

hat dann bei der Reduktion auf das Wärmeleitvermögen für die translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade der Molwärme den Anteil zur Wärmeleitung  $\lambda$  mit

$$\lambda_{\text{trans+rot}} = \frac{1,90}{1,25 \cdot 3 \pi} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M} \frac{C_{\text{trans+rot}}}{N_L \cdot \sigma_T^2}} \quad (7)$$

anzusetzen<sup>8</sup>, wo  $C_{\text{trans+rot}}$  mit 4,96 cal/Mol einzusetzen ist, während der Schwingungsanteil wegen des schlechten Austauschs der Schwingungsquanten beim Stoß<sup>9</sup> als Diffusion der Schwingungsquanten angesehen werden kann und mit

$$\lambda_{\text{Schw.}} = \frac{N_L}{D C_S^4 N} \quad (7 \text{ a})$$

$$(\lambda = \lambda_{\text{trans+rot}} + \lambda_{\text{Schw.}})$$

<sup>8</sup> Vgl. EUCKEN<sup>4</sup>, insbes. S. 324 u. S. 346.

<sup>9</sup> A. EUCKEN u. H. JAACKS, Z. physik. Chem. (B) **30**, 85 [1935].

in Rechnung geht ( $D$  = Selbstdiffusionskoeffizient und  $C_S$  = Schwingungsanteil der Molwärme). Das gesamte Wärmeleitvermögen wird dann durch die Summe von Gl. (2) und Gl. (7 a) gegeben.

Man erhält so die Wärmeleitwerte von  $\text{CO}_2 : 3,74 \cdot 10^{-5}$  (0 °C);  $5,59 \cdot 10^{-5}$  (100 °C) und  $7,75 \cdot 10^{-5}$  (210 °C) cal/grad cm, die mit den experimentellen Werten  $3,56 \cdot 10^{-5}$ ;  $5,52 \cdot 10^{-5}$  und  $7,71 \cdot 10^{-5}$  cal/grad cm bei den gleichen Temperaturen im Einklang stehen<sup>10</sup>.

Der Bucher-Forschungsstiftung, dem Fonds der Chemie und der Badischen Anilin & Soda-fabrik, Ludwigshafen/Rh., sind wir für die Unterstützung der Arbeit mit Chemikalien und Hilfsmitteln, die zur Durchführung der Untersuchung erforderlich waren, dankbar.

<sup>10</sup> H. GEIER u. K. SCHÄFER, Allgemeine Wärmetechnik **10**, 70 [1961].

## Selbstdiffusion adsorbiert Moleküle in porösen Systemen

Von R. HAUL und M. MÜLLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn  
(Z. Naturforschg. **18 a**, 192—196 [1963]; eingegangen am 9. Dezember 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Als Modell-System wird ein poröses  $\text{SiO}_2$ -Adsorbens (Preßling aus Aerosil) verwendet, in dem  $\text{CO}_2$  adsorbiert wird. In einer Versuchsreihe A wird aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten ein Diffusionskoeffizient  $D$  ermittelt, der den Stofftransport unter dem Einfluß eines Druckgradienten beschreibt. In einer Serie B wird das Adsorbens von vornherein bei demselben Gleichgewichtsdruck mit  $\text{CO}_2$  belegt und dann die Gasphase mit  $^{18}\text{CO}_2$  indiziert. Aus den Austauschgeschwindigkeiten ergibt sich ein Selbstdiffusionskoeffizient  $D^*$ . Unter Verwendung der Adsorptionsisotherme kann gezeigt werden, daß in dem untersuchten Bereich der Oberflächenbelegung  $\Theta=0,5$  bis 0,85 die thermodynamisch zu erwartende Beziehung zwischen  $D$  und  $D^*$  erfüllt ist.

