Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien

II. Mitteilung

Von

Georg Weißenberger, Stanislaus Baumgarten und Richard Henke

Aus dem II. chemischen Institut der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. November 1925)

Den Arbeiten dieser Reihe liegt die Aufgabe zugrunde, zu untersuchen, von welchen Gesetzen die Adsorptionsvorgänge an Kohle, die in zähflüssigen Medien beobachtet werden können, beherrscht werden. Die äußere Erscheinung dieser Vorgänge ist in vielen Einzelheiten sehr verschieden von der Adsorption in leichtbeweglichen Flüssigkeiten und gibt daher zu manchen Unklarheiten Anlaß. Sie ist aber eben durch ihre vom gewöhnlichen Bild abweichende Form geeignet, an ihr unbekannte Zusammenhänge zu studieren und neue Einblicke in die Adsorptionsvorgänge zu gewinnen.

In der ersten Mitteilung über den Gegenstand[1] haben wir über Versuche berichtet, die zur Aufstellung einer neuen Beziehung für die Abhängigkeit der Absorption von der Zähigkeit führten. Die vorliegende Arbeit ist der näheren Prüfung dieser Beziehung gewidmet. Wir haben einerseits chemisch nahe verwandte Stoffe von verschiedener Zähigkeit, anderseits verschiedene Adsorptiva und endlich auch konzentrierte wässerige Lösungen in den Bereich unserer Untersuchungen einbezogen.

Als Versuchsmaterial dienten:

A. Zähflüssige Medien:

1. *o*-Methylzyklohexanol, beigestellt von der J. D. Riedel A. G., Rodleben bei Roßlau, Anhalt. Sp. G. 0·931, Zähigkeit 27·31.
2. *m*-Methylzyklohexanol, aus gleicher Quelle stammend, sp. G. 0·921, Zähigkeit 29·82.
3. *p*-Methylzyklohexanol, ebenso, sp. G. 0·919, Zähigkeit 39·75.
4. Ölsäure, reinst, frei von Linolsäure, von E. Merk, Darmstadt.
5. Milchsäure, razemisch, 90%ig, von der gleichen Firma, sp. G. 1·210, Zähigkeit 72·06.
6. Rohrzuckerlösung, hergestellt durch Auflösen von reinstem Merk'schen Rohrzucker, 67%ig, sp. G. 1·331, Zähigkeit 95·05.

B. Adsorbentien:

1. Sorboid I, beigestellt von der Ges. f. chem. Produktion, Mannheim-Waldhof.
2. Sorboid II, aus der gleichen Quelle stammend.

---

[1] Sitzungsber. d. W. Akad. [2] *133*, Heft 7 und 8 (1924).

3. Sanasorben von Dr. Adler, Wien.
4. Carboraffin von den Farbenfabriken vormals F. Bayer & Co., Leverkusen.

C. Adsorptiva:

1. Jod, reinst, von E. Merk.
2. Sudan II von Dr. G. Grübler, Leipzig.

Das Bestreben ging dahin, die Untersuchungsmethode zu verfeinern und sie so auszugestalten, daß sie sich für genaue Messungen in sehr kleinen Volumina eignet. Mitbestimmend hierfür war der Umstand, daß aktive Kohle bei völlig gleicher chemischer Zusammensetzung, wenn sie aus verschiedenen Herstellungsoperationen stammt, selbst bei gleichartig geübtem Verfahren gewisse Unterschiede aufweisen kann, die in den morphologischen, topochemischen Eigenschaften der Kohle ihre Ursache haben. Verschiedene Originalpackungen der gleichen Kohlensorte zeigen kleine, aber bei genauen Messungen immerhin ins Gewicht fallende Unterschiede. Es war daher wünschenswert, für eine Versuchsreihe mit der gleichen Kohlenprobe auszukommen, ohne sie wechseln zu müssen und daher mußte man trachten, nur wenig Material für eine Untersuchung zu verbrauchen.

Als das kleinste, noch bequem zu handhabende Volumen erwiesen sich nach längeren Versuchen schließlich 5 cm^3. Um mit dieser Menge auszukommen, mußten wir uns Mikroapparate bauen, die sich gut bewährt haben. Zum Schütteln dienten Fläschchen, die auf 5 cm^3 bei 18° geeicht waren, als Meßgefäße Standgläschen von 1 und 2 cm^3 Inhalt. Die Büretten für die Titrationen hatten 2 cm^3 Inhalt und eine Teilung in $^1/_{100}$ cm^3; man konnte also die $^1/_{1000}$ cm^3 noch schätzen. Wir konnten auf diese Weise den Substanzverbrauch gegenüber der Arbeitsmethode, wie sie in der ersten Mitteilung beschrieben ist, auf ein Zehntel herabdrücken, während gleichzeitig die Genauigkeit erheblich stieg. Zum Titrieren wurde immer 1 cm^3 verwendet. Da man stets Parallelproben schüttelte und von jeder Probe 2 bis 3 aliquote Teile titrierte, stellen die erhaltenen Zahlenwerte das Mittel aus 4 bis 6 Einzelbestimmungen vor. Um beim Titrieren an der Bürette kleine Tropfen zu erzeugen, benützten wir den Kunstgriff, in das Titrierkölbchen einige Tropfen Alkohol, Benzol oder Äther einzubringen. Der aufsteigende Dampf setzt die Oberflächenspannung der austretenden Flüssigkeit durch Auflösung in der Oberfläche herab und man erzielt ein Tropfenvolumen von 0·010 bis 0·015 cm^3.

Zum Filtrieren wurden quantitative Filter (Schleicher und Schüll, Blauband) verwendet. Die Adsorption am Filter wurde immer bestimmt, doch war sie in allen Fällen so klein, daß sie in den Berechnungen nicht berücksichtigt wurde.

Da die Viskositätsmessungen eine wichtige Grundlage für die Prüfung der eingangs erwähnten Beziehungen darstellen, wurde getrachtet, sie besonders sorgfältig durchzuführen und die möglichen Fehlergrenzen zu ermitteln. Eingehende Untersuchungen an den

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zähflüssigen Medien zeigten, daß man die Ergebnisse von Messungen mit Viskosimetern, die einen Wasserwert von etwa 20 bis 60 Sekunden, ohne Bedenken miteinander vergleichen und eventuell einen Mittelwert aus den verschiedenen Bestimmungen nehmen kann. Verwendet man aber Viskosimeter mit besonders weiten Kapillaren, etwa mit einem Wasserwert von 10 Sekunden, so ist ein Vergleich dieser Werte mit denen, die aus Messungen an Viskosimetern mit engen Kapillaren resultieren, nicht zulässig. Es gibt also einen Grenzwert für die Kapillarenweite, der nicht überschritten werden darf.

Tabelle 1.

