

Die Wasserdampf-Sorptionsisothermen fester Sorbentien

Eine phänomenologische Studie

von S. GÁL

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

Summary

The water sorption isotherms of various solid materials have been classified with respect to the mechanism of water binding, the chemical composition and the physical structure of the sorbents.

Einleitung

Alle Festkörper auf der Erdoberfläche stehen in Wechselwirkung mit dem Wasserdampf der Atmosphäre. Die primäre Art dieser Wechselwirkung ist die Sorption des Wasserdampfes an oder in diesen Festkörpern. Der Zusammenhang zwischen sorbierter Wassermenge und dem Teildruck oder relativen Druck des Wasserdampfes im Gleichgewichtszustand bei konstanter Temperatur wird durch die Sorptionsisotherme beschrieben. Die vorliegende Studie ist der Klassifizierung der Wasserdampf-Sorptionsisothermen gewidmet und vermittelt eine Übersicht der verschiedenen Sorptionsarten an festen Sorbentien*.

Die Kräfte zwischen der Sorbensoberfläche und dem Wasser sind in erster Linie durch die Besonderheiten dieses Sorbates bedingt. Das Wassermolekül besitzt unter allen gewöhnlichen Substanzen das größte Dipolmoment pro Flächeneinheit, wodurch es an ionischen Sorbentien durch starke Kräfte festgehalten werden kann. Bei kleinen Oberflächenbedeckungen an Oxiden und in Hydraten von Salzen gewisser Metalle, welche unbesetzte innere Orbitale aufweisen, kann das Wassermolekül über das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs mit diesen in eine kovalente Bindung treten. Außerdem geht das Wassermolekül infolge seiner Neigung zur Ausbildung mehrerer Wasserstoffbindungen mit den meisten polaren starren und quellbaren Festkörpern, insbesondere mit den hydrophilen natürlichen Hochpolymeren, sehr starke Wechselwirkungen ein.

Im weiteren ist die Wasserdampfsorption an festen Sorbentien in komplizierter Weise von ihrer chemischen Konstitution und physikalischen Struktur abhängig.

* Die Aufnahmetechnik der Wasserdampf-Sorptionsisothermen ist im kürzlich veröffentlichten Buch von S. GÁL, *Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967, ausführlich behandelt.

Alle Faktoren, die die Struktur und Zusammensetzung der Festkörper beeinflussen, haben auch auf ihre Sorptionsfähigkeit einen Einfluß. Herkunft, Vorgeschichte und selbst die Aufnahmetechnik der Isothermen (s. die Unterschiede zwischen der sogenannten Integral- und Intervallsorption gewisser Sorbentien¹) können Unterschiede in den Gleichgewichtswassergehalten bei gegebenem Wasserdampfdruck verursachen.

Trotz der großen Vielfalt der Sorbentien in chemischer und physikalischer Hinsicht lassen sich die Sorptionsisothermen bezüglich ihrer Gestalt in einige wenige Gruppen einteilen. Abgesehen von der chemischen Bindung des Wassers sind es deren fünf, die nach BRUNAUER² in der Abb. 1 wiedergegeben sind.

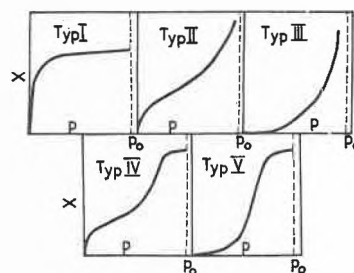


Abb. 1. Die fünf Grundtypen der Sorptionsisothermen

Dieses einfache Bild deutet darauf hin, daß viele grundverschiedene Substanzen infolge des Zusammenspiels stofflicher und energetischer Faktoren gemeinsame Züge in der Wasserdampfsorption aufweisen. Andererseits kommt es selten vor, daß ein Sorbens den Wasserdampf nur nach einem einzigen Mechanismus sorbiert. Die einzelnen Bindungsarten dominieren meistens in bestimmten Bereichen des relativen Dampfdruckes und gehen bei Änderung desselben kontinuierlich ineinander über. Die Wasserdampfsorption des Silicagels z. B. ist eine Kombination der Chemisorption, reiner Oberflächensorption und Kapillarkondensation. Die Cellulose, ein typischer quellbarer Körper, bindet das Wasser in Hydratform, auf der Oberfläche der Kristallite und, in den amorphen Bereichen, nach dem Mechanismus der Sorption mit Strukturänderung (s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Klassifizierung der Bindungsarten des Wassers durch Festkörper

