

Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien

Von

G. Weißenberger und H. Waldmann

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Die Adsorption an Kohle aus Flüssigkeiten mit geringer innerer Reibung ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen und wurde stets im Einklang mit den Forderungen befunden, welche sich aus der Adsorptionsisotherme ergeben. Sucht man jedoch diese Resultate auf zähflüssige Medien zu übertragen, so stößt man auf gewisse Schwierigkeiten. Eine bekannte Regel besagt, daß ein Stoff um so leichter adsorbiert wird, je weniger löslich er in dem Medium ist, aus welchem die Adsorption stattfindet. Nun werden aber viele Stoffe, die in Wasser leicht, in Glyzerin hingegen schwer löslich sind, aus Wasser an Kohle weit besser festgehalten als aus Glyzerin, während andere zähflüssige Medien Zwischenstellungen einnehmen. Versucht man, die Adsorptionswerte auf Grund der Löslichkeit zu vergleichen, so erhält man keine Übereinstimmung und man wird zur Annahme geführt, daß in solchen Flüssigkeiten auch noch andere Umstände mitspielen.

Die Adsorption soll weiters groß sein in Flüssigkeiten mit großer Oberflächenspannung, hingegen gering in solchen mit kleiner Oberflächenspannung. Nun ist für Wasser bei 20° $\sigma = 72.7$, für Glyzerin bei derselben Temperatur $\sigma = 65$, man sollte also ungefähr gleiche Adsorptionswerte erwarten, was durch die Erfahrung nicht bestätigt wird.

Es drängt sich die Vermutung auf, daß die Unstimmigkeiten, welchen man bei der Adsorption aus zähflüssigen Medien begegnet, nur scheinbar bestehen und dadurch hervorgerufen sind, daß der Einfluß der hohen inneren Reibung in diesen Flüssigkeiten sich in überwiegendem Maße geltend macht. Die vorliegende Untersuchung wurde daher in der Absicht unternommen, festzustellen, inwieweit die Adsorption aus zähflüssigen Medien sich durch bekannte Gesetze beschreiben läßt.

Die wichtigste Aufgabe war, zu prüfen, ob die Adsorptionsisotherme auch für zähe Medien Geltung behält. Als Adsorptiv wurde Jod gewählt. Ein gemessenes Volumen der in Untersuchung genommenen zähen Flüssigkeit wurde mit einer gewogenen Menge Kohle geschüttelt und nachher bestimmte man in einem aliquoten Teil nach Entfernung des Adsorbens durch Titration den Jodgehalt der Lösung.

Die Kohle stellte ein feines Pulver dar, dessen Entfernung aus der viskosen Flüssigkeit, in welcher die Adsorption stattgefunden hatte, rasch geschehen mußte, wenn man den Augenblickswert der Adsorption im Moment der Unterbrechung des Versuches erhalten wollte. Es stellte sich bald heraus, daß das Zentrifugieren zu lange Zeit in Anspruch nahm und wir entschlossen uns, eine Filtereinrichtung zu benutzen. In ähnlicher Weise machte das Abmessen der Flüssigkeiten Schwierigkeit, da die zähen Medien an der Wand der Pipette haften blieben und die Meßgenauigkeit beeinflussten. Die Versuche wurden daher in folgender Weise vorgenommen:

Die viskose Jodlösung wurde in ein Rohr gebracht, das mit einer Einteilung versehen war und durch Auffüllen bis zu einer bestimmten Marke gemessen. Dadurch konnte das gleiche Volumen stets mit großer Genauigkeit gemessen werden, um so mehr, als die Röhre nach der Füllung einige Zeit in einem Thermostaten belassen wurde, worauf die letzten Tropfen hinzugefügt wurden. Man brachte nun die gewogene Menge Kohle in das Rohr, verschloß es und befestigte es an der Schüttelmaschine, die aus einem mit Klammern versehenen Rad bestand, das durch eine kleine Wasserturbine mit geeigneter Übersetzung langsam gedreht wurde. Die Drehung mußte langsam sein, da sonst die zähen Flüssigkeiten an der Gefäßwand haften blieben und nicht abliefen. Wenn der Versuch unterbrochen werden sollte, nahm man das Rohr von der Schüttelmaschine und filtrierte dessen Inhalt unter Anwendung der Wasserstrahlpumpe durch einen Trichter mit eingeschmolzener Siebplatte, die mit einem Scheibchen Filtrierpapier und mit einer dünnen Schichte von Asbest bedeckt war. Unter die Trichteröffnung innerhalb des Saugkolbens war eine Eprouvette gestellt, welche die von der Kohle befreite viskose Lösung auffing.

In ähnlicher Weise wie bei Beginn des Versuches, nur in kleineren Dimensionen, wurde nun aus dem Inhalt des Reagensglases ein kleines Röhrchen gefüllt, das geeicht war. Dieses Gefäß entleerte man nachher in den Titrierkolben und spülte es mit einer Flüssigkeit nach, die mit der untersuchten in jedem Verhältnis mischbar war. Auf diese Weise gelang es, die Fehler durch Abmessen in Pipetten vollständig auszuschalten.

Die Viskosität der verwendeten Flüssigkeiten wurde mit Hilfe eines Ostwald'schen Kapillarviskosimeters bestimmt, dessen Durchlaufzeit für Wasser 7 Sekunden bei 18° C. betrug. Die angegebenen Werte sind auf Wasser = 1 bezogen.

Als zähflüssige Medien wurden drei Stoffe möglichst verschiedener chemischer Zusammensetzung gewählt, um einen eventuellen Einfluß der chemischen Konstitution als konstanten Fehler auszuschalten.

