus bei 105° (St. Kühn, 1932) und erhält so auf  $\pm 4\%$  Hy.

Am zweckmäßigsten und voraussetzungslosesten ist aber die zuerst genannte Mitscherlich-Methode und zwar in der Form, daß man nach Zsigmondy-Anderson (1914) die Dampfdruckkurve des AS zugleich mit seinem jeweiligen Wassergehalt bestimmt. Dies Verfahren ist 1922 von Bror Gustaver verbessert worden; auch P. Kubelka hat 1931 eine interessante Arbeit darüber angestellt.

Wegen des Zusammenhanges zwischen Benetzungswärme (abgekürzt BW)  $r$  und Dampfdruck, den die Thermodynamik gibt, kann man auch Mitscherlichs Berechnung mit  $H_y = \frac{1}{c} \cdot \log \left( \frac{r_0 + i}{i} \right)$  anwenden, wo die Konstanten aus 3 Punkten der BW als Funktion des Wassergehalts entnommen werden.

Endlich kann man mehr oder minder genähert  $H_y$  auch aus der Ionenbelegung ableiten nach Vageler, Vageler-Alten und Alten-Kurmies.

d) Die BW. Ihre Messungsschwierigkeit liegt zum kleineren Teil in deren Kleinheit an sich; mehr in der experimentellen Schwierigkeit, AS-Material scharf bekannten Wassergehalts aus dem Vorrat in die Benetzungsflüssigkeit einzubringen ohne Änderung des Gehaltes an Wasser, und es darin außerdem noch rasch zu verteilen. Ablassen des Pulvers aus einem bereits in der Flüssigkeit oder über ihr im Calorimeter hängenden Zylinder durch Lüften eines Bodenverschlusses verwendet Iljin 1934 wie 1929. Einschütten durch Kippen benützt Janert 1931, dessen gute Mittelwerte aus immerhin um  $\pm 5\%$  schwankenden Einzelwerten kommen.

Die Vorstellung von der Wasserbindung sieht etwa so aus:

Wasser kann nur auf der Gerüstoberfläche — eventuell der inneren — gebunden werden. Diese Gerüstfläche kann sich erstens etwa monomolekular bedecken. Zweitens kann sie in ihren Capillaren durch Capillarkondensation Wasser bzw. Lösungen festhalten, auch wenn das Pulver des AS trocken erscheint.

#### IV. Experimentelle Untersuchungen

##### 1. Die Normierung der Austauschere

Von der I. G. Farbenindustrie A.G. wurden uns die technischen H<sup>+</sup>-AS Dusarit, B 200 und C 200 überlassen in dankens-

werter Weise. Wir benutzen gern die Gelegenheit, der I. G. Farbenindustrie A.G. auch für große anderweitige Förderung unserer Forschungsarbeiten unseren Dank zu sagen.

Die genannten Kohle-AS enthielten von der Herstellung noch beträchtliche Mengen freier Säure und zwar Schwefelsäure, sowie auch andere eingetauschte Ionen.

Die durch Aussieben auf bestimmte Korngröße gebrachten AS, wiederholt mehrere Stunden mit 17—20%iger Schwefelsäure geschüttelt, gaben feinste Teilchen frei. Die AS-Schicht hielt sie beim Filtrieren wieder fest; auch Sieben ließ sie dann nicht entfernen. Deshalb wurden die einzelnen Proben in Wasser aufgeschlämmt, um sie durch Abgießen der überstehenden Lösung, die grau bis gelb war, zu reinigen. Dies Schlämmen wurde so lange wiederholt, bis die überstehende Lösung vollkommen farblos war, gegen Methylorange neutral reagierte, und mit  $Ba^{++}$  keine  $SO_4$ -Reaktion mehr gab. Die auf der Nutsche vom meisten Wasser befreiten Proben, an der Luft getrocknet, wurden dann gleichmäßig miteinander vermengt und in einem Glasbehälter dicht verschlossen aufbewahrt. Die Kennzeichnung dieser vorherigen  $H^+$ -Beladung wird im folgenden den AS-Namen vorangesetzt.

## 2. Die allgemeinen Eigenschaften der AS für sich

Physikalische Eigenschaften. Das Aussehen der 3AS:

Lufttrockene Proben (30—40%  $H_2O$ ) tiefschwarz, mit abnehmendem Wassergehalt nach grauschwarz übergehend.

Es liegen 2 Teilchensorten im einzelnen AS gemischt vor, eine matt, fasrig, weich, ist Holzkohle; die andere glänzend, körnig, spröde.

Die mikrophotographisch ausgemessene Korngröße betrug 0,4—0,9 mm.

Schüttvolumen war für:

1 g $H^+$ Dusarit ( $P_2O_5$ „trocken“)	1,24 ccm (0,806 g)
1 g $H^+B$ 200	1,31 „ (0,764 g)
1 g $H^+C$ 200	1,23 „ (0,813 g)

Die in Klammer gesetzten Zahlen sind die Schüttgewichte (d) pro ccm; ihre Abhängigkeit vom Quellungsgrad vgl. weiter unten bei Quellung.

Das wahre spezifische Gewicht, das der AS porenfrei hätte, wurde am feinst im Achatmörser zerriebenen AS so bestimmt, daß er in ein halb mit Wasser gefülltes 25 ccm-Pyknometer gebracht, im Exsiccator mehrere Tage mit der Ölpumpe entlüftet wurde, bis Bläschen ausblieben. Dann wurde mit ausgekochtem Wasser aufgefüllt und gewogen. Es ergaben sich die Dichten:

Dusarit	$s = 1,66$
B 200	$s = 1,78$
C 200	$s = 1,88$

Diese Zahlen stimmen nahe zu denen für Kohle (Landolt-Börnstein). Man berechnet daraus in üblicher Weise nach  $P = 100 (d - s)/d$  die Porosität, das relative Porenvolumen:

$P$ für Dusarit	zu 51%
„ „ B 200	zu 57%
„ „ C 200	zu 57%

Diese Zahl hat aber geringe Bedeutung, weil die funktionale Rolle der groben Schüttzwischenräume und die der eigentlichen feinen Poren — in dieser Zahl sind beide unscheidbar vermisch — bei den Betätigungen der Austauscher ganz verschieden ist<sup>1)</sup>.

Chemische Eigenschaften der benutzten AS. Veraschen der AS im elektrischen Ofen bei 800° C ergab, auf  $P_2O_5$  „trocken“ bezogen, einen Aschegehalt

bei H <sup>+</sup> -Dusarit	2,39; 2,45%	Mittel	2,42%
„ H <sup>+</sup> B 200	8,80; 8,56%	„	8,68%
„ H <sup>+</sup> C 200	4,66; 4,58%	„	4,62%

Qualitative Untersuchung der rötlich braunen Asche ergab Anwesenheit von Fe<sup>+++</sup>, SiO<sub>2</sub>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, SO<sub>4</sub><sup>''</sup>.

Der Gesamtschwefelgehalt der AS erlaubt einen Rückschluß auf die obere Grenze des möglichen Schwefelsäuregehalts und ist nach der bekannten Eschka-Methode<sup>2)</sup> bestimmt worden. Bezogen auf  $P_2O_5$ -„trockene“ Substanz findet man für

H <sup>+</sup> -Dusarit	6,76%	S-Gehalt
H <sup>+</sup> -B 200	7,34%	„
H <sup>+</sup> -C 200	8,46%	„

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. F. Krczil, Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, Leipzig 1931, S. 93.

<sup>2)</sup> Z. analyt. Chem. 17, 497 (1878).

Als  $P_2O_5$  „trocken“ haben wir jeweils die über  $P_2O_5$  bzw.  $H_2SO_4$  getrockneten Proben bezeichnet. Sie sind leicht ziemlich genau reproduzierbar. Dagegen läßt sich mit vollkommen getrockneten AS<sup>1)</sup> kaum arbeiten, weil sie so rasch und undefinierbar Wasser anziehen. Den Wassergehalt der lufttrockenen Proben haben wir durch 4-wöchentliches Aufbewahren von je 2 Parallelproben im Vakuumexsiccator, einmal über  $H_2SO_4$ , ein andermal über  $P_2O_5$  bestimmt mit übereinstimmend folgendem Ergebnis:

H <sup>+</sup> -Dusarit	23,27%	H <sub>2</sub> O
H <sup>+</sup> -B 200	31,5 %	„
H <sup>+</sup> -C 200	32,80%	„

### 3. Austauschmessungen

Vorversuche hatten die aus der Ähnlichkeit der frei gewählten AS H<sup>+</sup>-Dusarit, H<sup>+</sup>-B 200 und H<sup>+</sup>-C 200 abgeleitete Ähnlichkeit auch ihrer AS-Leistung bestätigt.

