

## Untersuchungen über die Adsorption von Gasgemischen\*.

(Mischadsorption von Aceton-Chloroform-Dämpfen an Mikroglaskügelchen einheitlicher Oberfläche.)

78  
5  
4

Von

**Günther Briegleb und Horst Scholze.**

Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Institutes der Universität Würzburg.

Mit 18 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1954.)

Es werden Mischadsorptionsmessungen am System *Aceton-Chloroform* mit einem Dampfdruckminimum an homogenen Oberflächen an Mikroglaskügelchen (2 bis 12  $\mu$ ) in einem rel. Druckbereich zwischen 0,1 und 0,9 ausgeführt. Dabei ist der Sättigungsdruck jeweils der Dampfdruck der mit der Gasphase im Adsorptionsgleichgewicht korrespondierenden flüssigen Phase im  $p_0, \gamma$ -Diagramm. Zugleich wurde die Zusammensetzung der adsorbierten Mischphase bestimmt und daraus die partielle Adsorption der Komponenten als Funktion des rel. Druckes bei verschiedener Zusammensetzungen der Gasphase.

Für partielle Adsorption wurde auf der Grundlage eines von *Hill* entwickelten Ansatzes in Verbindung mit einer Gl. von *Theimer* eine Formel aufgestellt, die die experimentellen Ergebnisse gut wiedergibt.

Es werden Adsorptionswärmen für die verschiedenen Belegungsdichten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasphase bestimmt.

In einer früheren Arbeit wurde über die anomal hohe Adsorption von Hydrazin-Wasser-Mischungen aus dem Dampfzustand an Glasoberflächen berichtet<sup>1</sup>. Bisher liegen nur überraschend wenige systematische Untersuchungen vor, in denen in einem größeren relativen Druckbereich die partielle und die Gesamtadsorption an *Gasgemischungen*

\* Herrn Prof. *L. Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *G. Briegleb, H. Scholze* und *W. Strohmeier*, Z. physik. Chem. **199**, 15 (1952).

variabler Zusammensetzung gemessen wurde<sup>2</sup>. Eine genaue experimentelle und theoretische Unterbauung der Vorgänge bei der Mischadsorption aus der Gasphase wäre aber in vieler Hinsicht von besonderem Interesse. Bisherige Ansätze zur Theorie der Mischadsorption<sup>3</sup> konnten noch nicht genügend an geeignetem experimentellem Material überprüft werden. Wichtig für eine genaue Beurteilung der Vorgänge bei der Adsorption ist, daß die Adsorptionsmessungen bis in das Gebiet höherer relativer Drucke ausgedehnt werden und sich nicht nur auf den Bereich kleiner relativer Drucke  $< 0,1$  monomolekularer Belegung beschränken (z. B. *Innes* und *Rowley*) oder auf das Gebiet relativer Drucke von kleiner als bis max. 0,5 bis 0,6, wie es bei den Untersuchungen von *Tomkins-Young*, *Barrer-Robin*, *Kington-Holmes* und anderen der Fall ist. Bei Messungen an Adsorptivkohle (*Innes-Onley* und *Rowley*, *Hitz-Scheller* und *Treadwell*, *Bering-Serpinskič* und anderen) oder an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gel (*White* und *Schneider*) oder an Zeolithen (*Barrer* und *Robin*) treten bei höheren relativen Drucken Kapillarkondensationseffekte auf. Bei der Adsorption an Kristallpulvern (*Arnold*, *Tompkins-Young*) wird eine theoretische Auswertung der Mischadsorption besonders unter Einbeziehung des Gebietes hoher relativer Drucke erschwert durch die Möglichkeit selektiver Adsorption an verschiedenen Kristallflächen.

Keines der uns bekannt gewordenen bisher untersuchten Systeme hatte im  $P, \gamma$ -Phasendiagramm ein Minimum. Gerade an solchen Systemen dürften aber Besonderheiten der Mischadsorption im Vergleich zur Adsorption der reinen Komponenten besonders deutlich zum Ausdruck

<sup>2</sup> *W. B. Innes* und *H. H. Rowley*, *J. Physic. Coll. Chem.* **51**, 1154 (1947), System  $\text{CCl}_4 + \text{CH}_3\text{OH}$ . — *J. R. Arnold*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 104 (1949), System  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  an Anatas bei  $78^\circ \text{K}$ . — *L. White, jr.* und *Ch. H. Schneider*, ebenda 2593, System  $\text{N}_2 + \text{O}_2$  und  $\text{O}_2 + \text{Ar}$ . an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gel. bei  $-185,6^\circ$ . — *W. B. Innes*, *R. B. Olney* und *H. H. Rowley*, *J. Physic. Coll. Chem.* **55**, 1324 (1951), System  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OH}$  an C. — *K. H. Hitz*, *W. Scheller* und *W. D. Treadwell*, *Helv. Chim. Acta* **34**, 1783 (1951), System  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  jeweils mit  $\text{CO}_2$  an C bei  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $40^\circ$ . — *F. C. Tompkins* und *D. M. Youngs*, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 88 (1951), System  $\text{N}_2 + \text{CO}$  bei  $83,6^\circ \text{K}$  und  $\text{A} + \text{O}_2$  bei  $77,5^\circ \text{K}$  an CsJ. — *L. White*, *Ch. H. Schneider* und *W. W. Robinson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 5796 (1952), System Äthan +  $\text{CO}_2$  an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bei  $-78^\circ \text{C}$ . — *R. M. Barrer* und *A. B. Robin*, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 929 (1953), System  $\text{H}_2 + \text{Ne}$ ,  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ,  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ ,  $\text{A} + \text{N}_2$  und  $\text{A} + \text{O}_2$  an Chabazit und an einigen Zeolithen bei  $-183^\circ \text{C}$ . — *G. L. Kington* und *J. M. Holmes*, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 417, 425 (1953), System  $\text{Kr} + \text{H}_2$  und  $\text{Kr} + \text{O}_2$  an Cu bei  $78^\circ \text{K}$ . — *B. P. Bering* und *V. V. Serpinskič*, *Chem. Abstr.* **47**, 5756 f (1953); *Izvest. Acad. Nauk S. S. R. Otdel, Khim, Nauk* **1952**, 997, System Äthylen und Propylen an C. — *A. B. Chernyshev*, *N. V. Kel-tsev* und *A. L. Khalif*, *Doklady Acad. Nauk S. S. S. R.* **82**, 75 (1952), System  $\text{C}_3\text{H}_8$ — $\text{C}_4\text{H}_{10}$  an C bei mehreren Temp. zwischen  $20$  und  $100^\circ$ .

<sup>3</sup> Literatur zur Theorie der Mischadsorption vgl. S. 748.

kommen. Als Modellversuch wurde in der vorliegenden Untersuchung Mischadsorptionsmessungen am System Aceton—Chloroform an Mikrogaskügelchen einheitlicher Größe und definierter Oberfläche bei 10 und 20° C durchgeführt.

Folgende Punkte waren für die Durchführung der Versuche maßgebend:

a) Das System Aceton—Chloroform hat im Phasendiagramm flüssig-dampfförmig ein Minimum.

b) Infolge der verhältnismäßig hohen Dampfdrucke von Aceton und Chloroform waren Kondensationseffekte bei gewöhnlichen Temperaturen weitgehend ausgeschaltet, so daß nicht die gesamte Apparatur zur Messung der Adsorption temperiert werden mußte.

c) Es wird an Glasmikrogaskügelchen, das heißt an einer einheitlichen Oberfläche adsorbiert. Bei Mikrogaskugeln der hier verwendeten Größe (2 bis 12  $\mu$ ) braucht mit Kapillarkondensation erst bei relativen Drucken über 0,9 gerechnet zu werden<sup>4</sup>.

Die Oberfläche der Mikrogaskugeln ist durch Ausmessen von Mikroaufnahmen genau bestimmbar.

d) Durch Messungen bei zwei Temperaturen können die Adsorptionswärmen berechnet werden.

#### Darstellung der Substanzen.

Ausgangsmaterialien waren p. a.-Präparate von *Merck*. Das Aceton wurde nach *Walden* und *Birr*<sup>5</sup>, das Chloroform nach *Pestemer*<sup>6</sup> gereinigt. Nach Entlüften im Hochvakuum wurden folgende Dampfdrucke gemessen: Aceton bei 10° C: 115,5 Torr; bei 20° C: 184,4 Torr. Chloroform bei 10° C: 99,7 Torr; bei 20° C: 157,9 Torr. Unter Lichtabschluß und über entwässertem  $K_2CO_3$  hielt sich der Dampfdruck des Chloroforms in der Hochvakuumapparatur monatelang unverändert.

#### Phasendiagramm flüssig-dampfförmig des Systems Aceton—Chloroform.

Da vollständige Meßergebnisse für die beiden Meßtemperaturen 10 und 20° C nicht vorlagen, mußte das Phasendiagramm Aceton—Chloroform bestimmt werden. Dazu diente die Apparatur der Abb. 1.

Es wurde eine stationäre Gleichgewichtsmethode verwendet, die nicht eine der üblichen Methoden mit Verwendung großer Substanzmengen war, sondern zugleich sollte auch ein Verfahren erprobt werden,

<sup>4</sup> *J. Holmes* und *P. H. Emmett*, *J. Physic. Coll. Chem.* **51**, 1262 (1947). — *Shereshfsky* und *Russele*, *J. Physic. Chem.* **57**, 660 (1953).

<sup>5</sup> *P. Walden* und *E. J. Birr*, *J. physik. Chem., Abt. A* **153**, 290 (1930).

<sup>6</sup> *M. Pestemer*, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951).

daß nur relative kleine Substanzmengen benötigt und dabei unter Berücksichtigung einer eventuellen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit unter Luftabschluß arbeitet.

Im Zertrümmerungsapparat  $Z$  befindet sich die Ampulle  $A$  mit einer bekannten Menge Aceton, das nach dem Zertrümmern nach  $G_1$  destilliert wird. Nach dem Schließen des Stockventils  $V_1$  wird in  $Z$  eine Ampulle mit Chloroform eingelegt, das dann ebenfalls nach Auspumpen und Zertrümmern nach  $G_1$  destilliert wird.  $V_1$  wird geschlossen und der Thermostat —

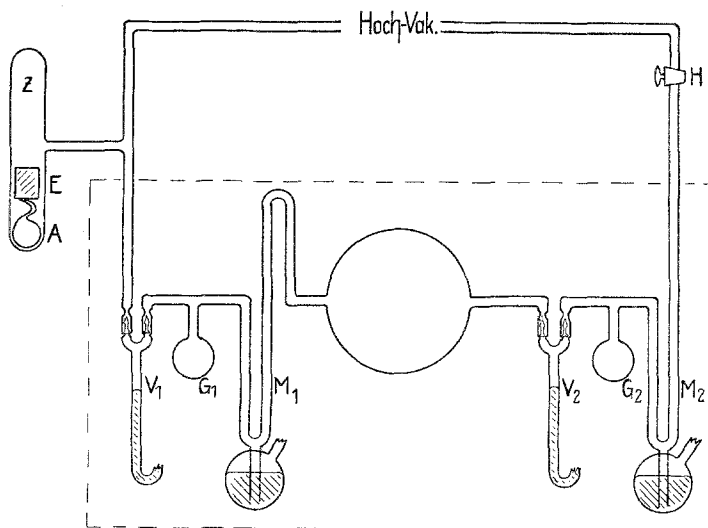


Abb. 1. Apparatur zur Aufnahme von Phasendiagrammen flüssig-dampfförmig.

gestrichelt gezeichnet — auf die Meßtemperatur eingestellt. Die Einstellung des Dampfdruck-Gleichgewichtes wird durch magnetisches Rühren eines in Glas eingeschmolzenen Eisenstäbchens in  $G_1$  beschleunigt. Das Hg steht im linken Schenkel des Manometers  $M_1$  möglichst hoch, so daß das freie Volumen über  $G_1$  möglichst klein ist, damit der durch Veränderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase beim Verdampfen verursachte Fehler bei Einstellung des Gleichgewichtes  $< 1\%$  ist. Der so gemessene Sättigungsdruck wird mit  $p_1$  bezeichnet.