Es waren:

1. Glycerin. Ein chemisch reines Produkt, von der Schicht-A. G. in Wien zur Verfügung gestellt. Das spez. Gewicht betrug bei 15° C. 1·23, was einem Wassergehalt von 15·5% entspricht. Die Viskosität des Präparates war, wie oben angegeben, auf Wasser bezogen 120·1.

2. Cyklohexanol. Das Präparat war chemisch rein von der Riedel A. G. in Rotleben (Anhalt) hergestellt und uns durch Vermittlung der Firma D. L. Schön in Wien überlassen worden. Seine Zähigkeit betrug 16·1.

3. Phtalsäure-*n*-dibutylester. Dieses Produkt wurde von uns zum Zweck der vorliegenden Untersuchung erstmalig hergestellt aus Phtalsäureanhydrid und *n*-Butylalkohol, in bekannter Weise am Rückflußkühler unter Verwendung von Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Es war im Vakuum destilliert und stellte eine wasserhelle, zähe Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1·49 bei 18° C. dar, deren Viskosität 13·5 betrug.

Hinsichtlich der Durchführung der Titration mag noch erwähnt werden, daß im Glycerin sofort nach Zusatz von Stärke titriert werden konnte, da es ein Lösungsmittel für Jodkalium darstellt. Die beiden anderen Flüssigkeiten lösen Jodkalium nicht. Daher wurde in diesen Fällen nach der Überführung der Lösung in den Titrierkolben mit einer wässrigen Jodkaliumlösung versetzt und geschüttelt, worauf die Titration in der gewohnten Weise erfolgen konnte.

Die Wirksamkeit einer Kohle als Adsorptionsmittel hängt bekanntlich vom Ausgangsmaterial und vom Herstellungsverfahren ab. Es ist daher für das Resultat nicht gleichgültig, mit welcher Kohle man arbeitet und es könnte der Fall sein, daß bei Verwendung von nur einer einzigen Kohlensorte ein konstanter Fehler in die Ergebnisse eingeführt wird. Um diesem Umstand vorzubeugen, wurden Adsorptionskohlen von möglichst verschiedener Herkunft herangezogen, bei denen sowohl Rohstoff als auch Herstellungsweise gänzlich voneinander unterschieden waren:

1. Sorboid I und II, beige stellt von der Gesellschaft für chemische Produktion in Mannheim-Waldhof. Rohstoff: Zellstoff-lauge. Feines Pulver.

2. Sanasorben, von D. Adler, Wien. Pflanzenkohle, die in ähnlicher Weise hergestellt ist wie die Präparate Sorboid. Pulver.

3. A-Kohle der Farbwerke Bayer u. Co., Elberfeld. Rohstoff: Holz. Das Präparat war körnig und wurde vor Verwendung gepulvert.

4. Norit, belgische Kohle, beige stellt von der Compagnie Générale Brégeat, Paris. Rohstoff: Holz. Körniges Produkt, welches zerkleinert wurde.

5. Adsorptionskohle 1 und 2, beige stellt von der österreichischen Bundesfabrik Blumau. Rostoff: Kalziumkarbid. Feines Pulver.

Im Laufe der Untersuchungen ergab sich, daß sich alle vorgenannten Kohlen qualitativ gleichartig verhalten, während quantitativ bedeutende Unterschiede bestehen. Es war daher nicht erforderlich, alle Versuche unter Heranziehung sämtlicher Kohlenmuster durchzuführen, sondern es genügte das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Kohlen untereinander aufzuklären und die Mehrzahl der Versuche nur mit einem einzigen Kohlenpräparat zu verfolgen. Zu diesem Zweck wählte man das Präparat Sorboid II, dessen Wirksamkeit besonders groß war. Im nachfolgenden ist also stets, wenn die Angabe über die verwendete Kohle fehlt, der betreffende Versuch mit Sorboid II durchgeführt worden. Andere Kohlen werden in jedem Fall ausdrücklich angeführt.

Es handelte sich zunächst darum, festzustellen, ob die Adsorption aus zähen Medien zu einem Gleichgewichtszustand führt und wie derselbe erreicht wird. Schon die ersten Versuche zeigten, daß man dabei mit längeren Zeiten zu rechnen haben werde als sonst bei Adsorptionsreaktionen und es war daher notwendig, sich zu überzeugen, daß sich der Jodtiter der Glycerinlösung während der Versuchszeit nicht ändert. Man stellte daher einen Blindversuch an, in welchem die Glycerin-Jodlösung 14 Stunden lang in der oben beschriebenen Weise geschüttelt, nachher durch das Filter gegossen und titriert wurde. Die Filtration fand statt, um eine eventuelle Jodadsorption an den Filtermaterialien konstatieren zu können. Es zeigte sich jedoch, daß der Jodtiter der Lösung nach dieser Behandlung konstant geblieben war, demnach waren Fehler durch chemische Reaktionen nicht zu befürchten.

In den nachstehend wiedergegebenen Versuchen mit Kohle betrug der Titer der Glycerin-Jodlösung $0\cdot007004$ g J pro Kubikzentimeter, der Titer der Thiosulfatlösung $0\cdot01274$ g J pro Kubikzentimeter. Angewandte Menge: 25 cm³ Glycerin-Jodlösung. Kohle einwage $0\cdot0406$ g.

In der Tabelle 1 bezeichnet t die Dauer des Schüttelns in Minuten, x' die adsorbierte Jodmenge und m die Kohle einwage, beides in Grammen.

