KAPILLARKONDENSATION VON DÄMPFEN AN PORÖSEN SORBENTEN.

Von M. Dubinin.

(Eingegangen am 2. März 1933.)

Die Sorptionserscheinungen von Dämpfen an porösen Sorbenten werden neuerdings von zwei Gesichtspunkten aus betrachtet. Einerseits wird nach Polanyi die Sorption von Dämpfen auf eine Kondensation an der gesamten Oberfläche des Sorbenten unter dem Einfluss von Adsorptionskräften zurückgeführt. Andererseits nehmen Zsigmondy und seine Schüler auch eine Raumkondensation der Dämpfe an, (sogenannte Theorie der Kapillarkondensation), die aber nicht durch die Oberfläche des Sorbenten, sondern durch Grösse und Volumen seiner Kapillaren bestimmt wird. In vorliegender Abhandlung soll der gegenwärtige Stand dieser Auffassung über die Sorption der dampfförmigen Stoffe dargestellt werden.

Im Gebiete sehr kleiner Dampfdrucke stellt der Sorptionsprozess eine Dampfadsorption dar, identisch mit der Gasadsorption im Sinne von Langmuir, welche durch eine Bindung der Dampfmoleküle an aktive Zentren („ausgezeichnete Stellen") der Sorbentoberfläche bedingt wird. Mit der Vollendung der monomolekularen Schicht ist die Langmuirsche Adsorption beendet und der Sorptionsprozess geht in das zweite Stadium über, welches nur für die Dämpfe charakteristisch ist. Nach der Theorie der Kapillarkondensation findet bei hinreichender Zunahme des Gleichgewichtsdruckes des Dampfes eine Dampfkondensation in den feinen Poren (Ultraporen) des Sorbenten statt. Diese wird durch eine Erniedrigung des Sättigungsdruckes über dem konkaven Meniskus der stark gekrümmten Flüssigkeit in den Ultraporen verursacht. Mit Zunahme des Dampfdruckes im Raum über dem Sorbenten findet die Kondensation des Dampfes in im-

mer grösseren Poren statt; bei maximaler Sorption, welche dem gesättigten Dampf entspricht, sind sämtliche Poren des Sorbenten mit Flüssigkeit gefüllt. Die Kondensation (d. h. Sorption) des Dampfes findet nicht unter dem Einfluss von Adsorptionskräften, d. h. Anziehungskräften zwischen Dampfmolekülen und der Sorptionsoberfläche statt, sondern wird durch Kohäsionskräfte zwischen Dampfmolekülen und der Oberfläche des konkaven Flüssigkeitsmeniskus in den Ultraporen bedingt. Die Erscheinung der Kapillarkondensation ist eng verbunden mit der Adsorption des Dampfes an der Oberfläche der Kapillaren und kann daher nicht getrennt betrachtet werden.

Der Prozess der eigentlichen Kapillarkondensation wird durch drei Faktoren bestimmt:

1. Die Art der Porösität der Sorbenten, d. h. die Verteilung des Porenvolumens nach der Grösse ihrer Radien. Diese Verteilung findet ihren Ausdruck durch die Gleichung der Volumencharakteristik der Poren:

$$w = \varphi(r), \tag{1}$$

wo w das differentielle Volumen der Poren und r ihren Radius bedeutet.

Das differentielle Volumen der Poren stellt die Ableitung des Gesamtvolumens W der Poren nach dem Radius dar und bestimmt das Gesamtvolumen der Poren, die einem bestimmten Radius entsprechen. [1]

$$w = \frac{dW}{dr} \tag{2}$$

Fig. 1 enthält eine schematische Volumencharakteristik der Sorbentporen. Im einfachsten Falle hat sie die Form einer konvexen Kurve, deren Maximum dem Porenradius mit dem grössten differentiellen Volumen entspricht. Falls die Gleichung (1) gegeben ist, so lässt sich das Gesamtvolumen derjenigen Poren, deren Radius in den Grenzen r_1 bis r_2 liegt, leicht berechnen:

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \varphi(r)\,dr. \tag{3}$$

[1] M. Dubinin, Journ. Russ. Chem. Ges. LXII, 1627, 1930.

