

Über die Kinetik der Sorption

von

A. Dietl.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der
k. k. Deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1914.)

Während über das Sorptionsgleichgewicht bereits eine sehr ausgedehnte Literatur vorliegt, ist über den zeitlichen Verlauf, der zur Erreichung dieses Gleichgewichts führt, bis jetzt nur wenig bekannt geworden. Die meisten Angaben, die sich auf die Kinetik der Sorption beziehen, sind qualitativer Natur, während nur einige wenige Arbeiten sich mit der quantitativen Seite dieser Erscheinung befassen und die Gesetze dafür abzuleiten versuchen.

Es war daher von Interesse, eine systematische Bearbeitung dieser Frage zu liefern, um festzustellen, welcher Art diese Zustandsänderung ist, in welcher Beziehung sie zur Diffusibilität, Temperatur und Konzentration der Lösung steht. Über all diese Punkte ist von G. v. Georgievics und mir schon berichtet worden. Hier soll versucht werden, eine mathematische Formulierung der Sorptionsgeschwindigkeit zu geben, und es soll geprüft werden, inwieweit früher aufgestellte Gesetze für diesen Vorgang sich mit den Tatsachen decken.

1. Sorption aus Lösungen.

Soweit mir bekannt, waren es E. J. Mills, G. Thompson und J. Takamine,¹ die zuerst die Kinetik der Sorption studierten.

¹ E. J. Mills u. G. Thompson, J. of. chem. Soc., 1879, 26 bis 31. — E. J. Mills u. J. Takamine, J. of. chem. Soc. 43, 142 (1883).

Als Adsorbentien dienten Gespinnstfasern, und zwar Seide, Wolle und Baumwolle. Es wurde mit diesen die Sorption von Rosanilinchlorid und Acetat sowie die von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Natronlauge untersucht. Der zeitliche Verlauf konnte entweder durch die einfache Gleichung

$$y = A \alpha^t$$

oder in Fällen, wo diese versagte, durch

$$y = A \cdot \alpha^t \pm B \beta^t$$

wiedergegeben werden. Dabei bedeuten

y die Konzentration des Bades zur Zeit t ;

A , beziehungsweise $A \pm B$ ist die Anfangskonzentration der Lösung;

α und β sind Konstanten, die vom Adsorbens, respektive dem Bad abhängen, und

t sind Zeiteinheiten.

Wie zu ersehen, rechnet Mills mit der Lösungskonzentration in Gegensatz zu Lagergren,¹ der die Konzentration des Adsorbens berücksichtigt, ferner kommt in der Formel kein Wert für die Gleichgewichtskonzentration vor. Auch Lagergren untersuchte die Einstellungsgeschwindigkeit und gelangt, ausgehend von den Diffusionsgesetzen, zu seiner Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(x_\infty - x).$$

Im Gegensatz zu Mills bedeutet hier x die Konzentration am Adsorbens, und zwar x die zur Zeit t , x_∞ die im Gleichgewicht. Es ist also die Geschwindigkeit der Einstellung in jedem Zeitmoment dem eben herrschenden Diffusionsgefälle proportional.

Lagergren vermochte seine wenigen Versuche gut mit dieser Formel in Einklang zu bringen und W. M. Bayliss² konnte deren Gültigkeit ebenfalls bestätigen.

¹ S. Lagergren, Bihg. t. k. Svenska Ak. Handl. 24, Nr. 4 u. 5. — H. Freundlich, Capillarchemie Leipzig 1909, p. 172.

² W. M. Bayliss siehe Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909, p. 412.

Eine etwas abgeänderte Gleichung gibt P. D. Zacharias¹ an, diese Formel, die nach Körner für die Aufnahme eines Farbstoffes durch Gewebe gilt, lautet

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(d-x).$$

x hat dieselbe Bedeutung wie bei Lagergren, d entspricht der Größe x_{∞} und a ist die Anfangskonzentration der Lösung.

In der folgenden Zeit wurde über Sorptionsgeschwindigkeit in quantitativer Beziehung soviel wie gar nichts gearbeitet. Es mag dies wohl darin seinen Grund haben, daß die Einstellungsgeschwindigkeit, wie zumeist angegeben wird, eine sehr große ist und innerhalb dieser kurzen Zeit eine schnelle Trennung des meist fein zerteilten Adsorbens von der Lösung, behufs Analyse derselben auf Schwierigkeiten stößt.

Erst bei solcher Versuchsanordnung, bei der die Einstellung des Gleichgewichts langsamer erfolgt, war es möglich, Geschwindigkeitsmessungen zu machen, und so sehen wir in allerletzter Zeit solche Versuche von G. C. Schmidt, A. Rakowski, T. Orying, L. Gurwitsch² publiziert.

Die Verfasser gaben diesen Versuchen entweder keine Berechnung oder konstatieren (G. C. Schmidt, T. Orying), daß das Gesetz nach Lagergren den zeitlichen Verlauf der Sorption nicht wiedergibt, daß vielmehr nach dieser Berechnungsweise ein ständiges Sinken der Geschwindigkeitskoeffizienten k eintritt.