Daher wurde nur an einem AS, H<sup>+</sup>-B 200 als Beispiel versucht, einen allgemeinen Überblick über die AS-Leistungen zu gewinnen.

Jeweils 1 g normierter lufttrockener AS blieb mit je 20, 50, 70, 100 ccm 1/1 n-Lösung von NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> oder BaCl<sub>2</sub> unter häufigem Umschütteln in Berührung.

Dann wurden die Mischungen filtriert, der AS auf dem Filter wiederholt mit kleinen Mengen CO<sub>2</sub>-freien Wassers — bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen.

Filtrat und Waschwasser wurde mit 1/10 n-NaOH gegen Methylorange titriert. Die Anzahl ccm Lauge sind ein Maß für die Menge der so vom AS in die Lösung gegebenen H<sup>+</sup>.

Tabelle 1

V = ccm 1/1 n-Salzlösung = Milliäq. Kation einwirkend auf 1 g AS	C = ccm 1/10 n-NaOH bei Einwirkung von				
	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
20	14,6	15,0	15,7	16,8	17,1
50	15,4	15,9	16,4	17,3	17,7
70	15,8	16,1	16,7	17,5	17,8
100	16,1	16,4	16,8	17,8	18,1

<sup>1)</sup> Vgl. schon Rodewald, Z. physik. Chem. 24, 196 (1897).

In 2 Tagen Frist hatte sich das Gleichgewicht jeweils schon sehr genähert eingestellt, so daß weiterer Austausch kaum noch erfolgte.

Graphische Darstellung deutet zwar an, daß der Austausch mit wachsendem ccm-Angebot an Salzlösung einem Grenzwert zustrebt aber nichts weist darauf, daß die Grenzwerte nicht ähnliche Unterschiede zeigen, wie die für 100 ccm erhaltenen Zahlen. Es ist wohl denkbar, daß zuletzt für große  $E$  keineswegs alles  $H^+$  ausgetauscht ist, aber doch immer etwa gleich viel, etwas verschieden je nach der Salzlösungsart.

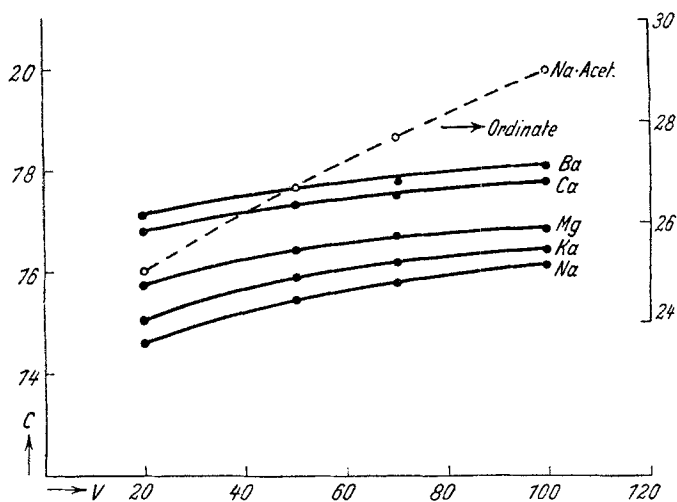


Abb. 1

Also werden die Kurven von Abb. 1 nach rechts wohl so extrapoliert werden müssen, daß sie alle einigermassen demselben Punkt zustreben.

Daß die AS-Leistungen bei endlichem  $V$  (pro g AS) für verschiedene Kationen immerhin verschieden bleiben, die Gleichgewichte also hier von der Ionenart abhängen, ist als eine Tatsache zu buchen. Interessant ist die Reihenfolge der AS-Leistungen mit der Kationensorte, wo das stark wasserbindende  $Mg^{++}$  sich deshalb den einwertigen näher anschließt, unter denen das stark wasserbindende  $Na^+$  dominiert.



Wie groß die Leistung dieser neuen  $H^+$ -AS ist im Vergleich mit früheren, das zeigt ein Vergleich mit den Permutitsäuren<sup>1)</sup>, wo bei 100 Milliäq. Neutralsalz

	NaCl	KCl	BaCl <sup>2</sup>	nur
	1,60	2,60	2,20	und
bei Humussäure:	0,65	0,80	1,15 ccm	1/10n-NaOH

titriert wurden.

Rohe Schätzung liefert übrigens als Sättigungskapazität aus den obigen Versuchen 22 bis allerhöchstens etwa 34 ccm, unsicher wegen der schwach gestützten Extrapolation. Daß man diesen Zahlen näherkommen kann, läßt sich statt mit einmaligem größeren Lösungsangebot wirkungsvoller zeigen bei wiederholtem Angebot, wobei man nach Auswaschfunktionen arbeitet<sup>2)</sup>.

1 g AS wird mit 50 ccm wie vorhin 1/1 n-Neutralsalzlösung (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>) versetzt und kurz aufgekocht, filtriert und bis zur Neutralität gegen Methylorange gewaschen, Filtrat + Waschwasser titriert wie oben. Dann wird der ausgewaschene Rückstand ebenso behandelt, und dies Verfahren allenfalls mehrfach wiederholt. Versetzte man die Neutralsalzlösungen für sich mit der dem Waschwasser entsprechenden Wassermenge, so war eine Alkaleszenz von 0,04 ccm 0,1 n-HCl wegzunehmen. Diese Alkaleszenz, zum Teil vom Glas bedingt, mag mögliche Ungenauigkeit beurteilen lassen. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Tabelle 2

Behandlungszahl	SV = Anzahl ccm in summa zur Einwirkung kommender 1/1 n-Neutralsalzlösung (je 50 ccm, stets frisch)	C = Verbrauchte ccm 1/10 n-NaOH pro 1 g AS bei Einwirkung von:				
		NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
(1 nach 2 Tagen vgl. oben)		15,4	15,9	16,4	17,3	17,7
1	50	15,30	15,90	16,65	17,50	17,65
2	100	16,52	17,58	18,54	19,53	19,47
3	150	17,08	18,23	19,38	20,42	20,31
4	200	17,36	18,59	19,87	20,98	20,73
5	250	17,57	18,76	20,18	21,41	21,06
6	300	17,69	18,90	20,45	21,69	21,29
7	350	17,74	19,01	20,64	21,97	21,33
8	400	17,79	19,07	20,75	22,14	21,47

<sup>1)</sup> Vgl. Beling, Kolloid-Beih. 35, 267 (1932).

<sup>2)</sup> Vgl. W. Ostwald, Wiss. Grundlagen d. analytischen Chemie, 1907.

Auch nach der achten Behandlung war das Filtrat noch neutral bei den einwertigen, schwach sauer bei den zweiwertigen Kationen, obschon die Lösung für sich ganz schwach alkalisch gewesen war. Ein sehr kleiner Austausch findet also noch immer statt, obwohl diese Art der Auswaschung mit Neutralsalzlösung viel stärker wirkt, als wenn man z. B. die ganzen 400 ccm auf einmal zur Einwirkung gebracht und nichts erneuert hätte.

Gemeinsam allen Neutralsalzbehandlungen ist es, daß für  $\lim V = \infty$   $p_H = 7$  ist. Und dies ist auch die Ursache dafür, daß aus ihnen allen mindestens mit erheblicher Näherung eine und dieselbe  $H^+$ -Sättigungskapazität sich bestimmt. Eine geringfügige Streuung dieser „Neutralsalzkapazität des  $H^+$ “ kann zustande kommen, wenn  $p_H$  durch zu hohe Konzentration der verschiedenen Kationenlösungen (auch durch die Anionen darin) verschieden beeinflußt wird, indem sie die Aktivität von  $H^+$  verschieden ändern. Immerhin aber wird die noch bei  $p_H = 7$  bestehende  $H^+$ -Konzentration einen beträchtlichen Teil an  $H^+$  im AS zurückhalten, welcher also bei dieser Bedingung nicht austauschbar bleibt. Dagegen ist natürlich zu erwarten, daß bei größerem  $p_H$  noch mehr  $H^+$  ausgetauscht wird, indem der  $H^+$ -„Gegendruck“ jetzt kleiner ist, wobei gleichzeitig auch  $OH^-$ -Sorption dann mehr mitwirkt als bei  $p_H = 7$ . Die folgenden Versuche sind wie die von Tab. 1 und 2 durchgeführt, nur mit Natriumacetat und Bariumacetat statt NaCl, KCl usw. und Phenolphthalein statt Methylorange (vgl. Tab. 3 und 4).