Der Stofftransport adsorbierbarer Gase in porösen Festkörpern kann als Diffusionsvorgang behandelt werden, wenn die freie Weglänge der Moleküle im Vergleich zum Durchmesser der Poren hinreichend groß ist. Unter diesen Umständen kann die viskose (POISEUILLE) Strömung unberücksichtigt bleiben und man hat es nur mit molekulärer (KNUDSEN) und gegebenenfalls Oberflächendiffusion zu tun. Der Gesamttransport kann dann durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden, dessen Ermittlung mit Hilfe einer Reihe von stationären und nichtstationären Methoden möglich ist<sup>1</sup>. Bei derartigen Messungen ist stets die Anwen-

dung einer Druckdifferenz erforderlich, was insofern prinzipielle Schwierigkeiten mit sich bringt, als der Diffusionskoeffizient der adsorbierten Moleküle stark von dem Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängt. Zwar ist es durch geeignete empfindliche Meßvorrichtungen möglich, den Konzentrationsgradienten relativ klein zu halten<sup>2</sup>, aber erst die Anwendung von Isotopen gestattet es, den Diffusionsvorgang bei jeweils konstanter Oberflächenbelegung zu untersuchen<sup>3</sup>.

Der Zusammenhang zwischen der unter dem Einfluß eines Gradienten des chemischen Potentials erfolgenden Diffusion ( $D$ ) und der mit Hilfe isotoper

<sup>1</sup> Vgl. P. C. CARMAN, Flow of Gases through Porous Media, Butterworth Scientific Publications, London 1956.

<sup>2</sup> R. HAUL, H. MOESTA u. B. BODDENBERG, Z. Elektrochem. **66**, 754 [1962].

<sup>3</sup> R. HAUL u. D. JUST, Untersuchung der Selbstdiffusion von adsorbiertem Äthylen in porösen Preßlingen aus Zinkoxyd durch Austausch mit deuteriertem Äthylen in der Gasphase; vorgetragen auf der Bunsentagung, Bonn 1960. Angew. Chem. **72**, 630 [1960].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Markierung meßbaren Selbstdiffusion ( $D^*$ ) ist von DARKEN<sup>4</sup> sowie von HARTLEY und CRANK<sup>5</sup> für den Fall binärer Systeme behandelt worden. In einer Reihe von Arbeiten haben sich CARMAN und MILLER kürzlich mit der Gültigkeit dieser Beziehungen für Flüssigkeitsgemische beschäftigt. So wurde beispielsweise im System Heptan – Hexadekan durch Messung des gegenseitigen Diffusionskoeffizienten und der beiden in diesem Fall erheblich unterschiedlichen Selbstdiffusionskoeffizienten die DARKEN-HARTLEY-CRANK-Theorie bestätigt<sup>6</sup>. An fest/flüssig Systemen liegen diesbezügliche Untersuchungen von PARK<sup>7</sup> vor, in welchen der Transport von Flüssigkeiten und Dämpfen in Hochpolymeren gemessen wurde. BARRER und FENDER<sup>8</sup> haben unter diesem Gesichtspunkt den Mechanismus der Beweglichkeit von Wasser in Zeolithen mit Hilfe des  $D_2O/H_2O$ -Austausches untersucht.

Im folgenden wird über die Diffusion von  $CO_2$  in einem porösen  $SiO_2$ -Adsorbens berichtet, wobei Diffusionskoeffizienten einerseits aus Adsorptionsgeschwindigkeiten<sup>9</sup>, andererseits auf Grund von Austauschversuchen mit Kohlenstoff-13 markiertem Kohlendioxyd ermittelt wurden. Es handelt sich hierbei um ein besonders übersichtliches System, an dem ein Vergleich der „chemischen“ Diffusion und der Selbstdiffusion vorgenommen werden kann.

## Experimentelles

### Versuchsanordnung

Die Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit und der damit gleichzeitig aufgenommenen Adsorptionsisotherme erfolgten mit Hilfe einer üblichen volumetrischen Apparatur, die im linken Teil der Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Der zylindrische, beiderseits offene Aerosil-Preßling befand sich in diesem Fall in dem Glaskölbchen C bei einer Temperatur von  $(194,7 \pm 0,2)^\circ K$ .