Dieses Volumen W ist in der Fig. 1 durch die schraffierte Fläche graphisch dargestellt. Wird die obere Integrationsgrenze als variabel betrachtet, so lässt sich das Gesamtvolumen der betreffenden Poren als Funktion des maximalen Radius dieser Poren darstellen:

$$W = \int_{r_1}^{r} \varphi(r)\, dr = f(r). \tag{4}$$

Die Kurve, welche die Abhängigkeit des Volumens W vom Radius r gemäss Gleichung (4) graphisch darstellt, nennt man „Strukturkurve" des Sorbenten; diese hat eine wichtige Bedeutung bei der Analyse des Versuchsmaterials im Sinne unserer Vorstellungen über die Kapillarkondensation. Nach der Definition hängt die Strukturkurve nur von der Verteilung des Porenvolumens nach der Grösse der Porenradien ab, und ist daher für jede Sorbentprobe eine Charakteristik, welche ihre Porösität bestimmt. Die Form der Poren (zylindrische oder konische) spielt bei den obigen Betrachtungen keine Rolle.

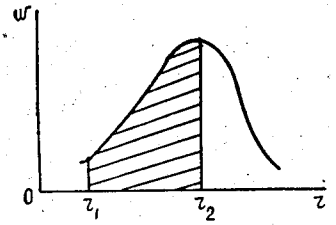


Fig. 1.

2. Die Benetzung der Porenwände des Sorbenten durch den verflüssigten Dampf, welche die Krümmungsradien der Flüssigkeitsmenisken in den Ultraporen bestimmt. Bedeutet ϑ den Randwinkel und r den Porenradius, so wird der Krümmungsradius des Meniskus:

$$\bar{r} = \frac{r}{\cos\vartheta}. \tag{5}$$

Da dem Beginn der Dampfkondensation die Bildung einer gesättigten Adsorptionsschicht vorangeht, d. h. eine vollständige Bedeckung der Porenoberfläche durch die Dampfmoleküle, welche eine zweidimensionale Flüssigkeitsschicht bilden, so erscheint bei Abwesenheit von Fremdgasen, die an der Adsorption teilnehmen könnten, die Annahme einer völligen Benetzung plausibel. Bei völliger Benetzung haben wir $\cos\vartheta = 1$ und $\bar{r} = r$. Es ist zu bemerken, dass die für die Kapillarkondensation massgebenden Radien nicht genau den

Radien der Poren entsprechen, sondern sich von diesen um die Dicke der gesättigten Adsorptionsschicht unterscheiden.

3. Die Abhängigkeit zwischen dem Sättigungsdruck der Flüssigkeit und der Krümmung ihres Meniskus. Nach Thomson gilt[1]

$$p = p_s e^{-\frac{2\sigma v}{RT\bar{r}}}, \qquad (6)$$

wo p den Druck des gesättigten Dampfes über dem Flüssigkeitsmeniskus mit dem Krümmungsradius $\bar{r}$, p_s den Sättigungsdruck über der ebenen Flüssigkeitsoberfläche, T die Temperatur, σ die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und v das Volumen eines Mols der Flüssigkeit bedeuten. Die Gleichung von Thomson lässt sich thermodynamisch ableiten und beruht daher auf einer statistischen Betrachtungsweise. Offenbar verliert die Gleichung ihren Sinn für Porenradien von der Grössenordnung der Dampfmoleküle. Für grössere Poren hat die Form des Meniskus einen physikalischen Sinn, aber man erhält trotzdem systematische Abweichungen von der Thomsonschen Gleichung, weil die darin eingehende Grössen — Oberflächenspannung und Dichte der Flüssigkeit von den gewöhnlichen tabellarischen Werten, die dem normalen Zustand der Flüssigkeit entsprechen, abweichen. Dieses beruht auf der Kompression der Flüssigkeit in den Oberflächenschichten der stark gekrümmten Menisken. Auf diese Weise lässt sich erklären, dass die nach der Thomsonschen Gleichung berechneten Porenradien für relativ kleine Dampfdrucke (0,01 - 0,1) die Grössenordnung einiger Moleküldurchmesser aufweisen, was keinen physikalischen Sinn hat.

Die Verwendung der Tabellenwerte für Oberflächenspannung und Molekularvolumen der Flüssigkeit zur Berechnung der Porenradien liefert zu kleine Werte, da die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten in den Kapillaren offenbar grösser sind als diejenigen Werte, die den Tabellen entnommen werden. Wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten darf man den Einfluss einer Dichteänderung (Änderung des Molekularvolumens) vernachlässigen. Falls die Absolutwerte der Porenradien — wenigstens für einen Sorben-

[1] W. Thomson, Phil. Mag. **42**, 448, 1871.

ten — bekannt wären, so könnte das Produkt $\sigma \cdot v$, welches dem Zustand der Flüssigkeit in den Sorbentporen entspricht, aus den Versuchdaten leicht berechnet werden. Da eine solche Möglichkeit fehlt (die Porenradien der Sorbenten sind nicht bekannt), so lässt sich nur eine relative Korrektur in der Thomsonschen Gleichung anbringen.