Nun läßt man in  $M_2$  das Hg steigen und bei geöffnetem Ventil  $V_2$  das Hg in  $M_1$  langsam unter die Verzweigung fallen, wodurch sich die ganze Apparatur mit Dampf füllt. An  $M_2$  wird der erneut sich einstellende Druck  $p_2$  abgelesen.

Läßt man jetzt wieder das Hg in  $M_1$  steigen, so ist die Mischung in  $G_1$  vom rechten Teil der Apparatur abgeschlossen und aller sich rechts von  $M_1$  befindliche Dampf wird nach  $G_2$  kondensiert,  $V_2$  wird danach geschlossen und der Druck  $p_3$  dieser in  $G_2$  kondensierten flüssigen Phase, wiederum bei der höchsten Stellung des Hg, an  $M_2$  abgelesen. Um genügend Substanz zu dieser Messung zu haben, liegt zwischen  $M_1$  und  $V_2$  ein entsprechend dimensioniertes Glasgefäß. Durch Verwendung von Kapillaren zwischen  $V_2$

und  $M_2$  konnte das Volumen so klein gehalten werden, daß auch hier der Fehler der Veränderung der Zusammensetzung der in  $G_2$  befindlichen flüssigen Phase  $< 1\%$  war.

Die genannten drei Messungen wurden bei mehreren Einwaagen ausgeführt. Die Drücke  $p_1$  geben die Dampfdrucke der flüssigen Phase von einer durch die Einwaagen bekannten Zusammensetzung<sup>7</sup>. Man erhält auf diese Weise eine Eichkurve, aus der man mit Hilfe eines gemessenen Dampfdruckes die Zusammensetzung  $\gamma_{II}$  einer beliebigen flüssigen Phase ablesen kann. Aus dieser  $p, \gamma_{II}$ -Eichkurve sucht man die zu den Dampfdrücken  $p_2$  gehörende Zusammensetzung  $\gamma_{II}$  der flüssigen Kondensate in  $G_1$  nach Öffnen des Manometerventils  $M_1$ . Die Zusammensetzung  $\gamma$  der zu  $p_2$  gehörenden, mit  $\gamma_{II}$  korrespondierenden Gasphase erhält man aus dem Dampfdruck  $p_3$  des Kondensates in  $G_2$  mit Hilfe der  $p, \gamma$ -Eich-Dampfdruckkurve.

$p_{s,\gamma}, \gamma_{II}$  und  $\gamma$  sind in Tab. 1 zu finden. Abb. 2 gibt das daraus konstruierte  $p, \gamma$ -Phasendiagramm der Aceton-Chloroform-Mischungen bei  $20^\circ$  und  $10^\circ$ .

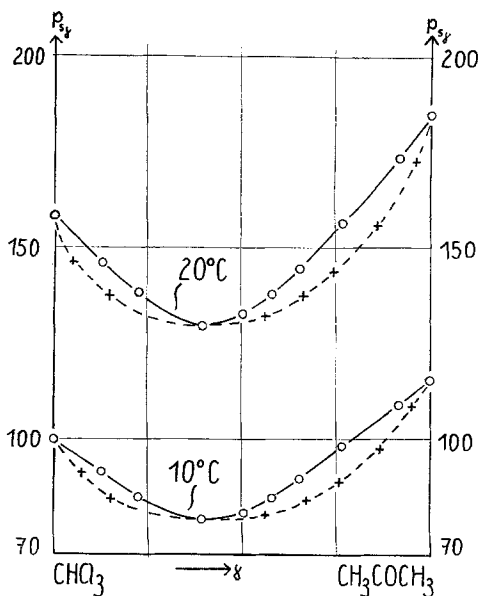


Abb. 2.  $p, \gamma$ -Phasendiagramm von Aceton-Chloroform bei  $t = 10^\circ$  und  $20^\circ$  C,  $\gamma =$  Molenbruch Aceton.

Tabelle 1.  $p, \gamma$ -Phasendiagramm von Aceton-Chloroform bei  $t = 10$  und  $20^\circ$  C. ( $\gamma =$  Molenbruch Aceton;  $p$  in mm Hg.)

10°			20°		
$p$	$\gamma$	$\gamma_{II}$	$p$	$\gamma$	$\gamma_{II}$
157,9	0,000	0,000	99,7	0,000	0,000
150	0,032	0,073	95	0,036	0,073
140	0,108	0,197	90	0,085	0,148
135	0,195	0,263	85	0,160	0,225
129,6	0,395	0,395	79,3	0,395	0,395
135	0,623	0,577	85	0,690	0,574
140	0,698	0,605	90	0,778	0,657
150	0,809	0,705	95	0,845	0,725
160	0,885	0,798	100	0,892	0,795
170	0,940	0,885	105	0,929	0,862
184,4	1,000	1,000	115,5	1,000	1,000

<sup>7</sup>  $\gamma$  bezieht sich auf Aceton.

## Mikroglaskugeln.

Das Mikroglaskugel-Pulver wurde nach einem Verfahren von *Bloomquist* und *Clark*<sup>8</sup> hergestellt, das aber auf Grund der Erfahrungen vieler Versuche modifiziert wurde.

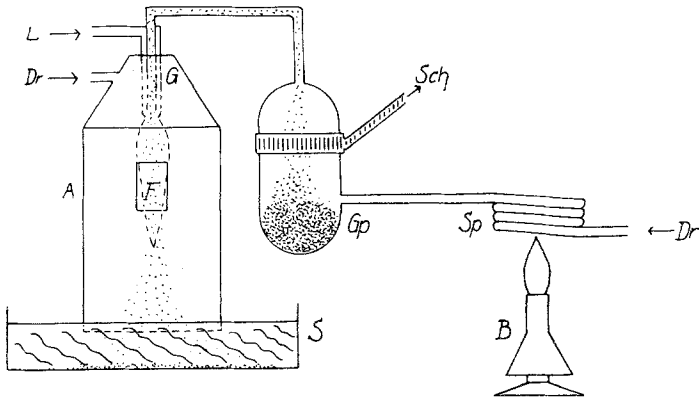


Abb. 3. Anordnung zur Darstellung von Mikroglaskugel-Pulver (Näheres siehe Text).

Glaswolle wurde gepulvert und die größten und kleinsten Anteile durch fraktioniertes Schlemmen abgetrennt. Über das in einem über die Haltevorrichtung *SCH* (Abb. 3) dauernd geschüttelten Kolben befindliche

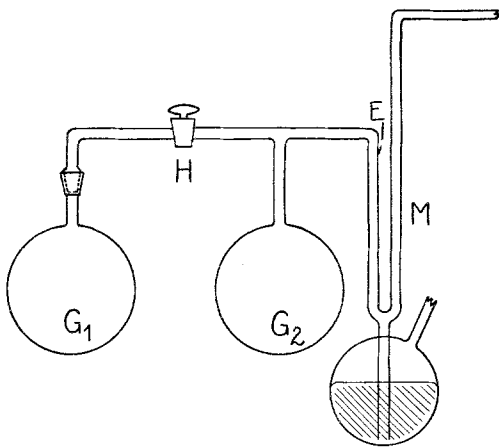


Abb. 4. Anordnung zur Bestimmung der Dichte der Mikroglaskügelchen.

Glaspulver *Gp* wird heiße Druckluft *Dr* geleitet, die durch die erhitzte Kupferspirale *Sp* vorehitzt wird. Dadurch vermeidet man das Zusammenbacken des Glaspulvers. Je nach Heftigkeit des Schüttelns kann viel oder wenig *Gp* aufgewirbelt werden. Die Druckluft nimmt das Glaspulver in das Innenrohr eines mit Leuchtgas *L* betriebenen Gebläses *G*, das, um ein Verstäuben zu vermeiden, mit einem Aluminium-Blechgehäuse *A* mit Beobachtungsfenster *F* umgeben ist. Man kann unter Umständen auch

noch Sauerstoff in das Gehäuse bringen. Das in der Flamme sich

<sup>8</sup> C. R. Bloomquist und A. Clark, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 12, 61 (1940).

bildende Mikroglasskugel-Pulver wurde auf einer Wasseroberfläche aufgefangen. Es wurde über 100 g Pulver hergestellt und durch fraktionierte Sedimentation in Wasser die gewünschten Größenfraktionen separiert.

Die Dichte der Mikroglasskügelchen wurde mit der Anordnung Abb. 4 bestimmt.

Das Volumen von  $G_1$  und  $G_2$  war bis zum Hahn bzw. bis zur Eichmarke  $E$  bekannt. Nach Einwiegen einiger Gramm Glaspulver in  $G_1$  und Auspumpen wird in  $G_1$  trockene Luft bis zum Druck  $p_1$  eingelassen. Der Druck nach Öffnen des Hahnes  $H$  sei  $p_2$ .

Der Vorgang wurde zur Kontrolle des Adsorptionseinflusses, der — wie sich zeigte — ausgeschlossen werden konnte, auch in umgekehrter Reihenfolge  $G_2 \rightarrow G_1$  mehrfach wiederholt. Als Mittelwert aller Messungen ergab sich mit ausreichender Genauigkeit die Dichte  $\rho = 2,29 \pm 1\%$ .

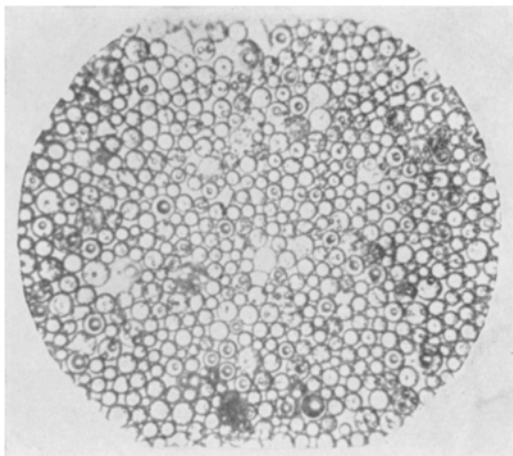


Abb. 5. Mikroglasskügelchen bei 326facher Vergrößerung.

Die mittlere Oberfläche der Mikroglasskugeln wurde von mehreren, dem Vorrat neu entnommenen Proben durch mikroskopisches Ausmessen von zirka 1000 Kugeln bestimmt. Abb. 5 zeigt eine Aufnahme bei 326facher Vergrößerung, die Ausmessungen wurden bei zirka 600facher Vergrößerung vorgenommen.

Der Durchmesser der Kügelchen, die zur Adsorption verwandt wurden, lag bei zirka 2 bis 12  $\mu$ . Die Oberfläche ergab sich nach der Formel

$$O = \frac{3 \cdot \left(\frac{1}{x} \cdot \frac{1}{20}\right)^2}{\left(\frac{1}{x} \cdot \frac{1}{20}\right)^3} \cdot \frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i^3} \cdot \frac{G}{\rho} = 60 \cdot \chi \cdot q \cdot \frac{G}{\rho} \text{ cm}^2$$

zu  $O = 4589 \text{ qem pro g}$ . Dabei bedeutet  $\chi$  die Vergrößerung,  $G$  die Gewichtsmenge Glaspulver und  $n_i$  die Zahl der Kügelchen vom Durchmesser  $d_i$  pro  $G$  Gramm,  $q$  ist der Quotient der Summen und  $\rho$  die Dichte.

#### Adsorptionsmessungen.

Die Adsorptionsmessungen erfolgten in der Apparatur Abb. 6.

$V_1, 2, 3, 4, 7, 8$  sind *Stock-Quecksilberventile*.  $V_5$  und  $V_6$  sind zwei *Stock-Ventile* mit verlängertem Schenkel.  $M_1$  und  $M_2$  sind zwei nach dem *McLeod-Prinzip* angeordnete Manometer mit den Eichmarken  $E_1$  und  $E_2$ .  $G_1$  ist eine Glaskugel von ungefähr 300 ccm, die nur zur Volumenvergrößerung dient. Die kleinen Kugeln  $G_2, 3, 4, 5$  dienen zur Kondensation der Substanzen, um diese von einem Bereich in einen anderen zu überführen.  $A_1$  und  $A_2$  sind zwei Adsorptionsgefäße. In ihnen befinden sich die Mikroglaskugeln, in  $A_1$  39,7 g, in  $A_2$  55,5 g. Um ein Verstäuben zu vermeiden, sind sie oben mit einem kleinen Stopfen Glaswolle gedichtet. Diese zusätzliche Oberfläche ist bei der großen Oberfläche der Glaskugeln ohne Bedeutung.