2. Sorption reiner Flüssigkeiten.

Auch hier ist das Gleichgewicht sehr eingehend studiert worden. Ich nenne nur die klassischen Arbeiten van Bemmelen's, die sich mit der Wässerung und Entwässerung von Gelen anorganischer Substanzen befassen. Der zeitliche Verlauf, der zur Einstellung dieses Gleichgewichts führt, ist von van Bemmelen nie untersucht worden.

¹ P. D. Zacharias, Kongress des V. intern. Kongr. f. angew. Ch., Berlin 1903, p. 994.

² G. C. Schmidt, Zeitschr. für phys. Chemie, 74, 689 (1911), 77, 641 (1911). — A. Rakowski, Koll. Z., 11, 51 (1912); 11, 19 (1912). — T. Orying, Koll. Z., 11, 169 (1912). — L. Gurwitsch, Koll. Z., 11, 17 (1912).

Solche Messungen stammen von Tschermak,¹ der die Wässerung an Kieselsäuregelen untersuchte, ebenso von Löwenstein,² der mit verschiedenen Hydraten arbeitete.

In ausführlicher Weise hat sich in letzter Zeit A. Rakowski³ mit dieser Frage beschäftigt.

Der zeitliche Vorgang ließ sich durch folgende Formeln darstellen:

$$x = a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} \quad 1)$$

$$x = a e^{-kt} \quad 2)$$

Diese Formeln gelten für die Entwässerung.

Die Formel 1) hat drei Konstanten k_1, k_2, a_1 , a ist der Wassergehalt zur Zeit $t=0$ und

$$a = a_1 + a_2,$$

so daß mit a_1 auch a_2 gegeben ist. x ist der summarische Wassergehalt zur Zeit t .

Die einfache Formel 2) versagte in den meisten Fällen; die damit berechneten k zeigten einen regelmäßigen Gang, d. h. nahmen mit zunehmender Zeit ab.

An dieser Stelle sei auch noch der Quellungsvorgänge gedacht. Über Quellungsgeschwindigkeit wurde relativ viel gearbeitet, ich nenne nur die Arbeiten von Hofmeister, Wo. Pauli, P. v. Schroeder und Reinke.⁴ Im allgemeinen wird angegeben, daß die Versuche sich nach einer Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

berechnen lassen.

¹ Tschermak, Z. f. anorg. Ch., 63, 230 (1909).

² Löwenstein, Z. f. anorg. Ch., 63, 69 (1909).

³ A. Rakowski, Koll. Z., 11, 19 (1912).

⁴ Hofmeister, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol., 27, 395 (1890). — Wo. Pauli, Pflüg. Arch., 67, 219 (1897). — P. v. Schroeder, Z. f. phys. Ch., 45, 75 (1903). — Reinke, siehe Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, p. 510.

Dabei bedeutet a den Wassergehalt im Quellungsmaximum, x denselben zur Zeit t .

Diese Formel scheint jedoch nur in erster Annäherung zu gelten und P. v. Schroeder modifizierte daher die Gleichung, indem er die durch die Quellung fortschreitende Dickenzunahme berücksichtigt. Die Formel nimmt dann die Gestalt

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{w \cdot x}$$

an.

3. Sorption von Gasen.

Von kinetischen Versuchen seien hier erwähnt die Versuche von J. Giesen,¹ der anlässlich der Prüfung einer Mikrowage auch den zeitlichen Verlauf der Gasaufnahme durch Holzkohle untersuchte. Eine Berechnung dieser Versuche, die ja anderen Zwecken dienten, wurde von H. Freundlich gegeben.

Er fand, daß sich Giesen's Resultate mit einiger Annäherung mit Hilfe der bekannten Gleichung Lagergren's berechnen lassen.

Sehr eingehend mit dieser Frage beschäftigt sich Mc. Bain.² Er betrachtet den zeitlichen Verlauf der Sorption als von der Diffusion geregelt. Ausgehend von den Diffusionsgesetzen leitet er eine Gleichung für den zeitlichen Verlauf der Sorption in der Form einer Reihe ab. Erst bei weit fortgeschrittener Sorption fallen die höheren Glieder weg und man erhält die einfache Gleichung

$$t = A \cdot \lg \frac{8}{\pi} \frac{100}{100 - Q},$$

wobei 100 der sorbierte Betrag im Gleichgewicht, Q der Betrag der stattgehabten Sorption zur Zeit t in Prozent des schließlichen Gesamtbetrages und A eine Konstante ist.

In allerletzter Zeit wurde über dieses Gebiet von F. Bergter³ berichtet. Er untersuchte die Sorption von Luft,

¹ J. Giesen, Ann. d. Phys., IV/10, 842 (1903).

² Mc. Bain, Z. f. phys. Ch., 63, 471 (1909).

³ F. Bergter, Ann. d. Phys., IV/10, 842 (1903).

Stickstoff und Sauerstoff durch Kokosnußkohle. Für die zeitliche Aufnahme von Luft galt bei niederen Drucken

$$m = m_0 (1 - e^{-at})$$

somit die Gleichung der monomolekularen Reaktion. Für höhere Drucke sowie für Stickstoff mußten komplizierte empirische Gleichungen angewendet werden.