Auch hier ist die Konzentrationsabhängigkeit und die größere Verdrängungsleistung des zweiwertigen Ions dieselbe wie bei der Neutralsalzwirkung.

Um auch den Extremfall stark alkalischer Lösung roh zu übersehen, wurde auch mit 0,1 n-NaOH behandelt.

Tabelle 3 (analog Tab. 1)

V	C bei Einwirkung von Na-Acetat
20	25,0
50	26,6
70	27,8
100	29,0

(vgl. Abb. 1,  
Ordinate rechts)

Tabelle 4 (analog Tab. 2)

<i>n</i>	<i>SV</i>	<i>C</i> bei Einwirkung von 1/l <i>n</i> -	
		Na-Acetat	Ba-Acetat
1	50	26,60	27,60
2	100	30,55	30,96
3	150	32,90	32,57
4	200	34,22	33,26
5	250	35,34	33,82
6	300	36,08	34,20
7	350	36,61	34,58
8	400	37,03	34,96
9	450	37,45	35,34

(Spuren  $\text{SO}_4^{--}$   
mit Barium  
nachweisbar)

1 g AS mit 50 ccm 0,1 n-NaOH blieb 2 Tage stehen unter häufigem Umschütteln. Dabei färbte sich die überstehende Lösung infolge Peptisation schwachgelb. 25 ccm davon wurden abgehebert und mit 0,1 n-HCl gegen Methylorange titriert (Werte 1 von Tab. 5). Der Rest wurde filtriert, der AS auf dem Filter gewaschen, dies Filtrat + Waschwasser titriert (Werte 2, Summe beider Werte 3). Aus den HCl-

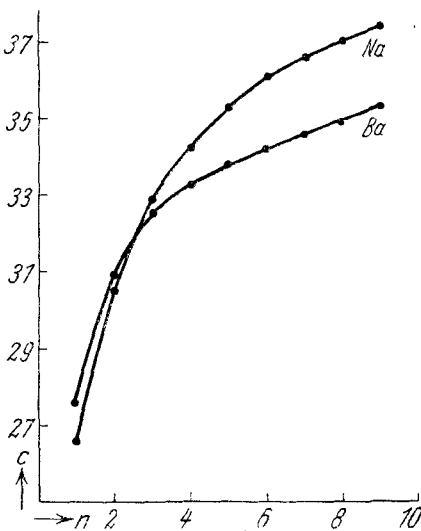


Abb. 2

Titrationen ist für die Tab. 5 jeweils der NaOH (0,1 n) - Verbrauch pro Gramm „ $\text{P}_2\text{O}_5$ -trockenen“ AS berechnet. Die Zahlen bei Verwendung von 50 ccm Ausgangslauge, die auf 100 ccm bzw. 150 ccm verdünnt wurde, enthält Tab. 5. Die verbrauchte NaOH-Menge sinkt mit wachsendem Volumen. Das entspräche der Abnahme bei apolarer Sorption angelagerter Menge bei steigendem Volumen, aber auch dem erwarteten Einfluß gesenkten  $\text{p}_\text{H}$ .

Dürfte man die Geraden, die man *C* gegen *n* (hier Normalität) auftragend erhält, auf  $n = 0$ , also  $\text{p}_\text{H} = 7$  extrapolieren, so käme man auf  $C = 36$  ccm, einen Wert mithin, der nahe

an den mit den Acetaten erhaltenen Wert kommt (vgl. Tab. 5 und Abb. 3).

Tabelle 5  
(V und C analog Tab. 1)

V	n	C-Werte 1	C-Werte 2	C-Werte 3
50	0,1	39,8	36,5	38,2 (nirgends $\text{SO}_4''$ )
100	0,05	37,9	36,5	37,1 nachweisbar
150	0,033	37,3	36,3	36,7

Behandelt man 1 g AS 2 Tage lang unter Umschütteln mit 25, 50, 75 ccm 0,1 n-NaOH, filtriert, wäscht aus und titriert Filtrat + Waschwasser, so findet man 31,4, 36,5 36,0 ccm Verbrauch, also von 50 ccm ab etwa den extrapolierten Wert, der zugleich mit dem von Tab. 4 nahe zusammenkommt.

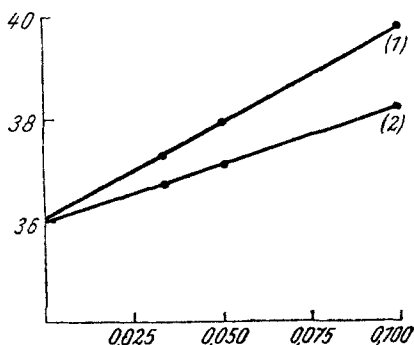


Abb. 3

Endlich gaben unsere Schwefelbestimmungen nach Eschka einen S-Gehalt, der für  $\text{H}^+\text{-B 200}$ , den für die angeführten AS-Versuche benutzten AS, zu 22,4%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und zu 45,9 ccm 0,1 n-NaOH führen würde. Danach wäre ein großer Teil des S nicht Sulfatschwefel oder doch nicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder wenn dieses, dann aus einem unbekanntem Grund nicht austauschbar.

Ergebnis: Die  $\text{H}^+\text{-AS}$ -Gleichgewichte werden also rasch erreicht, liegen bei etwa gleichem  $\text{p}_\text{H}$  ähnlich, wobei aber die  $\text{H}^+\text{-Verdrängungsstärke}$  in der Reihe Na, K, Mg, Ca, Ba steigt und bei erschöpfender Neutralsalzbehandlung einen ziemlich scharfen, für das Neutral- $\text{p}_\text{H}$  kennzeichnenden Wert der Sättigungskapazität ergibt. Mit gleich konzentrierten Lösungen von

Na- oder Ba-Acetat kommt man bereits auf über  $1\frac{1}{2}$ -fache  $H^+$ -Verdrängung. Und diesen Wert erreicht man bereits mit nur 50 ccm  $1/10$  n-NaOH, so daß der maximale Wert noch näher an dem aus der reinen S-Bestimmung errechneten liegen muß.

#### 4. Der Wassergehalt des Austauschers

a) Definiertheitsgrenzen. An sich durch Wasserdampfdrucke gut festlegbar, leidet die Definiertheit unter Nachwirkungserscheinungen, wie man sie schon seit van Bemmelen klassischen Messungen kennt. Daher muß die Vorbehandlung zur Normierung auf bestimmten Wassergehalt vor allem zeitlich gut angegeben werden. Erfüllung und Entleerung der feinsten Capillaren von flüssigem Wasser bzw. Lösung hat erhebliche Zeitfristen nötig, vollends, wenn man, wie meist der Fall, an einem Durcheinanderbewegen des sandigen AS-Materials gehindert ist. Neben dem Gehalt an Capillarkondensat, den auch ein nicht austauschendes Kolloid hätte, kommt als ein wohl wesentlich kleinerer Anteil das auf den sonstigen Flächen adsorbierte Wasser in Betracht. Endlich ein dritter Anteil, das Vorsorbatwasser, allgemeiner das Sorbatwasser. Es ist unwahrscheinlich, daß man AS vorbeladen über die kritische Temperatur (allgemein gesagt des Ionenlösungsmittels) erwärmen könnte, ohne daß der Sorbatzustand in ihnen und zwar der der sorbierten Ionen eine irreparable Veränderung erführe.

b) Normierung der AS auf Wassergehalt. Trocknung bei  $100^{\circ}C$  führte bereits zur Kornzerkleinerung. Deshalb wurde jeweils 1 g AS rund 4 Wochen lang im Vakuumexsiccator über  $H_2SO_4$ - $H_2O$ -Mischungen passenden Dampfdrucks aufbewahrt, und durch Auswägen der Gläschen der Wassergehalt bestimmt, bezogen auf volle Entwässerung über  $P_2O_5$ .

c) Die Quellung der benutzten AS. Obwohl bei Kohle im allgemeinen die Quellung als klein gilt, so fiel doch bei unseren AS bald auf, daß Wasseraufnahme ihre Raumerfüllung merklich steigerte, die Festigkeit des einzelnen Kornes gegen Druck und Reibung aber herabsetzte. Deshalb sind folgende Versuche angestellt worden

Bestimmung des Schüttvolumens in einem 0,7 mm weiten und 170 mm langen Gefäß mit eingeschliffenem Glasstopfen.