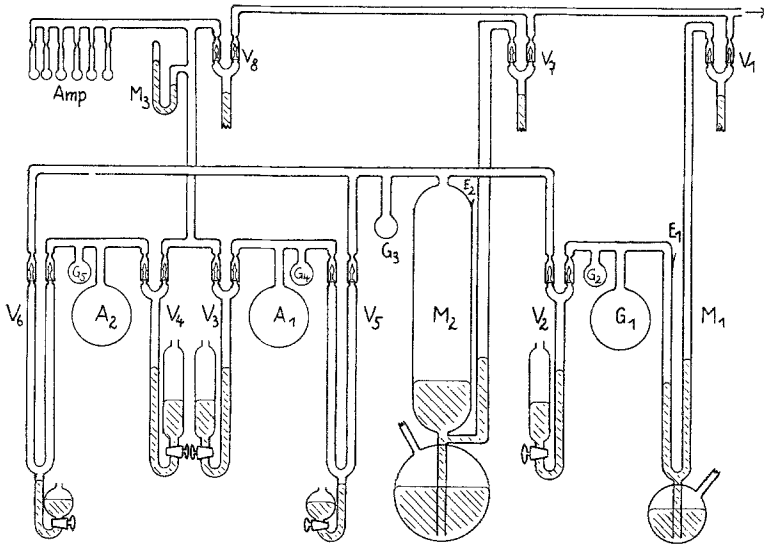


Abb. 6. Apparatur zur Mischadsorptionsmessung.

$M_3$  ist ein abgekürztes Kontrollmanometer. *Amp* sind einige Abschmelzkügelchen.

Alle Volumina waren entweder vor dem Zusammenblasen der Apparatur mit Hg ausgewogen worden oder nachher durch sorgfältig getrocknete Luft durch  $p \cdot v$ -Bestimmungen geeicht worden.

Das jeweils gerade verwendete Adsorptionsgefäß befand sich in einem *Dewar*-Gefäß als Thermostaten, dessen Temperatur auf  $\pm 0,05^\circ$  konstant gehalten wird. Außerdem wurde ständig die Außentemperatur konstant gehalten.

Zur Reinigung der Oberfläche der Mikroglaskugeln wurden die Adsorptionsgefäße einen Tag bei  $400^\circ \text{C}$  abgepumpt. Anschließend wurde die Oberfläche der Mikroglaskugeln mit Aceton gesättigt und wiederum mehrere Stunden bei  $400^\circ \text{C}$  abgepumpt. Nachdem dieses Verfahren mehrmals wiederholt worden war, konnte die Apparatur längere Zeit bis auf höchstes Vakuum gehalten werden, ein Zeichen dafür, daß letzte Spuren an der Glasoberfläche adsorbierten Wassers entfernt waren.



Zur Messung der Mischadsorption wird über  $V_1$  und bei geöffnetem  $M_1$  in  $M_1$ ,  $G_1$ ,  $G_2$  ein bestimmter Druck der Komponente (1) eingestellt und ebenso über  $V_7$  ein bestimmter Druck von (2) in  $M_2$  und  $G_3$ . Alle anderen Ventile sind geschlossen und nach Schließen von  $M_1$  und  $M_2$  ergaben sich aus den Drucken an  $M_1$  bzw.  $M_2$  und den entsprechenden Volumina die Ausgangsmengen der Komponenten (1) und (2). Bei geöffnetem  $V_2$  werden dann beide Substanzen nach  $G_3$  kondensiert. Durch Öffnen von  $V_5$  —  $V_3$  und  $V_6$  bleiben geschlossen — kann sich nach Verdampfen des Gemisches das Adsorptionsgleichgewicht in  $A_1$  einstellen. Die langsame Gleichgewichtseinstellung kann durch die allmähliche Druckabnahme an  $M_2$  verfolgt werden. Im allgemeinen war das Gleichgewicht nach 1 Std. erreicht. Es wurde aber immer 2 Stdn. gewartet. Bei relativen Drucken um 0,9 war die Druckkonstanz erst wesentlich später erreicht. Nach Druckkonstanz wird das eigens zweckmäßig verlängerte Ventil  $V_5$  zur Hälfte geschlossen. Damit sich keine Substanz beim Anschlagen der Ventilschwimmer unterhalb der Schwimmer kondensiert, werden die Gefäße  $G_3$  und  $G_4$  in Kältebäder getaucht, bevor das Ventil vollständig geschlossen wird. Durch Öffnen von  $V_3$  und geschlossenem  $V_4$  kann nun die adsorbierte Substanz zusammen mit dem im freien Volumen von  $A_1$  befindlichen Gas nach einer der kleinen Abschmelzampullen kondensiert werden. An  $M_3$  kann man dabei die vollständige Kondensation verfolgen, die durch Istündiges Erwärmen von  $A_1$  auf  $300^\circ$  unterstützt wird. Nach dem Abschmelzen der Ampulle wird über  $V_8$   $A_1$  bei  $400^\circ$  von restlichen minimalen Gasspuren befreit.

Während des Desorbierens und Absaugens kann man in analoger Weise über  $V_6$  im zweiten Adsorptionsgefäß  $A_2$  bereits ein neues Gleichgewicht einstellen lassen.

Die abgeschmolzenen Ampullen werden zertrümmert und das in ihnen enthaltene Aceton nach *Bauer*<sup>9</sup> jodometrisch bestimmt.

Zur Auswertung der an  $M_1$  bzw.  $M_2$  abgelesenen Adsorptionsdrucke zur Berechnung der Zusammensetzung der Gasphase und der flüssigen Phase müssen eine Reihe von Volumina bekannt sein, z. B.:

$V_{M_1}$  Volumen vom  $M_1$  bis zum geschlossenen Ventil  $V_2$ .

$V_{M_2}$  Volumen vom  $M_2$  bei geschlossenen Ventilen  $V_2$ ,  $V_5$  und  $V_6$ .

$V_{M_2+A_1}$  = Volumen des Manometers  $M_2$  + freies Volumen von  $A_1$

bei geschlossenem  $V_2$  und  $V_4$  und geöffneten  $V_5$ .

Die Volumenbestimmung geschah mit Luft, die mit  $P_2O_5$  getrocknet war, durch  $p v$ -Bestimmungen unter Verwendung von  $M_2$ , das die größte Meßgenauigkeit hatte. Man bekommt Ausdrücke der Form  $V_i = c_i l_i + K_i$ , wobei  $K_i$  Volumengrößen sind, die die jeweiligen Volumina oberhalb der Eichmarken  $E_1$  bzw.  $E_2$  angeben.

$c_i = c_1$  bzw.  $c_2$  sind die Querschnitte von  $M_1$  und  $M_2$ ,  $l_1$  und  $l_2$  sind die Entfernungen der Quecksilbermenisken von den Eichmarken  $E_1$  und  $E_2$  der Manometer  $M_1$  und  $M_2$ .

Zum Beispiel ergab sich für  $V_{M_2}$  und  $V_{M_1}$

$$V_{M_2} = c_2 l_2 + 46,0 \text{ ccm,}$$

$$V_{M_1} = c_1 l_1 + 300,5 \text{ ccm}$$

<sup>9</sup> *K. H. Bauer*, Die organische Analyse, S. 212. Leipzig. 1945.

und die entsprechenden Ausdrücke für die weiteren für eine Auswertung zu berücksichtigenden Volumina.

Insgesamt erhält man zur Auswertung einer Messung folgende Daten:

$a$  = Molzahl Aceton im Meßvolumen  $V_{M_1}$  bzw.  $V_{M_2}$  vor der Adsorption, = „Einwaage“ Aceton.

$b$  = Molzahl Chloroform im Meßvolumen  $V_{M_1}$  bzw.  $V_{M_2}$  vor der Adsorption, = „Einwaage“ Chloroform.

$n_{\text{ges}}$  = Molzahl, die insgesamt adsorbiert wird und die sich aus der Differenz der  $pV$ -Produkte berechnen läßt:

$$n_{\text{ges}} = p' V_{M_2} - p'' V_{M_2 + A_1},$$

$p'$  ist der Druck vor dem Öffnen von  $V_5$ ,  $p''$  ist der Gleichgewichtsdruck nach dem Öffnen von  $V_5$ .

$d$  = Molzahl des Restgases in  $V_{M_2}$  nach Schließen von  $V_5$ .

$e$  = Molzahl des Restgases im freien Volumen von  $A_1$ , berechnet aus dem Gleichgewichtsdruck nach Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes.

$g$  = Molzahl des titrierten Acetons in der Abschmelzampulle nach Kondensation des adsorbierten Gases und des im freien Volumen von  $A_1$  befindlichen Gases in die Abschmelzampulle.

Aus diesen Definitionen ergibt sich

$$a + b = n_{\text{ges}} + d + e.$$

Der Molenbruch des Acetons in der Gasphase nach Einstellen des Adsorptionsgleichgewichtes berechnet sich zu

$$\gamma = \frac{a - b}{d}.$$

Die Molzahlen der adsorbierten Einzelkomponenten sind

$$n_{\text{Ac}} = g - \gamma \cdot e \quad \text{und} \quad n_{\text{Chl}} = n_{\text{ges}} - n_{\text{Ac}}.$$

Damit ist auch der Molenbruch der adsorbierten Phase gegeben:

$$\gamma_{\text{Ac., ads.}} = \frac{g - \gamma \cdot e}{n_{\text{ges}}}.$$

Der maximale relative Fehler der Messungen betrug bei ungünstigen Verhältnissen (kleine Drucke und kleine Molenbrüche) in  $\gamma = 4\%$ , in  $n_{\text{Ac}} = 6\%$ , in  $n_{\text{Chl}} = 8\%$ . Im allgemeinen war aber der Fehler wesentlich geringer.

### Meßergebnisse.

#### 1. Die reinen Komponenten.

Zunächst wurden die Adsorptionsisothermen der beiden reinen Komponenten bei 10 und 20° C aufgenommen. Dabei kann man natur-

gemäß das eben beschriebene Meßverfahren entsprechend vereinfachen. Die Meßergebnisse bringt Tabelle 2.

Tabelle 2. Adsorption von Aceton und Chloroform an Mikrogaskugeln als Funktion des relativen Druckes. ( $x$  = relative Drucke,  $n$  = adsorbierte Mole pro Gramm Glaskügelchen.)

Aceton				Chloroform			
10° C $p_0 = 115,5$		20° C $p_0 = 184,4$		10° C $p_0 = 99,7$		20° C $p_0 = 157,9$	
$x$	$n \cdot 10^6$	$x$	$n \cdot 10^6$	$x$	$n \cdot 10^6$	$x$	$n \cdot 10^6$
—	—	0,050	3,09	0,053	1,67	0,050	1,62
0,099	3,48	0,100	3,41	0,101	2,14	0,100	2,04
0,151	3,66	0,151	3,67	0,152	2,43	0,150	2,32
0,182	3,82	0,200	3,89	0,202	2,68	0,200	2,56
0,301	4,47	0,300	4,31	0,303	3,11	0,300	2,96
0,404	4,91	0,400	4,73	0,403	3,45	0,400	3,33
0,502	5,47	0,500	5,40	0,508	3,83	0,500	3,79
0,581	6,11	0,600	6,29	0,605	4,41	0,600	4,35
0,702	7,32	0,700	7,92	0,714	5,34	0,700	5,17
0,796	9,66	0,800	10,45	0,804	6,99	0,800	6,83
0,906	14,92	0,900	15,00	0,910	10,21	0,900	9,79

## 2. Mischsystem.

Im Falle einer Mischadsorption aus der Gasphase interessieren folgende Größen:

1. Die Gesamtadsorption als Funktion des relativen Druckes jeweils bei einem bestimmten prozentualen Mischungsverhältnis der Komponenten in der Gasphase. Als Sättigungsdruck gilt für ein bestimmtes Mischungsverhältnis  $\gamma$  der diesem entsprechende Kondensationsdruck  $p_{s\gamma}$  im  $p, \gamma$ -Diagramm.