Tabelle 1.

t	$\frac{x'}{m}$
2·5	0·267
10·0	0·345
20·0	0·408

Tabelle 2.

t	$\frac{x'}{m}$
90	0·288
270	0·288
1080	0·288

Gleichgewicht ist also nach 20 Minuten noch nicht eingetreten, der Titer der Glycerinlösung ändert sich noch. Daher wurde eine zweite Versuchsreihe mit längerer Versuchsdauer durchgeführt. Der Titer der Glycerinlösung betrug $0\cdot007055$ g Jod pro Kubikzentimeter, der Titer der Thiosulfatlösung war wie oben, die Kohleneinwage $0\cdot0751$ g auf 25 cm^3 (Tabelle 2).

Trägt man die Resultate graphisch auf, so zeigt sich, daß die Adsorption nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden beendet ist. Um zu erkennen, ob es sich um einen Gleichgewichtszustand handelt, wurde der Versuch gemacht, den gleichen Punkt von der anderen Seite her zu erreichen.

Zu diesem Zweck wurden in einem Schüttelrohr 50 cm^3 einer $0\cdot01390 =$ molaren Glycerin-Jodlösung mit $0\cdot5239$ g Kohle 2 Stunden lang geschüttelt. In einem zweiten Rohr wurden 25 cm^3 einer $0\cdot02779 =$ molaren Lösung ebenfalls mit $0\cdot5239$ g Kohle während der gleichen Zeit behandelt, dann mit 25 cm^3 reinem Glycerin versetzt und noch eine Stunde geschüttelt. In beiden Fällen ergab sich nach dem Entfernen des Adsorbens eine Konzentration von $0\cdot005017$ Mol pro Liter. Die Adsorption führt also zu einem Gleichgewichtszustand.

Auf Grund dieser Feststellung konnte zur Ermittlung geschritten werden, ob die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme gültig ist. Gleiche Mengen Glycerin-Jodlösung wurden mit verschiedenen Mengen von Kohle 2 Stunden lang geschüttelt und nachher titriert. Der Titer der Glycerinlösung war der gleiche wie in der zweiten Versuchsreihe, $0\cdot007055$. In der Tabelle 3 bedeutet c die Endkonzentration, ausgedrückt in Mol pro Liter und x ist die adsorbierte Jodmenge, üblicherweise in Millimol angegeben, m ist die Kohleneinwage in Grammen.

Tabelle 3.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0·3401	0·0010	0·39	0·44	— 0·05
0·2736	0·0016	0·48	0·51	— 0·03
0·1585	0·0045	0·73	0·72	+ 0·01
0·1020	0·0094	0·90	0·91	— 0·01
0·0723	0·0130	1·02	1·02	\pm 0·00
0·0534	0·0164	1·07	1·09	— 0·02
0·0475	0·0172	1·11	1·11	\pm 0·00
0·0380	0·0192	1·14	1·15	— 0·01
0·0245	0·0221	1·16	1·21	— 0·05

Trägt man die logarithmischen Werte von c und $\frac{x}{m}$ in ein Koordinatensystem ein, so zeigt sich, daß die erhaltenen Punkte sehr angenähert auf einer Geraden liegen, wie es die Freundlich'sche Gleichung verlangt. Ermittelt man mit Hilfe des Satzes am Zweistrahl das Mittel von $\lg \alpha$, so ergibt sich:

$$\lg \alpha = 0.629 \qquad \alpha = 4.26 \qquad \frac{1}{n} = 0.330.$$

Man setzt diese Werte in die Gleichung

$$\frac{x}{m} = \alpha c^n$$

ein und erhält daraus $\frac{x}{m}$ ber. In Tabelle 3 finden sich diese

Werte neben den beobachteten eingesetzt und die letzte Vertikalreihe enthält die Abweichungen. Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist vorzüglich, insbesondere in den mittleren Werten. Die Adsorptionsisotherme hat also auch für das hochviskose Glycerin Gültigkeit.

Die mit Glycerin angestellten Versuche wurden mit Cyklohexanol wiederholt. Der Blindversuch zeigte jedoch hier, daß der Titer auch beim Aufbewahren der Lösung im Dunkeln nicht konstant blieb, sondern ständig, wenn auch wenig, zurückging. Es erwies sich als erforderlich, den Titer vor jedem Versuch neu zu stellen und ihn bei Dauerversuchen von Zeit zu Zeit zu kontrollieren. Die Zeit der Gleichgewichtseinstellung ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle. Der Titer der Cyklohexanol-Jodlösung betrug 0.001361 g Jod pro Kubikzentimeter, der der Thiosulfatlösung 0.009859 g Jod pro Kubikzentimeter, die Kohleneinwage 0.0656 g pro 35 cm^3 (Tabelle 4):

Tabelle 4.

t	$\frac{x'}{m}$
1	0.063
10	0.074
20	0.076
60	0.084
120	0.084

Das Gleichgewicht wird nach etwa 1 Stunde erreicht. Die Werte von $\frac{x}{m}$ ergeben sich wie nachstehend zusammengefaßt (Tabelle 5). Der Wert der Konstanten errechnet sich aus diesen Daten zu:

$$\lg \alpha = -0.0508 \qquad \alpha = 0.890 \qquad \frac{1}{n} = 0.383$$

In die Gleichung der Adsorptionsisotherme eingesetzt, erhält man die Werte von $\frac{x}{m}$ ber., welche in Tabelle 5 aufgenommen

Tabelle 5.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.4218	0.00030	0.058	0.040	+ 0.018
0.1703	0.00238	0.082	0.088	--- 0.006
0.1396	0.00287	0.099	0.094	+ 0.005
0.0572	0.00397	0.104	0.107	--- 0.003

erscheinen. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten von $\frac{x}{m}$ beweist, daß die Adsorption an Kohle aus Cyklohexanol ebenso wie die aus Glycerin der Freundlich'schen Formel genügt, wiewohl Cyklohexanol zähflüssig ist.