Darein wurden die Proben von 0,2 zu 0,2 ccm nach und nach durch leichtes Klopfen am Glas eingerüttelt. Ablesung auf 0,02 ccm. Tab. 6 enthält unter *SV* die Schüttvolumina und die Gew.-Prozente an Wasser. Die Proben waren durch Entwässerung normiert, nur die mit einem Stern versehenen durch Bewässerung.

Tabelle 6

H <sup>+</sup> -Dusarit		H <sup>+</sup> -B 200		H <sup>+</sup> -C 200	
<i>SV</i>	% H <sub>2</sub> O	<i>SV</i>	% H <sub>2</sub> O	<i>SV</i>	% H <sub>2</sub> O
1,31	5,3	1,31	0,0	1,23	0,0
1,44	12,8	1,38	5,9	1,46	14,2
1,64	26,1	1,43	13,0	1,70	28,7
1,75	33,2	1,70	26,3	1,87	42,3
		1,87	37,2	2,08	54,6
		1,99	46,7	1,60	19,6
		1,61	22,9		

Bei dieser Anordnung erwiesen sich alle Proben bis zu einer Wasseraufnahme von rund 50% schüttrocken. Hier ist eine bewegende Wirkung von Bläschen anlässlich einer Schaumbildung ausgeschlossen, im Unterschied zu Pawlows Anordnung, der Quellung im Überschuß des Quellungsmittels untersucht<sup>1)</sup>.

Unsere gemessenen Schüttvolumina wachsen der Wassergehaltszunahme etwa proportional. Nach dem einfachen Quellungsgesetz, das I. R. Katz<sup>2)</sup> für massive gequollene Körper anführt, setzt sich das Volumen des gequollenen Körpers zwar genähert additiv aus den Raumerfüllungen der Komponenten zusammen, aber es tritt dabei eine kleine Kontraktion auf. Bei den Schüttvolumina unserer Kohle-H<sup>+</sup> AS ist es umgekehrt (vgl. Tab. 7).

Auch hier erhält man Gerade, was bei der Kleinheit der Differenzen nicht merkwürdig ist. Jedenfalls ist die Tatsache der gesetzmäßigen Quellung gesichert.

d) Der Wassergehalt der AS als Funktion des Wasserdampfdruckes. Der Wassergehalt hängt ab vom AS selbst, von seinem Sorbat und von der Temperatur. Da bei den Versuchen die ersten beiden im wesentlichen gegeben sind, so sind zuerst

<sup>1)</sup> Vgl. Kolloid-Z. 42, 112 (1927).

<sup>2)</sup> I. R. Katz, Die Gesetze der Quellung. Dresden 1916.

Tabelle 7

$\% \text{H}_2\text{O}$  = Wassergehalt, berechnet auf trockenen AS, graphisch durch Extrapolation auf 0 erhalten;

$V$  gem. = gemessenes Volumen;

$V$  ber. = additiv berechnetes Volumen;

$D$  = Volumendifferenz gemessen-berechnet.

$\% \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}^+$ -Dusarit			$\text{H}^+$ -B 200			$\text{H}^+$ -C 200		
	$V$ gem.	$V$ ber.	$D$	$V$ gem.	$V$ ber.	$D$	$V$ gem.	$V$ ber.	$D$
0	1,25	1,25	0,00	1,30	1,30	0,00	1,25	1,25	0,00
5	1,32	1,30	0,02	1,38	1,35	0,03	1,32	1,30	0,02
15	1,47	1,40	0,07	1,53	1,45	0,08	1,48	1,40	0,08
25	1,22	1,50	0,12	1,68	1,55	0,13	1,63	1,50	0,13
35	1,77	1,60	0,17	1,83	1,65	0,18	1,79	1,60	0,19
45	1,91	1,70	0,21	1,99	1,75	0,24	1,94	1,70	0,24
55							2,10	1,80	0,30

die Konzentrationsfunktionen zu ermitteln, die Wassergehalt des AS und Wassergehalt des ihm angrenzenden Dampftraumes verknüpfen, also die Dampfdruckisothermen.

Die klassische Methode zu ihrer vollständigen Aufnahme, die Exsiccatormethode gab van Bemmelen<sup>1)</sup> an. Er hat dabei dampfdruckbestimmende Flüssigkeiten benutzt, Mischungen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit Flüssigkeitsgemischen gestuften Dampfdrucks arbeitete auch Zsigmondy, der eine eigene Apparatur dazu entwickelte<sup>2)</sup>. Wegen der trägen Einstellung des Wasserdampfgleichgewichtes<sup>3)</sup> über die Mischungen braucht man dabei mehrere Wochen. Nach dem Vorbild von F. T. Trouton und B. Pool<sup>4)</sup> bedient sich Bror Gustaver<sup>5)</sup> einer apparativen Anordnung mit Vakuumbenutzung, die es erlaubt, die Dämpfe der reinen Flüssigkeit portionsweise dem Adsorbens zuzuführen. Der Gleichgewichtsdampfdruck wird manometrisch, die aufgenommene Wassermenge gewichtsmäßig bestimmt. Nach den Untersuchungen von Bror Gustaver und schon von Bachmann und L. Maier stellt sich das Sorptionsgleichgewicht selbst verhältnismäßig schnell, zum Teil schon inner-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Chem. **13**, 234 (1896).

<sup>2)</sup> R. Zsigmondy, W. Bachmann u. E. Steffenson, Z. anorg. Chem. **75**, 189 (1911).

<sup>3)</sup> W. Bachmann u. L. Maier, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 65 (1927).

<sup>4)</sup> Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **77**, 292 (1906) und **79**, 383 (1907).

<sup>5)</sup> Kolloid-Beih. **15**, 185 (1922).

halb weniger Stunden ein, so daß die neue Anordnung einen großen Gewinn bedeutet.

Wir haben uns neben der Exsiccatormethode, um Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit zu prüfen, der portionsweisen Dampfzuführung bedient. Unter verschiedenen Konstruktionen, im Anschluß an Zsigmondys und Gustavers Apparate bewährte sich die folgende Anordnung, die ohne Abbildung verständlich ist.

Ein Sorptionsgefäß *A* (25 ccm Inhalt) läßt sich durch Hahn  $a_1$  verschlossen, zum Auswägen jeweils am Normalschliff  $a_2$  abnehmen. Ein Kolben *B* (200 ccm) enthält die Flüssigkeit, deren Dampf sorbiert werden soll; er ist bei unseren Versuchen mit ausgekochtem destilliertem Wasser halb gefüllt. Den Dampfdruckausgleich besorgte ein Kölbchen *D* (150 ccm) mit Hahn  $d$ , durch einen Schliff an die Apparatur angeschlossen. Es nahm auch zeitweilig  $P_2O_5$  auf, um die Sorbentien im Vakuum ganz zu entwässern.

Den Druck maß ein um  $75^\circ$  aus der Senkrechten geneigtes Differentialmanometer. Ansatzstück *E* mit Hahn führt zu einer Hg-Diffusionspumpe, die die Apparatur auf  $\frac{1}{1000}$  mm Hg evakuiert, ablesbar an einem Leybold-Vakoskop. Alle Schlifflöcher und Hähne, mit Apiezon gefettet, hielten während der Versuche dicht. Dabei tauchte, ausgenommen das Manometer, die ganze Apparatur in einen Wasserthermostaten, der elektrisch geheizt, mit Kontaktthermometer auf  $20,2 \pm 0,1^\circ C$  konstant blieb.