2. Die partielle Adsorption  $n_A$  und  $n_B$  der Komponenten  $A$  und  $B$  als Funktion des relativen Druckes  $x = \frac{p}{p_{s\gamma}}$  in der Gasphase im Adsorptionsgleichgewicht (vgl. Definitionen S. 742 ff.).

3. Das prozentuelle Mischungsverhältnis in der Adsorptionsphase und in der korrespondierenden Gasphase bei jeweils verschiedenen Adsorptionsdrucken.

Da die adsorbierte Phase eine andere Zusammensetzung als die der Gasphase hat, wird sich die Zusammensetzung der Gasphase von der Einwaagezusammensetzung vor der Adsorption unterscheiden. Es ist nun möglich, durch die Wahl der Einwaagen und des Druckes — durch Heben oder Senken des Hg-Meniskus in  $M_2$  in Abb. 6 — grob den Druckbereich auszuwählen, den man messen will. Den Sättigungsdruck  $p_{s\gamma}$  kann man ebenfalls nicht konstant halten, da er sich nach der Gasphase

richtet, deren Zusammensetzung sich aber — wie eben beschrieben — während des Adsorptionsversuches ändert.

Um die Adsorption des binären Systems vollständig in allen Bereichen durchmessen zu können, in Abhängigkeit von  $x$  und  $\gamma$ , wird zur Darstellung der Meßpunkte für jede der beiden Meßtemperaturen ein

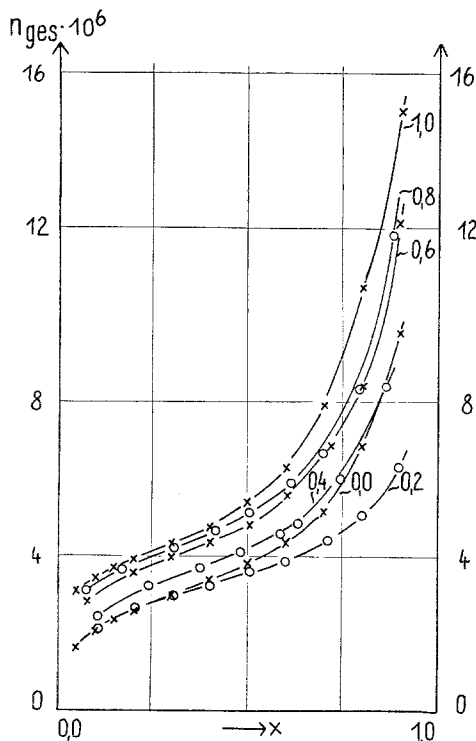


Abb. 7. Gesamtadsorption von Aceton + Chloroform an Mikroglasskugeln bei  $20^\circ$  für verschiedene Molenbrüche  $\gamma$  der Gasphase als Funktion des relativen Druckes  $x$ .

Koordinatennetz angelegt, dessen Abszisse der relative Druck  $x$  und dessen Ordinate der Molenbruch  $\gamma$  der Gasphase ist. An jeden Meßpunkt wurden die insgesamt adsorbierte Molzahl  $n_{\text{ges}}$  und deren Anteil  $n_A$  an Aceton eingetragen. Durch lineare Interpolation zwischen zwei benachbarten Meßpunkten wurden dann die Werte für die einfachen Molenbrüche 0,1, 0,2 . . . 0,9 erhalten. Diese Werte zeigt Tabelle 3.

In Abb. 7 sind die *insgesamt* pro g adsorbierten Mole  $A + B$  als Funktion des relativen Sättigungsdruckes  $x$  für verschiedene Molenbrüche  $\gamma$  der Gasphase dargestellt. Dabei bezieht sich 1,0 auf reines Aceton und 0,0 auf reines Chloroform.

In Abb. 8 und 9 sind die partiell adsorbierten Mole an Aceton bzw. an Chloroform in Abhängigkeit vom relativen Druck  $x$  bei verschiedenen Molenbrüchen  $\gamma$  der Gasphase im Adsorptionsgleichgewicht dargestellt.

## Diskussion der Meßergebnisse.

### Einige Definitionen.

#### *Adsorption eines monomeren Systems.*

$p_0$  Dampfdruck.

$p$  beliebiger Druck, bei dem das Adsorptionsgleichgewicht sich einstellt.

$x = p/p_0$  relativer Druck, bezogen auf den Dampfdruck der reinen Komponente.

$n_a$  adsorbierte Molzahl pro g Adsorbens.

$n_1$  adsorbierte Molzahl in der ersten Schicht pro g Adsorbens.

*Adsorption eines binären Systems A, B.*

$p_A$  und  $p_B$  Partialdrucke der Komponenten *A* und *B* in einer Gas Mischung der Zusammensetzung  $\gamma$  im Adsorptionsgleichgewicht beim Gesamtdruck  $p$ .

$\gamma$  Molbruch von *A* in der Gasphase im Adsorptionsgleichgewicht beim Gesamtdruck  $p$ .

$\gamma_i$  Molbruch von *A* in der „*i*“-ten Adsorptionsschicht.

Tabelle 3. Adsorption von Aceton + Chloroform als Funktion des relativen Druckes an Mikroglaskugeln. (Alle Molzahlangaben in  $10^{-6}$  und pro Gramm Kugeln.)

	$\gamma = 0,1; p_s \gamma = 140,8$			$\gamma = 0,2; p_s \gamma = 134,8$			$\gamma = 0,3; p_s \gamma = 130,7$		
	$x$	$n_{ges.}$	$n_{Ac.}$	$x$	$n_{ges.}$	$n_{Ac.}$	$x$	$n_{ges.}$	$n_{Ac.}$
20° C	0,100	2,10	0,17	0,105	2,10	0,42	0,127	2,38	0,89
	0,160	2,41	0,13	0,203	2,65	0,41	0,217	2,83	0,85
	0,230	2,69	0,11	0,303	2,96	0,46	0,309	3,15	0,92
	0,326	2,96	0,11	0,400	3,21	0,55	0,404	3,42	1,00
	0,409	3,23	0,14	0,504	3,59	0,62	0,504	3,81	1,08
	0,507	3,48	0,17	0,599	3,85	0,62	0,602	4,24	1,19
	0,608	3,94	0,18	0,710	4,40	0,63	0,755	5,41	1,48
	0,707	4,44	0,20	0,800	5,05	0,73	0,870	6,83	2,09
	0,800	5,24	0,26	0,896	6,31	1,13			
	0,892	6,44	0,46						
	$\gamma = 0,4$	$p_s \gamma = 129,6$		$\gamma = 0,5$	$p_s \gamma = 130,6$		$\gamma = 0,6$	$p_s \gamma = 133,6$	
	0,106	2,43	1,20	0,075	2,52	1,52	0,080	2,81	1,96
	0,240	3,21	1,58	0,178	3,17	1,86	0,201	3,54	2,49
	0,375	3,67	1,58	0,260	3,50	1,97	0,300	3,94	2,63
	0,480	4,08	1,63	0,387	4,06	2,28	0,400	4,34	2,95
	0,586	4,57	1,92	0,483	4,45	2,44	0,505	4,79	3,23
	0,631	4,84	2,06	0,590	5,06	2,77	0,606	5,56	3,72
	0,743	5,98	2,54	0,641	5,29	2,83	0,719	6,85	4,37
	0,863	8,38	3,52	0,740	6,68	3,63	0,804	8,40	5,32
				0,835	8,61	4,46	0,898	12,14	6,92
				0,885	10,56	5,25			
	$\gamma = 0,7$	$p_s \gamma = 140,4$		$\gamma = 0,8$	$p_s \gamma = 149,2$		$\gamma = 0,9$	$p_s \gamma = 162,5$	
	0,080	3,02	2,33	0,075	3,09	2,62	0,080	3,23	3,04
	0,191	3,66	2,18	0,170	3,69	2,99	0,165	3,65	3,35
	0,306	4,13	3,23	0,305	4,19	3,58	0,302	4,25	3,95
	0,412	4,55	3,58	0,415	4,63	4,00	0,404	4,65	4,44
	0,506	5,01	4,01	0,502	5,11	4,50	0,508	5,23	5,00
	0,610	5,77	4,58	0,613	5,87	5,18	0,602	6,05	5,72
	0,706	6,63	5,12	0,698	6,62	5,59	0,702	6,68	6,28
	0,799	8,58	6,28	0,794	8,31	7,04	0,800	8,83	8,25
	0,891	11,75	8,28	0,880	11,82	9,54	0,891	11,94	10,71

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

	$\gamma = 0,1$	$p_{s\gamma} = 88,7$		$\gamma = 0,2$	$p_{s\gamma} = 83,0$		$\gamma = 0,3$	$p_{s\gamma} = 80,0$	
10° C	0,102	2,18	0,27	0,100	2,21	0,52	0,115	2,35	0,83
	0,190	2,61	0,28	0,194	2,63	0,61	0,213	2,83	0,94
	0,313	3,02	0,20	0,311	3,07	0,56	0,304	3,21	1,05
	0,410	3,39	0,20	0,413	3,31	0,56	0,405	3,32	1,09
	0,510	3,65	0,28	0,507	3,59	0,65	0,508	3,82	1,16
	0,607	4,03	0,31	0,619	3,95	0,66	0,605	4,22	1,31
	0,714	4,55	0,33	0,708	4,41	0,83	0,710	4,76	1,45
	0,800	5,44	0,36	0,810	5,06	0,99	0,805	5,62	1,81
	0,900	6,93	0,65	0,905	6,17	1,13	0,925	8,34	2,52
		$\gamma = 0,4$	$p_{s\gamma} = 79,3$		$\gamma = 0,5$	$p_{s\gamma} = 79,7$		$\gamma = 0,6$	$p_{s\gamma} = 81,3$
	0,095	2,55	1,42	0,092	2,75	1,80	0,101	3,05	2,26
	0,227	3,15	1,50	0,201	3,36	2,03	0,200	3,58	2,49
	0,305	3,52	1,59	0,290	3,74	2,17	0,277	3,95	2,65
	0,404	3,92	1,80	0,400	4,19	2,41	0,405	4,53	3,10
	0,505	4,22	1,88	0,500	4,64	2,60	0,492	4,85	3,24
	0,606	4,70	2,04	0,597	5,19	2,89	0,600	5,56	3,73
	0,700	5,33	2,28	0,704	6,15	3,38	0,696	6,62	4,25
	0,806	7,05	3,00	0,795	8,23	4,26	0,800	8,74	5,40
	0,898	9,25	3,63	0,890	10,77	5,30	0,900	11,87	7,24
	$\gamma = 0,7$	$p_{s\gamma} = 85,4$		$\gamma = 0,8$	$p_{s\gamma} = 91,4$		$\gamma = 0,9$	$p_{s\gamma} = 100,9$	
	0,110	3,33	2,71	0,105	3,35	2,93	0,100	3,43	3,20
	0,207	3,74	2,91	0,207	3,84	3,27	0,200	3,88	3,59
	0,299	4,22	3,18	0,317	4,49	3,68	0,310	4,52	4,13
	0,410	4,72	3,58	0,410	4,81	3,96	0,395	4,93	4,41
	0,500	5,12	3,92	0,516	5,38	4,55	0,507	5,39	4,87
	0,601	5,77	4,41	0,603	5,94	5,03	0,604	6,13	5,50
	0,699	7,02	5,18	0,703	7,42	6,11	0,690	7,50	6,74
	0,800	9,10	6,54	0,794	9,24	7,58	0,791	9,46	8,58
	0,903	12,48	8,87	0,900	12,67	10,14	0,871	12,13	10,57

$\gamma_{II}$  Molenbruch in der flüssigen Phase, die gemäß dem  $p, \gamma$ -Diagramm mit Dampf der Zusammensetzung  $\gamma$  im Gleichgewicht steht.