Viskosimeter	Wasserwert	*o*-Methylzyklohexanol	*m*-Methylzyklohexanol	*p*-Methylzyklohexanol
1	21·40	27·13	29·76	39·29
2	23·54	27·18	29·62	39·47
3	25·60	27·75	30·36	40·51
4	27·92	27·67	30·24	40·07
	52·18	26·84	29·12	39·43
Mittelwert		27·31 ± 0·12	29·82 ± 0·15	39·75 ± 0·15
Wahrscheinlicher Fehler		0·4%	0·5%	0·4%

Tabelle 1 zeigt, daß die η-Werte für zähflüssige Medien aus Messungen an Viskosimetern mit verhältnismäßig engen, wenn auch recht verschieden weiten Kapillaren ziemlich gut miteinander übereinstimmen.

Tabelle 2.

Viskosimeter	Wasserwert	*o*-Methylzyklohexanol	*m*-Methylzyklohexanol	*p*-Methylzyklohexanol
6	8·8	20·97	22·50	29·67
7	7·1	18·11	19·42	24·81

Ganz anders ist es bei den Werten aus Messungen an Viskosimetern mit relativ weiten Kapillaren. Wiewohl die Wasserwerte der in Tabelle 2 angeführten Instrumente sehr nahe beieinanderliegen, weichen die Ergebnisse der Messung zäher Medien dennoch beträchlich voneinander und von den richtigen Werten ab.

Tabelle 3.

Viskosimeter	7	8
Wasserwert	7·1	42·9
Glyzerin 94%ig	348·2	735·8
Phosphorsäure 98%ig	53·55	83·32
Rohrzuckerlösung 67%ig	95·05	145·4
Ölsäure	23·53	36·32
Milchsäure 90%ig	72·06	110·2

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wie groß die Abweichungen und damit die Fehler werden können, wenn man diese Beobachtungen vernachlässigt, zeigt Tabelle 3, welche die Messungsergebnisse einiger zähflüssiger Medien an zwei Instrumenten wiedergibt, von denen das eine eine enge, das andere eine weite Kapillare besitzt.

Es ergibt sich somit, daß die relative Viskosität zähflüssiger Medien nur bis zu gewissen Grenzen von der Kapillarenweite unabhängig ist. Werden die Kapillaren zu weit gewählt, so sinkt der erhaltene Wert mit zunehmendem Kapillarendurchmesser. Die Art dieser Abhängigkeit haben wir nicht festgestellt, doch ist es sicher, daß sie nicht linear ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß von einer bestimmten Kapillarenweite an, die im Falle der hier untersuchten Systeme etwa beim Wasserwert 10 liegt, deutliche Wirbel entstehen, welche den Durchfluß der Flüssigkeit durch die Kapillare fördern.[1]

Um Fehler möglichst auszuschließen, haben wir daher jedes System mit zwei Viskosimetern, deren Kapillarenweite unterhalb des Schwellenwertes gelegen war, gemessen und eventuell Mittelwerte verwendet. Der durchschnittliche wahrscheinliche Fehler konnte so auf $0 \cdot 5\%$ herabgedrückt werden.

Nichtsdestoweniger waren wir bei den sehr zähflüssigen Medien, der Rohrzuckerlösung und der Milchsäure, dennoch gezwungen, Viskosimeter mit weiten Kapillaren anzuwenden und durch Anbringung geeigneter Korrekturen aus den unmittelbar erhaltenen Resultaten auf die richtigen Werte zu extrapolieren. Es zeigte sich nämlich, daß bei den langen Abflußzeiten, welche diese Systeme in den anderen Instrumenten beanspruchten, sich bereits die Fehler der Stoppuhr und ähnliche Einflüsse so beträchtlich geltend machten, daß die Ergebnisse der verschiedenen wiederholten Messungen große Abweichungen aufwiesen. Wir wählten demnach für die Durchführung der Hauptversuche folgende Instrumente:

Für die 3 Methylzyklohexanole Viskosimeter	9[2] und	2
Ölsäure Viskosimeter	8	5
Milchsäure und die Rohrzuckerlösung Viskosimeter.	7	10[3]

Sämtliche Messungen wurden bei 18° durchgeführt. Beim Arbeiten mit Jod wurden soweit als möglich Gefäße aus braunem Glas verwendet. Bevor ein Medium einer systematischen Untersuchung unterworfen wurde, mußte durch Vorversuche ermittelt werden, ob die mit ihm hergestellten Systeme sich überhaupt für diese Messungen eignen. Zu diesem Zweck sind für jedes Medium folgende Vorversuche angestellt worden:

---

[1] Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt R. Auerbach, Koll. Zeitschr. *36*, Erg. Bd. 252 (1925).

[2] Wasserwert 25·2 Sekunden.

[3] 7·3

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

a) Man überzeugte sich, ob das Adsorptiv in der gegebenen Flüssigkeit seine Konzentration beibehält. In regelmäßigen Zeitabständen wurde daher der Titer nachgestellt.

b) Für jedes Medium war eine leichtbewegliche Flüssigkeit zu suchen, die sich mit dem gegebenen Medium ohne Volumveränderung mischt. Bei diesen Feststellungen bediente man sich aufeinandergestellter Pipetten, genau geeichter Meßzylinder und zur Bestimmung der Dichte eines sehr empfindlichen, doppelwandigen Pyknometers.

c) Man ermittelte die Zeit, welche notwendig ist, damit sich unter sonst gleichen Umständen das Adsorptionsgleichgewicht einstellt. Um zu erkennen, ob es sich um definierte Gleichgewichtszustände handelt, wurde die Einstellung stets von zwei Seiten vorgenommen.

d) Für jedes Medium wurde die Adsorption am Filterpapier bestimmt.

Die Ergebnisse der Vorversuche lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Das *o*-Methylzyklohexanol veränderte seinen Jodtiter im Laufe der Untersuchung nicht. Als leichtbewegliche Flüssigkeit, die beim Mischen mit *o*-Methylzyklohexanol keine Volumveränderung hervorruft, erwies sich Äthylalkohol geeignet. Es wurde ermittelt, daß sich das Adsorptionsgleichgewicht in dem System *o*-Methylzyklohexanol-Jod-Sorboid I nach etwa 3 Stunden einstellt, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle 4.

$m = 0{\cdot}03992$, $y' = 0{\cdot}007156$.

t	90	120	150	180	210
$\frac{x'}{m}$	0·0563	0·0615	0·0635	0·0637	0·0636

In dieser und den folgenden Tabellen bedeutet m die Menge des Adsorbens in Grammen, welche auf 1 Kubikzentimeter Flüssigkeit entfällt, also bei unserer Arbeitsmethode ein Fünftel der Einwage; x' ist die adsorbierte Menge in Grammen per 1 Kubikzentimeter Lösung; y' gibt die anfangs vorhandene Menge des Adsorptivs in 1 Kubikzentimeter Lösung an, also den Titer, ebenfalls in Grammen ausgedrückt. Die Zeit t ist in Minuten angegeben.