Die entsprechenden Daten für den Phtalsäureester sind in den Tabellen 6 und 7 enthalten. Der Blindversuch mit dem Ester zeigte, daß der Titer ebenso wie bei der Glycerin-Jodlösung konstant bleibt. Für die Gleichgewichtsermittlung wurde eine Ester-Jodlösung vom Titer 0.001420 g Jod pro Kubikzentimeter verwendet, 1 cm^3 der Thiosulfatlösung entsprach 0.01258 g Jod, die Kohleinwaage war 0.07 g pro 35 cm^3 (Tabelle 6).

Tabelle 6.

t	$\frac{x'}{m}$
60	0.214
180	0.239
300	0.239
420	0.239

Beim Phtalsäureester wird das Gleichgewicht erst nach 3 Stunden erreicht. Man ist versucht, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit der Viskosität der Medien, aus denen adsorbiert wird, in Beziehung zu setzen, doch trifft dies offenbar nicht vollkommen zu. Die innere Reibung ist für den Phtalsäureester geringer als für das Cyklohexanol, und dennoch stellt sich das Gleichgewicht bei diesem rascher ein, andererseits besitzt das Glycerin, bei welchem das Gleichgewicht in einer dazwischen liegenden Zeit erreicht ist, eine wesentlich höhere Zähigkeit als beide anderen Medien. Es scheinen hier noch andere Umstände mitzuspielen, vielleicht die Molekülgröße der chemischen Verbindung oder die Adsorption der viskosen Flüssigkeiten an der Oberfläche der Kohle.

Tabelle 7 enthält alle Zahlenergebnisse, welche zur Berechnung der Isotherme erforderlich sind. Aus ihnen folgt für $\lg \alpha = 1.125$, $\alpha = 13.3$ und $\frac{1}{n} = 0.445$. Setzt man diese Werte in die Gleichung ein, so zeigt das derart berechnete $\frac{x}{m}$ eine gute Übereinstimmung mit den gefundenen Zahlen (Tabelle 7).

Tabelle 7.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.1326	0.00010	0.20	0.22	— 0.02
0.0795	0.00040	0.32	0.41	— 0.09
0.0311	0.00109	0.70	0.64	+ 0.06
0.0258	0.00159	0.75	0.76	— 0.01
0.0165	0.00248	0.90	0.92	— 0.02
0.0044	0.00436	1.23	1.19	+ 0.04

Das Resultat dieser Bestimmungen läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß auch bei der Adsorption aus zähflüssigen Medien die Isotherme gilt. Die Untersuchungen waren damit auf eine sichere Basis gestellt. Es war nun schon eingangs erwähnt worden, daß die aus Glycerin adsorbierten Substanzmengen in der Menge nicht den Erwartungen entsprachen. Es ergab sich jedoch, daß die Substanzmenge, welche adsorbiert wird, mit abnehmender Zähigkeit ansteigt. Die Versuche, welche so vorgenommen wurden, daß man die zähe Flüssigkeit mit einer geeigneten anderen von geringer innerer Reibung verdünnte, zeigten, daß der Gleichgewichtswert in ganz bestimmter Weise von der Viskosität des Gemisches abhängig ist.

Man stellte durch sorgfältige Titration eine wässrige Jodlösung und eine Lösung von Jod in Glycerin von gleichem Titer dar, 1 cm^3 entsprechend 0·003549 g Jod. Diese Lösungen konnten beliebig mit einander gemischt werden. Da hierbei weder Dilatation noch Kontraktion eintritt, blieb auch der Titer der Mischung konstant. Die Viskosität der Mischung wurde mit Hilfe des Kapillarviskosimeters bestimmt. 35 cm^3 jeder Mischung behandelte man 2 Stunden lang mit etwa 0·07 g Kohle, wobei man sich bemühte, möglichst gleiche Einwagen zu treffen. Nach 2 Stunden wurde filtriert und titriert, gleichzeitig wurden Parallelversuche mit kürzerer und mit längerer Schütteldauer vorgenommen. Es zeigte sich, daß jeder Verdünnung ein ganz bestimmter Gleichgewichtswert zukommt,

Tabelle 8.

η	$\frac{x}{m}$
120·1	0·89
52·5	0·93
38·5	1·07
26·6	1·24
15·4	1·44
11·9	1·82
4·7	2·70
3·1	3·30
1·5	4·62
1·3	5·11
1·0	6·04

der von beiden Seiten her einstellbar ist und um so rascher erreicht wird, je verdünnter die Glycerin-Wassermischung ist. Die Gleichgewichtswerte nehmen regelmäßig zu und besitzen ein Maximum in der wässrigen Jodlösung (Tabelle 8).

Trägt man diese Werte in ein Koordinatensystem ein, so ergibt sich eine Kurve, die den Charakter einer Hyperbel besitzt.