Kubelka[1] nimmt versuchsweise für flüssiges Benzol, das die Sorbentporen ausfüllt, die normalen tabellarischen Werte für σ und v. Die Strukturkurven für ein und denselben Sorbenten (aktive Kohle), die aus Versuchen mit Benzol und anderen Dämpfen abgeleitet werden, stimmen nicht überein, sind aber praktisch affin in Bezug auf W, d. h. sie können durch Multiplikation der Abszissen (Porenradien) mit einem konstanten Faktor zur Übereinstimmung mit der Kurve für Benzol gebracht werden. Diese konstanten Koeffizienten darf man als relative Korrekturwerte für das Produkt σv ansehen. Bei den obigen Betrachtungen haben wir den Einfluss des Unterschiedes in den Dicken der gesättigten Adsorptionsschichten für verschiedene Dämpfe vernachlässigt. Strenggenommen dürfen ja die Strukturkurven aus Versuchen mit verschiedenen Dämpfen nicht genau übereinstimmen, weil die für die Kapillarkondensation massgebenden Radien kleiner sind als die Porenradien und zwar um die Dicke der gesättigten Adsorptionsschichten, welche für verschiedene Dämpfe nicht gleich ist.

Nach der Gleichung von Thomson (6) haben wir bei völliger Benetzung

$$r = \frac{2\sigma v}{RT} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p_s}{p}}. \qquad (7)$$

Bei konstanter Temperatur ist der Quotient $\frac{2\sigma v}{RT}$ eine Konstante für jeden Dampf. Wir wollen diesen Quotienten mit A bezeichnen, wenn zur Berechnung tabellarische Werte von σ und v benutzt wurden, und mit C, wenn er aus Versuchsdaten nach dem obigen Verfahren berechnet wurde (in Bezug auf die Kurve für Benzol).

[1] Kubelka, Koll. ZS. LV, 129, 1931.

Kubelka[1] hat die Sorptionsisothermen von neun Dämpfen an 4-10 Proben verschiedener aktiver Kohlen untersucht und die Konstante C für die betreffenden Dämpfe berechnet. Innerhalb der Versuchsfehler stimmten die Konstanten C für ein und denselben Dampf und verschiedene Kohlen miteinander überein. Dies darf als experimentelle Begründung der empirischen Korrektur, welche in die Gleichung von Thomson eingeführt wurde, betrachtet werden, weil dieselbe nach den Versuchsergebnissen wirklich nur von der Art der Flüssigkeit und nicht von der Art des Sorbenten abhängig ist.

Tab. 1 enthält die Versuchsergebnisse von Kubelka für verschiedene Dämpfe. Nach dem Ansatz gilt für Benzol bei 20° C $C = A$.

Tabelle 1.

Dampf	Temp. °C	$\sigma \frac{\text{Dyn}}{\text{cm}}$	$\frac{C}{A}$
Chlorpikrin	20	36,2	0,93
Benzol	„	29,4	1,00
Tetrachlorkohlenstoff	„	26,8	1,06
Benzol	45	25,6	1,10
Aceton	20	23,7	1,32
Methylalkohol	„	22,6	1,15
Benzol	70	22,5	1,21
Äthylalkohol	20	22,3	1,21
Methylalkohol	50	20,1	1,38
n.-Hexan	20	18,4	1,67
Äthyläther	„	17,0	1,47
Kohlensäuregas	„	1,1	26,7

In Tab. 1 sind die Dämpfe nach fallenden Werten der Oberflächenspannungen der entsprechenden Flüssigkeiten geordnet. Das Verhältnis $\frac{C}{A}$ ändert sich antibat mit der Oberflächenspannung. Nach Kubelka nimmt die Oberflächenspannung mit der Kompression der Flüssigkeit desto stärker zu, je geringer die absolute Grösse der Oberflächenspannung wird.