Aus all dem Gesagten ist zu ersehen, daß man bei der mathematischen Darstellung der Sorptionsgeschwindigkeit mit der einfachen Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

nicht immer sein Auskommen finden dürfte.

Das in unserem Falle, entsprechend der Heterogenität des Systems, anzuwendende Noyes-Whitney'sche Gesetz muß hier eine entsprechende Abänderung erfahren.

Als ich meine Versuche zu berechnen begann, zeigte sich auch der schon oben erwähnte Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten. Während diese Arbeiten in Gang waren, wurde diese Tatsache von G. C. Schmidt (l. c.) bestätigt. Auf das hin war es interessant, auch andere Versuche, die über Sorptionsgeschwindigkeit bekannt geworden sind, einmal nachzurechnen, ob die Lagergren'sche Formel an ihnen Bestätigung findet oder ob jenes Sinken der k -Werte eine allgemeine Erscheinung ist. Daß sicher nicht alle kinetischen Versuche nach dieser Formel stimmen, geht schon daraus hervor, daß andere zum Teil recht komplizierte Gleichungen angewendet werden mußten, um diesen Vorgang wiederzugeben. Die nun folgenden Zahlen geben alle die Berechnung im Sinne Lagergren's wieder, gleichgültig ob der betreffende Verfasser seine Versuche berechnete oder nicht. Es sei hervorgehoben, daß bei der Berechnung nach der Gleichung

$$kt = \lg \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

stets die Brigg'schen Logarithmen verwendet wurden.

Als erste Versuche seien die von Mills und Takamine mit Wolle und Säure ausgeführt. Zeiteinheit ist die Viertelstunde.

C bezeichnet die Konzentration der Faser,
 k ist der Geschwindigkeitskoeffizient,
 t bedeutet Zeiteinheiten.

Tabelle I.
 Schwefelsäure.

t	C	k
1·93	0·02542	0·117
2	0·02700	0·133
3	0·03747	0·132
4	0·04613	0·145
6	0·05260	0·133
8	0·05626	0·127
12	0·05817	0·0957
20	0·06216	0·107
28	0·06245	0·0924
106	0·06261	—

Tabelle II.
 Salzsäure.

t	C	k
1·93	0·02690	0·234
2	0·03007	0·279
3	0·03505	0·268
4	0·03831	0·278
6	0·03921	0·207
8	0·03974	0·169
12	0·03994	0·117
20	0·04076	0·0855
28	0·04116	0·0714
106	0·04157	—

Es ist zu ersehen, daß bei Schwefelsäure kein ausgeprägter Gang zu finden ist, die k -Werte schwanken unregelmäßig. Bei Salzsäure ist von der vierten Zeiteinheit an ein typisches Absinken zu bemerken.

Einen ebensolchen Gang verraten die Geschwindigkeitskoeffizienten, die aus den Zahlen Bysow's,¹ der den zeitlichen Verlauf der S-Aufnahme durch Kautschuk prüfte, hervorgehen. Man findet so:

Tabelle III.

Zeiteinheit ist die Minute.

$t =$	10	20	30	40	50
$k =$	0·0210	0·0248	0·0175	0·0131	0·0154

Analoges findet man bei Berechnung der kurzen Versuche R. O. Herzog's und J. Adlers² bei Verwendung von Hautpulver als Adsorbens.

Ein sehr starkes Abklingen der Geschwindigkeitskoeffizienten ergaben die Versuche von L. Gurwitsch (l. c.), der die Aufnahme von Erdölrückständen durch Floridin studiert. Es ergaben sich so folgende Zahlen.

Tabelle IV.

Zeiteinheit ist die Minute.

I. Floridin grobkörnig		II. Floridin feinkörnig	
Zeit	k	Zeit	k
1	0·196	1	0·359
3	0·105	3	0·149
5	0·0850	5	0·116
10	0·0534	10	0·078
30	0·0304	30	0·0512

¹ B. Bysow, Koll. Z., 6, 281 (1910).

² R. O. Herzog u. J. Adler, Koll. Z., 2, 2. Supplheft, 3–11 (1908).

I. Floridin grobkörnig		II. Floridin feinkörnig	
Zeit	k	Zeit	k
60	0·0220	60	0·0302
120	0·0144	120	0·0173
240	0·00834	240	0·00993
720	0·0037	720	0·0037
1440	—	1440	—

Die Versuche A. Rakowski's (l. c.), die Sorptionsgeschwindigkeit von Alkalien durch Stärke betreffend, sind weniger charakteristisch.

In wässriger Lösung kam es überhaupt zu keinem Gleichgewicht, die Konzentration nahm selbst nach 14 Tagen noch regelmäßig ab. In alkoholischer Lösung wurde zwar ein Gleichgewicht erreicht, doch läßt sich aus den wenigen Versuchen kein strenges Urteil über ein Gesetz der Aufnahmesgeschwindigkeit fällen. Es wurde so beispielsweise berechnet.