Zur Messung der Selbstdiffusion diente das Glasgefäß E von etwa  $100 \text{ cm}^3$ , in dem sich der gleiche, in diesem Fall jedoch nur einseitig offene Aerosil-Preßling befand. Die intensive Durchmischung der Gasphase erfolgte mit einem Metallblättchen F, das durch eine von außen angebrachte zylindrische Spule N mit einem Multivibrator zum Schwingen gebracht werden konnte. Das mit Quecksilber gefüllte U-Rohr I diente zur In-

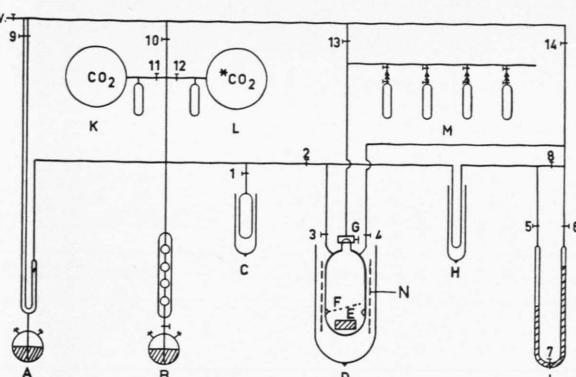


Abb. 1. Versuchsanordnung.

jektion von  $^{13}CO_2$  in das in der Austauschzelle befindliche Kohlendioxyd. Der Hahn G mit einer nicht-durchgehenden Bohrung von  $0,25 \text{ cm}^3$  ermöglichte die Entnahme von Gasproben, die in die Analysengefäße M einkondensiert werden konnten. Die Isotopenanalyse erfolgte mit einem Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, Typ CH4 mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5\%$ .

### Substanzen

Das Adsorbens wurde durch Einpressen von Aerosil in eine zylindrische Hülse aus gehärtetem Silberstahl hergestellt. Aerosil (Degussa, Frankfurt) besteht aus nicht-porösen, im wesentlichen kugelförmigen Teilchen mit einer relativ schmalen Teilchengrößenverteilung um  $200 \text{ \AA}$ . Daten des Adsorbens: Länge 11,2 mm, Durchmesser 7,0 mm, Gewicht 0,415 g, Porosität 0,56,  $N_2$ -BET Oberfläche  $172 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Kohlendioxyd wurde mit Perchlorsäure aus  $BaCO_3$  p. a. (Merck, Darmstadt) entwickelt und nach Umdestillation im Vakuum massenspektrometrisch auf seine Reinheit geprüft. Als Ausgangsmaterial für das markierte  $CO_2$  diente  $BaCO_3$  mit 44,5 Atomprozent  $^{13}C$  (20th Century Electronic Ltd., New Addington, Surrey, England).

### Versuchsdurchführung

Bei der Aufnahme der Adsorptionsisothermen, die in bekannter Weise erfolgte, wurde gleichzeitig die Druckabnahme bei konstantem Volumen des Adsorptionssystems bis zur Einstellung des Gleichgewichtes zeitlich verfolgt. Die Meßzeiten lagen je

<sup>4</sup> L. S. DARKEN, Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Engrs. **175**, 184 [1948].

<sup>5</sup> G. S. HARTLEY u. J. CRANK, Trans. Faraday Soc. **45**, 801 [1949].

<sup>6</sup> L. MILLER u. P. C. CARMAN, Trans. Faraday Soc. **58**, 1529 [1962].

<sup>7</sup> G. C. PARK, Trans. Faraday Soc. **53**, 107 [1957]; J. Chim. Physique **55**, 134 [1958].

<sup>8</sup> R. M. BARRER u. B. E. F. FENDER, J. Phys. Chem. Solids **21**, 12 [1961].

<sup>9</sup> R. HAUL u. F. R. L. SCHÖNING, Naturwiss. **40**, 507 [1953].

nach dem Bedeckungsgrad der Oberfläche zwischen 5 und 50 Minuten.