Die Versuche lehrten weiter, daß sich das Gleichgewicht in derselben Weise auch von der anderen Seite erreichen läßt. Die Adsorption am Filter ist unmerklich klein.

m-Methylzyklohexanol behält seinen Jodtiter bei. Mit Äthylalkohol ist es ohne Volumänderung mischbar, das Gleichgewicht stellt sich schon nach etwa 90 Minuten ein (Tabelle 5) und ist von beiden Seiten her erreichbar. Die Adsorption am Filter kann vernachlässigt werden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 5.

$m = 0 \cdot 02236$, $y' = 0 \cdot 008190$.

t	60	90	120	150
$\frac{x'}{m}$..	0·1285	0·1301	0·1303	0·1303

p-Methylzyklohexanol wies einen geringen, aber stetigen Rückgang seines Jodtiters auf. Die Abnahme betrug etwa 2% in 24 Stunden. Bei allen Versuchen mit dieser Substanz wurde das Resultat daher mit Blindproben verglichen und entsprechend korrigiert. Mit Alkohol tritt keine Volumsänderung ein. Die Adsorption am Filter ist klein. Das von beiden Seiten einstellbare Gleichgewicht wird nach etwa 240 Minuten erreicht (Tabelle 6).

Tabelle 6.

$m = 0 \cdot 01990$, $y' = 0 \cdot 003141$.

t	60	120	180	240	300
	0·0850	0·0888	0·0903	0·0905	0·0904

Ölsäure reagiert mit Jod, man kann daher nicht mit diesem Adsorptiv arbeiten. Dies gab die gewünschte Gelegenheit, ein anderes Adsorptiv heranzuziehen und wir wählten einen fettlöslichen organischen Farbstoff, Sudan II, ein Xylidin-azo-β-Naphtol. Die analytische Bestimmung des Farbstoffs geschah durch Reduktion mit Titantrichlorid[1] in salzsaurer, alkoholischer Lösung unter Luftabschluß im Kohlensäurestrom unter Erwärmen.

Die Vorversuche zeigten, daß die Einstellung des Gleichgewichtes auch in diesem System von beiden Seiten her erfolgt. Die erforderliche Zeit zur Einstellung beträgt ungefähr 240 Minuten (Tabelle 7).

Tabelle 7.

$m = 0 \cdot 04000$, $y' = 0 \cdot 003770$.

t	60	120	180	240	300
	0·0181	0·0260	0·0288	0·0308	0·0308

Der Titer der Lösung hält sich unverändert. Am Filter tritt keine meßbare Adsorption ein. Als leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich ohne Volumänderung mit Ölsäure mischt, wurde Benzol festgestellt.

Die beiden folgenden Systeme unterscheiden sich von den vorhergehenden nur insoweit, als sie gewißermaßen nicht über das

[1] E. Knecht, Ber. 1903, p. 166.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ganze Konzentrationsgebiet auszumessen waren. Ein kleines Stück zu Anfang des Gebietes fehlt, da man nicht imstande ist, das Medium vollkommen frei von der Verdünnungsflüssigkeit zu messen. Milchsäure haben wir 90%ig verwendet und schon in dieser Konzentration ist die Zähigkeit außerordentlich hoch. Da man nun feststellte, daß Wasser sich ohne Volumänderung mit Milchsäure mischt und daher diesen Stoff als Verdünnungsmittel wählte, so bedeutet die Tatsache, daß wir bei unseren Messungen von 90%iger Milchsäure ausgingen, nichts anderes, als daß ein Stückchen der Kurve, von 0 bis 10% Wasserzusatz, unausgemessen blieb. Dies gilt, soweit die Messungen die Nachprüfung unserer Hyperbelgleichung betreffen. In bezug auf die Untersuchung des Adsorptionsverlaufes selbst (Isotherme und $\lambda =$ Formel) ist natürlich zu berücksichtigen, daß das System neben Milchsäure und Jod auch Wasser enthält. Ähnliches gilt für die Rohrzuckerlösung, nur mit dem Unterschied, daß hier ein Gebiet von 0 bis 33% Wassergehalt der Messung unzugänglich ist.

Der Titer der Jod-Milchsäurelösung bleibt konstant. Im System Jod-Milchsäure-Sorbid I stellt sich das Adsorptionsgleichgewicht nach rund 240 Minuten ein (Tabelle 8).

Tabelle 8.

$m = 0 \cdot 02460$, $y' = 0 \cdot 001903$.

t	60	120	180	240	300
$\frac{x'}{m}$....	0·0215	0·0328	0·0364	0·0373	0·0373

Am Filter ist keine meßbare Adsorption festzustellen.

Auch der Jodtiter der Rohrzuckerlösung zeigt sich konstant. Am Filter findet keine wesentliche Adsorption statt. Das Gleichgewicht wird schon nach 90 Minuten erreicht (Tabelle 9), was bei der großen Viskosität des Systems auffällig ist.

Tabelle 9.

$m = 0 \cdot 00990$, $y' = 0 \cdot 01082$.

30	60	90	120	180
0·658	0·663	0·665	0·665	0·665

Zwischen der Zähigkeit eines Mediums und der Geschwindigkeit, mit der sich das Adsorptionsgleichgewicht in ihm einstellt, besteht kein einfacher Zusammenhang. Die Zähigkeit ist zweifellos der wichtigste Faktor für diese Geschwindigkeit, es spielt jedoch auch der chemische Charakter des Mediums eine Rolle. Deutlich tritt dies bei der Rohrzuckerlösung hervor, in welcher die Einstellung trotz

eines η-Wertes von 95·05 in etwa 90 Minuten stattfindet, während derselbe Vorgang beim *o*-Methylzyklohexanol ($\eta = 27 \cdot 31$) die doppelte Zeit erfordert. Aus der Rohrzuckerlösung nimmt die Kohle außerdem in der kürzeren Zeit weit mehr Jod auf $\left(\frac{x'}{m} = 0 \cdot 665\right)$ als aus *o*-Methylzyklohexanol $\left(\frac{x'}{m} = 0 \cdot 0636\right)$. Wir kommen weiter unten auf diesen Umstand nochmals zurück und werden ihn auch zu erklären versuchen.

Betrachtet man ein einzelnes zähflüssiges Medium und verfolgt die Einstellungszeit τ in ihrer Abhängigkeit von der Viskosität bei fortschreitender Verdünnung, so zeigt sich eine strenge, gesetzmäßige Beziehung zwischen den beiden Größen. Dies geht z. B. aus Tabelle 10 hervor, welche die Werte für η und τ im System *m*-Methylzyklohexanol-Jod-Äthylalkohol-Sorboid I über das ganze Konzentrationsgebiet enthält.

Tabelle 10.

$m = 0 \cdot 01992$, $x' = 0 \cdot 004903$.