| Art der Bindung des Wassers | Art des Sorbens bzw. des Sorptionsvorganges | Typ der Sorptionstherme | Beispiel |
|--|---|--|--|
| 1. Sorption mit chemischer Reaktion | A) Metall, Nichtmetall B) Metalloxid | Irreversibel bei $p/p_0 = 0$ Irreversibel bei $p/p_0 = 0$ | Gold, Graphit Magnesiumoxid |
| 2. Sorption mit Hydratbildung | A) stöchiometrisch a) niedermolekular b) hochmolekular B) nichtstöchiometrisch | Treppenkurve Kontinuierliche Kurve Treppenkurve | Magnesiumsulfat Kristalline Bezirke der Hydratcellulose Montmorillonit |
| 3. Sorption ohne Strukturänderung | A) Persorption B) Oberflächensorption a) Hydrophile Oberfläche b) Hydrophobe Oberfläche | Typ I Typ II Typ III | Synthetische Zeolithe Bariumsulfat Graphit |
| 4. Sorption mit Strukturänderung | A) Begrenzte Quellung a) stark polare Sorbentien α) kristallin β) amorph b) schwach polare Sorbentien B) Unbegrenzte Quellung | Typ II ohne Hysterese Typ II mit Hysterese Typ III Typ II | Lactalbumin Amorphe Bezirke der Cellulose Polyvinylalkohol Salmin |
| 5. Kapillarkondensation | A) Hydrophile Oberfläche B) Hydrophobe Oberfläche | Typ IV (oder Typ II) Typ V (oder Typ III) | Silicagel Aktivkohle |
| 6. Sorption unter Bildung einer Lösung | A) Bildung von gesättigter Lösung B) Bildung von übersättigter Lösung | Treppenkurve Typ III | Natriumchlorid Glucoseglas |

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß es praktisch unmöglich ist, den Verlauf der Sorptionsisotherme eines Sorbens im ganzen Bereich des relativen Dampfdruckes nach einer einfachen Formel zu beschreiben. Noch aussichtsloser erscheint ein solcher Versuch, wenn die Zahl der chemischen Komponenten eines Festkörpers größer als 1 ist. Rein qualitativ bestehen dann zwei Möglichkeiten. Entweder stehen die Komponenten unter sich in keinerlei Wechselwirkungen, in welchem Falle die einzelnen Komponenten genau soviel Wasser sorbieren, wie wenn sie allein mit dem gegebenen Dampfdruck im Gleichgewicht stünden, oder es bestehen Wechselwirkungen unter ihnen, woraus meistens eine gegenseitige Herabsetzung der Sorptionsfähigkeit resultiert.

Die Phänomene der Wasserdampfsorption können nach der Art der Sorbentien geordnet werden. Eine sorgfältige Übersicht der Literatur nach diesem Prinzip findet sich in *Gmelins Handbuch*³. Aus dem Vorhergehenden folgt jedoch, daß es einfacher ist, das Ordnen nach der Art der Wasserbindung vorzunehmen. Eine in die Einzelheiten gehende Klassifizierung der Sorptionserscheinungen auf dieser Basis findet sich bei LYKOW⁴. Mit den verschiedenen Wasserbindungsarten bei quellbaren Körpern, insbesondere bei Cellulose, setzt sich STAMM⁵ auseinander. In der Tabelle 1 wird eine einfache Klassifizierung der Sorptionsarten vorgeschlagen, welche auf folgenden Gesichtspunkten beruht:

1. Qualitative Art der Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Wasser.
2. Die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Sorbens bzw. Art des Sorptionsvorganges.
3. Typ der Sorptionsisotherme.