Tabelle V.

Zeiteinheit ist die Minute.

Zeit	k
10	0·0152
60	0·0221
180	0·0150

Tabelle VI.

Zeiteinheit ist die Stunde.

Zeit	k
3	0·0735
24	0·0268
120	0·0280

Daß G. C. Schmidt (l. c.) in seiner letzten Arbeit auch den Gang der k konstatierte, wurde erwähnt, aber auch in seiner vorhergehenden Arbeit zeigten die dort angegebenen Zeitversuche bei einer Berechnung meinerseits dieselbe Eigentümlichkeit. Es wird später gezeigt werden, daß meine Versuche, bei denen sich ebenfalls diese Erscheinung zeigte, sich befriedigend darstellen lassen, wenn man zur Berechnung der Resultate die Gleichung der negativen Autokatalyse benützt. Es ist nun von Interesse, wie diese Art der Berechnung andere kinetische Versuche darzustellen vermag.

Es wurden hier vor allem die einen deutlich ausgeprägten Gang aufweisenden Versuche von Schmidt und Gurwitsch herangezogen.

Die Versuche, die Schmidt in seiner ersten Arbeit angibt, zeigen folgendes Bild.

Tabelle VII.

(Schmidt's Tabelle 5.)

Ber. nach Lagergrän k	Zeit	Neg. Autokatalyse k ($\eta = 0.56$)
0.10	3	0.136
0.092	6	0.180
0.04	18	0.0998
0.024	45	0.0993

Tabelle VIII.

(Schmidt's Tabelle p. 705.)

Ber. nach Lagergrän k	Neg. Autokatalyse k ($\eta = 1.1$)
0.093	0.0165
0.042	0.0077
0.032	0.00772
0.030	0.0126

Die Versuche zeigen somit bei der Berechnung nach Lagergren den oben besprochenen Gang, derselbe läßt sich zwar mit der Gleichung der negativen Autokatalyse aufheben, die Konstanz der so erhaltenen k läßt aber noch viel zu wünschen übrig.

Der von Schmidt in seiner zweiten Arbeit veröffentlichte Zeitversuch zeigte hingegen bei dieser Berechnung immer noch ein Abfallen der Geschwindigkeitskoeffizienten. Dagegen ergaben die Versuche von Gurwitsch, wenn man bedenkt, daß seine Zahlen nur auf drei gültige Stellen angegeben sind, nach obiger Berechnung ein sehr gutes Resultat. Es wurde so gefunden:

Tabelle IX.

$$\eta = 0.206.$$

Zeit	k
1	0.253
3	0.153
5	0.143
10	0.102
30	0.0996
60	0.126
120	0.141
240	0.122

Eigene Versuche.

Die im experimentellen Teil folgenden Versuche wurden vorerst nach der Lagergren'schen Gleichung gerechnet. Statt der natürlichen Logarithmen wurden die Brigg'schen gewählt, als Zeiteinheit galt die Minute. Alle Kolonnen, die mit k überschrieben, geben diese Berechnungsweise wieder.

Es ist sofort ersichtlich, daß diese Gleichung nur eine beschränkte Anzahl von Versuchsreihen wiederzugeben gestattet. In den meisten Fällen ist der früher besprochene Gang der k -Werte zu bemerken. Es fragte sich nun: Wie läßt sich der Vorgang darstellen, ohne die etwas komplizierten Gleichungen

Mills' Rakowski's und Bergter's anzuwenden? Ich erinnere, daß bei der Absorption von Säure-, beziehungsweise Ammoniakdämpfen durch feste Basen, beziehungsweise Säuren nach Hantzsch und Wiegner¹ ähnliche Unregelmäßigkeiten auftraten, die aber behoben wurden, als eine Gleichung zweiter Ordnung angewandt wurde. Etwas Analoges findet R. Marc,² als er die Krystallisationsgeschwindigkeit von Kaliumsulfat untersuchte. Auch hier wollte sich die Erscheinung nicht dem Noyes-Whitneyschen Gesetz fügen, doch als Marc hierfür die zweite Ordnung anwandte, wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten konstant. Die Gleichung zweiter Ordnung führte jedoch bei mir auch nicht zum Ziel, die so berechneten k -Werte zeigten wieder einen Gang, jedoch einen mit der Zeit steigenden. Es war mithin anzunehmen, daß, wie schon früher erwähnt, entsprechend der Heterogenität des Systems, die Nernst-Brunner'sche Theorie im Prinzip gilt, daß aber Komplikationen eintreten, so zwar, daß vielleicht der sorbierte Stoff die Geschwindigkeit der Aufnahme verlangsamt, und zwar stärker verlangsamt, als es die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

verlangt.

Ähnliche Fälle sind bereits bekannt. H. Freundlich³ wie R. Marc⁴ wiesen nach, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit durch sorbierbare Stoffe stark abgebremst werden kann. Sollte mithin diese sorbierte Menge x die Sorptionsgeschwindigkeit beeinflussen, so ließe sich das am einfachsten so darstellen, daß man x der Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ umgekehrt proportional setzt, also

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x},$$

¹ Hantzsch u. Wiegner, Z. f. phys. Ch., 48, 289; 61, 475.