η ...	31·25	20·32	9·42	1·38
	90	30	15	10

Wenn man diese Werte in ein Koordinatensystem einträgt, erhält man eine regelmäßige Kurve. Innerhalb eines jeden Systems ist also τ nur von η abhängig. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, die wir uns von dem Adsorptionsvorgang in zähflüssigen Medien machen und die wir in der 1. Mitteilung entwickelt haben.

An dieser Stelle seien auch einige Versuche mit einem zähflüssigen Medium erwähnt, das nachher nicht zu den Hauptversuchen herangezogen wurde. Wir hatten die Absicht, auch das Verhalten der syrupösen Phosphorsäure zu untersuchen und verwendeten zu den Vorversuchen eine 98%ige Lösung vom sp. G. 1·750, die bereits in Tabelle 3 angeführt ist. Da der Verdacht bestand, daß Kohle durch die Einwirkung der Phosphorsäure in ihrer Adsorptionskraft geschädigt wird, wurden Proben der Kohle nach mehrstündiger Behandlung mit Phosphorsäure auf ihren Titer geprüft. Es zeigte sich jedoch, daß die Adsorptionskraft völlig unverändert bleibt. Dagegen ist ein anderer Umstand der Untersuchung des Systems hinderlich. Jod löst sich in Phosphorsäure so wenig auf, daß die Bestimmung von *c*, der Endkonzentration des Adsorptivs, fast unmöglich wird. Wir gingen auf Farbstoffe über und stellten fest, daß dieselben, soweit wir sie untersuchten (Methylviolett, Fuchsin und Malachitgrün) von Phosphorsäure angegriffen wurden. Am besten hielt sich noch Methylenblau B extra von E. de Haën, aber auch dieser Farbstoff war so veränderlich, daß seine Titration mit Titantrichlorid nach

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Knecht[1] nicht zu brauchbaren Resultaten führte. Wir versuchten nun, Chromsäureanhydrid als Adsorptiv zu benützen und wegen der durch die Chromsäure bedingten Zerstörung der Kohle als Adsorbens Kieselsäuregel einzuführen. Dieses System erwies sich als geeignet, wurde aber, als außerhalb des Rahmens dieser Untersuchung liegend, nicht weiter verfolgt.

Die nachstehenden Tabellen geben nun die Messungen wieder, welche der Ermittlung der Adsorptionsisothermen dienten. Im Kopf der Tabelle sind die in bekannter Weise errechneten Konstanten angeführt, in der letzten Zahlenreihe der Unterschied zwischen den Ergebnissen der Rechnung und denen des Experiments in Prozenten. c' ist die Endkonzentration des Adsorptivs in Grammen pro 1 cm^3 Lösung, x stellt die adsorbierte Menge in Millimolen pro Kubikzentimeter dar. Als Adsorbens diente durchwegs Sorboid I.

Ein Blick auf die Tabellen zeigt, daß die Freundlich'sche Gleichung zweifellos erfüllt ist, trotzdem wir zähe Flüssigkeiten von großer chemischer Verschiedenheit und selbst konzentrierte Lösungen angewendet haben. Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten sind im allgemeinen als recht gering zu bezeichnen, insbesondere wenn man bedenkt, welche Schwierigkeiten sich den genauen Messungen in hochviskosen Medien entgegenstellen. Der Unterschied zwischen den Adsorptionsvorgängen in

Tabelle 11.

o-Methylzyklohexanol.

$$y' = 0 \cdot 007143, \ \alpha = 63 \cdot 18, \ \frac{1}{n} = 1 \cdot 421.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00483	0·00675	0·358	0·364	— 1·8%
0·00854	0·00642	0·335	0·339	— 1·3
0·01194	0·00616	0·323	0·320	+ 1·0
0·01730	0·00585	0·294	0·298	— 1·4
0·02130	0·00562	0·282	0·281	+ 0·4
0·02532	0·00546	0·261	0·270	3·2
0·03370	0·00505	0·245	0·241	+ 1·4
0·03916	0·00484	0·232	0·227	+ 2·0
0·04598	0·00465	0·214	0·215	— 0·4
0·04582	0·00431	0·200	0·193	+ 4·0

[1] Ber. 1905, p. 3319; Zeitschr. f. angew. Chem. *26*, 734 (1913): Z. Bl. 1914, I, p. 1123.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 12.

m-Methylzyklohexanol.

$$y' = 0 \cdot 007714,\ \alpha = 12 \cdot 31,\ \frac{1}{n} = 0 \cdot 726.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00380	0·00685	0·894	0·894	± 0·0%
0·00764	0·00607	0·846	0·819	— 3·2
0·01152	0·00555	0·739	0·768	+ 4·0
0·01572	0·00494	0·696	0·405	+ 1·2
0·02084	0·00439	0·629	0·647	+ 3·0
0·02402	0·00407	0·598	0·612	+ 2·4
0·03172	0·00336	0.541	0·533	1·5
0·03552	0·00306	0·516	0·498	— 3·5
0·03998	0·00282	0·482	0·469	— 2·7

Tabelle 13.

p-Methylzyklohexanol.

$$y' = 0 \cdot 003153,\ \alpha = 6 \cdot 210,\ \frac{1}{n} = 0 \cdot 545.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00592	0·00242	0·487	0·492	— 1·1%
0·00790	0·00221	0·472	0·468	+ 0·8
0·00994	0·00202	0·447	0·446	+ 0·2
0·01140	0·00190	0·432	0·432	+ 0·1
0·01272	0·00179	0·421	0·418	+ 0·7
0·01390	0·00170	0·412	0·406	+ 1·4
0·01566	0·00160	0·390	0·393	— 0·7
0·01800	0·00145	0·372	0·373	- 0·3
0·01980	0·00136	0·356	0·360	- 1·0
0·02198	0·00125	0·342	0·343	- 0·2

Tabelle 14.

Ölsäure.

$$y' = 0 \cdot 003770,\ \alpha = 3 \cdot 404,\ \frac{1}{n} = 0 \cdot 379.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00468	0·00302	0·583	0·615	— 5·1%
0·00804	0·00254	0·556	0·576	— 3·4
0·01218	0·00201	0·523	0·527	0·9
0·01658	0·00161	0·473	0·484	— 2·

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 14.)

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·01970	0·00127	0·460	0·443	+ 4·0%
0·02266	0·00101	0·441	0·406	+ 8·5
0·02798	0·00079	0·386	0·370	+ 4·4
0·03200	0·00065	0·353	0·344	+ 2·4
0·03786	0·00052	0·311	0·316	— 1·5
0·04414	0·00040	0·276	0·286	— 3·4

Tabelle 15.