Anschließend an Tabelle 1 werden die einzelnen Bindungsarten des Wassers anhand von Beispielen erörtert.

1. Sorption mit chemischer Reaktion

Die Sorption des Wasserdampfes mit chemischer Reaktion, die Chemisorption, ist an reinen, im Vakuum ausgeheizten oder mit Wasserstoff reduzierten Oberflächen eine sehr allgemeine Erscheinung. Sie läßt sich dadurch erkennen, daß solche Sorbentien, nachdem sie mit Wasserdampf verschiedener Teildrücke zum Gleichgewicht gebracht wurden, einen Teil des sorbierten Wassers sehr fest binden. Das Phänomen tritt also bei einem Adsorption-Desorptions-Zyklus auf und hat somit einen hysteresisähnlichen Charakter.

Die Chemisorption von Wasserdampf zeichnet sich meist durch sehr hohe Sorptionswärmen aus. OBLAD und Mitarbeiter⁶ haben Sorptionswärmen an Aluminiumoxid um 100 kcal/mol, an Magnesiumoxid um 75 kcal/mol und an Thoriumoxid um 40 kcal/mol festgestellt. Die Grenze zwischen Chemisorption und physikalischer Sorption des Wasserdampfes bezüglich Wärmetönung ist allerdings nicht scharf. BARRER⁷ wies auf die relativ hohen Sorptionswärmen an synthetischen Zeolithen hin, wobei sich Werte bis zu 30 kcal/mol ergeben. Diese sind ohne Zweifel einer reinen physikalischen Sorption mit Ion-Dipolkräften zuzuschreiben. DZICHT und Mitarbeiter⁸ haben andererseits an Silicagel eine Wärme echter Chemisorption von etwa 25 kcal/mol festgestellt.

KIPLING und PEAKALL⁹ haben die wichtigsten Merkmale der Chemisorption folgendermaßen definiert:

1. Die Chemisorption kann einer gut definierten chemischen Umsetzung an spezifischen Stellen der Oberfläche zugeschrieben werden.

- Das durch Chemisorption festgehaltene Material kann nicht durch Desorption bei Zimmertemperatur entfernt werden.
- Die irreversibel chemisorbierte Sorbatmenge wächst mit der Kontaktzeit bis zu einem maximalen Wert.
- Die durch Chemisorption maximal gebundene Sorbatmenge kann bei Kenntnis der Oberfläche und der Kristallstruktur des Sorbens stöchiometrisch berechnet werden.

Auf die Möglichkeiten und Grenzen einer eindeutigen Unterscheidung zwischen chemischer und physikalischer Sorption besonders bei sehr kleinen Oberflächenbedeckungen wies kürzlich KISSELEW¹⁰ in einem ausführlichen Bericht hin.

1.1. Chemisorption an Metall- und Nichtmetalloberflächen

Die meisten reinen Metalloberflächen weisen gegenüber dem Wasserdampf eine sehr hohe Affinität auf. Solche Oberflächen lassen sich deshalb nur bei strengem Ausschluß von Wasserdampf (und natürlich vom Sauerstoff) herstellen. Sobald eine solche Metalloberfläche mit Wasserdampf in Berührung kommt, findet die chemische Reaktion statt, und es entsteht eine Oxidschicht auf der Oberfläche. So hat z. B. SARAHOV¹¹ die sehr feste Bindung von 0,155 $\mu\text{mol/g}$ Wasser an der Oberfläche einer Platte aus 99,99prozentig reinem Gold festgestellt, welches unter Luftausschluß ausgeheizt und auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde, s. Abb. 2.

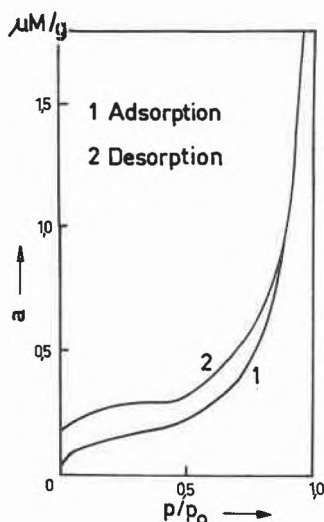


Abb. 2. Sorptionsisotherme des Goldes bei $t = 18^\circ\text{C}$

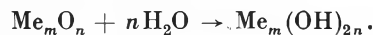
Aus der bekannten Fläche des Sorbens konnte die pro Wassermolekül belegte Fläche zu rund 17 \AA^2 berechnet werden, was mit dem bekannten Flächenequivalent eines Goldatoms, $16,55 \text{ \AA}^2$, gut übereinstimmt.