Für grobporöse Sorbenten (z. B. auf besondere Art herge-

[1] Koll. ZS. LVIII, 189, 1932.

stelltes Fe_2O_3-Gel) gibt, wie Lambert[1] und seine Mitarbeiter zeigten, die Thomsonsche Gleichung eine befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchsdaten, wenn für Oberflächenspannung und Molekularvolumen der Flüssigkeit Tabellenwerte benutzt werden.

Hysteresis-Erscheinungen und ihre Zusammenhänge mit der Kapillarkondensation.

Bei Sorption von Dämpfen an porösen Sorbenten ist das Sorptionsgleichgewicht in vielen Fällen nicht umkehrbar.[2] Diese Nichtumkehrbarkeit des Sorptionsprozesses äussert sich darin, dass die Isothermenäste der Sorption und der Desorption nicht vollständig übereinstimmen.

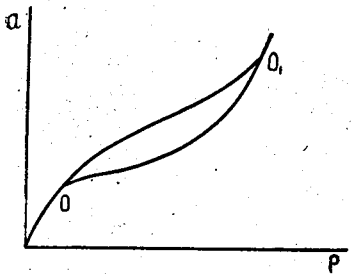


Fig. 2.

Der typische Verlauf der Sorptionsisotherme eines Dampfes ist schematisch auf Fig. 2 dargestellt. Im Gebiete geringer Dampfdrucke ist das Sorptionsgleichgewicht umkehrbar; bei höheren Dampfdrucken, vom Punkte O an, stimmen die beiden Äste nicht überein. In der Nähe des Sättigungszustandes, vom Punkte O_1 an, wird das Sorptionsgleichgewicht wieder umkehrbar (Übereinstimmung des Sorptionsastes mit dem Desorptionsast). Die beschriebene Nichtumkehrbarkeit des Sorptionsgleichgewichtes wird als Hysteresiserscheinung bezeichnet.

Nach den Versuchen von Lambert und seinen Mitarbeitern[3] zeigen sorgfältig entgaste Fe_2O_3-Gele (grobporige

[1] Trans. Faraday Soc. **28**, 465, 1932.

[2] Der Ausdruck „umkehrbares Gleichgewicht" darf nicht im thermodynamischen Sinne aufgefasst werden, sondern als Charakteristik des Sorptionsgleichgewichtes des betreffenden Systems, bei welchem der Gleichgewichtzustand unabhängig ist vom Wege, auf welchem ein gegebener Zustand des Systems erreicht wird.

[3] Part I Lambert and Clark, Proc. Roy. Soc. A, **117**, 183, 1927.
„ II „ „ „ „ „ A, **122**, 479, 1929.
„ III Lambert and Forster, Proc. Roy. Soc. A, **134**, 246, 1931.
„ IV „ „ „ „ „ A, **136**, 363, 1932.

Sorbenten) scharf ausgewägte Hysteresiserscheinungen bei Sorption von organischen Dämpfen (C_6H_6, C_2H_5OH). Bei den Versuchen von Anderson,[1] welcher Silikagel bis auf 1 mm Hg evakuiert hat, wurde eine Hysteresis beobachtet (Dämpfe von Benzol, Alkohol, Wasser), wobei die Fläche des Hysteresisgebietes desto kleiner wurde, je weiter das Auspumpen der Luft aus dem Sorbent fortschritt. Im Falle von völliger Entgasung des Silikagels treten, wie Mc Gewack und Patrick[2] zeigten, keine Hysteresiserscheinungen auf und das Sorptionsgleichgewicht wird umkehrbar. Somit treten im Falle von Silikagel Hysteresiserscheinungen nur in Gegenwart von Fremdgasen auf.

Ein Sorbent mit noch feineren Poren — aktive Kohle — gibt keine Hysteresiserscheinungen, sowohl im entgasten Zustande, als auch in Gegenwart von Fremdgasen (Luft). Einen Ausnahmefall stellt die Sorption von Wasserdampf an aktiven Kohlen dar, wobei Kubelka eine deutlich ausgewägte Hysteresis beobachtete.[3]

Die Hysteresiserscheinungen sind eng verbunden mit dem Vorgang der Kapillarkondensation von Dämpfen und finden keine Erklärung vom Standpunkt der Theorie von Polanyi. Dies wird von sämtlichen Verfassern zugegeben, welche diese Erscheinungen untersucht haben; dabei werden aber zur Deutung der Hysteresiserscheinungen verschiedene Erklärungen herangezogen.