² R. Marc, Z. f. phys. Ch., 61, 385.

³ H. Freundlich, H. Freundlich u. E. Posnyak, Z. f. phys. Ch., 75, 245 (1911); 79, 168 (1912).

⁴ R. Marc u. W. Wenk, Z. f. phys. Ch., 68, 104 (1904).

das gibt integriert

$$k = \frac{a}{t} \ln \frac{a}{a-x} - \frac{x}{t}.$$

Das Absinken der k läßt sich aber noch anders plausibel machen. An anderer Stelle wird von Georgievics und mir gezeigt werden, daß eine Konzentrationsverminderung eine Verminderung der Geschwindigkeit zur Folge hat. Während der zeitlichen Aufnahme wird nun die Lösungskonzentration vermindert und diese Verarmung könnte rückwirkend auf die laufende Geschwindigkeit sein. Inwieweit nun diese Gleichung die von mir gefundenen Werte wiederzugeben gestattet, sei an einigen Beispielen gezeigt.¹

Tabelle X.²

HCl, Lösung II.

t	k
0.5	0.0227
1	0.0249
1.5	0.0341
2	0.0359
3	0.0457
5	0.0426
10	0.0336

HCl, Lösung III.

t	k
2	0.00158
5	0.00394
10	0.00356
20	0.00342
90	0.00096

HBr, Lösung II.

t	k
1	0.070
3	0.1042
5	0.0883
15	0.1048

HNO₃, Lösung II.

t	k
1	0.0843
3	0.108
5	0.116

¹ Hier wurde bei der Berechnung der natürliche Logarithmus angewandt.

² t bedeutet Zeiteinheiten, die rechts stehenden k -Werte geben die Geschwindigkeitskoeffizienten. Über die Konzentration und Bezeichnungsweise der Lösungen siehe den experimentellen Teil.

H_3PO_4 , Lösung I.

t	k
1	0·155
1·5	0·193
2	0·194
3	0·196
5·5	0·140

 H_3PO_4 , Lösung II.

t	k
1	0·048
1·5	0·072
2	0·0815
3	0·099
5	0·110
10	0·0878

 H_3PO_4 , Lösung III.

t	k
2	0·0129
5	0·0127
10	0·0104
30	0·00996

Es ist aus diesen Beispielen deutlich ersichtlich, daß diese Gleichung die Geschwindigkeitskoeffizienten verbessert hat, doch sind Unregelmäßigkeiten noch immer zu bemerken. Bei manchen Versuchsreihen finden wir steigende, bei anderen fallende Tendenz der k -Werte.

Auch die von Körner (l. c.) angegebene Gleichung für die zeitliche Aufnahme von Farbstoffen durch Gewebe wurde angewandt.

Einige Beispiele sollen die Brauchbarkeit dieser Formel illustrieren (p. 809).

Aus diesen wenigen Beispielen ist zu ersehen, daß diese Formel nicht zum Ziele führt.

Es wurde nun früher die Annahme gemacht, daß es der sorbierte Stoff sei, der die Aufnahmsgeschwindigkeit hemme. Auf Grund dieser Annahme wurde eine Gleichung aufgestellt, die, wenn auch nicht einwandfrei, so doch bessere Resultate als die anderen lieferte.

Es war nun naheliegend, die Gleichung der negativen Autokatalyse auf diesen Fall anzuwenden. Ebenso wie beim Verlauf

Tabelle XI.¹

Die in den Rubriken stehenden Zahlen geben die Geschwindigkeitskoeffizienten.

H ₃ PO ₄ , Lösung II	Oxalsäure, Lösung III	H ₂ SO ₄ , Lösung II
0·222	0·910	0·296
0·262	0·828	0·206
0·256	0·632	0·180
0·258		
0·243		

HCl, Lösung II
0·843
0·730
0·679
0·632
0·656
0·544

einer negativ autokatalysierten Reaktion im Laufe der Zeit ein Stoff entsteht, der, sich ständig vermehrend, die Reaktion zu hemmen sucht, so kann man sich auch hier vorstellen, daß eben durch die früher angegebenen Bedingungen, die sich auch mit der Zeit ändern, im Laufe der Zeit, der Vorgang, der sonst nach der monomolekularen Formel verlaufen würde, eben abgebremst wird und so den Charakter der negativen Autokatalyse annimmt.

Die mathematische Formulierung eines solchen Vorgangs ist gegeben durch folgende Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} (k_1 - k_2 x) (a - x),$$

das gibt integriert und für $\frac{k_2}{k_1} = \eta$ gesetzt

$$k_1 (1 - \eta a) = \frac{1}{t} \ln \frac{a(1 - \eta x)}{a - x}.$$

¹ Über die Konzentrationen der Lösungen und deren Bezeichnungweise siehe den experimentellen Teil.

Es wurde, indem man die Zeiten wählte, die sich wie 1:2 verhielten, zuerst η bestimmt und mit Hilfe dieser Größe dann k_1 ermittelt.