Milchsäure.

$$y' = 0\cdot001906,\ \alpha = 12\cdot62,\ \frac{1}{n} = 0\cdot765.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00592	0·00160	0·202	0·213	— 5·0%
0·01000	0·00142	0·192	0·194	— 0·9
0·01394	0·00126	0·183	0·177	+ 3·7
0·01802	0·00116	0·163	0·166	— 1·6
0·02462	0·00099	0·146	0·147	— 0·4
0·03190	0·00084	0·132	0·130	+ 1·3
0·03914	0·00072	0·120	0·115	+ 5·0
0·04778	0·00064	0·105	0·105	— 0·4

Tabelle 16.

Rohrzuckerlösung.

$$y' = 0\cdot01201,\ \alpha = 14\cdot73,\ \frac{1}{n} = 0\cdot681.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00208	0·00930	5·141	5·068	+ 1·4%
0·00356	0·00782	4·632	4·507	+ 2·7
0·00594	0·00625	3·817	3·869	— 1·3
0·00796	0·00518	3·382	3·402	— 0·6
0·00996	0·00445	2·991	3·068	— 2·5
0·01220	0·00367	2·693	2·693	— 0·0
0·01398	0·00311	2·508	2·406	+ 4·3
0·01880	0·00250	1·993	2·073	— 3·8
0·02264	0·00202	1·739	1·792	— 3·0
0·03208	0·00125	1·322	1·291	+ 2·4

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zähflüssigen Medien gegenüber denen in leichtflüssigen besteht somit nur darin, daß sich in jenen das Adsorptionsgleichgewicht viel langsamer einstellt und daß pro Gewichtseinheit das Adsorbens weit weniger vom Adsorptiv festgehalten wird. Qualitativ spielt sich aber der Adsorptionsvorgang in beiden Fällen identisch ab.

Zwischen der Größe der Adsorption und der Zähflüssigkeit besteht kein einfacher Zusammenhang, wenn man chemisch verschiedene Stoffe vergleicht. Dies geht deutlich aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervor.

Tabelle 17.

	η	y'		$\frac{x'}{m}$
o-Methylzyklohexanol	27·31	0·007156	180	0·0636
	29·82	0·008190	90	0·1303
p-	39·75	0·003141	240	0·0904
Ölsäure	36·32	0·003770	240	0·0308
Milchsäure..	72·06	0·001903	240	0·0373
Rohrzuckerlösung	95·05	0·01082	90	0·665

Dies spricht neuerdings für unsere Annahme, daß die Adsorption in zähflüssigen Medien vom chemischen Charakter des Mediums maßgeblich beeinflußt wird. Noch klarer tritt der Umstand hervor, wenn man nahe verwandte Substanzen betrachtet, wie z. B. die drei Methylzyklohexanole (Tabelle 18).

Tabelle 18.

	α	$\frac{1}{n}$
o-Methylzyklohexanol.	63·18	1·421
	12·31	0·726
p-	6·21	0·545

Die Adsorptionskonstanten α und $\frac{1}{n}$ dieser drei Stoffe verändern sich regelmäßig und parallel mit der chemischen Konstitution.

Die Adsorption aus Ölsäure ist sehr gering, wiewohl sonst Farbstoffe stark adsorbiert werden. Die ungesättigte Ölsäure dürfte demnach die Oberfläche der aktiven Kohle beträchtlich in Anspruch nehmen und die vorhandenen Restfelder weitgehend besetzen.

Auch aus Milchsäure ist die Adsorption nicht bedeutend, wiewohl etwas größer als aus Ölsäure. Hingegen ist die Adsorption aus Rohrzuckerlösung, wie bereits erwähnt, sehr stark. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß Rohrzucker selbst aus konzentrierten Lösungen nur sehr wenig an die Kohlenoberfläche tritt. H. Freundlich[1] hat bereits beobachtet, daß Rohrzucker aus wässerigen

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. *57*, 407 (1907).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lösungen schwach adsorbiert wird; er schreibt diese Erscheinung der hemmenden Wirkung der angehäuften Hydroxylgruppen zu. P. Rona und L. Michaelis[1] und später G. Wiegner[2] maßen die Adsorption an Kohle aus 0·5 bis 1·0%igen und aus 15%igen Lösungen und fanden, daß sie recht klein ist. Wir haben festgestellt, daß diese Verhältnisse auch in hochkonzentrierten Lösungen bestehen bleiben. Proben von 67%iger Rohrzuckerlösung, die 24 Stunden mit aktiver Kohle geschüttelt worden waren, wurden filtriert und nach der Inversion mit Kaliumpermanganat titriert. Es ergab sich, daß die Konzentration praktisch unverändert bleibt. Die Adsorption von Rohrzucker an Kohle ist daher auch in hochkonzentrierten Lösungen nur gering, die Oberfläche der Kohle wird demnach selbst in solchen Lösungen zu einem großen Teil von Wassermolekülen besetzt sein. Dort erfolgt aber ein leichter Durchtritt von Jod und die Adsorption ist nicht nur hoch, sondern die Geschwindigkeit ist auch groß, mit der sich das Gleichgewicht einstellt.

Für die Erkenntnis der Vorgänge, welche sich bei der Adsorption aus zähflüssigen Medien abspielen, ist es wichtig, zu wissen, ob die relative Adsorptionskraft durch das Medium beeinflußt wird. Wir bestimmten zu diesem Zweck an vier verschiedenen Kohlensorten die Adsorption von Jod aus wässerigen Lösungen und verglichen sie mit der Adsorption aus einem willkürlich gewählten zähflüssigen Medium, dem *p*-Methylzyklohexanol.

Tabelle 19.

$m = 0 \cdot 0600$, $y' = 0 \cdot 02523$.

Kohlensorte	$\left(\frac{x'}{m}\right)_\tau$
Sorboid II	1·94
Carboraffin	1·71
Sorboid I..	1·52
Sanasorben	1·34

Die Kohlen sind in der Reihenfolge angeordnet, welche sich aus der Adsorptionskraft in wässeriger Lösung ergibt. Es wurde nun die Adsorption in *p*-Methylzyklohexanol untersucht, wobei $y' = 0 \cdot 003083$ war.

Wenn man die Werte von $\frac{x}{m}$ aus den Tabellen 12, 20, 21 und 22 vergleicht, so erkennt man, daß der Gang nicht derselbe ist. Während in wässeriger Lösung die Adsorptionskraft für Jod bei Sorboid I am größten ist, trifft dies in *p*-Methylzyklohexanol für Carboraffin zu. Die spezifische Adsorptionskraft einer Kohle hängt

[1] Biochem. Zeitschr. *16*, 489 (1908); Koll. Zeitschr. *4*, 18 (1908).

[2] Koll. Zeitschr. *8*, 127 (1911).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 20.