Nach der klassischen Hypothese von Zsigmondy[4] wird als Ursache des nichtumkehrbaren Sorptionsgleichgewichtes eine unvollständige Benetzung der Kapillarwände durch den verflüssigten Dampf angesehen. Die Gegenwart von Fremdgasen, z. B. Luft vermindert die Benetzung noch mehr. Beim Vorgang der Desorption dagegen sind die Kapillaren oder Poren des Sorbenten mit Flüssigkeit gefüllt, d. h. ihre Wände sind schon benetzt und der Vorgang ihrer Entleerung (Desorption) geschieht bei völliger Benetzung. Je mehr der

[1] ZS. phys. Chem. **88**, 191, 1914.
[2] J. Am. Chem. Soc. **42**, 946, 1920.
[3] Koll. ZS. **55**, 129, 1931.
[4] ZS. anorg. Chem. **71**, 366, 1911.

Krümmungsradius des Flüssigkeitsmeniskus sich unterscheidet vom Kapillarenradius (d. h. je geringer die Benetzung, siehe S. 158), bei desto höherem Gleichgewichtsdruck geht das Auffüllen der Kapillaren mit Flüssigkeit vor sich. Im Falle völliger Benetzung derselben Kapillarwände (bei Desorption) vermindert sich der Gleichgewichtsdruck des Dampfes, welcher der gleichen Sorption entspricht, d. h. der Desorptionsast der Kurve wird höher liegen als der Sorptionsast. Das umkehrbare Gebiet der Isotherme (bis zum Punkt *O* auf Fig. 2) entspricht der Adsorption des Dampfes.

Foster[1] sieht den Grund der Hysteresis in einer Relaxation der Kapillarkondensation in den Poren, welche keine Flüssigkeit enthalten (Abwesenheit eines Meniskus). Nach Foster ist anzunehmen, dass im Anfang des Hysteresisgebietes die Kapillarenoberfläche durch eine Adsorptionsschicht des Dampfes von einigen Moleküldurchmessern Dicke bedeckt ist, wobei die Kräfte, welche diese Schicht zustande bringen, schwächer sind als diejenigen, welche die Kapillarkondensation hervorrufen (in denselben Kapillaren). Daher ergibt — bei gleicher Menge sorbierten Dampfes — die Kapillarkondensation bei Gegenwart eines Meniskus einen geringeren Gleichgewichtsdruck des Dampfes, als derselben Dampfmenge entsprechen würde, die sich im adsorbierten Zustand befindet und die Porenoberfläche in Form einer Flüssigkeitshaut bedeckt.

Das Verschmelzen der flüssigen Adsorptionsschicht in den engsten Stellen der Kapillaren (Poren) führt zur Bildung eines Meniskus und bedingt den normalen Verlauf der Kapillarkondensation. Der Desorptionsast der Isotherme entspricht dagegen einem wahren Gleichgewicht bei der Kapillarkondensation.

Bei Untersuchung der Sorption von Dämpfen an aktiven Kohlen beobachtete Kubelka[2] Hysteresiserscheinungen nur im Falle von Wasserdampf. Die Berechnung der Strukturkurven des Sorbenten am Sorptions- und Desorptionsast der Isotherme ergab eine Übereinstimmung mit den Strukturkur-

[1] Trans. Faraday Soc. **28**, 645, 1932.
[2] Koll. ZS. LV, 129, 1931.

ven, welche aus Versuchen mit anderen Dämpfen bei Berücksichtigung der unvollständigen Benetzung erhalten wurden, nur für die dem Sorptionsast entsprechende Strukturkurve. Daher nimmt Kubelka im Gegensatz zu Zsigmondy und Foster an, dass bei der Kapillarkondensation nur der Sorptionsast einem wahren Gleichgewicht entspricht. Eine Zunahme der Sorption auf dem Desorptionsast, d. h. eben die Erscheinung der Hysteresis, erklärt sich nach Kubelka durch eine Verzögerung des Verdampfungsprozesses der Flüssigkeit aus den Kapillaren während des Desorptionsvorganges.

Die Rolle der Adsorption bei der Kapillarkondensation von Dämpfen.

Wie schon oben erörtert wurde, muss die Sorption von Dämpfen im Gebiete geringer Drucke als Adsorption im Sinne von Langmuir betrachtet werden. Daher entspricht der umkehrbare Anfangsteil der Isotherme einer Adsorption und der Beginn des Hysteresisgebietes (Punkt *O* auf Fig. 2) entspricht einer Vollendung der Bildung der monomolekularen Schicht.