Wird η , beziehungsweise $k_2 = 0$, so geht obige Gleichung in die bekannte Form

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

über.

Es sei noch erwähnt, daß wie früher $a-x$ stets die jeweilige Entfernung vom Gleichgewicht vorstellt, also a die Konzentration auf der Faser zur Zeit ∞ , x dieselbe Konzentration zur Zeit t . Statt der natürlichen Logarithmen wurden auch hier die Brigg'schen gewählt, was nur den numerischen Wert der Konstanten ändert. Resultate, wie sie mit dieser Gleichung erhalten wurden, werden in den folgenden Tabellen unter k_1 angeführt. Die Werte für η sind zu Beginn der betreffenden Tabelle gebracht.

Für die einbasischen Fettsäuren, mit Ausnahme der Versuchsreihen mit Lösung III bei 20° und Lösung II bei 0°, gilt $\eta = 0$, somit die Gleichung der monomolekularen Reaktion. Bei Betrachtung der folgenden Versuchsreihen ist zu ersehen, daß die Konstanz der Werte von k_1 , abgesehen von einigen wenigen, deren Abweichen auf Versuchsfehler zurückzuführen sein dürfte, eine sehr gute ist.

Resumieren wir das Ganze, so können wir sagen, daß bei Verwendung von Wolle als Adsorbens der zeitliche Verlauf der Sorption sich nur in wenigen Fällen durch die Lagergren'sche Gleichung darstellen läßt, daß jedoch in den meisten hier betrachteten Fällen das Gesetz der negativen Autokatalyse gilt. Die zeitweilige Gültigkeit der ersteren Formel läßt sich als Spezialfall der zweiten auffassen, wenn man für $\eta = 0$ setzt.

Es soll jedoch hier nicht verhehlt werden, daß die Gleichung der negativen Autokatalyse auch nur empirischen Charakter hat.

Vielleicht würde es möglich sein, die Erscheinung von der bekannten Nernst-Brunner'schen Gleichung¹

¹ Brunner, Z. f. phys. Ch., 47, 56 (1904).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{OD}{\delta}(a-x)$$

abzuleiten, wenn man δ , die Diffussionsschicht, mit der Zeit veränderlich ansieht, in ähnlichem Sinne, wie es Bodenstein und Fink¹ beim Studium der Kinetik des Kontaktschwefelsäureprozesses getan haben.

Experimenteller Teil.

Die von mir ausgeführten Messungen der Sorptionsgeschwindigkeit wurden mit Wolle als Adsorbens und einer größeren Anzahl wässriger Säurelösungen als Adsorbenda unternommen. Da die Einstellungsgeschwindigkeit stark von der Temperatur beeinflusst wird, so wurden die Versuche im Thermostaten ausgeführt, dessen konstante Temperatur 20° betrug. Über die nähere Ausführung wird an anderer Stelle eingehend berichtet (Georgievics und Dietl. c.).

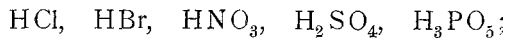
Es sei nur hervorgehoben, daß in drei verschiedenen Konzentrationen gearbeitet wurde und daß diese bei den verschiedenen Säuren äquimolar waren.

So enthielt

Lösung I	54·84	Millimol,	entsprechend	2·0 g	HCl
» II	13·71	»	»	0·5	
» III	2·742	»	»	0·1	

Von den Säuren kamen zur Verwendung

I. Mineralsäuren:



II. Einbasische Fettsäuren:

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure;

III. Zweibasische Fettsäuren:

Oxalsäure, Bernsteinsäure.

¹ Bodensten u. Fink, Z. f. phys. Ch., 60, 1.

Es wäre noch zu bemerken, daß jeder einzelne Zeitversuch stets mit frischer Wolle und Säurelösung ausgeführt wurde. Nach bestimmter Zeit wurde rasch von der Wolle abgegossen und die Lösung analysiert. Die Analysenmethoden waren dem Zweck entsprechend volumetrische.

Im folgenden seien nun die so erhaltenen Resultate gebracht; alle Versuchsreihen bis auf zwei (Tabelle XXXVIII, XXXIX), wobei bei 0° gearbeitet wurde, wurden bei 20° ausgeführt.

Zeichenerklärung.

Unter Zeit sind Minuten verstanden.

C_{Fl} gibt die Konzentration der Lösung in Gramm im Gesamtvolum zur vorstehenden Zeit.

C_F ist die Konzentration der Faser zur selben Zeit.

k ist der Geschwindigkeitskoeffizient nach Lagergren.

k_1 ist der Geschwindigkeitskoeffizient bei Berechnung nach der negativen Autokatalyse.

Tabelle XII.

Chlorwasserstoffsäure. Lösung I. $\eta = 2.5$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	1.919	0.0805	1.84	1.49
0.5	1.877	0.1226	1.3	1.15
1.0	1.846	0.1540	1.5	1.53
1.5	1.841	0.1590	—	—
∞	1.841	0.1590	—	—

Tabelle XIII.