$\gamma_A, ads$  Molenbruch der Komponente  $A$  in der adsorbierten Phase.

$p_{s\gamma}$  Sättigungs-Kondensationsdruck im  $p, \gamma$ -Diagramm entsprechend einer Zusammensetzung  $\gamma$  des Dampfes im Adsorptionsgleichgewicht.

$p_{sA}$  und  $p_{sB}$  Sättigungs-Partialdrucke von  $A$  und  $B$  im gesättigten Dampf der Mischung der Zusammensetzung

$$p_{sA} = \gamma \cdot p_{s\gamma}, \quad p_{sB} = (1 - \gamma) p_s.$$

$x = p/p_{s\gamma}$  relativer Gesamtadsorptionsdruck, bezogen auf den Kondensations-Sättigungsdruck  $p_{sA}$ . Es ist aber auch

$$x = \frac{p \cdot \gamma_A}{p_{s_A} \gamma_A} = \frac{p \cdot \gamma_B}{p_{s_B} \gamma_B} = \frac{p_A}{p_{s_A}} = \frac{p_B}{p_{s_B}},$$

das heißt  $x$  ist zugleich auch adäquat dem relativen partiellen Adsorptionsdruck, unter dem im Adsorptionsgleichgewicht die adsorbierte Komponente steht.

$x_A = p_A/p_{0A}$  relativer partieller Adsorptionsdruck, bezogen auf den Dampfdruck der reinen Komponente.

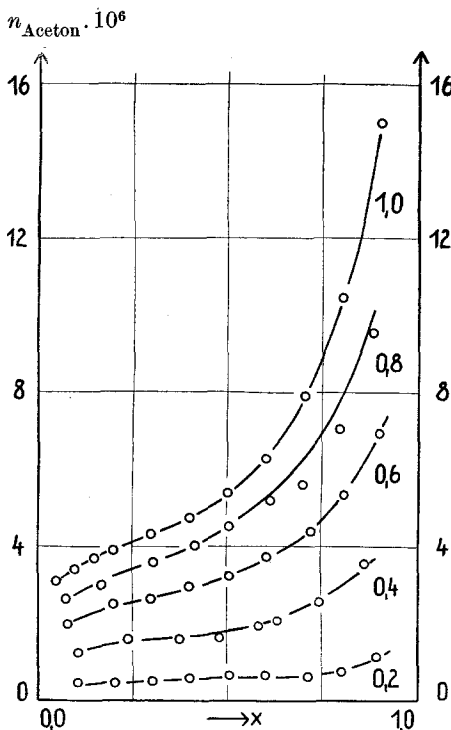


Abb. 8. Partielle Adsorption von Aceton an Mikrogaskügelchen bei 20° als Funktion des relativen Druckes  $x$  im Adsorptionsgleichgewicht mit Aceton-Chloroform-Dampf der Zusammensetzung  $\gamma = 1, 0,8, 0,6, 0,4$  und  $0,2$ , bezogen auf Aceton.

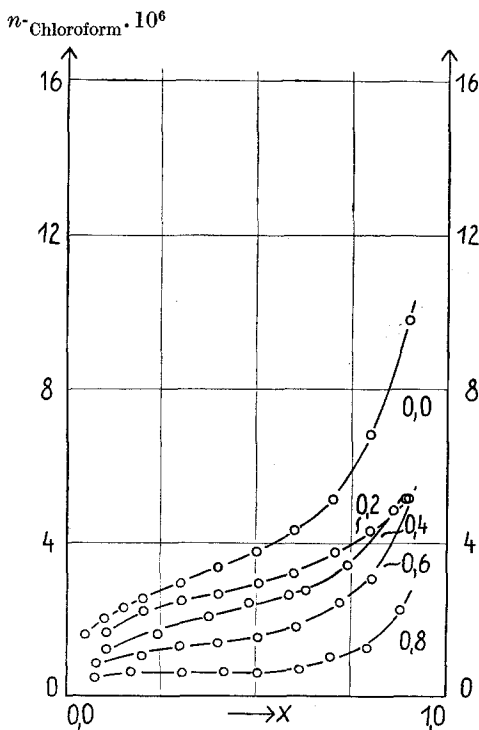


Abb. 9. Partielle Adsorption von Chloroform an Mikrogaskügelchen bei 20° als Funktion des relativen Druckes  $x$  im Adsorptionsgleichgewicht mit Aceton-Chloroform-Dampf der Zusammensetzung  $\gamma = 0,8, 0,6, 0,4, 0,2$  und  $0,0$ , bezogen auf Aceton.

$n_{ges}$  die insgesamt beim Druck  $p$  adsorbierten Mole  $A + B$  pro g.  
 $n_A$  und  $n_B$  die partiell beim Druck  $p$  adsorbierten Mole  $A$  bzw.  $B$  pro g.  
 $n_1$  adsorbierte Molzahl  $A + B$  bei vollständiger Belegung der ersten Adsorptionsschicht pro g Adsorbens.

### Gesamtmischadsorption.

Wie schon eingangs der Arbeit hervorgehoben, liegt nur sehr wenig experimentelles Material vor über Mischadsorption an definierten Ober-

flächen und unter Ausschluß von Kapillarkondensation bis in Bereiche höherer relativer Drucke. Die Mischadsorption an Systemen mit einem Minimum im  $p, \gamma$ -Phasendiagramm wurden bisher unseres Wissens überhaupt noch nicht untersucht. Es ist daher auch noch nicht möglich gewesen, die in jüngster Zeit entwickelten theoretischen Ansätze über Mischadsorption an einem genügend gesicherten und umfangreichen experimentellen Material zu prüfen. Auch die in dieser Arbeit zum ersten Male an einem System mit einem Minimum im  $p, \gamma$ -Diagramm gewonnenen Ergebnisse über Mischadsorption können vorerst nur Perspektiven aufzeichnen für die Entwicklung einer erweiterten Theorie der Mischadsorption, solange nicht Meßergebnisse an weiteren ähnlichen solchen Systemen vorliegen.

Man wird bei der Entwicklung einer brauchbaren Theorie der Mischadsorption von entsprechenden Ansätzen für die Adsorption *reiner* Stoffe ausgehen. Dabei ist aber wesentlich, daß in den theoretischen Formeln nicht zu viele Konstanten als Parameter auftreten, da sonst eine Übertragung und Anwendung auf die Mischadsorption nicht möglich ist.

Es soll zunächst geprüft werden, ob die Ansätze von *Brunauer, Emmett und Teller (BET)*<sup>10</sup> und von *Hüttig*<sup>11</sup> über die Adsorption reiner Substanzen die Meßergebnisse an reinem Chloroform und reinem Aceton befriedigend wiedergeben.

Es gilt: *BET*

$$\frac{n_a}{n_1} = \frac{c x}{(1-x)(1-x+cx)} \quad (1)$$

bzw.

$$\frac{x}{n_a(1-x)} = \frac{1}{c n_1} + \frac{x}{n_1} \quad (1a)$$

*Hüttig*

$$\frac{n_a}{n_1} = \left( \frac{c x}{1+cx} \right) (1+x) \quad (2)$$

bzw.

$$\frac{x}{n_a} (1+x) = \frac{1}{c n_1} + \frac{x}{n_1} \quad (2a)$$

Beide Gleichungen sind nur gültig im Bereiche  $0,05 < x < 0,3$ . Man kann aber aus ihnen  $n_1$  und  $c$  berechnen. Aus  $n_1$  läßt sich bei bekannter Oberfläche der Oberflächenbedarf  $S$  eines Moleküls berechnen. Mit der Größe  $c$  können Energiebetrachtungen angestellt werden. Zur Auswertung benutzt man die Gl. (1a) und (2a). Trägt man  $x/n_a(1-x)$  bzw.  $x(1+x)/n_a$  gegen  $x$  auf, so müßte man Geraden bekommen.

<sup>10</sup> *St. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).*

<sup>11</sup> *G. F. Hüttig, Mh. Chem. 78, 177 (1948).*



In Abb. 10 ist  $x$  gegen  $\frac{x}{n_a(1-x)}$  und in Abb. 11  $x$  gegen  $\frac{x}{n_a}(1+x)$  aufgetragen. Man sieht aus dem Verlauf der gestrichelten Geraden, daß die BET- und die Hüttig-Adsorptionsisothermen in der Tat nur bis  $x < 0,3$  Gültigkeit haben.

Die gestrichelten Geraden entsprechen der Theorie, die Kreise sind Meßwerte.

Aus den theoretischen Geraden der Abb. 10 und 11 kann  $n_1$ ,  $c$  und der mittlere Oberflächenbedarf  $S$  eines adsorbierten Moleküls berechnet werden, da die Ober-

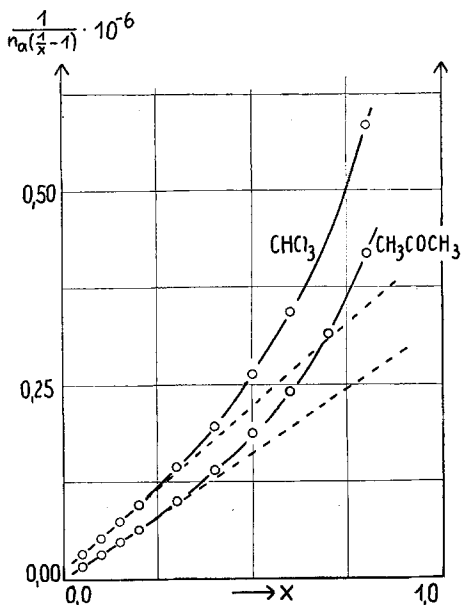


Abb. 10.  $\frac{1 \cdot 10^{-6}}{n_a \left( \frac{1}{x} - 1 \right)}$  gegen  $x$  nach BET für Aceton und für Chloroform bei  $t = 20^\circ$ .

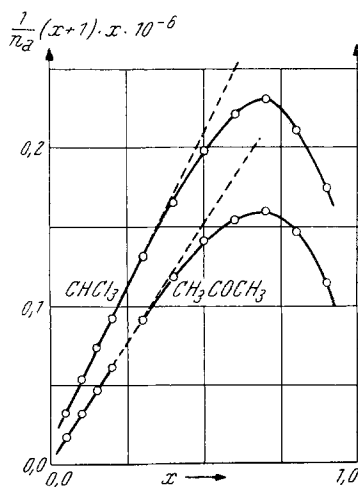


Abb. 11.  $\frac{x}{n_a} (x+1) \cdot 10^{-6}$  gegen  $x$  nach Hüttig für Aceton und für Chloroform bei  $t = 20^\circ$ .

fläche der Mikrogaskügelchen bekannt ist. Die  $S$ -Werte für Aceton und Chloroform sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Über die Berechnung nach Theimer vgl. Näheres S. 749.

Außerdem sind die  $S$  nach einer von Emmett und Brunauer<sup>12</sup> abgeleiteten Gl. (1b) berechnet und in Tabelle 4 angegeben. Die Abweichungen liegen innerhalb der Fehler solcher Berechnungen

$$S = 4 \cdot 0,866 (M/4 \sqrt{2} \cdot N_1 \cdot \rho)^{2/3}. \tag{1b}$$

$M$  ist das Molgewicht,  $N_1$  die Loschmidtsche Zahl,  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit bei der Untersuchungstemperatur.