Ähnlich wie bei Glycerin wurden die Versuche bei Cyklohexanol durchgeführt. Als Verdünnungsmittel diente eine Lösung von Jod in Benzol, deren Titer mit dem der Jodlösung in Cyklohexanol identisch war. Da auch beim Mischen von Benzol mit Cyklohexanol keine Volumsänderung vor sich geht, konnte jedes beliebige Verhältnis eingehalten werden. Der Titer beider Lösungen betrug 0·00136 g Jod pro Kubikzentimeter. Bei den Mischungen von Benzol mit Cyklohexanol mußten alle Operationen, wie Filtration, Viskositätsbestimmung usw. unter geeigneten Vorsichtsmaßregeln

vorgenommen werden, um ein Verdunsten des Benzols und damit eine Änderung des Mischungsverhältnisses zu verhindern. 35 cm^3 der Mischung behandelte man $1\frac{1}{2}$ Stunden lang mit möglichst gleichen Kohleneinwagen, etwa 0.07 g und kontrollierte den erreichten Gleichgewichtszustand durch Parallelbestimmungen von kürzerer und längerer Versuchsdauer. Die Werte, welche sich hierbei ergaben, sind in Tabelle 9 festgehalten.

Zur Mischung mit dem Phtalsäureester konnte ebenfalls eine Jodbenzollösung Anwendung finden. Der Titer beider Lösungen war 0.00142 g Jod pro Kubikzentimeter. Alle übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei Cyklohexanol, mit Ausnahme der Schütteldauer, die hier natürlich 3 Stunden betrug. Die Resultate enthält Tabelle 10.

Tabelle 9.

η	$\frac{x}{m}$
16.1	0.33
9.8	0.37
3.9	0.54
3.5	0.54
1.6	0.95
1.4	1.15
0.9	1.23

Tabelle 10.

η	$\frac{x}{m}$
13.5	0.94
7.6	0.97
3.8	0.99
1.5	1.04
0.9	1.23

Es erübrigt sich, zu erwähnen, daß auch in diesem Falle Kontrollbestimmungen über längere Zeit die Erreichung des Gleichgewichtszustandes erhärteten.

Hier sei einer Betrachtung gedacht, die der Anlaß zu weiteren Kontrollversuchen war. Beim Filtrieren des Phtalsäureesters wurde wiederholt die Bemerkung gemacht, daß die Kohle durch das Filter lief, wiewohl sie vor dem Schütteln leicht filtrierbar war. Das Pulver war feiner geworden und man mußte besonders dichte Filter vorsehen. Es war nun der Verdacht gegeben, daß der Ester, der wie alle Phtalsäuredialkylester ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Harze, Lacke usw. darstellt, auf die Kohle einwirkt und ihre Adsorptionsfähigkeit verändert. Infolgedessen wurden Proben der Kohle mit Phtaläureester behandelt und nach verschieden kräftiger Regenerierung auf ihre Wirksamkeit, ihren »Titer« geprüft, worunter die pro 100 g Kohle aus wässriger Jodlösung bestimmter Konzentration aufgenommene Jodmenge verstanden wird (Tabelle 11):

Tabelle 11.

Art der Behandlung der Kohle	Titer
Mit Phtalsäureester geschüttelt, filtriert, mit Benzol gewaschen und bei 120° getrocknet.....	164·4
Mit Phtalsäureester geschüttelt, filtriert und geglüht.....	180·7
Mit Phtalsäureester geschüttelt, filtriert, mit Benzol gewaschen und geglüht.....	216·9
Ohne Vorbehandlung bei 120° getrocknet.....	197·6
Ohne Vorbehandlung geglüht.....	217·8

Die Tabelle besagt, daß Kohle, welche mit Ester vorbehandelt, aber nachher durch Waschen mit Benzol davon befreit wurde, nach dem Ausglühen, welches die letzten Reste des Esters entfernt, denselben Wirksamkeitswert aufweist, wie direkt geglühte Kohle. Es kann also keine Einwirkung auf die Kohle selbst erfolgt sein. Hingegen ist sichtlich eine Verkleinerung der Teilchengröße eingetreten, wie das Durchlaufen durch das Filter zeigt. Die Erscheinung ist vielleicht so zu deuten, daß der Ester aus der Kohle das die Teilchen verkittende Material, etwa teerige Substanz, herauslöst, ohne die Kohle selbst zu beeinflussen.

Das Ergebnis der Untersuchung von Gemischen viskoser Flüssigkeiten mit leichtbeweglichen war also, daß der Gleichgewichtswert der Adsorption regelmäßig geändert wird. Bevor auf die weitere Behandlung dieser Resultate eingegangen wurde, sollte noch festgestellt werden, in welchem Verhältnis die Wirksamkeit der verschiedenen Kohlenmuster zu einander steht und ob sich nur quantitative Unterschiede oder auch qualitative konstatieren lassen, mit anderen Worten, ob die gemachten Beobachtungen auf die verwendete Kohle beschränkt seien oder ob ihnen allgemeine Gültigkeit zukomme.

Zur raschen Kennzeichnung einer Kohle wird allgemein der Titer benützt. Man bestimmt ihn mit 0·1 g Kohle und 50 cm^3 einer $\frac{n}{10}$ Jodlösung. In einer Stöpselflasche werden 0·1 g der zu untersuchenden Kohle abgewogen und aus einer Bürette 50 cm^3 Jodlösung zufließen gelassen. Nach einer Stunde, während welcher

Zeit man wiederholt umgeschüttelt hat, gießt man den Inhalt der Flasche durch ein Papierfilter. Die ersten Anteile des Filtrats werden verworfen, dann wird ein aliquoter Teil titriert. Nachstehend sind die Titer der zur Verfügung stehenden Kohlen angeführt (Tabelle 12):

Tabelle 12.

Kohle	Titer
Sorboid II	217·8
Sorboid I	187·7
Sanasorben	173·9
Bayer	114·4
Norit	31·1
Karbidkohle 2	19·7
Karbidkohle 1	17·6

Wie ersichtlich, sind die Kohlen von größter Verschiedenheit in der Wirkung, so daß sie ein recht geeignetes Versuchsmaterial für die vorliegenden Zwecke darstellten.