Die Austauschversuche verliefen wie folgt: Nach Entgasen des Adsorbens im Hochvakuum und der Einstellung einer Niveaudifferenz im U-Rohr J wurde bei geöffneten Hähnen 2, 3, 6 und 8  $\text{CO}_2$  bis zu dem jeweils gewünschten Gleichgewichtsdruck bei  $(194,7 \pm 0,2)^\circ\text{K}$  adsorbiert. Dann wurden die Hähne 3 und 8 geschlossen und das  $\text{CO}_2$  aus der Apparatur in K zurückkondensiert. Nach Öffnen von Hahn 5 wurde über Hahn 12 aus L  $^{13}\text{CO}_2$  eingelassen bis wieder der Druck erreicht war, der auch in der Austauschzelle herrschte. Durch Einstellung des Quecksilberspiegels auf die im rechten Schenkel des Manometers A befindliche Glasspitze war dies auf einfache Weise exakt möglich. Nun wurde Hahn 2 geschlossen, der Multivibrator eingeschaltet und nacheinander die Hähne 3, 4 und schließlich 7 unter gleichzeitiger Ingangsetzung einer Stoppuhr geöffnet. Durch Ausgleich des Quecksilberniveaus im U-Rohr gelang es so unter Konstanthaltung des Druckes in der Meßzelle sehr rasch etwa  $20 \text{ cm}^3$  des unmarkierten Kohlendioxyds durch die gleiche Menge von 44,7%  $^{13}\text{CO}_2$  zu ersetzen. Vor Eintreten in die Meßzelle wurde das markierte  $\text{CO}_2$  in der Kühlzelle H vorgekühlt. Blindversuche ohne Anwesenheit des Adsorbens zeigten, daß bereits nach etwa 40 Sek. eine homogene Verteilung der isotopen Moleküle in der Gasphase vorlag. Nachdem die Hähne 3 und 4 geschlossen waren, wurden durch Drehen des Hahnes G Gasproben aus der Meßzelle zu Versuchszeiten entnommen, die so gewählt waren, daß zwischen 50 und 80% des vollständigen Austausches der isotopen Moleküle erfolgt war. Nach Beendigung der Probeentnahme, die insgesamt nur etwa 1% des Volumens der Zelle ausmachte, wurde ohne vollständiges Gleichgewicht abzuwarten das gesamte im Gasraum und im Adsorbens befindliche  $\text{CO}_2$  aus der Meßzelle in das Glaskölbchen C einkondensiert. Diese Menge wurde gasvolumetrisch bestimmt und ebenso wie die vor Versuchsbeginn entnommene Probe des unmarkierten Ausgangsgases massenspektrometrisch analysiert.

Unter Berücksichtigung der Genauigkeit mit der die Messungen von Temperatur, Druck und Isotopengehalt erfolgten, können folgende maximale Fehler der einzelnen Bestimmungen der Diffusionskoeffizienten abgeschätzt werden:  $D$  (aus der Adsorptionsgeschwindigkeit)  $\pm 10\%$ ,  $D^*$  (aus Isotopenaustausch)  $\pm 5\%$ .

## Auswertung

Die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten aus den Geschwindigkeitsmessungen der Adsorption und des Isotopenaustausches erfolgt in prinzipiell gleicher Weise. In einem Fall wird die Abnahme des Druckes, im anderen die des Kohlenstoff-13-Gehaltes in der Gasphase zeitlich verfolgt. Das Diffusionsproblem ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge des Adsorbates bzw. der isotopen Moleküle im System konstant bleibt, die Durchmischung der Gasphase so rasch erfolgt, daß diese als homogen angesehen werden kann und jederzeit das Adsorptions- bzw. Austauschgleichgewicht an der Oberfläche des Adsorbens eingestellt ist.

Lösungen des obigen Diffusionsproblems sind von CARMAN und HAUL<sup>10</sup> angegeben worden. Für den vorliegenden Fall eines plattenförmigen, nur an den beiden Stirnflächen zugänglichen Adsorbens ergibt sich:

$$1 - \frac{w}{w_\infty} = \frac{p - p_\infty}{p_2 - p_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1+\lambda)}{1+\lambda+\lambda^2 q_n^2} \exp\left(-\frac{4 q_n^2 D t}{L^2}\right), \quad (1)$$

wobei die  $q_n$  positive, aufeinander folgende Wurzeln der Gleichung

$$\tan q_n = -\lambda q_n \quad (2)$$

sind.  $\lambda$  ist das Verhältnis der Mole des Adsorbates im Gas ( $n_g$ ) und im Adsorbens ( $n_s$ ),

$$\lambda = \frac{n_g}{n_s} = \frac{p_\infty - p_1}{p_2 - p_\infty}; \quad (3)$$

$p_2$ ,  $p$  und  $p_\infty$  bedeuten die Drucke am Beginn, zur Zeit  $t$  und im Gleichgewicht;  $p_1$  den Gleichgewichtsdruck des vorangegangenen Meßschrittes.  $w$  und  $w_\infty$  sind die bei  $t$  und im Gleichgewicht adsorbierten Gasmengen,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $L$  die Länge des Adsorbens.