Ausführung der Messungen: War *B* mit Wasser halb gefüllt, so wurde abgepumpt bis zu dem für die betreffende Temperatur geltenden Dampfdruck (bei  $20,0^\circ C$  17,5 mm). Das Sorptionsgefäß *A* wurde zuerst gewogen, dann mit dem AS beschickt und unter Vakuum mit dem Ausgleichsgefäß *D* ( $P_2O_5$ -Füllung) verbunden, bis zur Gewichtskonstanz. Das Gewicht des „trockenen“ Sorbens war damit bekannt.

Die Bewässerung erfolgte so: Kurzes oder längeres Öffnen des Gefäßes *B* ließ ins Vakuum über den AS Wasserdampf einströmen, allenfalls unter Einschaltung des vom  $P_2O_5$  befreiten Ausgleichsgefäßes *D*. Nach Verschließen von *B* zeigte das fallende Manometer rasche Sorption des Wasserdampfes an. Nach spätestens 8–10 Stunden war Gleichgewicht erreicht. Der Dampfdruck wurde dann abgelesen, und die sorbierte Wasser-



menge durch Wägung bestimmt. Diese Versuche wurden gestuft so lange fortgeführt, bis das Sorbens gesättigt, naß, der Dampfdruck reinen Wassers also praktisch erreicht war.

Bei der nachfolgenden Entwässerung läßt man das Sorbens seinen Wasserdampf ins evakuierte Ausgleichsgefäß abgeben, wartet Konstantwerden des Manometers, also Gleichgewicht ab und bestimmt dazu durch Auswägen den Wassergehalt des AS. Das ließ sich schrittweise, allenfalls unter Einschaltung des mit  $P_2O_5$  gefüllten Ausgleichsgefäßes *D* fortsetzen, und so die Desorptionskurve, die Entwässerungsisotherme aufnehmen.

Anders die Exsiccatormethode: 1 g AS in ein kleines Wägeschälchen eingewogen, steht rund 6—8 Wochen in einem kleinen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bestimmter Konzentration; er ist bis auf ihren konstanten Enddruck evakuiert, und sitzt in einem großen auf 20° C gehaltenen Thermostaten. War die Gewichtsänderung des AS hinreichend klein geworden, wurde der Versuch abgebrochen, aus der Wägung die prozentuale Wasseraufnahme, bezogen auf Trockensubstanz, bestimmt, und zu der durch Titration oder mit dem Aräometer gefundenen Säurekonzentration ihr Dampfdruck nachgeschlagen (Landolt-Börnstein-Roth-Scheel). Ergebnisse der Exsiccatormessungen bei Desorption vgl. Tab. 8.

Tabelle 8

<i>p</i> = Druck mm Hg	% H <sub>2</sub> O bezogen auf Trockensubstanz			
	H <sup>+</sup> -Dusarit	H <sup>+</sup> -B 200		H <sup>+</sup> -C 200
0	3,5	3,3	( 6,55)	4,3
0,2	6,7	6,4	(12,5)	7,9
2,4	12,8	13,0	(25,8)	14,2
9,2	26,1	26,3	(52,2)	28,7
13,7	33,2	37,2	(73,8)	42,2
16,7	40,0	46,7	(92,6)	54,6
		50,4	(100,0)	

Anmerkung: Eingeklammerte Zahlen = Prozent des bis zum Naßwerden möglichen Wassergehalts, Wassergehalt des Naßwerdens 100%.

Die Wassergehaltzahlen sind jedoch nicht ganz einwandfrei. Denn eine Nachprüfung unserer Vermutung, daß in den langen Zeiten auch merkliche Mengen an  $H_2SO_4$ , nicht bloß an Wasser, aus dem Dampfraum in den AS gelangen, der doch

durch Auswaschen nach der Normierung unfähig gewesen war, weitere Säure durch Waschen abzugeben, bestätigte sie. Der AS enthielt nach (Tab. 8) mehrwöchentlichem Aufenthalt über Schwefelsäure eine merkliche mit Wasser aus ihm ausziehbare Menge, nämlich so viel, daß auf 1 g AS ein Verbrauch von folgenden ccm Zahlen 0,1 n NaOH für das Waschwasserfiltrat nötig war:

Aufgenommene Säure entsprechend			
über	H <sup>+</sup> -Dusarit	H <sup>+</sup> -B 200	H <sup>+</sup> -C 200
42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> -ige Säure	0,33	0,31	0,57
28 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> -ige „	0,50	0,37	0,57

Die Exsiccatormethode in dieser Form haben wir daher verlassen. Immerhin sind ihre Zahlen nicht unbrauchbar, wie die nächste Tab. 9 zeigt:

Tabelle 9

p = Druck mm Hg	% H <sub>2</sub> O bezogen auf Trockensubstanz			
	I	II	II	III
17,5	50,4	(100)		
16,7			46,7	
14,5				37,5
13,8	36,2	(71,8)		
13,7			37,2	
12,9				43,1
12,2	32,6	(74,7)		
12,0	32,4	(64,3)		
10,0	27,6	(54,8)		
9,2			26,3	
7,9				23,6
6,5	22,5	(44,7)		
5,8	19,7	(39,1)		
5,5	20,1	(39,9)		
5,0	18,6	(36,9)		
3,4				15,6
2,4	14,5	(28,8)	13,0	
2,0	13,3	(26,4)		
1,0	8,8	(17,5)		
0			3,3	1,3 bzw. 8,5

Anmerkung: Eingeklammerte Zahlen vgl. Tab. 8.

Zunächst sind Entwässerungszahlen gegeben vom AS H<sup>+</sup> B 200. Und zwar I nach der Methode der portionsweisen

Dampfzuführung mit senkrechtem Manometer, II nach der Exsiccatormethode, III nach der Methode der portionsweisen Dampfzufuhr mit geneigtem Manometer.

Dies sind also Entwässerungszahlen gewesen. Eine Versuchsreihe mit abwechselnder Be- und Entwässerung (durch *B* und *E* angegeben) zeigt die Hysteresis, die van Bemmelen, Zsigmondy u. a. schon kannten (vgl. Tab. 10). Den Verlauf der Entwässerung zeigt Kurve 1. Die Bewässerung folgt Kurve 3 bis 35,9% Wasser. Die nun folgende Entwässerung verläuft nach Kurve 1. Von 10,9% H<sub>2</sub>O wurde wieder bewässert, was eine neue Kurve 2 ergab, gegen die Bewässerungskurve 3 nach tieferen Drucken verschoben. Neue Entwässerung geht wieder nach Kurve 1. Während also diese Entwässerung nach Dampfdruck und Wassergehalt gleichen Verlauf nimmt, hängt der Verlauf der Bewässerung ab von jenem Wassergehalt des Sorbens, der bei der vorhergehenden Entwässerung erreicht worden war.

Tabelle 10

$p = \text{Druck}$ mm Hg	% H <sub>2</sub> O		$p$ mm Hg	% H <sub>2</sub> O		$p$ mm Hg	% H <sub>2</sub> O						
Kurve 1	3,5	16,9	(33,5)	Kurve 1	15,7	35,1	(69,6)	Kurve 1	13,8	36,3	(72,0)		
	3,1	16,0	(31,7)		12	32,3	(64,1)		12	33,6	(66,6)		
	1,4	11,8	(23,4)		10	27,5	(54,6)		6	19,7	(39,1)		
	0	8,3	(16,5)		6,5	22,5	(44,6)		5	18,6	(36,9)		
	0	2,1	(4,2)		5,5	20,1	(39,8)		0,6	8,8	(17,5)		
Kurve 3	1,3	6,4	(12,7)	Kurve 1	2,2	14,6	(29,0)	Kurve 1	0	2,8			
	2,7	9,6	(19,1)		2	13,3	(26,4)		Kurve 3	6,5	18,3	(36,3)	
	5	14,3	(28,4)		1	10,9	(21,6)			10,8	24,7	(53,6)	
	8	19,1	(37,9)		Kurve 2	5	16,9			(33,5)			
	11,1	23,9	(47,5)			7	20,2			(40,1)			
13,3	26,6	(56,8)	9	23,1		(45,8)							
16,3	35,9	(71,2)	12	28,1		(55,7)							
				14,2	32,0	(63,5)							
				16,2	40,8	(80,9)							
				17,5	50,4	(100)							

Es macht den Eindruck, als ob während der Entwässerung, wobei ja doch (starkes Nichtgleichgewicht) zu tiefer Wasserdampfdruck im Gefäß (also auch an der Kohleoberfläche), zu hoher im Innern der Kohle herrscht, mindestens anfangs die Oberfläche der Kohle schrumpfe mit starker Nachwirkung.