Die einfachste und naheliegendste Prüfung bestand in der Aufsuchung der Adsorptionsisotherme aus Glycerin. Die Versuche wurden so durchgeführt, wie oben eingehend beschrieben ist. Eine Zusammenstellung der Resultate enthalten die Tabellen 13 (Sorboid I), 14 (Sanasorben) und 15 (Bayer). Die Werte für α und $\frac{1}{n}$ sind in Tabelle 16 zusammengefaßt.

Man sieht zunächst, daß die Übereinstimmung der berechneten mit den durch Messung gefundenen Werten ausgezeichnet ist. Für alle die untersuchten Systeme gilt daher die Adsorptionsisotherme. Wir haben qualitativ ganz genau dieselben Erscheinungen wie bei der Kohle Sorboid II, nur in der Intensität sind Unterschiede vorhanden und diese entsprechen wieder ganz genau den Unterschieden im Titer der einzelnen Kohlen. Auch die Konstanten zeigen den zu erwartenden Gang. Man kann also mit Berechtigung annehmen, daß sämtliche mit einer Kohle gewonnenen Resultate qualitativ allgemein zutreffen.

Tabelle 13.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0·2462	0·00377	0·49	0·46	+ 0·03
0·1353	0·00952	0·69	0·70	- 0·01
0·0921	0·01300	0·82	0·80	+ 0·02
0·0782	0·01447	0·87	0·84	+ 0·03

Tabelle 14.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0·2500	0·00506	0·46	0·44	+ 0·02
0·1001	0·01487	0·66	0·66	\pm 0·00
0·0722	0·01784	0·71	0·71	\pm 0·00
0·0425	0·02181	0·73	0·76	- 0·03
0·0178	0·02518	0·81	0·81	\pm 0·00

Tabelle 15.

m	c	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0·3263	0·00397	0·37	0·37	\pm 0·00
0·1768	0·01051	0·50	0·49	+ 0·01
0·1031	0·01645	0·56	0·56	\pm 0·00
0·0297	0·02428	0·63	0·63	\pm 0·00

Tabelle 16.

Kohle	α	$\frac{1}{n}$
Sorboid II	4·26	0·330
Sorboid I	5·61	0·447
Sanasorben	3·33	0·385
Bayer	1·91	0·297

Nun konnte an die Auswertung der Resultate geschritten werden, welche an den Mischungen gewonnen worden waren. Wie die Versuche lehren, wird die Adsorptionsfähigkeit einer Kohle bei ihrer Anwendung in einer zähen Flüssigkeit um vieles vermindert. Man ist jedoch in der Lage, durch Herabsetzung der Viskosität die Adsorptionsfähigkeit der Kohle zu erhöhen, d. h. die beiden Größen stehen zu einander in einem umgekehrt proportionalen Verhältnis. Damit soll nicht gesagt sein, daß die Zähigkeit des Mediums unmittelbar maßgebend ist für die Adsorption, aber sie ist zweifellos der Ausdruck für eine Eigenschaft, welche mit dem Adsorptionsvorgang in engstem Zusammenhang steht.

Wie ersichtlich, zeigt die $\eta, \frac{x}{m} =$ Kurve einen regelmäßigen Verlauf. Um das Gesetz zu finden, dem die Anordnung der Punkte gehorcht, versuchten wir, die logarithmische Form der Kurve zu zeichnen und konnten feststellen, daß die so erhaltenen Punkte sämtlich auf einer Geraden liegen. Der Winkel, den die Gerade mit der x -Achse einschließt, ist größer als 90° , daher muß die Tangente negativ sein, d. h. die Gerade entspricht einer Gleichung von der Form $x = b - ay$. Diese Gleichung läßt sich unter Berücksichtigung der hier auftretenden Variablen und unter Anlehnung der Bezeichnung für die Konstanten an die Freundlich'sche Isotherme auf die Form bringen:

$$\frac{x}{m} = \frac{\beta}{\eta^{\frac{1}{r}}}$$

Darin bedeuten: x die adsorbierte Substanzmenge in Millimol, m die Gramme des Adsorbens, das verwendet wurde, η die innere Reibung des Mediums, aus welchem die Adsorption stattfand und β und $\frac{1}{r}$ Konstanten, die von den Versuchsbedingungen unabhängig, jedoch von den verwendeten Stoffen abhängig sind.

Zur Prüfung der neuen Gleichung wurden in bekannter Weise aus den experimentellen Ergebnissen die Konstanten abgeleitet und mit ihrer Hilfe die Werte von $\frac{x}{m}$ berechnet. Es ergab sich für Glycerin: $\lg \beta = 0.715$, $\beta = 5.19$, $\frac{1}{r} = 0.447$. Tabelle 17 enthält die Gegenüberstellung der gefundenen und der berechneten Werte.

Die Übereinstimmung ist befriedigend, erst gegen das Ende der Tabelle hin, die absichtlich sehr weit ausgedehnt wurde, also dort, wo wir uns in den Mischungen dem reinen Wasser nähern,

treten höhere Differenzen auf. Dies ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß in diesem Gebiet die Bestimmung des η nicht mehr so genau ist wie bei den zähen Mischungen und daß, wir uns auf dem Kurvenanteil befinden, der fast parallel zur y -Achse verläuft, wo also kleine Unterschiede in den Werten von $\frac{x}{m}$ schon bedeutende Verschiebungen auf der Kurve zur Folge haben.