Für die vorliegenden Messungen, bei denen  $\lambda > 1,5$  war, ist es oberhalb eines Austauschgrades  $w^*/w_\infty^*$  von 0,55 innerhalb einer Genauigkeit von 2% ausreichend, nur das erste Glied der Summe in Gl. (1) zu verwenden. Damit ergibt sich als Lösung:

$$\log(p - p_\infty) = \log \frac{2(1+\lambda)}{1+\lambda+\lambda^2 q_1^2} (p_2 - p_\infty) - \frac{4 q_1^2 D t}{2,3 L^2}. \quad (4)$$

Diese Beziehung gilt auch für die Austauschversuche mit isotopen Molekülen, lediglich tritt an Stelle

<sup>10</sup> P. C. CARMAN u. R. HAUL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **222**, 109 [1954].

der Drucke  $p$  die massenspektrometrisch gemessene relative Intensität des  $^{13}\text{CO}_2$ :

$$p^* = \frac{\text{Peakhöhe Masse 45}}{\text{Peakhöhe Masse 44}} \times 100; \quad (5)$$

$w^*/w_\infty^*$  bedeutet in diesem Fall den Austauschgrad.

Trägt man entsprechend Gl. (4)  $\log(p - p_\infty)$  bzw.  $\log(p^* - p_\infty^*)$  gegen  $t$  auf, so sollten sich Geraden ergeben, aus deren Neigung der betreffende Diffusionskoeffizient berechnet werden kann.

### Versuchsergebnisse und Diskussion

Ein typisches Beispiel für die Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten aus Messungen der Austauschgeschwindigkeit der isotopen Moleküle nach Gl. (4) ist in Abb. 2 veranschaulicht. Man erkennt hieraus, daß die Meßpunkte wie gefordert oberhalb einer Geraden liegen, die durch den aus  $\lambda$ ,  $p_2^*$  und  $p_\infty^*$  berechneten Achsenabschnitt verläuft. Hierbei ist  $p_2^*$ ,

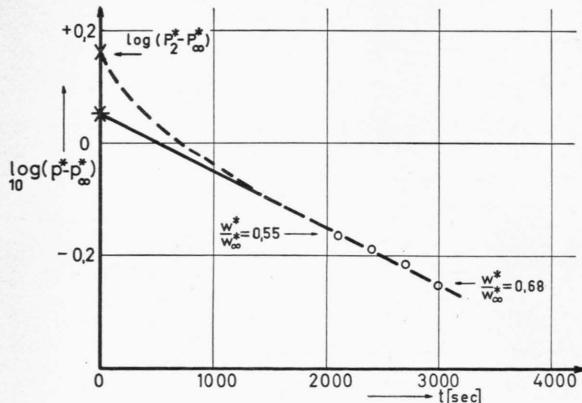


Abb. 2. Beispiel für die Bestimmung eines Selbstdiffusionskoeffizienten. Ausgezogene Gerade nach Gl. (4), gestrichelte Kurve nach Gl. (1), \* berechneter Achsenabschnitt.

der unmittelbar nach Injektion des  $^{13}\text{CO}_2$  in die Austauschzelle herrschende relative  $^{13}\text{CO}_2$ -Gehalt, nicht direkt meßbar. Dieser kann jedoch nach Gl. (3) aus dem Isotopengehalt des Gases vor Injektion mit markiertem  $\text{CO}_2$  ( $p_1^*$ ), dem Isotopengehalt im Gleichgewicht ( $p_\infty^*$ ) und  $\lambda$  ermittelt werden.  $\lambda$  gewinnt man aus der Messung der insgesamt in der Austauschzelle im Gas und Adsorbens vorhandenen  $\text{CO}_2$ -Menge ( $n_g + n_s$ ). Außerdem kann aus der Adsorptionsisotherme die bei dem betreffenden Gleichgewichtsdruck vorhandene Menge des adsorbierten  $\text{CO}_2$  ( $n_s$ ) entnommen werden. Der auf diese Weise