Außer den Metallen sind auch andere Elemente zur chemischen Bindung des Wassers fähig. Vollständig entgaster und von Sauerstoff befreiter Ruß reagiert eben-

falls mit Wasserdampf. Die Bildung von C-H- und C-OH-Komplexen an frischgebildeten Graphitflächen ist auch direkt nachgewiesen worden¹⁰.

1.2. Chemisorption an Oxiden

Diese Art der Chemisorption ist eine sehr verbreitete Form der chemischen Bindung von Wasser an der Oberfläche fester Sorbentien. Die Reaktion verläuft nach der folgenden allgemeinen Gleichung⁹:



Mit dem Sorptionsverhalten sehr verschiedener Oxide befaßten sich u. a. GREGG¹² und GLASSON¹³. Die in dieser Hinsicht bestuntersuchten Sorbentien sind Silicagel^{14, 15} und Aluminiumoxid¹⁶.

Die drei wichtigsten Gesichtspunkte in der experimentellen Untersuchung der Chemisorption an Oxidgelen sind:

- Die Bedingungen und das Ausmaß der Dehydratisierung der Oberfläche des Sorbens vor dem Sorptionsexperiment.
- Die Bedingungen und das Ausmaß der Rehydratisierung der Oberfläche des Sorbens während des Sorptionsexperimentes.
- Die Beziehung zwischen chemisorbierter Wassermenge und der Struktur und Größe der Oberfläche des Sorbens.

Zum Punkt 1 können die Sorptionsisothermen von dehydratisierten Silicagelen, wie sie von KOHLSCHÜTTER und KÄMPF¹⁷ bestimmt wurden, wiedergegeben werden, s. Abb. 3.

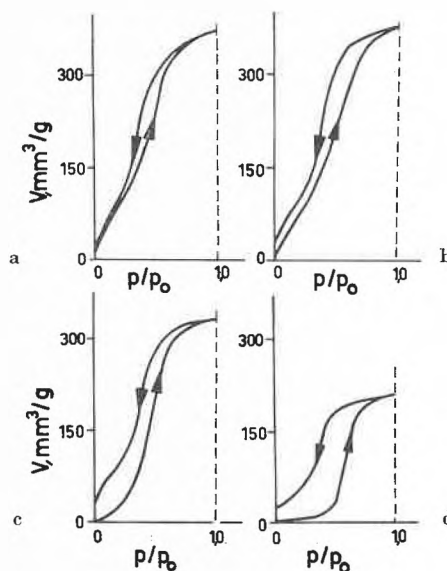
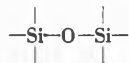


Abb. 3. Adsorptions- und Desorptionsisothermen vom Wasserdampf an Silicagel.

Sinterungstemperaturen: a = 100°C
 b = 400°C
 c = 700°C
 d = 1000°C

Es zeigt sich ein starker Rückgang der Gesamtsorption und eine Zunahme der durch Chemisorption bedingten Sorptionsschleife mit der Sinterungstemperatur bis zu $t = 700^\circ\text{C}$. Dies ist die Folge der Zunahme der Siloxangruppen



auf der Oberfläche, wenn die Dehydratation intensiver wird. Gleichzeitig geht die Isotherme aus dem Typ IV in den Typ V über.