Tabelle 17.

$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.89	0.61	+ 0.28
0.93	0.88	+ 0.05
1.07	1.02	+ 0.05
1.24	1.20	+ 0.04
1.44	1.53	- 0.09
1.82	1.72	+ 0.10
2.70	2.60	+ 0.10
3.30	3.11	+ 0.19
4.62	4.28	+ 0.34
5.11	4.55	+ 0.56
6.04	5.19	+ 0.85

Tabelle 18.

$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.33	0.26	+ 0.07
0.37	0.34	+ 0.03
0.54	0.55	- 0.01
0.54	0.59	- 0.05
0.95	0.89	+ 0.06
1.15	0.94	+ 0.21
1.23	1.06	+ 0.17

Tabelle 19.

$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	Δ
0.94	0.94	\pm 0.00
0.97	0.97	\pm 0.00
0.99	1.00	- 0.01
1.04	1.04	\pm 0.00
1.23	1.06	+ 0.17

In gleicher Weise wie für Glycerin kann man die Konstanten für Cyklohexanol rechnen: $\lg \beta = 0.0450$, $\beta = 1.11$, $\frac{1}{r} = 0.515$.

Tabelle 18 enthält die Zusammenstellung der $\frac{x}{m} =$ Werte. Für

Phtalsäureester folgt: $\lg \beta = 0.0251$, $\beta = 1.060$, $\frac{1}{r} = 0.0453$. Die Ergebnisse enthält Tabelle 19.

Wie man sieht, ist auch in diesen beiden Fällen die Übereinstimmung sehr gut, bis auf die letzte Horizontalreihe jeder Tabelle, welche die reine Mischflüssigkeit enthält. Es ist verständlich, daß in diesem Gebiet größere Abweichungen eintreten können.

Die Gleichung läßt sich physikalisch etwa folgendermaßen deuten: In den organischen Flüssigkeiten von hoher innerer Reibung sind Komplexe vorhanden, die aus einer großen Anzahl von Einzelmolekülen bestehen. Der Ausdruck dieser hohen Assoziation ist die Zähigkeit. Solche Molekülkomplexe werden an adsorbierenden Oberflächen leicht festgehalten, wie von den Kolloiden bekannt ist. Sie belegen daher einen Teil der Kohlenoberfläche und drängen Jod ab, beziehungsweise sie setzen sich mit dem adsorbierten Jod ins Gleichgewicht. Es wird also weniger Jod aufgenommen werden als dies in anderen Lösungen der Fall ist. Fügt man nun zu solchen Flüssigkeiten Lösungsmittel, welche mit ihnen in jedem Verhältnis mischbar sind, so tritt eine teilweise Zerlegung der Molekülkomplexe ein. Sie werden verkleinert, die innere Reibung sinkt, aber gleichzeitig geht auch die Adsorption zurück und Jod tritt an die Stelle der adsorbierten Flüssigkeitskomplexe. So bilden sich beständig neue Gleichgewichtswerte aus. Die innere Reibung der Mischung ist also symbar der Adsorbierbarkeit und dies erklärt die gesetzmäßige Beziehung zwischen $\frac{r}{m}$ und η .

Es war nun weiters von Interesse, zu untersuchen, ob man bei einer bestimmten Lösung, also gegebener Anfangskonzentration und gegebenem Volumen, und bei bekannter Menge an Adsorptionsmittel, die zu erwartende Wirkung, d. h. die Endkonzentration, im voraus berechnen kann oder ob man für eine gewünschte Wirkung, beziehungsweise Endkonzentration auf diesem Wege die erforderliche Menge an Adsorptionsmittel zu bestimmen in der Lage ist. Die Frage hat offenbar praktische Bedeutung. Zu diesem Behufe bietet sich die Freundlich'sche λ -Formel an:

$$\lambda = \frac{v}{m} \ln \frac{y}{c}.$$

In dieser Formel bedeuten: y die Millimole des im Volumen v gelösten Stoffes, m das Gewicht des Adsorbens in Grammen und c die Endkonzentration in Millimol. λ ist eine Konstante. Die nachstehenden 3 Tabellen 20, 21 und 22 enthalten die Werte der Konstanten für die Versuche an Glycerin (20), Cyklohexanol (21) und Phtalsäureester (22).

Die Übereinstimmung unter den einzelnen Werten der Konstanten zeigt, daß auch die gesuchte Vorausberechnung möglich ist, wenn man Adsorptionsreaktionen in zähen Medien durchführen

Tabelle 20.

<i>m</i>	<i>c</i>	λ
0·0246	22·1	47
0·0380	19·2	49
0·0476	17·2	50
0·0534	16·4	50
0·0724	13·0	52
0·1020	9·4	53
0·1585	4·5	57
0·2736	1·6	52
0·3401	1·0	49
Mittelwert		51
Größte Differenz . . . + 6, - 4		

Tabelle 21.

<i>m</i>	<i>c</i>	λ
0·0572	3·965	23
0·1396	2·874	24
0·1703	2·379	23
0·4218	0·297	24
Mittelwert		23·5
Größte Differenz . . . ± 0·5		

Tabelle 22.

<i>m</i>	<i>c</i>	λ
0·0044	4·36	252
0·0165	2·48	239
0·0258	1·59	240
0·0311	1·09	259
0·0795	0·40	265
0·1326	0·10	251
Mittelwert		251
Größte Differenz . . . + 14, - 11		

will. Es sind lediglich einige Versuche zur Bestimmung der Konstanten erforderlich, deren Wert sich von Fall zu Fall ändert.