Sorboid II.

$$\alpha = 15 \cdot 55, \quad \frac{1}{n} = 0 \cdot 635.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00394	0·00230	0·783	0·784	+ 0·1%
0·00600	0·00194	0·748	0·705	+ 6·2
0·00800	0·00179	0·638	0·668	— 4·6
0·00998	0·00159	0·590	0·620	— 5·0
0·01194	0·00141	0·552	0·575	— 4·1
0·01390	0·00123	0·525	0·527	— 0·4
0·01596	0·00109	0·492	0·489	+ 0·7
0·01796	0·00097	0·463	0·455	+ 1·8
0·01994	0·00084	0·443	0·414	+ 7·0

Tabelle 21.

Carboraffin.

$$\alpha = 4 \cdot 31, \quad \frac{1}{n} = 0 \cdot 328.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00194	0·00257	1·052	0·956	+ 10·1%
0·00400	0·00217	0·897	0·905	— 0·9
0·00600	0·00178	0·857	0·847	+ 1·1
0·00796	0·00158	0·743	0·816	— 9·0
0·01002	0·00128	0·710	0·760	— 6·6
0·01200	0·00111	0·646	0·727	— 11·2
0·01400	0·00091	0·611	0·680	— 10·1
0·01590	0·00070	0·591	0·624	— 5·3
0·01792	0·00051	0·567	0·561	+ 0·9
0·02000	0·00036	0·536	0·504	+ 6·3
0·02200	0·00022	0·512	0·430	+ 19·0
0·02402	0·00018	0·477	0·399	+ 19·4

also von der chemischen Natur des Mediums ab, aus dem adsorbiert wird. Dies ist wieder ein Beweis für die Annahme, daß bei der Adsorption aus zähflüssigen Medien auch das Medium in eine Beziehung zur Kohlenoberfläche tritt.

Bemerkenswert ist auch der Umstand, daß die Reihenfolge der Wirksamkeit der vier Kohlen in *p*-Methylzyklohexanol gerade umgekehrt ist, wie die Reihenfolge ihrer Adsorptionskraft aus wässeriger Lösung. Man kann sich etwa vorstellen, daß die je nach der Herstellungsart der Kohle verschiedenen Restfelder an der Oberfläche

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 22.

Sanasorben.

$$\alpha = 6 \cdot 97, \quad \frac{1}{n} = 0 \cdot 535.$$

		$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	△
0·00398	0·00247	0·608	0·585	+3·9%
0·00596	0·00224	0·555	0·556	—0·2
0·00800	0·00206	0·504	0·532	—5·2
0·00992	0·00185	0·489	0·502	—2·7
0·01190	0·00168	0·465	0·476	—2·2
0·01390	0·00150	0·448	0·449	—0·2
0·01598	0·00137	0·422	0·428	—1·5
0·01792	0·00121	0·412	0·399	+3·1
0·01994	0·00107	0·397	0·375	+5·7

der Kohle eine geringe Verwandtschaft zu Wasser, hingegen eine größere zu Jod haben. Infolgedessen werden aus wässeriger Lösung verhältnismäßig wenig Wassermoleküle und mehr Jodmoleküle angelagert, woraus sich das Bild der Tabelle 19 ergibt. Bezüglich *p*-Methylzyklohexanol besitzt das Restfeld jedoch eine größere Anziehungskraft als gegenüber Jod und daher wird die Oberfläche von den Komplexen dieses Stoffes dichter als von Jod besetzt. Dadurch kann sich aber die Reihenfolge der Wirksamkeit der Kohlen umkehren.

Für die Berechnung der Adsorptionsgröße hat H. Freundlich die bekannte λ-Formel abgeleitet.[1] Die Formel hat sich in vielen Fällen bewährt, es sind aber auch Systeme bekanntgeworden, wo ihre Anwendung nicht zu befriedigenden Resultaten führte. Für unsere Vorstellung vom Adsorptionsvorgang in zähflüssigen Medien war es von Bedeutung, die Gültigkeit der Gleichung an unserem Versuchsmaterial zu prüfen und es folgen daher die Ergebnisse der betreffenden Messungen in tabellarischer Anordnung. *c* bedeutet die Endkonzentration in Millimol pro Liter, *y* den Titer in den gleichen Bezugseinheiten.

Tabelle 23.

o-Methylzyklohexanol.

$y = 28 \cdot 14.$

		λ
0·00438	27·6	13·1
0·00854	25·3	12·5
0·01194	24·3	12·4

Tabelle 24.

m-Methylzyklohexanol.

$y = 30 \cdot 39.$

		λ
0·00380	27·0	31·1
0·00764	23·9	31·2
0·01152	21·9	28·5

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. *57*, 388 (1907).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 23.)

		λ
0·01730	23·0	11·5
0·02130	22·1	11·3
0·02532	21·5	10·6
0·03370	19·9	10·3
0·03916	19·1	9·9
0·04598	18·3	9·3
0·05582	17·0	9·0

(Zu Tabelle 24.)

		λ
0·01572	19·5	28·4
0·02084	17·3	27·0
0·02402	16·0	26·6
0·03172	13·2	26·2
0·03552	12·1	26·0
0·03998	11·1	25·1

Tabelle 25.

p-Methylzyklohexanol.

$y = 12 \cdot 43.$

m		λ
0·00592	9·54	44·5
0·00790	8·70	45·1
0·00994	7·98	44·5
0·01140	7·50	44·3
0·01272	7·07	44·3
0·01390	6·70	44·4
0·01566	6·32	43·2
0·01800	5·73	43·0
0·01980	5·37	42·3
0·02198	4·91	42·2

Tabelle 26.

Ölsäure.

$y = 13 \cdot 65.$

	c	λ
0·00468	10·92	47·6
0·00804	9·18	49·3
0·01218	7·29	51·5
0·01658	5·82	51·4
0·01970	4·59	55·3
0·02266	3·66	58·0
0·02798	2·85	55·9
0·03200	2·37	54·7
0·03786	1·88	52·3
0·04414	1·45	50·7

Tabelle 27.

Milchsäure.

$y = 7 \cdot 507.$

		λ
0·00592	6·32	29·2
0·01000	5·59	29·5
0·01394	4·95	29·8
0·01802	4·57	27·6
0·02462	3·90	26·6
0·03190	3·31	25·6
0·03914	2·82	25·0
0·04778	2·51	22·9

Tabelle 28.

Rohrzuckerlösung.

$y = 47 \cdot 31.$

		λ
0·00208	36·6	123·0
0·00356	30·8	120·2
0·00594	24·6	109·7
0·00796	20·4	105·9
0·00996	17·5	99·6
0·01220	14·5	97·0
0·01398	12·3	96·5
0·01880	9·8	83·4
0·02264	7·9	78·7
0·03208	4·9	70·5

Die Betrachtung der Tabellen zeigt, daß λ im allgemeinen nicht als konstant zu bezeichnen ist, wiewohl eine gewisse Gesetzmäßigkeit nicht verkannt werden kann. Trägt man die Werte in ein logarithmisches Koordinatensystem ein, so ergibt sich, daß die exponentielle

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Abhängigkeit der Endkonzentration c von m tatsächlich besteht, nur scheint sie noch von Nebeneinflüssen überdeckt zu sein. Abermals werden wir zur Anschauung geführt, daß die chemischen Eigenschaften des Mediums sich bei der Adsorption geltend machen. Um einen weiteren Beweis dafür zu erhalten, haben wir verschiedene Kohlen in einem willkürlich gewählten Medium geprüft, in p-Methylzyklohexanol. y war in allen Fällen 12·15.