<sup>12</sup> P. H. Emmett und St. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1553 (1937). Monatshefte für Chemie. Bd. 85/4. 49

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Ansätzen zur Theorie der Adsorptionsvorgänge reiner Stoffe im Gebiete *höherer relativer Drucke* gemacht worden. *Hill*<sup>13</sup>, *Halsey*<sup>14</sup>, *Cook* und *Pack*<sup>15</sup>, *Hüttig* und *Theimer*<sup>16</sup>, *Theimer*<sup>17</sup>, *Barrer* und *Robins*<sup>18</sup>, *Anderson*<sup>19</sup>, *Cook*<sup>20</sup>, *McMillan*<sup>21</sup>, *Smith* und *Pierce*<sup>22</sup>, *Pickett*<sup>23</sup>, *Keenan*<sup>24</sup>, *Duncan*<sup>25</sup>, *Walker* und *Zettlemayer*<sup>26</sup>, *Troesk*<sup>27</sup>, *Robins*<sup>28</sup>, *Balazs*<sup>29</sup>, *Taylor* und *Princeton*<sup>30</sup>, *Fergusson* und *Barrer*<sup>31</sup>, *Tomohiko*<sup>32</sup> und *Schreiner* und *Kemball*<sup>33</sup>.

Tabelle 4. Vergleich der Adsorptionskonstanten aus verschiedenen Adsorptionsformeln. Aceton und Chloroform bei 20° C.

	Aceton			Chloroform		
	<i>c</i>	<i>n</i> <sub>1</sub>	<i>S</i>	<i>c</i>	<i>n</i> <sub>1</sub>	<i>S</i>
Nach <i>BET</i> . . .	133	3,08	24,7	33,3	2,39	31,8
Nach <i>Hüttig</i> . . .	147	3,39	22,5	30,2	2,55	29,8
Nach <i>Theimer</i> .	112	3,38	22,6	33,6	2,48	30,6
Nach Gl. (1 b) .			26,9			28,4

Die meisten Ableitungen gehen von den Gleichungen von *BET* und *Hüttig* als Grundlage aus.

<sup>13</sup> *T. L. Hill*, J. Chem. Physics **14**, 263, 441 (1946); J. Amer. Chem. Soc. **72**, B 347 (1950); Trans. Faraday Soc. **47**, 376 (1951).

<sup>14</sup> *G. Halsey*, J. Chem. Physics **16**, 931 (1948).

<sup>15</sup> *M. A. Cook* und *D. H. Pack*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 791 (1949).

<sup>16</sup> *G. F. Hüttig* und *O. Theimer*, Kolloid-Z. **119**, 68 (1950).

<sup>17</sup> *O. Theimer*, Trans. Faraday Soc. **48**, 326 (1952); Kolloid-Z. **121**, 54 (1951); Mh. Chem. **81**, 1120 (1951).

<sup>18</sup> *R. M. Barrer* und *A. B. Robins*, Trans. Faraday Soc. **47**, 773 (1951). — *R. M. Barrer*, J. Chem. Soc. London **1951**, 1874.

<sup>19</sup> *R. B. Anderson*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 686 (1946).

<sup>20</sup> *M. A. Cook*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2925 (1948).

<sup>21</sup> *W. G. McMillan*, J. Chem. Physics **15**, 390 (1947); J. Physic. Coll. Chem. **55**, 17 (1951).

<sup>22</sup> *R. N. Smith* und *C. Pierce*, J. Physic. Coll. Chem. **52**, 1115 (1948).

<sup>23</sup> *G. Pickett*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1959 (1945).

<sup>24</sup> *A. G. Keenan*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3947 (1948).

<sup>25</sup> *I. F. Duncan*, Disk. Faraday Soc. **3**, 116 (1948).

<sup>26</sup> *W. C. Walker* und *A. C. Zettlemayer*, J. Physic. Coll. Chem. **52**, 47, 58 (1948).

<sup>27</sup> *A. Troesk*, J. chim. physique, **48**, 454 (1951).

<sup>28</sup> *A. B. Robins*, Trans. Faraday Soc. **47**, 773 (1951).

<sup>29</sup> *M. Balazs*, Physica **17**, 865 (1951).

<sup>30</sup> *H. S. Taylor* und *N. Y. Princeton*, J. chim. phys. **47**, 74 (1950).

<sup>31</sup> *R. Fergusson* und *R. M. Barrer*, Trans. Faraday Soc. **46**, 400 (1950).

<sup>32</sup> *Tomohiko Sakaki*, J. Chem. Soc. Japan **73**, 217, 218 (1952).

<sup>33</sup> *G. D. L. Schreiner* und *C. Kemball*, Trans. Faraday Soc. **49**, 190, 292 (1953).

Für die Auswertung der Ergebnisse dieser Arbeit scheint uns eine von *Theimer* abgeleitete Beziehung geeignet, der, ausgehend von statistischen Betrachtungen in Anlehnung an *Hill*, auf halbempirischem Wege die *BET*-Beziehung verbessert und in bezug auf die physikalische Ausdeutung erweitert. Insbesondere wird nicht mehr die Vereinfachung gemacht, daß die Adsorptionswärme der zweiten Schicht gleich der der höheren Schichten und gleich der Verdampfungswärme der reinen flüssigen Phase ist, sondern es wird die Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Zahl der aufgebauten Schichten miteinbezogen.

*Theimer*

$$\frac{n_a}{n_1} = \frac{c x}{1+x} \left( 1 + \frac{x}{1-x^s} \right) \quad (3)$$

$$\frac{x}{n_a} \cdot \left( 1 + \frac{x}{1-x^s} \right) = \frac{1}{c n_1} + \frac{1}{n_1} x. \quad (3a)$$

Dabei ist  $s$  eine empirische Konstante.  $c$  hat die Bedeutung

$$c = \exp \left( -\frac{\mu_L - \mu_1}{k T} \right).$$

Als Grenzfälle für  $s = 1$  bzw.  $s = \infty$  ergeben sich die Gl. (1) und (2) von *BET* bzw. von *Hüttig*.

In Abb. 12 ist  $x(1 + x/1 - x^s)/n_{ges}$  gegen  $x$  aufgetragen für verschiedene Molenbrüche der Aceton-Chloroform-Mischungen. Die nach (3a) bestimmten Größen  $c$ ,  $n_1$  und  $S$  sind in Tabelle 4 aufgeführt. Abb. 12 zeigt, daß Gl. (3a) bis zu hohen relativen Drücken die Adsorption der reinen Komponenten und die Gesamtmischadsorption tatsächlich recht gut wiedergibt.

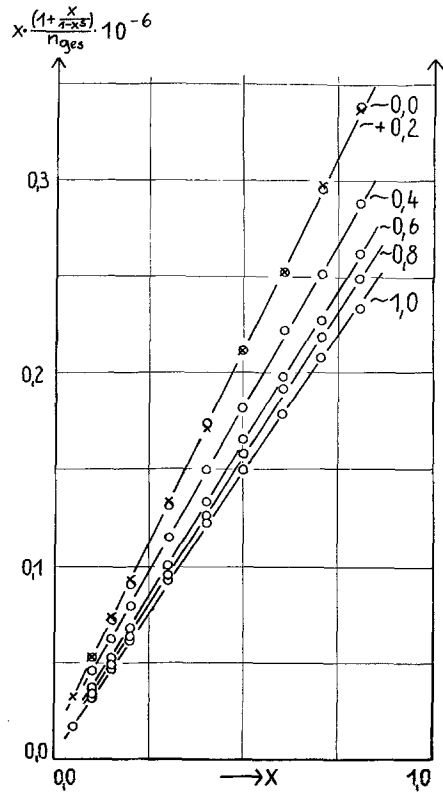


Abb. 12.  $x \frac{1 + \frac{x}{1 - x^s}}{n_{ges}} \cdot 10^{-6}$  gegen  $x$  nach Gl. (3a) nach *Theimer* für die Gesamtadsorption Aceton-Chloroform an Mikrogaskügelchen für die Molenbrüche  $\gamma = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$  und  $1,0$ .

Partielle Adsorption der Komponenten Aceton bzw. Chloroform aus der Gasmischung.

Die in Abb. 7 dargestellten Gesamtadsorptionsisothermen liegen für die Molenbrüche 0,8 und 0,6 zwischen den beiden Isothermen der reinen

Komponenten. Die 0,4-Isotherme und noch mehr die 0,2-Isotherme zeigen bei höheren relativen Drucken eine verhältnismäßig geringere Adsorption, was bei der 0,2-Isotherme zur Folge hat, daß diese oberhalb  $x = 0,2$  unter der Isotherme des reinen Chloroforms verläuft. Das heißt, aus der Mischung Aceton-Chloroform wird beim Molenbruch 0,2 an Aceton + Chloroform weniger adsorbiert als an Chloroform im reinen Zustand.

Aus den Abb. 8 und 9 ist zu sehen, daß die Adsorption des Acetons bedeutend stärker ist als die des Chloroforms. Die Isothermen der Einzelkomponenten verlaufen beim Aceton regelmäßig ohne Überschneidung. Die Adsorption, bezogen auf gleichen relativen Druck, ist um so geringer, je kleiner der Molenbruch ist. Beim Chloroform tritt wiederum beim Molenbruch 0,2 eine Unregelmäßigkeit auf. Die 0,2-Isotherme hat einen relativ zu den übrigen Isothermen zu flachen Verlauf und schneidet daher bei  $x = 0,9$  die 0,4-Isotherme. Die flache Form der Isotherme der Gesamtadsorption beim Molenbruch 0,2 dürfte auf den flachen Verlauf der 0,2-Isotherme in Abb. 7 zurückzuführen sein, also auf die relativ geringere Adsorption des Chloroforms aus einer Mischung Aceton-Chloroform.

Bemerkenswert ist, daß in der Darstellung der Mischadsorption nach Gl. (3a) (Abb. 12) keine Überschneidungen der Adsorptionsisothermen der Mischadsorption stattfinden.

Im folgenden soll uns die *partielle* Adsorption jeder Komponente und die Frage nach der Zusammensetzung der einzelnen Adsorptionsschichten im Vergleich zur Gasphase im Adsorptionsgleichgewicht interessieren.

In den Abb. 8 und 9 ist  $n_{\text{Aceton}}$  bzw.  $n_{\text{Chloroform}}$  gegen den relativen Druck  $x$  aufgetragen. Es ist  $x = p/p_s = p_A/p_{sA}$  bzw.  $p_B/p_{sB}$ . Wir beziehen also in Abb. 8 bzw. 9 die Adsorption  $n_A$  bzw.  $n_B$  der Einzelkomponenten auf den relativen Druck der Komponenten  $A$  bzw.  $B$ .

Für eine Theorie der *partiellen* Adsorption aus einer Mischgasphase scheint uns die von Hill abgeleitete Beziehung geeignet, die wir in einer für eine Darstellung der Meßergebnisse uns geeignet erscheinenden Weise umwandeln und vereinfachen wollen.

Für ein binäres System ( $A, B$ ) gilt für die Adsorption der Komponente  $A$  in guter Näherung<sup>34</sup>:

<sup>34</sup> Eigentlich muß statt  $\gamma_i$   $\gamma_{v_i}$  stehen, wobei

$$\gamma_{v_i} = \frac{\gamma_i}{\gamma_i + (1 - \gamma_i) (MV_B/MV_A)^{2/3}}$$

ist.  $MV$  sind die Molvolumina der reinen Komponenten  $A$  und  $B$ .  $MV_{\text{Aceton}}$  und  $MV_{\text{Chloroform}}$  differieren um etwa 8%, dann differieren  $\gamma_{v_i}$  und  $\gamma_i$  nur um 1%.

$$\frac{n_A}{n_1} = \frac{E_0}{1 + E_0(1 + E_1 + E_1 E_2 + E_1 E_2 E_3 + \dots) \cdot [(1 + E_1 + E_1 E_2 + E_1 E_2 E_3 + \dots) \gamma_1 + (E_1 + E_1 E_2 + \dots) \gamma_2 + (E_1 E_2 + E_1 E_2 E_3 + \dots) \gamma_3 + (\dots) + (E_1 E_2 E_3 \dots) E_n \cdot \gamma_n]} \quad (4)$$

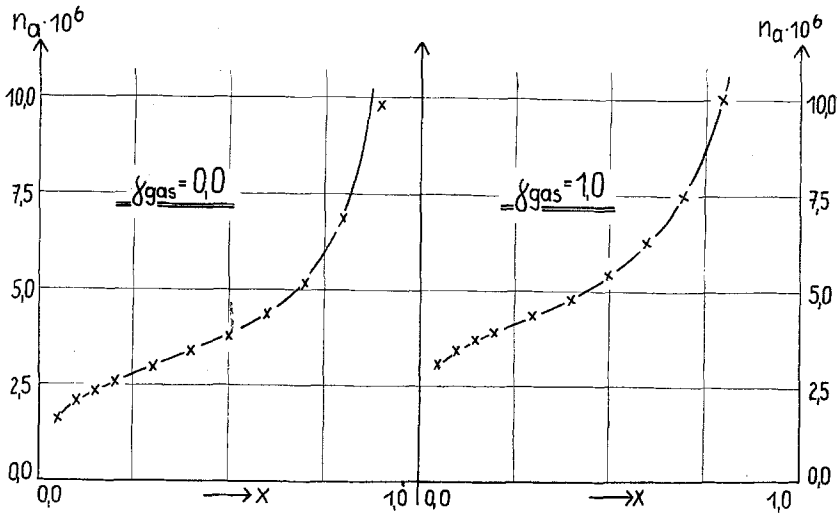


Abb. 13. Adsorption  $n_A$  und  $n_B$  der reinen Komponenten Aceton und Chloroform als Funktion von  $x$  nach Gl. (10).