Es bietet keine Schwierigkeit den Höchstwert der Adsorption zu berechnen, falls die spez. Oberfläche des Adsorbenten bekannt ist. Die wahrscheinlichste mittlere Grösse der adsorbierenden Oberfläche pro Masseneinheit eines porigen Sorbenten (Gel) beträgt etwa 400 m²/gr. Die maximale Adsorption eines Dampfes, wie z. B. Benzol, kann folgendermassen berechnet werden: das Volumen eines Mols von flüssigem Benzol bei 20° C beträgt 88,8 cm³. Ein Molekül nimmt im Mittel einen Raum von $\frac{88{,}8}{6{,}06 \cdot 10^{23}} = 14{,}6 \cdot 10^{-22}$ cm³ und eine Fläche von $2{,}78 \cdot 10^{-15}$ cm² ein (dabei wird dieses Volumen als Würfel betrachtet). Die maximale Adsorption in Millimolen pro gr beträgt

$$a = \frac{4 \cdot 10^6}{2{,}78 \cdot 10^{-15} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{20}} = 2{,}4 \text{ mM/gr.}$$

Nach den Versuchen von Lambert und seinen Mitarbeitern entspricht dem Anfang des Hysteresisgebietes im Falle

der Sorption von Benzoldämpfen an Fe_2O_3-Gel eine Sorption

$$a = 1{,}7 \text{ mM/gr};$$

für Silikagel (Benzol) findet Anderson unter denselben Bedingungen

$$a = 2{,}6 \text{ mM/gr}.$$

Diese experimentellen Daten stimmen befriedigend überein mit den Ergebnissen der angenäherten Berechnung

$$a = 2{,}4 \text{ mM/gr}.$$

Adsorptionserscheinungen spielen auch eine wichtige Rolle im Mechanismus der Ausbildung eines Flüssigkeitsmeniskus in den Poren des Sorbenten und bei den Erscheinungen der Benetzung. Nach den Ansichten von Foster haben wir es im ersten Falle mit polymolekularer Adsorption im Sinne der Polanyischen Theorie zu tun.

Folgerungen aus der Theorie der Kapillarkondensation.

Ist die Gleichung der Volumencharakteristik der Poren

$$w = \varphi(r) \tag{1}$$

bekannt, so lässt sich die Grösse der Sorption beim Vorgang der Kapillarkondensation durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$a = \rho W \tag{8}$$

$$W = \int_{r_1}^{r} \varphi(r)\, dr. \tag{4}$$

r bedeutet den maximalen Radius der am Vorgang der Kapillarkondensation teilnehmenden Poren, dessen Berechnung aus dem gegebenen Gleichgewichtsdruck und der Temperatur mit Hilfe der Thomsonschen Gleichung (7) unter Berücksichtigung der Grösse der Benetzung zu führen ist, oder nach der korrigierten Gleichung

$$r = C \frac{\cos \vartheta}{\log \frac{p_s}{p}} \tag{9}$$

erfolgen kann.

Darin bedeuten r den minimalen Radius der noch für die Dampfmoleküle passierbaren Poren, ρ die Dichte des verflüssigten Dampfes und W das Volumen der mit Flüssigkeit gefüllten Poren.

Die Sorption von Dämpfen in denjenigen Kapillaren, deren Radius sich dem Molekülradius nähert (also an die untere Integrationsgrenze r_1 herankommt), kann nicht als eine Kapillarkondensation betrachtet werden, welche durch eine entsprechende Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus bedingt ist, da ja in solch kleinen Kapillaren der Begriff der Meniskusform seinen Sinn verliert. Aber jedenfalls werden diese Poren durch adsorbierte Moleküle gefüllt sein, und wir begehen einen geringen Fehler, wenn wir annehmen, dass die mittlere räumliche Dichte der diese Kapillaren ausfüllenden Moleküle sich wenig von der Dichte der entsprechenden Flüssigkeit unterscheidet.