Viel wahrscheinlicher aber handelt es sich um ein Luftpolster in der Kohle, das der Bewässerung stark im Wege steht, der Entwässerung aber fast nicht. Es wird in den großen Wassermengen und der Ausgangskohle ein Luftgehalt nicht leicht zu vermeiden sein.

In Rücksicht auf diese Störung wurde der AS im Sorptionsgefäß fast vollkommen entwässert. Dann wurde die Bewässerungskurve und anschließend die Entwässerungskurve aufgenommen.

Dies lieferte für H<sup>+</sup>-B 200 folgende Zahlen (vgl. Tab. 11).

Tabelle 11

$p = \text{Druck}$ mm Hg	% H <sub>2</sub> O			
<i>B</i> 0,0	1,3	(3,2)		
1,6	8,9	(21,7)	0,1835	0,1426
4,5	14,3	(34,8)	0,1821	0,1654
8,9	20,4	(49,8)	0,1520	0,1678
8,9	22,3	(54,4)	0,1495	0,1922
14,3	30,2	(73,7)	0,1005	
17,2	38,5	(93,9)	0,0123	
17,5	41,0	(100)		
<i>E</i> 14,5	37,5	(91,5)	0,1200	0,1755
12,9	34,1	(83,2)	0,1513	0,1922
7,9	23,6	(57,6)	0,1968	0,2094
3,4	15,6	(38,1)	0,2188	0,1956
0,0	8,5			

Anmerkung: Eingeklammerte Zahlen vgl. Tab. 8.

Der Unterschied der Zahlen gegen die Exsiccatormethode und gegen die mit senkrechtem Manometer stützt die Annahme von Luftadsorption. In gleicher Weise wurden mit 2,368 g über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknetem H<sup>+</sup>-C 200 die folgenden Zahlen erhalten:

Tabelle 12

$p = \text{Druck}$ mm Hg	% H <sub>2</sub> O	$p = \text{Druck}$ mm Hg	% H <sub>2</sub> O
<i>B</i> 0,0	0	<i>E</i> 15,1	47,1 (79,8)
3,4	11,2 (19,0)	12,7	37,9 (65,1)
9,1	21,3 (36,1)	6,8	23,2 (39,3)
12,8	28,6 (48,5)	4,1	18,1 (30,7)
16,3	38,6 (65,4)	0	9,0
17,5	59,0 (100)	0	1,8
		0	0,9

Dieselbe Anordnung ergab für 3,054 g H<sup>+</sup>-Dusarit folgende Zahlen:

Tabelle 13

$p = \text{Druck}$ mm Hg	% H <sub>2</sub> O	$p = \text{Druck}$ mm Hg	% H <sub>2</sub> O
<i>B</i> 0,0	0	<i>E</i> 15,1	33,6 (79,1)
0,2	4,2 (12,5)	12,2	29,5 (69,4)
2,8	9,4 (28,0)	5,5	18,9 (44,4)
5,7	14,0 (41,5)	1,5	9,8 (23,1)
15,2	25,6 (76,0)	0,0	0,3
17,5	33,7 (100)	0,0	0,0
17,5	33,9		
17,5	42,5		

Darstellung des Dampfdruckzusammenhangs. In großen Zügen sind die Ergebnisse bei allen drei AS dieselben, sowohl was den Betrag des Wassergehalts wie auch seinen Gang mit dem Dampfdruck und auch die Hysteresis betrifft. Deshalb genügt es, wenn wir die Zusammenhänge nur für H<sup>+</sup>-B 200 geben. Nach Tab. 5 kommt man auf 39,8 ccm 1/10 n-NaOH, was rund 4 ccm 1/1 n-NaOH und mithin 2 Millimol = 0,196 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entspricht im P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trockenen AS. Berechnung rein aus der Schwefelbestimmung führt noch zu 13% mehr, was wir, aber nicht annehmen können ohne weitere Begründung.

Trägt man jetzt den Dampfdruck als Ordinate gegen die zwischen 0 und 100% des bis zum Naßwerden möglichen Wassergehalts liegenden Prozente des letzteren auf, so kommt natürlich die S-Kurve zustande, mit den gestreuten Hysteresiskurven (In den Tab. 8—13 geben die eingeklammerten Zahlen die Prozente des bis zum Naßwerden möglichen Wassergehaltes, Wassergehalt des Naßwerdens 100%). Die Lage der Punkte in der Abszissenrichtung hängt mit wachsendem Wassergehalt dann natürlich immer stärker von jenem auf 1 g bezogenen Wassergehalt ab, bei welchem man „Naßwerden“, also 100% annimmt oder feststellte; er ist immerhin einige Prozente unscharf. Je höher man „x-naß“ ansetzt, desto weiter nach links rückt der obere Kurventeil. Immerhin macht es meist nicht mehr als 3—5% aus, so daß es bei der Hysteresenstreuung nicht sehr stört. Die letztere verringert sich interessanterweise dann merklich, wenn man mit derselben Probe bewässernd und

entwässernd denselben Versuch wiederholt. Außerdem ist bei kleinen Wassergehalten die Reproduzierbarkeit der Entwässerung im allgemeinen besser, während hier die Bewässerung nachhinkt; bei großen Wassergehalten verhält es sich umgekehrt, die Bewässerung geht hier ohne viel Nachhinken, aber die Entwässerung scheint da nur „außen“ gut zu gehen. Nehmen wir roh eine Belegung der Kohle mit einer verdünnten Schwefelsäure an, dann müßte bei Naßwerden diese Lösung hinreichend „unendlich verdünnt“ sein, so daß der Dampfdruck reinen Wassers, also 17,5 mm, über ihr läge, den man auch mißt. Aber dazu reicht die aufgenommene Wassermenge nicht aus, denn auf 0,196 g  $H_2SO_4$  werden im g doch nur etwa 0,5 g an  $H_2O$  aufgenommen, was also nur in die Gegend von 71,9% Wasser mit 13,6 mm Sättigungsdruck käme. Ein Teil der Säure liegt eben am Gerüst jeweils in der Tiefe der Schicht, die ja nicht homogen ist, sondern gleichsam barometrisch geschichtet. Man könnte auch sagen, die Säure liege „in der Tiefe“ ohne Einfluß auf den Dampfdruck  $p$ , während die von ihr abhängige Außenschicht den letzteren allein bestimmt und also nur einen Teil der gesamten Säure in sich enthält, streng genommen auch nur einen Teil des Wassers, wenn auch dessen Hauptmenge. Rechnen wir fürs erste so, als ob der auf  $p$  einflußlose Säureanteil wasserfrei im Innern läge, der  $p$  bestimmende Anteil mit allem Wasser homogen außen, so ist dies eine zweite Näherung, die sich leicht rechnerisch beurteilen läßt. Man entnimmt dabei den Bruch Säureprozent/Wasserprozent den in Landolt-Börnstein-Roth-Scheel enthaltenen Tafeln.

Die Ausführung dieser Berechnung liefert die Säuregehalte der Tab. 11, der Größenordnung nach, möglich und einleuchtend. Aber wie die rohe Näherung erwarten ließ, sind sie nicht einmal genähert konstant, sondern fallen mit wachsendem Wassergehalt. Das ist, was man erwarten mußte. Denn der gemessene Wassergehalt wird zu einem vermutlich genähert konstanten absoluten Betrag von der in der Tiefe verankerten Säure beansprucht.

Man kann durch Subtraktion eines konstanten kleinen Anteils von den gemessenen Wasserprozenten (z. B. Tab. 11), im Bewässerungsversuch Subtraktion von 4,7%, einen konstanten Säuregehalt (vgl. Tab. 11, Werte  $s_2$ ) von rund 0,11 g, also etwa  $\frac{3}{5}$  des gesamten als  $p$  bestimmend in der Außenschicht berechnen. Diese zu subtrahierende Zahl kann natürlich

für ganz niedere Wassergehalte, wo es sich nur um dünnere Adsorptions- und nicht mehr um unsere „Schichten“ handelt, nicht mehr konstant sein, sondern muß da auch sinken.