unabhängig von den Geschwindigkeitsmessungen berechenbare Achsenabschnitt kann daher als Kontrolle für die Güte der Messungen dienen (Abb. 2). Mit Hilfe des aus der Neigung ermittelten Diffusionskoeffizienten wurde zur Veranschaulichung des gesamten zeitlichen Verlaufs des Austauschvorganges der gestrichelt gezeichnete Anfangsteil nach Gl. (1) unter Berücksichtigung höherer Glieder der Summe berechnet. Bei der Auswertung der Adsorptionsgeschwindigkeitsmessungen wurden analoge Diagramme  $\log(p - p_\infty)$  gegen  $t$  erhalten.

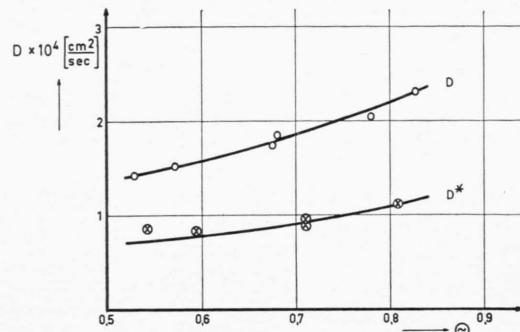


Abb. 3. Vergleich der Diffusionskoeffizienten  $D$  aus Adsorptionsgeschwindigkeiten und der Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^*$  aus Isotopenaustauschversuchen. Untere ausgezogene Kurve aus der oberen nach Gl. (11) berechnet.

Die so ermittelten Diffusions- ( $D$ ) und Selbstdiffusionskoeffizienten ( $D^*$ ) sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von der im Gleichgewicht vorhandenen Oberflächenbelegung  $\Theta$ , dem Bruchteil der vollbesetzten Monoschicht, dargestellt. Der Bereich  $\Theta = 0,5$  bis  $0,85$  wurde gewählt, da unter diesen Umständen die Versuchsbedingungen für die Messung der Selbstdiffusion besonders günstig sind. Einerseits war der Gasdruck groß genug, so daß die Entnahme jeweils einer Gasprobe für die massenspektrometrische Analyse ausreichte. Andererseits durfte der Druck nicht zu groß gewählt werden, damit die freie Weglänge hinreichend groß blieb. Außerdem war bei  $\Theta = 0,85$  der Diffusionsvorgang im Adsorbens langsam, so daß im Vergleich hierzu die Durchmischung der Gasphase ausreichend schnell verlief. In der Nähe der vollbesetzten Monoschicht nimmt dagegen die Diffusionsgeschwindigkeit stark zu, so daß diese Bedingung unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht mehr hinreichend erfüllt wäre.

Bei der Diskussion des Zusammenhangs zwischen  $D$  und  $D^*$  geht man von der allgemein für binäre Systeme geltenden Theorie von HARTLEY und

CRANK<sup>5</sup> aus. Im vorliegenden Fall kann das im Porenraum und an den Porenwandungen vorhandene CO<sub>2</sub> als Komponente A und das SiO<sub>2</sub>-Gerüst als Komponente B aufgefaßt werden. Damit liegt ein Spezialfall der allgemeinen Theorie vor, insofern als erstens der Diffusionskoeffizient der Komponente B

$$D_B = 0 \quad (6)$$

ist und zweitens das Gesamtvolumen  $V$  des Systems durch den Preßling gegeben ist und sich bei der CO<sub>2</sub>-Adsorption nicht ändert. Dies bedeutet, daß das partielle Molvolumen der Komponente A

$$\frac{\partial V}{\partial n_A} = V_A = 0 \quad (7)$$

$$\text{und } V = n_B V_B \quad \text{bzw. } \frac{n_B}{V} \cdot V_B = C_B^V V_B = 1 \quad (8)$$

ist, wobei  $n_A$  und  $n_B$  die Molzahlen der Komponenten A und B sind. Das partielle Molvolumen  $V_B$  ist gleich dem Molvolumen des Preßling  $V_B^0$ :