Dabei gelten die Definitionen von S. 742 ff. und außerdem ist:

$$E_0 = x_A Q_A + x_B Q_B \quad \text{und} \quad E_i = x_A f_{A_i} + x_B f_{B_i} \quad (5)$$

$$Q_A = \exp(q_{A_1} - q_{A_L})/RT.$$

$q_{A_1}$  = Adsorptionswärme bei der Adsorption der reinen Komponente  $A$  in der ersten Schicht,  $q_{A_L}$  = Verdampfungswärme der reinen Komponente  $A$ . Es gilt:

$$x_A = \frac{p_A}{p_{0A}} \quad \text{und} \quad p_{0A} = \frac{p_{sA} f_{A_{fl}}}{\gamma_{fl}}$$

daher ist:

$$x_A = \frac{p_A \gamma_{fl}}{p_{sA} f_{A_{fl}}}$$

oder, da  $p_{sA} = p_s \cdot \gamma$  und  $p_A = \gamma \cdot p$ ,

$$x_A = \frac{p_A \cdot \gamma_{fl}}{p_s \cdot \gamma \cdot f_{Afl}} = \frac{p}{p_s} \frac{\gamma_{fl}}{f_{Afl}} \tag{6}$$

und entsprechend:

$$x_B = \frac{p}{p_s} \frac{(1 - \gamma_{fl})}{f_{Bfl}}. \tag{6a}$$

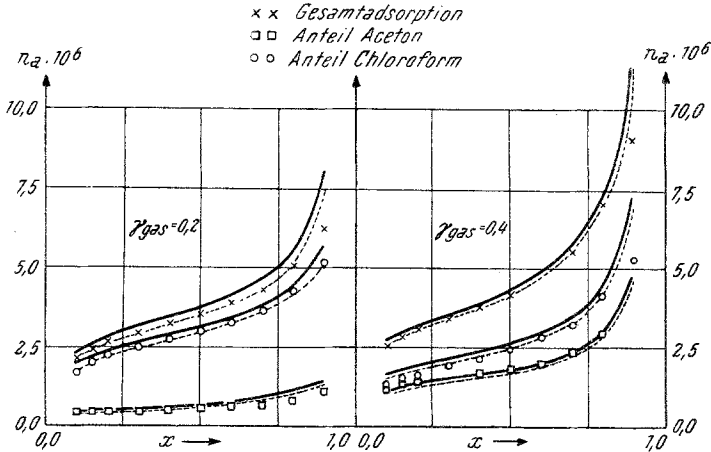


Abb. 14. Partielle Adsorption und Gesamtmischadsorption  $n_a$  als Funktion von  $x$  beim Molenbruch 0,2 und 0,4 nach Gl. (10). × × = experimentelle Gesamtdesorption; □ □ □ = experimentelle partielle Adsorption Aceton; ○ ○ ○ = experimentelle partielle Adsorption Chloroform. Ausgezogene Kurve berechnet nach (10) mit unkorrigiertem  $n_1$  (Tabelle 5) und gestrichelter Kurve berechnet nach (10) mit Korrr.  $n_1'$ -Werten (Tabelle 5).

(6) und (6a) in (5) gibt:

$$E_i = \frac{p}{p_s} \left[ \gamma_{fl} \frac{f_{A_i}}{f_{Afl}} + (1 - \gamma_{fl}) \frac{f_{B_i}}{f_{Bfl}} \right]. \tag{7}$$

Setzen wir als Vereinfachung:

$$\frac{f_{A_i}}{f_{Afl}} = \frac{f_{B_i}}{f_{Bfl}},$$

so wird mit dieser Vereinfachung

$$E_1 = E_2 = \dots = E_i = \frac{p}{p_s}.$$

Dann wird aus (4)

$$\frac{n_A}{n_1} = \frac{c x (1 - x)}{(1 - x) (1 - x + c x)} (\gamma_1 + x \cdot \gamma_2 + x^2 \gamma_3 + \dots x^{n-1} \cdot \gamma_n). \tag{8}$$

Die Zusammensetzung der obersten Schichten wird der der flüssigen Phase gleich sein, die der Zusammensetzung der Gasphase entspricht. Nur in den ersten Schichten werden größere Abweichungen zu erwarten sein. Man kann versuchen, für die Änderung von  $\gamma_i$  mit  $i$  passende Ansätze zu machen, die aber so beschaffen sein müssen, daß die Gl. (8) sich vereinfacht und dabei noch auswertbar bleibt.

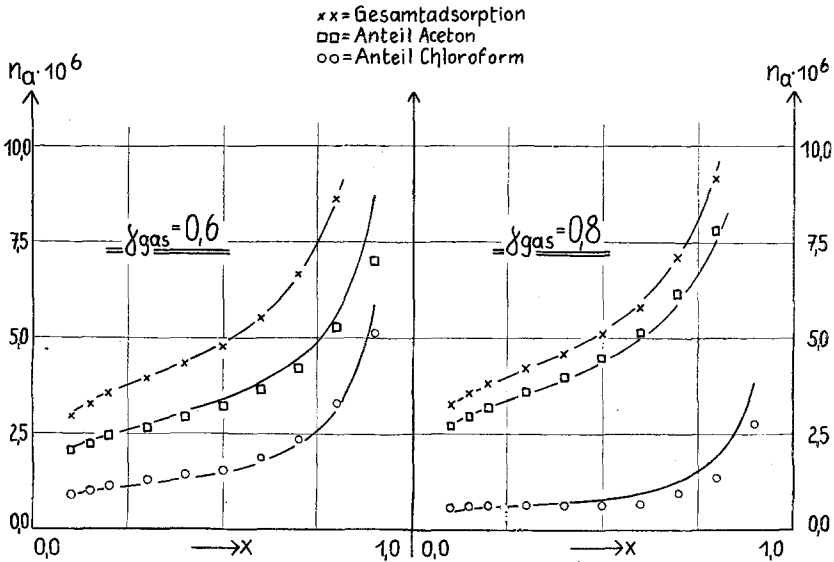


Abb. 15. Partielle Adsorption und Gesamtmischadsorption  $n_\alpha$  als Funktion von  $x$ . Beim Molenbruch 0,6 und 0,8.  $\times \times \times$ ,  $\square \square \square$  und  $\circ \circ \circ$  bedeuten dasselbe wie in Abb. 14. Ausgezogene Kurve berechnet nach (10) mit unkorrigiertem  $n_1$  (Tabelle 5) und gestrichelte Kurve berechnet nach (10) mit etwas korrigierten  $n_1'$ -Werten (Tabelle 5).

Zunächst setzen wir:

$$c = \gamma_i c_A + (1 - \gamma_i) c_B = \gamma_i (c_A - c_B) + c_B$$

und

$$n_1 = \gamma_i n_{1A} + (1 - \gamma_i) n_{1B} = \gamma_i (n_{1A} - n_{1B}) + n_{1B}$$

$c_A, c_B, n_{1A}$  und  $n_{1B}$  sind die Größen, die sich aus der Auswertung der Adsorptionsisothermen der reinen Komponenten ergeben (vgl. Tabelle 4, S. 748).

Für  $\gamma_i$  als Funktion von  $i$  könnte man etwa  $\gamma_i = (1 \pm a/i)$  setzen oder einen ähnlichen anderen Ansatz machen. Alle solche Ansätze, soweit diese mit (8) überhaupt zu auswertbaren Ausdrücken führen, ergeben aber nur eine schlechte Annäherung an die experimentell als Funktion von  $x$  gemessenen  $n_A$  bzw.  $n_B$ . Der beste Angleich an die experimentellen Werte ergab sich unter Zugrundelegung der Vereinfachung,

daß man für die Zusammensetzung etwa der ersten fünf Schichten einen mittleren Wert  $\bar{\gamma}_i$  ansetzt und die Zusammensetzung der darüber liegenden Schichten gleich dem Molenbruch  $\gamma_{fl}$  der flüssigen Phase setzt. Der Hauptanteil des Unterschiedes zwischen  $\bar{\gamma}_i$  und  $\gamma_{fl}$  dürfte dabei auf die erste Schicht kommen. Unter den genannten Voraussetzungen vereinfacht sich (8) zu

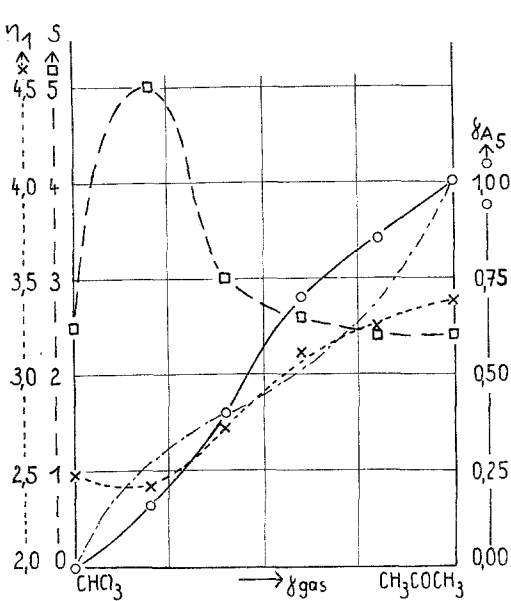


Abb. 16.  $n_1$ : . . . . ,  $s$ : - - - - ,  $\gamma_i$ : . . . . . und  $\gamma_{fl}$  - . . . - als Funktion von  $\gamma$  für die Mischadsorption Aceton-Chloroform bei 20°.

$$\frac{n_A}{n_1} = \frac{c x}{(1-x)(1-x+c x)} [\bar{\gamma}_i + x^i (\gamma_{fl} - \bar{\gamma}_i)]. \quad (9)$$

Der Ausdruck vor der eckigen Klammer ist die BET-Beziehung. Ein entsprechender Ausdruck gilt für B. Durch Addition von  $n_A$  und  $n_B$  bekommt man die Gesamtadsorption. Die eckige Klammer wird dabei gleich eins, und man sieht, daß die Gesamtadsorption in (9) durch die BET-Beziehung wiedergegeben wird. Wir sahen aber auf S. 749, daß die Gesamtadsorption in einem genügend großen Bereich des relativen Druckes  $x$

besser durch die Gl. (3) nach Theimer wiedergegeben wird. Wir setzen daher in (9) vor die eckige Klammer den Ausdruck (3) und bekommen:

$$\frac{n_A}{n_1} = \frac{c x}{(1+c x)} \left( 1 + \frac{x}{1-x^s} \right) [\bar{\gamma}_i + x^i (\gamma_{fl} - \bar{\gamma}_i)]. \quad (10)$$

Tabelle 5 bringt die Konstanten für die 20°- und 10°-Adsorptionsisothermen. Die damit nach Gl. (10) berechneten adsorbierten Mengen sind in Abb. 13, 14 und 15 für die Molenbrüche 0,0, 1,0, 0,2, 0,4, 0,6 und 0,8 als ausgezogene Kurven dargestellt.