Bei der Sorption von zwei verschiedenen Dämpfen an einem und demselben Sorbenten und bei der Bedingung $W = $ konst. liefert Gleichung (8)

$$\frac{a'}{\rho'} = \frac{a''}{\rho''}, \tag{10}$$

wo die Indices sich auf den ersten und zweiten Dampf beziehen. Gleichung (4) führt für $W = $ konst. zur Gleichheit der oberen Integrationsgrenzen

$$r' = r'' \tag{11}$$

(bei Vernachlässigung des Unterschiedes zwischen r_1' und r_1''), wenn noch berücksichtigt wird, dass die Gleichung der Volumencharakteristik der Poren unabhängig von der Temperatur ist. Nach (7) und (11) haben wir

$$\log \frac{p'}{p_s'} = \frac{\sigma' v' T'' \cos \vartheta'}{\sigma'' v'' T' \cos \vartheta''} \log \frac{p''}{p_s''} \tag{12}$$

oder, falls die empirische Gleichung (9) benutzt wird:

$$\log \frac{p'}{p_s'} = \frac{C' \cos \vartheta'}{C'' \cos \vartheta''} \log \frac{p''}{p_s''}, \tag{13}$$

wo C' und C'' empirische Konstanten für die beiden Dämpfe bedeuten, welche den gegebenen Temperaturen entsprechen.

Bei Benutzung der Gleichungen (10) und (12) oder (10) und (13) lassen sich aus der Gleichung der Sorptionsisotherme eines Dampfes die Sorptionsisotherme desselben Dampfes für andere Temperaturen oder die Sorptionsisotherme des anderen Dampfes berechnen. Gewöhnlich werden diese Berechnungen für den Desorptionsast (beim Auftreten von Hysteresis) unter der wahrscheinlichen Annahme einer völligen Benetzung, $\cos\vartheta' = \cos\vartheta''$ durchgeführt (für organische Dämpfe).

Man führt die Berechnung nach den Punkten der Isotherme. Für jeden Punkt der bekannten Isotherme (a', p', T') wird der Punkt der gesuchten Isotherme (a'_2, p'_2, T'_2) bestimmt, wobei die Grösse der Sorption a'_2 aus Formel (10) und der entsprechende Gleichgewichtsdruck aus Gleichung (12) oder (13) gefunden werden.

Die Gleichungen (12) und (13) verlangen eine lineare Abhängigkeit zwischen den Logarithmen der relativen Drucke der beiden Dämpfe (p'/p'_s und p''/p''_s), welche gleichen Volumina der verflüssigten Dämpfe entsprechen.

Für grobporöse Sorbenten (Gele) führt die Anwendung der Formeln (10) und (12) zu einer guten Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Daten; für feinporige Sorbenten (aktive Kohlen) lassen sich nur die korrigierten Gleichungen (10) und (13) anwenden (Kubelka). Der empirische Charakter der Korrekturen erlaubt aber nicht diese Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung als eine Bestätigung der Theorie der Kapillarkondensation für aktive Kohlen anzusehen. Das einzige positive Moment bei diesen Berechnungen, welches die Theorie der Kapillarkondensation stützt, ist die Unabhängigkeit der Konstante C von der Natur der aktiven Kohlen.

Die lineare Abhängigkeit der Logarithmen der relativen Dampfdrucke, welche gleichen Volumina der verflüssigten Dämpfe entspricht (unter Berücksichtigung der unvollständigen Benetzung), findet ihre Bestätigung im Falle der Sorption von Wasserdampf und Chlorpikrindampf an aktiven Kohlen. Für Benzol- und Chlorpikrindämpfe beobachtet man eine Abweichung vom linearen Gang im Gebiete geringer

relativer Dampfdrucke ($<0{,}08$); die Grösse der Abweichung hat für alle untersuchten Kohlen praktisch denselben Wert (Kubelka).[1]

Es ist zu bemerken, dass die Temperaturabhängigkeit der Sorptionsisothermen von Dämpfen an aktiven Kohlen durch die Theorie von Polanyi besser wiedergegeben wird, als durch die unkorrigierten Gleichungen (10) und (12).

Theorie der Kapillarkondensation und die Potentialtheorie der Adsorption.