Man kann natürlich rein formal den Gang in  $s_1$  auch durch Verwendung der  $\frac{2}{3}$ -Potenz (Tab. II, Werte  $s_3$ ) des obigen Bruchs statt seiner ersten Potenz, die einen rohen, aber verständlichen Sinn hat, so ziemlich beseitigen und damit eine praktisch zu Zahlenrechnungen brauchbare Konstante erhalten.

Trägt man jetzt in eine Kurvenfigur zu den  $p$ - $x$ -Kurven der AS die  $p$ - $x$ -Kurve der Schwefelsäuren aller Gehalte ein, so ergibt sich ein befriedigendes Bild (vgl. S. 192). Bei hohen Wassergehalten streuen viele AS-Zahlen nur unbedeutend um die Säurekurve, während bei tieferen die Abweichungen im Sinn zu hoher Drucke also einer dampfdruckbestimmenden Belegung des AS mit verdünnter Säure hervortreten.

Nur bei den tiefsten Wassergehalten ist also eine gasadsorptionsmäßige Belegung mit Wasser, bzw. Wasser + Säure ins Auge zu fassen, während man schon von etwa 10% ab genähert mit einer nahe gehaltskonstanten Tiefenbelegung und einer gehaltsvariablen mobilen Oberschicht, letztere mit weniger als der Hälfte der Gesamtsäure, rechnen kann; man bleibt damit ganz gut im Anschluß an die Wasserdampfdruckkurve der Schwefelsäure gestuften Wassergehalts. Dies legt nahe, entsprechende Versuche mit anderen Säuren zu machen, die weder das Gerüst zerstören, noch durch Verdampfbarkeit zu große Reproduktionsschwierigkeiten bereiten; weiterhin auch die Dampfdrucke über solchen AS, die etwa mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf  $\text{Na}^+$  normiert sind, mit der Dampfdruckkurve von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösungen zu verknüpfen usw.

e) Die Benetzungswärme der AS. Zu ihrer Messung benutzten wir ein Flüssigkeitscalorimeter nach Favre und Silbermann in der Abänderung, die H. Schottky<sup>1)</sup> für spezifische Wärmen angewendet hat.

Die bei der Benetzung freiwerdende Wärme wird an eine Calorimeterflüssigkeit geringer spezifischer Wärme und hoher Wärmeausdehnung übertragen und wie beim Bunsenschen Eiscalorimeter an der Größe der letzteren messend verfolgt.

<sup>1)</sup> Physik. Z. 10, 624 (1909).

Dazu dient eine empirisch geeichte Meßcapillare, die also im Sinne von Favre und Silbermann als Differentialthermometer wirkt.

Das Calorimeter ist so zu beschreiben: Den inneren Reaktionsraum (1) von 15 mm Durchmesser und 80 mm Tiefe umgibt eine Toluolschicht [rund 50 ccm] (2). Das ganze umschließt ein Vakuummantel (3). Ihn durchsetzt ein spiralgewundenes Glasrohr (4), das die Toluolschicht mit der Einstellvorrichtung (5) und der Meßcapillare (6) verbindet. Die Einstellvorrichtung bildet als Erweiterung der 1 mm-Capillare, die vom Toluolbehälter kommt, eine 10 mm weite Kugel mit Capillarhahn, an den sich ein Gummischlauch mit Niveaugefäß anschließt. Letzteres ist über den Capillarhahn bis zur Hälfte der Kugel mit konz. Kupfersulfatlösung gefüllt, die ein Durchkriechen des Toluols durch die gefetteten Hähne verhüten soll. Von der senkrecht aufsteigenden Capillare zweigt schräg aufsteigend die Meßcapillare (6) von 0,2 bzw. 0,1 mm Durchmesser ab, die einen Millimetermaßstab trägt. Reaktionsraum ist ein sehr dünnwandiges Reagenzglas, ganz eng anliegend in den inneren Calorimeterraum eingeführt. Es nimmt die Proben auf, die benetzt werden sollen. Die Benetzungsflüssigkeit wird in ein zweites dünnwandiges Glas einpipettiert, das wieder in jenes genau eingepaßt ist; es ist aber im Gegensatz zu jenem unten durch einen eingeschliffenen Stopfen dicht verschlossen. Er setzt sich nach oben in einem dünnen Glasstab fort, womit man nach unten öffnet, während unten ein gebogener Platindraht eingeschmolzen als Rührer dient. Die Gläser müssen möglichst eng ineinander passen, um den an sich trägen Wärmeübergang wenigstens so gut wie möglich zu machen; außerdem ist dann der auf bestimmten Wassergehalt gebrachte, im allgemeinen sehr hygroskopische AS, den man ins erste Glas einschüttet, nach Einsetzen des zweiten, des Stöpselglases, sofort gut von der Luft abgeschlossen; um dieses noch weiter zu sichern, sind die beiden Gläser durch einen leicht eingefetteten Schliff (a) ineinander fest verschlossen. Das ganze Calorimeter steht, in ein Glasgefäß eingepackt, in einem Thermostaten von  $20 \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ .

Die Eichung des Calorimeters bzw. der einzelnen Meßcapillaren geschah empirisch mit der Neutralisationswärme.



Ins Reaktionsgefäß kommt 1 ccm 1/1n- bzw. 1/10n-NaOH; das Stöpselgefäß nimmt 1 ccm 2/1n- bzw. 2/10n-HCl auf. Nach Erreichung gleichmäßigen Temperaturgangs am Calorimeter folgt die Vorperiode, von Minute zu Minute abgelesen. Dann löst man den Schliff vom Stöpselgefäß, rührt jede Minute wenig und nimmt so Haupt- und Nachperiode auf. Dann wird die Benetzungswärme graphisch für den Zeitpunkt ermittelt, wo die mittlere Temperatur der Hauptperiode erreicht war.

Zur Beurteilung der Genauigkeit und Apparatekonstanten durchgeführte Eichversuche ergaben folgende Zahlen:

Versuchs-Nr.	Temp. °C	Neutral. Wärme	Skalenteile	cal/cm
6	22	13,55	12,85	3,08
7	22	13,55	13,90	2,85
8	22	13,55	13,80	2,90
9	19	13,70	14,15	2,87
10	19	13,70	13,80	2,94

Gesamtmittelwert 2,93 cal/cm für die 0,2 mm-Capillare.

Neutralisationsmessung für die 0,1 mm-Capillare lieferte folgende Zahlen:

Versuchs-Nr.	Temp. °C	Neutral. Wärme	Skalenteile	cal/cm
1	20	13,65	5,10	0,267
2			4,85	0,281
3			5,00	0,273
4			4,80	0,284
5			5,00	0,273

Gesamtmittelwert 0,28 cal/cm.

Neutralisiert wurde bei diesen Eichversuchen 1 ccm 0,1 n-NaOH mit 1 ccm 1 n-HCl, bei den vorhergehenden 1 ccm 2,960 n-HCl mit 1 ccm 4 n-NaOH.

In Anbetracht der Definiertheitsgrenzen unseres Materials sind diese Eichungen genügend genau, und die zu erwartende Meßleistung ebenfalls.

Die Messung der Benetzungswärmen der AS: Hierbei wurde jeweils 1 g lufttrockner („Null“-)AS im Wägegläschen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vakuumexsiccator voll entwässert oder über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-Mischungen von verschiedenen Wasserdampfdrucken auf einen durch Auswägen bestimmbarer Wassergehalt gebracht. Aus dem Wägegläschen wurden die Proben schnell

ins Reaktionsgefäß geschüttet, sofort mit dem Stöpselgefäß dicht verschlossen, das mit 2 ccm dest. Wasser beschickt war, und ins Calorimeter eingeführt. Im weiteren wurde genau so wie bei der Eichung verfahren.

An  $P_2O_5$ -trockenem Material sind jeweils zur Benetzungswärmebestimmung die Mengen verwendet worden: 0,7673 g  $H^+$ -Dusarit; 0,6850 g  $H^+B$ - 200 und 0,6720 g  $H^+C$  200. Die Werte der folgenden Tafeln sind auf 1 g „ $P_2O_5$ -trockenen“ AS umgerechnet und dem Prozentgehalt der Wasserzunahme zugeordnet (Tab. 14).