Für die Molenbrüche 0,0, 0,6, 0,8 und 1,0 gibt Gl. (10) bis zu relativen Drucken  $x > 0,8$  recht gut die experimentellen Werte wieder. Der experimentelle Wert  $x = 0,9$  liegt meist etwas zu tief, weil nach unseren Erfahrungen in diesem relativen Druckbereich sich das Adsorptionsgleichgewicht schwer in definiert reproduzierbarer Weise einstellt; auch



Tabelle 5. Auswertung nach Gl. (10). (Benutzte Konstanten.)

	$\gamma$	$s$	$n_1$	$n_1'$	$c$	$\bar{\gamma}_i$	$\gamma_{fl}$	$\bar{\gamma}_{fl} - \bar{\gamma}_i$
20° C	0,0	2,5	2,48		34,0	0,00	0,00	0,00
	0,2	5,0	2,62	2,42	46,2	0,16	0,285	+ 0,125
	0,4	3,0	2,84	2,72	64,4	0,40	0,40	0,00
	0,6	2,6	3,11		87,2	0,70	0,525	- 0,175
	0,8	2,4	3,245		98,6	0,85	0,70	- 0,150
	1,0	2,4	3,38		110,0	1,00	1,00	0,00
10° C	0,0	2,7	2,53		34,3	0,00	0,00	0,00
	0,2	7,0	2,69	2,45	41,1	0,16	0,28	+ 0,14
	0,4	4,0	2,94		46,0	0,415	0,40	- 0,015
	0,6	2,6	3,20		57,2	0,68	0,515	- 0,165
	0,8	2,6	3,36		70,6	0,85	0,69	- 0,16
	1,0	2,5	3,51		87,0	1,00	1,00	0,00

ist der Beginn von Kapillarkondensation zwischen den Glaskügelchen nicht ganz ausgeschlossen (vgl. Anm. 4), S. 733. Die Abweichungen bei den Molenbrüchen 0,2 und 0,4 können kompensiert werden, wenn man die  $n_1$ -Werte verringert. Die diesbezüglichen  $n_1'$ -Werte sind in Tabelle 5 mit angegeben. Die für  $\gamma = 0,2$  und 0,4 mit den korrigierten  $n_1'$ -Werten nach Gl. (10) berechneten Adsorptionsisothermen sind in Abb. 14 gestrichelt eingezeichnet. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist bemerkenswert gut.

Es sind in Abb. 16 die Größen  $s$  gestrichelt,  $n_1$  bzw.  $n_1'$  gepunktet,  $\bar{\gamma}_i$  ausgezogen und  $\gamma_{fl}$  als Punkt-Strich-Kurve<sup>35</sup> als Funktion von  $\gamma$  aufgetragen. Der Vergleich von  $\bar{\gamma}_i$  und  $\gamma$  zeigt, daß für Molenbrüche  $\gamma < \gamma_{azeotr}$   $\bar{\gamma}_i$  kleiner ist als  $\gamma$  und für  $\gamma > \gamma_{azeotr}$  ist  $\bar{\gamma}_i$  größer als  $\gamma$ .  $\gamma_{fl}$  verhält sich dagegen umgekehrt. Dies kommt im Diagramm Abb. 17 noch besser zum Ausdruck, in welchem  $\bar{\gamma}_i$  und  $\gamma_{fl}$  als Funktion des zu  $\gamma$  bzw.  $\gamma_{fl}$  gehörenden Sättigungsdruckes  $p_{s\gamma}$  dargestellt sind. Nur für  $\gamma = \gamma_{azeotr}$  ist  $\bar{\gamma}_i = \gamma_{fl} = \gamma$ .

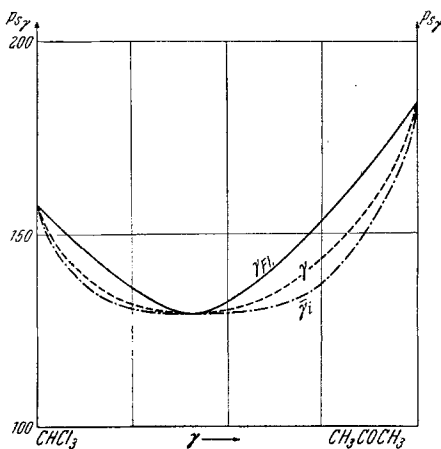


Abb. 17.  $\bar{\gamma}_i$  und  $\gamma_{fl}$  als Funktion des zu  $\gamma$  bzw.  $\gamma_{fl}$  gehörenden Sättigungsdruckes  $p_{s\gamma}$  des  $p_s \gamma$ -Diagramms Abb. 2.

<sup>35</sup> Bezogen auf den zu  $\gamma$  gehörenden Sättigungsdruck  $p_{s\gamma}$  (Abb. 2).

$s$  hat ein Maximum bei etwa 0,25, dort wo  $n_1$  ein Minimum besitzt. Das Minimum von  $n_1$  bedeutet, daß bei kleinen  $\gamma$  insgesamt weniger Moleküle Aceton + Chloroform adsorbiert werden als bei der Adsorption von reinem Chloroform. Ein gewisser spiegelbildlicher Zusammenhang zwischen  $s$  und  $n_1$  ist unverkennbar und kann gegebenenfalls als Grundlage eines weiteren Ausbaues der Theorie der Mischadsorption dienen, wobei aber erst noch wesentlich mehr Beispiele einer systematisch durchuntersuchten Adsorption vorliegen müßten.

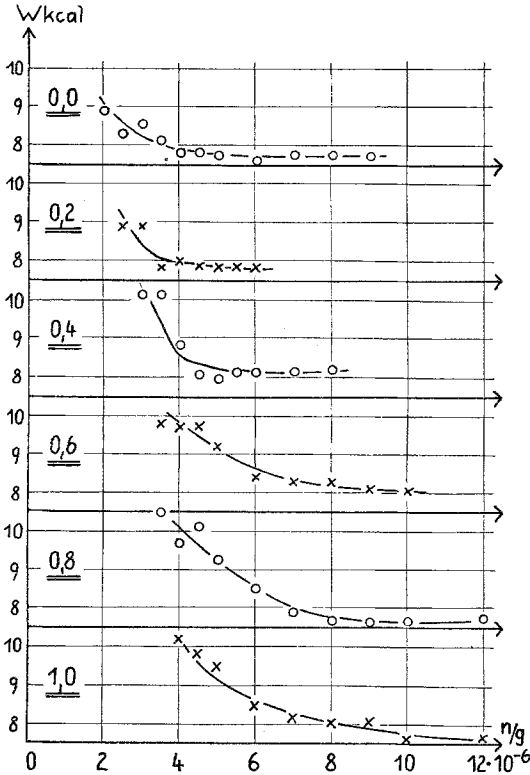


Abb. 18. Adsorptionswärmen der Gesamtadsorption Aceton-Chloroform in Abhängigkeit von der Belegungsichte  $n_{\text{ges}}$  bei verschiedenen Molenbrüchen.

verschiedene Molenbrüche  $\gamma$  der Gasphase im Adsorptionsgleichgewicht.

Wegen der kleinen Temperaturdifferenz sind die Messungen relativ ungenau. Der Abfall der Adsorptionswärmen mit steigender Belegungsichte ist aber evident.

Für eine Vertiefung der Theorie der Mischadsorption erscheint es notwendig, Präzisions-Adsorptionsmessungen bei relativen Drucken  $< 0,1$  auszuführen, also in einem Druckbereich, in welchem die ersten Adsorptionsschichten aufgebaut werden, wobei selbstverständlich nicht

lage eines weiteren Ausbaues der Theorie der Mischadsorption dienen, wobei aber erst noch wesentlich mehr Beispiele einer systematisch durchuntersuchten Adsorption vorliegen müßten.

#### Adsorptionswärmen.

Die Adsorptionswärmen wurden aus den Adsorptionsisothermen bei  $20^\circ$  und  $10^\circ$  nach der Gl. (11) berechnet:

$$W = \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{T_2 - T_1} R \cdot T_1 \cdot T_2. \quad (11)$$

$p_1$  und  $p_2$  sind die Gleichgewichtsdrucke über der adsorbierten Phase bei  $T_1$  und  $T_2$ , bezogen auf gleiche Belegungsichten. Abb. 18 gibt  $W$  als Funktion der Belegungsichte  $n_{\text{ges}}$  für

nur die Gesamtadsorption, sondern auch die partielle Adsorption, das heißt also die Zusammensetzung der ersten Adsorptionsschichten, gemessen werden muß. Solche Messungen würden aber eine ganz besondere experimentelle Technik erfordern, die von der hier beschriebenen wesentlich verschieden sein müßte, da eine große Genauigkeit im Gebiete kleiner Adsorption und in bezug auf kleine Änderungen in der relativen Zusammensetzung erreicht werden muß. Man wird auf Grund solcher Messungen vielleicht dann besser etwas über die Art der Abhängigkeit von  $\gamma_i$  als Funktion von  $i$  aussagen können und über den Einfluß einer Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander, dadurch würde es unter Umständen möglich sein, etwas über  $f_{A_i}$  und  $f_{B_i}$  (S. 751) auszusagen und könnte dann auch möglicherweise die Bedeutung und Inhaltlichkeit der Konstanten  $s$  erfassen. Alles in allem erscheint es sehr erwünscht, weitere experimentelle Untersuchungen über Mischadsorption an definierten Oberflächen unter Ausschluß von Kapillarkondensationseffekten auf breiter Basis auszuführen.

#### Zusammenfassung.

Es wurden Mischadsorptionsmessungen des Systems Aceton—Chloroform mit einem Dampfdruckminimum an Mikrogaskugeln bei zwei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, also an homogenen Oberflächen unter Ausschaltung des Einflusses verschiedener Kristallgitterflächen und eventueller Kapillarkondensationseffekte.

Die Mikrogaskugeln (2 bis  $12\mu$ ), deren Gesamtoberfläche pro g genau bestimmt wurde, wurden nach einer gegenüber früheren Verfahren verbesserten Methode hergestellt.

Es wurde die Gesamtadsorption bei verschiedenen Molenbrüchen der Gaszusammensetzung im relativen Druckbereich zwischen 0,1 bis 0,9 gemessen. Dabei wird als Sättigungsdruck jeweils der von uns besonders bestimmte Dampfdruck der zum Molenbruch  $\gamma$  der Gasphase gehörenden flüssigen Mischphase zugrunde gelegt.

Außerdem wurde die Zusammensetzung der *adsorbierten* Mischphase bestimmt, die im Adsorptionsgleichgewicht mit der Gasmischphase einer bestimmten Zusammensetzung  $\gamma$  ist. Daraus ergibt sich die partielle Adsorption von Aceton und von Chloroform als Funktion des relativen Druckes bei verschiedener Zusammensetzung der Gasphase.

Die Adsorptionsisothermen der reinen Komponenten lassen sich durch eine jüngst von *Theimer* entwickelte Formel gut wiedergeben. Für die *partielle* Adsorption wurde auf der Grundlage eines von *Hill* entwickelten Ansatzes in Verbindung mit der Gleichung von *Theimer* eine Formel aufgestellt, die die experimentellen Ergebnisse gut wiedergibt.

Die Zusammensetzung der ersten, bei verschiedenen relativen Drucken bei einer bestimmten Zusammensetzung  $\gamma$  der Gasphase adsorbierten Schichten ist verschieden von der Zusammensetzung  $\gamma_{fl}$  der *flüssigen* Mischphase, die gemäß dem  $p, \gamma$ -Diagramm mit der Gasphase  $\gamma$  koexistiert.

Es werden aus den auf konstante Belegungsdichte bezogenen Adsorptionsdrucken bei zwei Temperaturen die Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der für die verschiedenen Zusammensetzungen der Gasphase gemessenen Belegungsdichte  $n_a$  berechnet. Die Adsorptionswärmen nehmen mit wachsender Adsorption  $n_a$  ab.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Industrieverband „Fonds der Chemie“ danken wir verbindlichst für finanzielle Unterstützungen, die uns die Durchführung dieser Untersuchungen ermöglichten.