Chlorwasserstoffsäure. Lösung II. $\eta = 6.0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0.17	0.4822	0.0178	0.39	—
0.5	0.4531	0.0469	0.41	0.465
1.0	0.4315	0.0685	0.34	0.448
1.5	0.4171	0.0829	0.31	0.449
2.0	0.4079	0.0921	0.28	0.444
3.0	0.3913	0.1087	0.28	0.519
5.0	0.3823	0.1177	0.23	0.502
10.0	0.3763	0.1237	(0.26)	0.415
15.0	0.3737	0.1263	—	—
∞	0.3729	0.1271	—	—

Tabelle XIV.

Chlorwasserstoffsäure. Lösung III. $\eta = 15 \cdot 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	0·08977	0·01773	(0·0734)	0·086
5	0·07032	0·03718	0·0799	0·125
10	0·06247	0·04503	0·0566	0·107
20	0·05432	0·05318	0·0428	0·111
90	0·05181	0·05569	0·0111	(2·68)
360	0·04570	0·0618	—	—
∞	0·04570	0·0618	—	—

Tabelle XV.

Bromwasserstoffsäure. Lösung I. $\eta = 1 \cdot 95$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·5	4·189	0·251	1·2	1·772
1·0	4·138	0·302	1·0	1·773
2·0	4·104	0·336	—	—
∞	4·104	0·336	—	—

Tabelle XVI.

Bromwasserstoffsäure. Lösung II. $\eta = 2 \cdot 2$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1·0	0·9522	0·1561	0·34	0·5048
3·0	0·8673	0·2410	0·27	0·5044
5·0	0·8482	0·2601	0·21	0·4337
15·0	0·8244	0·2839	0·19	0·5011
∞	0·8240	0·2843	—	—

Tabelle XVII.

Salpetersäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·5	3·228	0·2280	1·67	—
1	3·194	0·2625	1·77	—
2	3·189	0·2670	—	—
∞	3·189	0·2670	—	—

Tabelle XVIII.

Salpetersäure. Lösung II. $\eta = 2\cdot2$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	0·7286	0·1350	0·41	0·5045
3	0·6642	0·1994	0·34	0·5045
5	0·6492	0·2139	0·31	0·5035
15	0·6442	0·2194	—	—
∞	0·6438	0·2198	—	—

Tabelle XIX.

Schwefelsäure. Lösung I. $\eta = 3\cdot01$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	5·201	0·2124	0·75	1·387
2	5·172	0·2410	0·6	1·386
∞	5·155	0·2580	—	—

Tabelle XX.
Schwefelsäure. Lösung II. $\eta = 3 \cdot 3$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	1·185	0·1578	0·372	0·5743
5	1·1605	0·1825	0·253	0·4693
10	1·151	0·1920	0·214	0·4710
∞	1·1496	0·1934	—	—

Tabelle XXI.
Phosphorsäure. Lösung I. $\eta = 1 \cdot 9$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·5	5·230	0·141	(0·355)	—
1	5·106	0·265	0·43	0·638
1·5	5·049	0·322	0·42	0·729
2	5·024	0·347	0·38	0·723
3	4·993	0·378	0·33	0·732
5·5	4·976	0·394	0·22	0·603
10	4·956	0·415	—	—
∞	4·951	0·420	—	—

Tabelle XXII.
Phosphorsäure. Lösung II. $\eta = 1 \cdot 4$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·17	1·319	0·0240	(0·28)	—
1	1·222	0·121	0·306	0·342
1·5	1·182	0·161	0·326	0·378
2	1·161	0·182	0·310	0·375
3	1·133	0·210	0·309	0·388
5	1·114	0·229	0·284	0·376
10	1·107	0·236	0·109	0·279
∞	1·105	0·238	—	—

Tabelle XXIII.

Phosphorsäure. Lösung III. $\eta = 7.0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	0.2150	0.0607	0.148	0.162
5	0.1887	0.0870	0.106	0.166
10	0.1743	0.1014	0.075	0.149
30	0.1567	0.1190	0.050	0.166
∞	0.1526	0.1231	—	—

Tabelle XXIV.

Oxalsäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	6.456	0.4610	0.869	—
2	6.393	0.5237	0.879	—
∞	6.384	0.5330	—	—

Tabelle XXV.

Oxalsäure. Lösung II. $\eta = 1.95$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	1.412	0.3223	0.417	0.647
5	1.368	0.3665	0.301	0.633
10	1.358	0.3765	0.258	0.639
∞	1.357	0.3775	—	—

Tabelle XXVI.

Oxalsäure. Lösung III. $\eta = 4.26$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	0.2191	0.1297	0.243	0.381
5	0.1785	0.1703	0.188	0.418
10	0.1657	0.1831	0.131	0.363
∞	0.1563	0.1925	—	—

Tabelle XXVII.

Bernsteinsäure. Lösung I. $\eta = 0.2$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	6.215	0.2296	0.488	0.5033
2	6.142	0.3030	0.481	0.5032
∞	6.105	0.3400	—	—

Tabelle XXVIII.