$$V_B = V_B^0. \quad (9)$$

Unter diesen Umständen wird der hier gemessene Diffusionskoeffizient  $D$  identisch mit dem sog. „intrinsic“ Diffusionskoeffizienten  $D_A$ , wie er von HARTLEY und CRANK<sup>5</sup> definiert wurde. Zwischen  $D_A$  und dem zugehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten besteht die DARKENSche Beziehung<sup>4</sup>:

$$D = D_A = D_A^* \frac{d \ln a_A}{d \ln c_A}. \quad (10)$$

Die Aktivität des adsorbierten CO<sub>2</sub> ( $a_A$ ) ist durch den relativen Gleichgewichtsdruck  $p/p_0$  gegeben, wo bei  $p_0$  den Sättigungsdruck des Adsorbates bei der betreffenden Temperatur bedeutet. Die Konzentration  $c_A$  [Mole/cm<sup>3</sup>] ist proportional der adsorbier ten CO<sub>2</sub>-Menge  $y$  [Mole/g Adsorbens]. Somit ist:

$$D = D^* \frac{d \ln p}{d \ln y}. \quad (11)$$

Zur Berechnung des Aktivitätsbeitrages aus der Adsorptionsisotherme (Abb. 4) trägt man  $\log p$  gegen  $\log y$  auf, wie dies Abb. 5 zeigt. In dem untersuchten Bereich der Oberflächenbelegung  $\Theta = 0,5$  bis 0,85 resultiert eine Gerade, aus deren Steigung sich der Faktor  $d \ln p/d \ln y$  zu 2,0 ergibt. Bei kleineren  $\Theta$ -Werten würde man im HENRYSchen Bereich ( $y \sim p$ ) den Faktor 1 erhalten, während das Verhalten bei höheren Belegungen vom Typ der Adsorptionsisotherme abhängt.

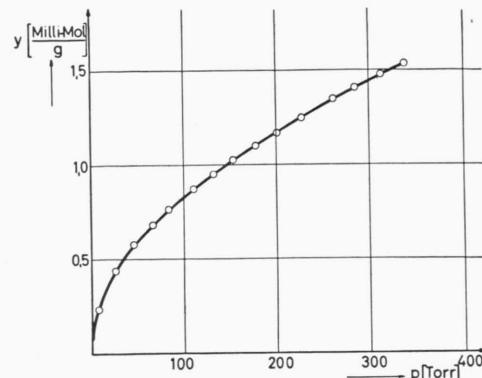


Abb. 4. Adsorptionsisotherme: CO<sub>2</sub> an SiO<sub>2</sub>-Adsorbens.  
 $T = 194,7^\circ\text{K}$ .

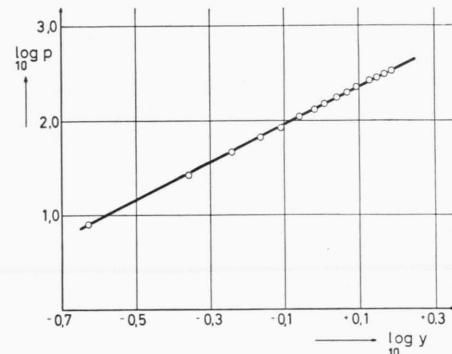


Abb. 5. Berechnung des Aktivitäts-Beitrages  $d \ln p/d \ln y$  zur Diffusion.

In Abb. 3 ist mit Hilfe des Faktors  $d \ln p/d \ln y = 2$  aus den Diffusionskoeffizienten  $D$  der untere Kurvenverlauf für die Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^*$  berechnet worden. Man erkennt, daß die mit Kreuzen eingetragenen Meßwerte aus den Isotopenaustauschversuchen auf der so berechneten Kurve liegen. Wie oben erwähnt, würden sich bei geringerer Oberflächenbelegung die beiden Diffusionskoeffizienten nähern und im HENRYSchen Bereich identisch werden. Die Übereinstimmung der gemessenen mit den aus Adsorptionsgeschwindigkeiten berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten zeigt die Gültigkeit der DARKENSchen Beziehung für das vorliegende System. Dies ist zugleich ein Hinweis dafür, daß der Mechanismus des Stofftransports bei der unter dem Einfluß eines Gradienten des chemischen Potentials erfolgenden Diffusion und bei der Selbstdiffusion der gleiche ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.