Da es sich bei der Vorausberechnung der zur Erreichung eines bestimmten Endzustandes erforderlichen Menge des Adsorbens bei zähflüssigen Medien um eine wichtige Frage handelt, wurde

auch hier die Kontrolle auf allgemeine Gültigkeit des Resultates dadurch gesucht, daß andere Kohlen zum Versuch herangezogen wurden. Man führte die gleichen Bestimmungen wie oben angegeben, mit den Kohlen Sorboid I, Sanasorben und Bayer in Glycerin durch und erhielt die in den nachstehenden Tabellen enthaltenen Resultate (23 = Sorboid I, 24 = Sanasorben, 25 = Bayer):

Tabelle 23.

m	c	λ
0·0782	14·5	42
0·0901	13·0	41
0·1353	9·5	40
0·2562	3·8	41
		Mittelwert....41
		Größte Differenz...± 1

Tabelle 24.

m	c	λ
0·0178	25·2	30
0·0425	21·8	30
0·0722	17·8	31
0·1001	14·9	32
0·2500	5·1	34
		Mittelwert..... $31\frac{2}{7}$
		Größte Differenz... + $2\frac{5}{7}$, - $1\frac{2}{7}$

Tabelle 25.

m	c	λ
0·0297	24·3	24
0·1031	16·5	26
0·1768	10·5	28
0·3263	4·0	30
		Mittelwert.... 27
		Größte Differenz...± 3

Die Konstanz der λ -Werte beweist, daß es sich um ein für den Fall der Adsorption an Kohle aus den untersuchten zähflüssigen Medien und für das Adsorptiv Jod allgemein gültiges Ergebnis handelt, wobei es gleichgültig ist, welche spezielle Kohle man anwendet. Die qualitative Seite der Erscheinung wird davon nicht berührt, sondern nur die quantitative, worin allerdings bedeutende Unterschiede in den Endresultaten hervorgerufen werden können, ohne aber den allgemeinen Verlauf der Erscheinung zu beeinflussen.

Die strenge Gültigkeit der vorerwähnten Gesetzmäßigkeiten, das wohl definierte Gleichgewicht, welches sich bei der Adsorption auf zähen Medien einstellt und die mäßige Wirksamkeit der Kohle in diesen Medien ließen die Frage entstehen, ob es nicht möglich sei, auf diesem Wege näheren Einblick in die Adsorptionseigenschaften der Kohle zu gewinnen.

Die Adsorption an Kohle hängt bekanntlich von zwei Faktoren ab, einerseits vom spezifischen Adsorptionsvermögen der Kohlenstoffsubstanz, einer Größe, welche durch die chemische Konstitution des adsorbierenden Stoffes bestimmt ist, und andererseits von der spezifischen Oberfläche der betreffenden Kohle. Die Wirksamkeit einer Kohle ist durch das Zusammenwirken beider Faktoren gekennzeichnet. Mecklenburg hat nun gezeigt, daß bei Adsorbentien mit gleichem spezifischen Adsorptionsvermögen die pro Gramm adsorbierten Mengen im Verhältnis der spezifischen Oberflächen stehen. Daraus folgt, daß die Isothermen für solche Adsorbentien affin sein müssen.

Die folgende Tabelle 26 gibt das Verhältnis der $\frac{x}{m}$ -Werte wieder.

Tabelle 26.

c	$\frac{x}{m} S_{II} / \frac{x}{m} S_I$	$\frac{x}{m} S_{II} / \frac{x}{m} S_a$	$\frac{x}{m} S_{II} / \frac{x}{m} B$	$\frac{x}{m} S_I / \frac{x}{m} S_a$	$\frac{x}{m} S_I / \frac{x}{m} B$	$\frac{x}{m} S_a / \frac{x}{m} B$
0·002	1·56	1·70	1·72	1·09	1·10	1·01
0·004	1·44	1·67	1·79	1·16	1·24	1·07
0·006	1·38	1·65	1·83	1·19	1·32	1·11
0·008	1·34	1·65	1·86	1·23	1·39	1·13
0·010	1·31	1·62	1·88	1·24	1·44	1·16
0·020	1·21	1·59	1·96	1·31	1·62	1·24
0·050	1·10	1·55	2·07	1·41	1·89	1·34
0·100	1·02	1·51	2·15	1·49	2·12	1·42
0·102	1·02	1·51	2·16	1·49	2·12	1·43

Ein Blick auf die Tabelle lehrt, daß die Isothermen nicht affin sind. Es steht dahin, ob sich daraus der Schluß ziehen läßt, daß sowohl das spezifische Adsorptionsvermögen als auch die spezifische Oberfläche der Kohlen verschieden sind. Jedenfalls ist der regelmäßige Gang, den die Zahlenreihen zeigen, aus der Adsorptionsisotherme ableitbar. Für je 2 Kohlen gelten die Gleichungen:

$$\left(\frac{x}{m}\right)_1 = \alpha_1 c^{\frac{1}{n_1}}$$

$$\left(\frac{x}{m}\right)_2 = \alpha_2 c^{\frac{1}{n_2}}$$

durch Division erhält man das Verhältnis:

$$v = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} c^{\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}}$$

und die Differentiation nach c ergibt:

$$\frac{dv}{dc} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \left(\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2}\right) c^{\frac{1}{n_1} - \frac{1}{n_2} - 1}.$$

Der Gang wird also je nachdem, ob der Klammerausdruck positiv oder negativ ist, mit zunehmender Konzentration positiv oder negativ sein, was bei den erhaltenen Resultaten nach Tabelle 26 tatsächlich zutrifft.