Nach der Formel von Thomson (7) haben wir:

$$RT \ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma M}{r\rho}, \tag{14}$$

wobei das Molekularvolumen der Flüssigkeit durch das Molekulargewicht und ihre Dichte ausgedrückt wird. Der maximale Radius r der mit Flüssigkeit gefüllten Poren (bei völliger Benetzung) ist eine Funktion des Gesamtvolumens der Poren W, welche am Vorgang der Kapillarkondensation teilnehmen. Nach (4) gilt

$$r = \psi(W). \tag{15}$$

Gleichungen (14) und (15) liefern

$$RT \cdot \ln \frac{p_s}{p} = \frac{2\sigma M}{\rho \psi(W)}. \tag{16}$$

Die linke Seite der Gleichung (16) stellt das Adsorptionspotential dar, welches in der Theorie von Polanyi Anwendung findet:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p}. \tag{17}$$

Nach der Theorie von Polanyi muss das Adsorptionspotential, welches $W = \text{konst.}$ entspricht, unabhängig von der Temperatur sein; nach der Theorie der Kapillarkondensation, wie dies aus Gleichung (16) folgt, erscheint für $W = \text{konst.}$ als Temperaturunabhängige Grösse, der Ausdruck

$$\frac{\varepsilon\rho}{\sigma} = \text{konst.} \tag{18}$$

[1] ZS. Elektrochem. **37**, 637, 1931.

In Tabelle 2 sind die Versuchsergebnisse von Lambert und seinen Mitarbeitern [1] zusammengestellt, welche die Sorption von Benzoldämpfen an grobporigem Fe_2O_3-Gel untersucht haben.

Tabelle 2.

Benzol t° C	$W = 0{,}22 \frac{cm^3}{gr}$ $\varepsilon \frac{cal}{M}$	$\frac{\sigma}{\rho}$	Gel Fe_2O_3 $\frac{\varepsilon\rho}{\sigma}$
40	670	29,68	22,57
50	645	28,52	22,62
60	616	27,31	22,52

Die Werte der Adsorptionspotentiale weichen bis 9% voneinander ab; dagegen zeigt der Ausdruck $\frac{\varepsilon\rho}{\sigma}$ eine Konstanz innerhalb 1%. Wir sehen somit, dass für grobporige Sorbenten die Sorption von Dämpfen zweifellos als Kapillarkondensation aufzufassen ist. Bei Berechnung mit Hilfe der Thomsonschen Formel (7) findet man, dass der Porenradius dieser Sorbenten etwa 20-50 mal grösser als der Molekülhalbmesser ist. Die Dicke der adsorbierten Dampfschicht — auch im Falle von polymolekularen Schichten — vermindert den Radius der für die Kapillarkondensation massgebenden Poren nur unwesentlich. Daher wird im allgemeinen die Sorption von Dämpfen besser wiedergegeben durch die Grundgleichungen der Theorie der Kapillarkondensation.

Für feinporige Sorbenten dagegen, wie z. B. aktive Kohlen, deren Porenradius von der Grössenordnung einiger Moleküle des sorbierten Dampfes ist, kann die Bildung einer Adsorptionsschicht, insbesondere bei polymolekularen Schichten, zu einer praktisch vollständigen Ausfüllung des Porenvolumens durch den Dampf führen, welcher unter Wirkung der Adsorptionskräfte verflüssigt wird. Offenbar werden die Sorptionserscheinungen in diesem Falle besser beschrieben durch die Gleichungen der Potentialtheorie von Polanyi, wenn

[1] Trans. Farad. Soc. 28, 645, 1932.

man die Möglichkeit der Ausbildung von polymolekularen Schichten bei Adsorption zugibt. Es ist zu erwarten, dass bei Sorbenten mittlerer Porösität beide Momente eine wesentliche Rolle für die Grösse der Sorption spielen werden und dass der Sorptionsprozess, welcher auf eine Koexistenz von polymolekularer Adsorption und Kapillarkondensation hinausläuft, von keiner der beiden Theorien für sich allein beschrieben werden kann.

Nach den Vorstellungen von K. W. Tschmutow[1] soll die mit einer monomolekularen flüssigen Schicht bedeckte Oberfläche der Sorbentporen eine grosse Krümmung in der Ebene des Normalschnittes der Poren aufweisen, was als Ursache der Dampfkondensation auf der Oberfläche unter Wirkung von Kohäsionskräften — in Abwesenheit eines Flüssigkeitsmeniskus im gewöhnlichen Sinne — dienen kann. Somit hätten wir es mit einer Bildung von polymolekularen Schichten zu tun, die aber nicht als Folge von Adsorption auftreten, sondern durch eine eigenartige Kapillarkondensation von Dämpfen bedingt werden, welche durch die grosse Krümmung der mit einer gesättigten Adsorptionsschicht bedeckten Oberfläche hervorgerufen wird.

Moskau,
November 1932.

[1] Privatmitteilung bei der Diskussion auf der 9. phys. chem. Tagung.