Tabelle 14  
Benetzungswärmen von  $H^+$ -Dusarit

% $H_2O$	BW in cal/g	Differenz
0,0	31,0	—
3,5	21,3	9,7—10,1
6,7	17,0	14,0—14,4
26,9	2,2	28,8—29,2
27,4	2,3	28,7—29,1
38,7	1,3	29,7—30,1
43,3	0,5	30,5—30,9
0,0	31,4	—
6,4	17,6	13,4—13,8
Benetzungswärmen von $H^+B$ 200		
0,0	34,5	—
1,02	30,8	3,7
2,4	26,9	7,6
8	18,3	16,2
11,7	13,1	21,4
13,5	10,9	23,6
16,5	7,2	27,3
26,3	2,51	32,0
37,2	1,10	33,4
46,7	1,30	33,3
Benetzungswärmen von $H^+C$ 200		
0,0	37,0	—
1,0	34,5	2,5
4,3	21,4	15,6
7,9	16,8	20,2
15,2	10,3	26,7
28,7	2,3	34,7
42,2	1,3	35,7
54,6	1,3	35,7

Dazu ist noch die Differenz zwischen der jeweiligen und der Trockenbenetzungswärme angegeben.

Dies sind die Ergebnisse der Benetzungswärmemessungen an den  $H^+$ -Ionen-AS, bei  $H^+$ -Normierung. Es wird jetzt von Interesse sein, dieselben Messungen mit einer anderen Normierung, etwa mit  $Na^+$  oder  $Mg^{++}$  durchzuführen.

Verknüpfung der Benetzungswärmen mit den Verdünnungswärmen von Schwefelsäure.

Wie man (vgl. oben) die  $p$ - $x$ -Isotherme der „Schwefelsäure-AS“ mit der Dampfdruckkurve der betreffenden Säure-Wassergemische nahe verwandt findet, kommt daher auch die Größenordnung der von uns gemessenen Benetzungswärmen mit der Verdünnungswärme des betreffenden Säuregehaltes gut überein.

In 1 g  $H^+$ -B 200 z. B. waren 2 Millimol Säure enthalten. Kämen diese zur unendlichen Verdünnung voll in Betracht, so fände man zufolge der Tabellen über die Verdünnungswärmen<sup>1)</sup>, wo ein Mol bei unendlicher Verdünnung rund 18,5 Cal liefert  $18,5 \cdot 2 = 37,0$  Cal. Gefunden mit trockenem AS  $H^+$ -B 200 34,5 cal. Man kann nun aus den Landolt-Börnstein-Tabellen mit graphischer Interpolation nach dem ersten Hauptsatz berechnen, welche Verdünnungswärmen zustande kämen, wenn man als Ausgangssäure die im AS enthaltene Mischung von 2 Millimol Säure und die Prozente an Wasser allein als Mischung hätte und diese unendlich verdünnte. Man findet dann eine Reihe fallender Zahlen für diese Verdünnungswärmen (vgl. Tab. 15, Werte  $V_1$ ). Sie fallen langsamer als die gemessenen. Das nimmt nicht Wunder, denn nach gewohnten Vorstellungen, die auch durch unsere Erfahrungen bei den Dampfdruckisothermen erhärtet wurden, wird nicht der ganze Betrag an Säure gleichmäßiger Verdünnung verfallen, sondern die Tiefsäure bleibt mehr und mehr unberührt. Man kann also wieder in erster Näherung den unberührten Anteil konstant annehmen und aus der ersten Zahl, der unendlichen Verdünnung der „Trocken“-Substanz, den Bruchteil an Säure, der auf die Benetzungswärme wirkt, zu 1,865 Millimol berechnen (vgl. Tab. 15, Werte  $V_2$ ). Nimmt man dies im weiteren konstant an, so kommt man befriedigend auf die gemessenen Benetzungswärmen bis über

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, 5. Aufl., S. 1659, I. E.-B. 847.

16% absoluten Wassergehalt. Dann bleiben die gemessenen Zahlen hinter den berechneten zurück; d. h. es liegt etwa umgekehrt wie bei den Dampfdruckrechnungen, wo alles erst von 10% ab sich der einfachen Rechnung fügte. Dort wurde jedoch nur bis zur Befeuchtung, hier aber immer bis zur Überschwemmung Wasser geboten, dennoch aber im Mittel auf die ganze Säuremenge gesehen, keine unendliche Verdünnung wie die der dampfdruckbestimmenden Außenschicht, erzielt, sondern eine endliche. Daß die Benetzungswärmen (Tab. 15, unter  $V_2$ ) für kleine Vorwässerung etwa richtig herauskommen, für solche über 16% aber im Verhältnis zur Rechnung zu klein bleiben, kann eine Zeiterscheinung sein. Denn hier wird Diffusion des Wassers in die Tiefe nicht wie bei kleiner Vorwässerung durch Temperaturänderungen gefördert und durch das große Konzentrationsgefälle; sondern sie wird sehr träge verlaufen, so daß wir den gemessenen Zahlen über 16% Vorwässerung, die ohnehin klein sind, noch kein erhebliches Gewicht beilegen können.

Tabelle 15

Benetzungswärmen von  $H^+$ -B 200 (gem. und ber.)

% $H_2O$	Millimol $H_2O$ pro 1 g AS	BW cal gem.	ber. Verdünnungswärmen	
			$V_1$	$V_2$
0	0,0	34,5	37	34,5
1,02	0,29	30,8	32,4	30,4
2,4	0,67	26,9	27,8	25,2
8,0	2,23	18,3	16,8	17,8
11,7	3,25	13,1	14,4	11,9
13,5	3,75	10,9	12,2	10,9
16,5	4,66	7,2	10,6	9,1
26,3	7,3	2,5	7,2	6,5
37,2	10,3	1,1	6,2	5,5
46,7	13,0	1,3	5,6	5,0

Aus dem Schrifttum folgt eine gewisse Unsicherheit der Verdünnungswärme von  $H_2SO_4$  bei hohen Verdünnungen, und die Zahlen liegen da für 1599:1 zwischen 17,86 und 19,0 Cal. Wir haben die Rechnung für 18,5 Cal durchgeführt und, wie die Tabelle zeigt, bis fast zur Hälfte der möglichen Wasserbelegung gut übereinstimmend gefunden.

#### IV. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Messungen an Säure-AS auf Kohlebasis betrafen: Reproduzierbarkeit der Normierung; AS-Leistungen mit Lösungen verschiedener Kationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ); die Dampfdrucke über normierten AS und ihren Zusammenhang mit den Wassergehalten; die Benetzungswärmen im selben Zusammenhang.

2. Die  $\text{H}^+$ -AS-Gleichgewichte wurden rasch erreicht. Sie lagen bei etwa gleichem  $p_{\text{H}}$  ähnlich, wobei aber die  $\text{H}^+$ -Verdrängungsstärke in der Reihe  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  steigt und bei erschöpfender Neutralsalzbehandlung sichtlich einen ziemlich scharfen, für das Neutral- $p_{\text{H}}$  kennzeichnenden Wert der Sättigungskapazität anstrebt. Mit gleich konzentrierten Lösungen von Na- oder Ba-Acetat kommt man bereits auf das über  $1\frac{1}{2}$ -fache dieser  $\text{H}^+$ -Verdrängung. Diesen Wert erreicht man bereits mit nur 50 ccm  $1/10$  n-NaOH, so daß der maximale Wert noch näher an dem noch höheren, aus der reinen Schwefelbestimmung errechneten, liegen muß.

3. Die AS-Dampfdrucke ließen sich mit den Dampfdrucken der Schwefelsäure-Wassergemische, womit die AS beladen erscheinen, in einen sinngemäßen Zusammenhang bringen. Der AS kann danach als mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorbenetzt betrachtet werden, die äußere Schicht dieser benetzenden Bedeckung bestimmt den  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdruck.

4. Denselben Zusammenhang wiesen auch die Benetzungswärmen auf. Sie lassen sich hier leidlich quantitativ als einfache Verdünnungswärmen vor allem der Oberflächenschwefelsäure darstellen, wobei die Tiefenschichten weniger stark verdünnt werden.