Bernsteinsäure. Lösung II. $\eta = 4.35$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
2	1.505	0.1066	0.292	0.420
5	1.480	0.1316	0.212	0.376
10	1.469	0.1424	0.190	0.398
∞	1.467	0.1442	—	—

Tabelle XXIX.

Ameisensäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·5	2·408	0·1160	1·6	—
1	2·385	0·1387	—	—
∞	2·385	0·1387	—	—

Tabelle XXX.

Ameisensäure. Lösung II. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·5	0·5803	0·0503	1·2	—
1	0·5695	0·0611	1·11	—
2	0·5644	0·0662	—	—
∞	0·5644	0·0662	—	—

Tabelle XXXI.

Essigsäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·17	3·254	0·0383	1·03	—
0·5	3·206	0·0860	1·15	—
1·0	3·187	0·105	0·99	—
2·0	3·175	0·117	—	—
∞	3·175	0·117	—	—

Tabelle XXXII.

Essigsäure. Lösung II. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·17	0·8186	0·0047	0·63	—
0·5	0·7952	0·0281	0·95	—
1	0·7861	0·0372	0·93	—
1·5	0·7827	0·0406	0·95	—
2	0·7811	0·0422	—	—
∞	0·7811	0·0422	—	—

Tabelle XXXIII.

Essigsäure. Lösung III. $\eta = 25$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	0·1609	0·01265	0·619	0·781
2	0·1582	0·01535	0·551	0·782
5	0·1571	0·01654	0·384	0·682
10	0·1569	0·01665	—	—
∞	0·1569	0·01665	—	—

Tabelle XXXIV.

Propionsäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·17	4·016	0·0477	0·92	—
0·5	3·955	0·1090	0·98	—
1	3·928	0·1403	0·90	—
1·5	3·915	0·1530	0·89	—
2	3·908	0·1605	—	—
∞	3·908	0·1605	—	—

Tabelle XXXV.

Propionsäure. Lösung II. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·17	1·003	0·0121	0·63	—
0·5	0·9786	0·0361	0·88	—
1	0·9663	0·0484	0·84	—
1·5	0·9614	0·0533	0·83	—
3	0·9582	0·0565	—	—
∞	0·9582	0·0565	—	—

Tabelle XXXVI.

Buttersäure. Lösung I. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·17	4·744	0·0419	(0·52)	—
0·5	4·641	0·1456	0·85	—
1	4·586	0·2004	0·85	—
1·5	4·563	0·2228	0·89	—
2	4·553	0·2335	—	—
∞	4·553	0·2335	—	—

Tabelle XXXVII.

Buttersäure. Lösung II. $\eta = 0$.

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
0·17	1·190	0·0196	0·65	—
0·5	1·158	0·0515	0·75	—
1	1·138	0·0720	0·71	—
1·5	1·128	0·0818	0·72	—
2	1·123	0·0868	0·78	—
3	1·121	0·0892	—	—
∞	1·121	0·0892	—	—

Tabelle XXXVIII.

Chlorwasserstoffsäure. Lösung II. $\eta = 6.8$ ($t = 0^\circ$).

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
5	0.4093	0.0895	0.112	0.191
10	0.3920	0.1068	0.087	0.192
15	0.3854	0.1134	0.073	0.187
60	0.3798	0.1190	0.024	0.076
3.60	0.3757	0.1231	—	—
∞	0.3755	0.1233	—	—

Tabelle XXXIX.

Essigsäure. Lösung II. $\eta = 18.6$ ($t = 0^\circ$).

Zeit	C_{Fl}	C_F	k	k_1
1	0.8010	0.0217	0.328	0.434
2	0.7933	0.0294	0.275	0.433
5	0.7856	0.0371	0.206	0.437
∞	0.7818	0.0409	—	—

Zusammenfassung.

1. Es wurde an fremden sowie an eigenen Versuchen gezeigt, daß das in der Literatur für die Sorptionsgeschwindigkeit angegebene Gesetz nach Lagergren

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$$

nur in wenigen Fällen sich als gültig erweist.

2. In den meisten Fällen treten nach dieser Berechnungsart Abweichungen ein, so zwar, daß die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten fallenden Gang aufweisen.

3. Modifikationen obiger Gleichung wie die Gleichung der zweiten Ordnung, die Formel Körner's sowie eine Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{a-x}{x},$$

wobei der sorbierte Stoff der Geschwindigkeit umgekehrt proportional ist, führten auch nicht zum Ziel.

4. Es wurde gefunden, daß bei Anwendung der Gleichung der negativen Autokatalyse erster Ordnung der zeitliche Verlauf der Sorption bei Wolle als Adsorbens dargestellt werden kann.

5. Die Gültigkeit der negativen Autokatalyse wurde dadurch zu erklären versucht, daß im zeitlichen Verlauf der Sorption durch den sorbierten Stoff selbst eine Art Diffusionshemmung eintritt oder daß die zeitliche Erniedrigung der Lösungskonzentration eben auch eine Erniedrigung der Geschwindigkeit zur Folge hat, also in beiden Fällen der sonst monomolekular verlaufende Vorgang verlangsamt wird.