Tabelle 29.

Sorboid II.

		λ
0·00394	9·06	74·3
0·00600	7·66	76·8
0·00800	7·05	68·0
0·00998	6·26	66·4
0·01194	5·56	65·4
0·01390	4·85	66·0
0·01596	4·30	64·9
0·01796	3·84	64·0
0·01994	3·32	65·0

Tabelle 30.

Sanasorben.

		λ
0·00398	9·73	55·8
0·00596	8·84	53·3
0·00800	8·12	50·3
0·00992	7·30	51·3
0·01190	6·61	51·1
0·01390	5·92	51·7
0·01598	5·41	50·5
0·01792	4·76	52·2
0·01994	4·22	53·0

Tabelle 31.

Carboraffin.

		γ
0·00194	10·11	94·7
0·00400	8·56	87·4
0·00600	7·00	91·6
0·00796	6·23	83·7
0·01002	5·03	87·9
0·01200	4·39	84·7
0·01400	3·59	87·0
0·01590	2·75	93·3
0·01792	1·99	100·8
0·02000	1·44	106·7
0·02200	0·89	118·9
0·02402	0·70	118·6

Wir erhalten, wie vorauszusehen, andere Bilder. Während Sorboid I in p-Methylzyklohexanol eine leichte Schwankung der Konstante ergab, mit einem geringen fallenden Gang nach steigendem m, zeigt Carboraffin eine beträchtliche Schwankung mit dem entgegengesetzten Gang. Die Werte der beiden andern Kohlen liegen dazwischen. Im übrigen reihen sich die vier verschiedenen Kohlen wieder genau so an, wie wir dies schon weiter oben beobachtet haben.

H. Freundlich hat darauf hingewiesen, daß die Nichtkonstanz der λ-Werte sich in einigen Fällen mit der elektrolytischen Spaltung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

des Adsorptivs erklären ließe. Bei den Systemen, die Gegenstand unserer Untersuchung bilden, kommt dies wohl nicht in Frage. Wir sind vielmehr geneigt, anzunehmen, daß die Restfelder an der Oberfläche der Kohle, welche für jede Kohle, je nach dem Herstellungsverfahren, nach dem sie gewonnen ist, verschieden sind, sowohl auf das Medium als auch auf das Adsorptiv wirken. Je nach der chemischen Verwandtschaft zwischen den Restfeldern von Kohle und Adsorptiv, beziehungsweise Medium wird die dargebotene Oberfläche anders besetzt werden. Diese chemischen Vorgänge werden überlagert von den rein physikalischen, die durch die Diffusionsgeschwindigkeit, durch die räumliche Ausdehnung der Molekülkomplexe assoziierter Flüssigkeitsanteile usw. bedingt sind. Sie treten in ihrer Wirksamkeit zurück, wenn Bedingungen geschaffen werden, welche die physikalischen Vorgänge besonders hervorheben. Diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß λ häufig nahe konstant, aber mitunter auch trotz erkennbarer Gesetzmäßigkeit recht schwankend erhalten wird.

Fügt man dem zähflüssigen Medium einen dritten Stoff, ein Verdünnungsmittel zu, so werden die assoziierten Komplexe abgebaut. Dadurch geht auch ein Austausch an der Oberfläche vor sich, da ein neuer Stoff in wachsender Menge hinzukommt und der Vorgang, welcher im Wesen chemischer Natur ist, läßt sich als Funktion der Zähigkeit darstellen, wie wir in der ersten Mitteilung gezeigt haben. Es war von Interesse, die Prüfung dieser Beziehung an einer größeren Zahl von Substanzen zu wiederholen und wir haben daher sechs Systeme in nachstehender Weise untersucht.

Es wurde in der gewählten Zusatzflüssigkeit, welche sich mit dem zähflüssigen Medium ohne Volumänderung mischte, eine Lösung des Adsorptivs hergestellt und durch wiederholte sorgfältige Einstellung auf den gleichen Titer wie die Lösung im zähflüssigen Medium gebracht. Die beiden Lösungen konnten nun in jedem beliebigen Verhältnis gemischt werden, ohne daß eine Veränderung des Titers eintrat. Aus zwei Büretten wurden die verschiedenen Mischungen in Mischzylindern hergestellt und jede Probe wurde auf ihre Zähigkeit, die Adsorptionsverhältnisse und die Dichte geprüft. In den Tabellen bedeutet n den Bruchteil des Gesamtvolumens, welchen das Verdünnungsmittel einnimmt.

Tabelle 32.

o-Methylzyklohexanol—Alkohol.

$$m = 0 \cdot 01990;\ y' = 0 \cdot 007589;\ \beta = 1 \cdot 555,\ \frac{1}{r} = 0 \cdot 585.$$

	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·0	27·78	0·192	0·194	— 1·00%
0·1	13·46	0·318	0·296	+ 7·5

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 32.)

	η	$\frac{}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·2	8·71	0·401	0·382	+ 5·0%
0·3	5·89	0·477	0·480	— 0·6
0·4	4·27	0·566	0·580	— 2·4
0·5	3·29	0·647	0·674	— 4·0
0·6	2·62	0·726	0·772	— 6·0
0·7	2·16	0·838	0·864	— 3·0
0·8	1·80	0·937	0·960	— 2·0
0·9	1·55	1·077	1·105	— 2·5
1·0	1·38	1·157	1·123	+ 3·0

Tabelle 33.

m-Methylzyklohexanol—Alkohol.

$$m = 0\cdot01992;\ y' = 0\cdot004903;\ \beta = 0\cdot939,\ \frac{1}{r} = 0\cdot359.$$

	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·0	31·25	0·284	0·273	— 4·5%
0·05	20·32	0·321	0·319	— 0·7
0·1	15·72	0·364	0·349	— 4·2
0·2	9·42	0·423	0·420	— 0·9
0·3	6·36	0·501	0·483	— 3·9
0·4	4·46	0·552	0·549	— 0·6
0·5	3·43	0·610	0·603	— 1·2
0·6	2·70	0·650	0·657	+ 1·1
0·7	2·18	0·706	0·710	+ 0·6
0·8	1·84	0·752	0·754	+ 0·3
0·9	1·57	0·778	0·800	+ 2·8
1·0	1·38	0·830	0·836	+ 0·7

Tabelle 34.

p-Methylzyklohexanol—Alkohol.

$$m = 0\cdot00990;\ y' = 0\cdot002681;\ \beta = 0\cdot876,\ \frac{1}{r} = 0\cdot441.$$

	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·0	39·83	0·173	0·173	± 0·0%
0·1	17·45	0·248	0·248	± 0·0
0·2	10·45	0·309	0·311	— 0·8
0·3	6·68	0·393	0·379	+ 3·6
0·4	4·77	0·436	0·440	— 0·8
0·5	3·62	0·481	0·497	— 3·0

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Zu Tabelle 34.)

	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·6	2·84	0·537	0·553	— 2·9%
0·7	2·36	0·607	0·600	+ 1·1
0·8	2·03	0·633	0·641	— 1·2
0·9	1·75	0·692	0·685	+ 1·0
1·0	1·58	0·726	0·716	+ 1·4

Tabelle 35.

Ölsäure—Benzol.

$$m = 0\cdot01216;\ y' = 0\cdot001905;\ \beta = 0\cdot160,\ \frac{1}{r} = 0\cdot264.$$

	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·0	38·41	0·058	0·061	— 4·7%
0·1	18·30	0·074	0·074	± 0·0
0·2	10·52	0·084	0·086	— 2·0
0·3	6·68	0·096	0·097	— 0·6
0·4	4·19	0·108	0·110	— 1·2
0·5	2·88	0·117	0·121	— 3·3
0·6	2·02	0·132	0·133	— 0·2
0·7	1·51	0·145	0·143	+ 1·1
0·8	1·11	0·157	0·155	+ 1·2
0·9	0·82	0·169	0·178	+ 0·4
1·0	0·64	0·184	0·180	+ 2·0

Tabelle 36.

Milchsäure—Wasser.

$$m = 0\cdot00990;\ y' = 0\cdot003813;\ \beta = 1\cdot670,\ \frac{1}{r} = 0\cdot592.$$

	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·0	75·16	0·126	0·129	— 2·2%
0·1	27·80	0·243	0·233	+ 4·0
0·2	12·75	0·402	0·370	+ 8·7
0·3	7·30	0·531	0·515	+ 3·0
0·4	4·57	0·759	0·679	+ 12·0
0·5	3·17	0·849	0·843	+ 0·7
0·6	2·36	1·055	1·005	+ 5·0
0·7	1·78	1·262	1·187	+ 6·5
0·8	1·40	1·414	1·366	+ 3·6
0·9	1·14	1·462	1·543	— 5·2
1·0	1·02	1·506	1·650	— 9·0

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 37.

Rohrzucker—Wasser.

$$m = 0 \cdot 0100;\ y' = 0 \cdot 01265;\ \beta = 3 \cdot 980,\ \frac{1}{r} = 0 \cdot 069.$$

	η	$\frac{x}{m}$ beob.	$\frac{x}{m}$ ber.	$\triangle$
0·0	90·23	3·019	2·916	+3·3%
0·1	37·04	3·251	3·101	+4·8
0·2	16·29	3·350	3·282	+2·0
0·3	8·44	3·457	3·435	+0·7
0·4	4·93	3·570	3·565	+0·2
0·5	3·19	3·673	3·674	±0·0
0·6	2·29	3·745	3·759	—0·4
0·7	1·67	3·791	3·841	—1·3
0·8	1·42	3·846	3·886	—1·0
0·9	1·15	4·004	3·942	+1·5
1·0	1·00	4·150	3·980	+4·2

Die hyperbolische Gleichung ist, wie man sieht, recht gut erfüllt. Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten sind gering, bis auf das System mit Milchsäure, wo größere Fehler vorkommen. Dieselben sind aber dadurch verursacht, daß wir aus den eingangs dargelegeten Gründen nicht in der Lage waren, die Zähigkeit dieses hochviskosen Mediums mit derselben Genauigkeit zu messen wie bei den übrigen Systemen.

Im allgemeinen ist der Unterschied zwischen der adsorbierten Menge im unverdünnten Medium und der im verdünnten groß. Nur beim Rohrzucker ist die Differenz auffallend klein. Die Ursache ist in dem Umstand zu suchen, daß wir bei diesem System schon von einer Mischung ausgehen, die 33% Wasser enthält, daher das Anfangsstück der Kurve nicht kennen und uns nur mehr im unteren Ast bewegen. Die Oberfläche der Kohle ist in dieser Mischung schon weitgehend von Wassermolekülen besetzt, der Endwert der Adsorption daher vom Ausgangszustand nicht mehr stark abweichend.

Betrachten wir die Konstanten der einander chemisch nahestehenden Stoffe, der drei isomeren Methylzyklohexanole, so zeigt sich, daß sie sich regelmäßig verändern.

Tabelle 38.

	β	$\frac{1}{r}$
o-Methylzyklohexanol..	1·555	0·585
	0·939	0·359
p-	0·876	0·441

Die Konstanten fallen in der Richtung vom *o*-Methylzyklohexanol zum *p*-Isomeren ab, ein Gang, den wir auch schon an der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Freundlich'schen Adsorptionsisotherme (Tabelle 18) beobachtet haben. Da diese Reihenfolge abermals in der chemischen Konstitution begründet ist, kann kein Zweifel darüber bestehen, daß chemische Kräfte bei den Adsorptionserscheinungen mitspielen.

Die hyperbolische Gleichung stellt die Abhängigkeit des Adsorptionsvorganges von η dar. Diese Beziehung läßt sich nicht durch die Mischungsverhältnisse ersetzen. Trägt man die Zusammensetzung der Mischungen einerseits und die adsorbierten Mengen anderseits in ein Koordinatensystem ein, so erhält man keine regelmäßige Kurve. Hingegen deutet die Form der n-η-Kurven auf eine exponentielle Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung der Mischung hin.

Zähflüssige Medien in Mischung mit leichtbeweglichen Flüssigkeiten lassen eine scharfe Prüfung der Zahlenbeziehungen zwischen Zusammensetzung der Mischung und ihrer Viskosität zu, da die Unterschiede besonders groß sind. Alle bisher abgeleiteten Formeln für die Zähigkeit von Mischungen sind aber an relativ leicht beweglichen Flüssigkeiten gewonnen worden. Wir haben an unseren Systemen die Gleichungen von F. Dolezalek und A. Schulze[1] [2] sowie die Formeln von J. Kendall und K. P. Monroe[3] [2] geprüft, konnten aber nur feststellen, daß sie sämtlich bei zähflüssigen Medien versagen.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. *83*, 73 (1913).

[2] Kremann, Die binären Flüssigkeitsgemische, Verlag Enke, Stuttgart, p. 236 (1916).

[3] Chem. Zentralbl. 1918, I, p. 802.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Weißenberger Georg, Baumgarten Stanislaus, Henke Richard

Artikel/Article: Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien. 679-700