Zum Punkt 2 kann im allgemeinen festgestellt werden, daß die Rehydratisierung der aktiven Gruppen um so rascher vor sich geht, je höher der relative Wasserdampfdruck ist. Die Siloxangruppen rehydratisieren in flüssigem Wasser sehr schnell¹⁵. Andererseits kann die Geschwindigkeit der chemischen Bindung des Wassers unterhalb von $p/p_0 = 0,3$, d. h. bei noch nicht vollständig ausgebildeter unimolekularer Sorbatschicht, als praktisch unendlich klein betrachtet werden¹⁸. KISELEV und Mitarbeiter¹⁹ haben ferner gezeigt, daß die sorbierte Wassermenge an dehydratisierten Silicagel-Oberflächen bei mittleren relativen Dampfdrücken sehr stark ansteigen und daß gleichzeitig auch die Angleichzeiten stark zunehmen. Von diesen Zuständen aus entwässerte Proben weisen schon merkliche Mengen chemisch gebundenen Wassers auf.

Im Gegensatz zum Silicagel rehydratisiert sich Titanoxid auch schon bei sehr kleinen relativen Dampfdrücken in kurzer Zeit^{9, 20}.

Die Hydratation von Magnesiumoxid und die darauf folgende Phasenänderung bei verschiedenen relativen Dampfdrücken wurde kürzlich von FEITKNECHT und BRAUN gravimetrisch, röntgenographisch und mit dem Elektronenmikroskop untersucht²¹.

Die Frage unter Punkt 3 wurde ebenfalls in vielen Arbeiten untersucht. Für Silicagel z. B. beträgt die maximale Oberflächenbedeckung mit Silanolgruppen



rund 8 OH-Gruppen per 100 \AA^2 . Dies ergibt einen effektiven Flächenbedarf von $12,5 \text{ \AA}^2$ je OH-Gruppe, woraus die jeweilige Zahl der oberflächlichen Silanolgruppen aus der irreversibel gebundenen Wassermenge berechnet werden kann^{14, 22}.

KIPLING und PEAKALL²³ haben die Menge des chemisorbierten Wassers an γ -Aluminiumoxid aus den Gitterparametern berechnet. Die Übereinstimmung mit experimentellen Werten ist recht befriedigend, obwohl solche Berechnungen dadurch erschwert sind, daß das Wasser auch im Inneren der Kristallite gebunden werden kann²⁴.

2. Sorption unter Bildung eines Hydrates

2.1. Klassifizierung der Hydrate

BARRER und Mitarbeiter²⁵ haben die Hydrate in zwei Hauptgruppen eingeteilt:

1. nichtstöchiometrische Hydrate,
2. stöchiometrische Hydrate.

Zu den nichtstöchiometrischen Hydraten zählen in erster Linie die Zeolith-Wasser-Systeme, in welchen ähnliche Ion-Dipol-Kräfte wirksam sind wie in vielen anderen ionischen Sorbentien, wie z. B. in den synthetischen Ionenaustauschern. Im Gegensatz zu diesen letzteren wird das Sorptionsverhalten der Zeolithe weitgehend durch die Kristallstruktur bestimmt und zeichnet sich durch eine treppenförmige Sorptionsisotherme aus.

Die stöchiometrischen Hydrate können in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. niedermolekulare Hydrate,
2. hochmolekulare Hydrate.

Diese Einteilung ist durch die verschiedene Gestalt der Isothermen der beiden Hydrattypen begründet.

Schließlich gehören die niedermolekularen Hydrate drei verschiedenen Grundtypen an²⁶, ohne sich allerdings in ihrem Sorptionsverhalten wesentlich zu unterscheiden. Im ersten sind die Wassermoleküle durch Wasserstoffbindungen festgehalten. Ein Beispiel hierfür ist $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Im zweiten Typ sind die Wassermoleküle um die Ionen herum angeordnet und an diese kovalent gebunden. Ein solches Salz ist $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ repräsentiert den dritten Typ, in welchem die Wassermoleküle durch Ion-Dipol-Kräfte gebunden sind.

Eine sehr detaillierte Klassifizierung der Kristallhydrate wurde von BARRER²⁷ ausgearbeitet.

2.2. Sorptionsverhalten der Hydrate

Das Sorptionsverhalten der Hydrate wird auf zwei Arten charakterisiert, nämlich durch ihre Sorptionsisotherme und durch die Dehydratationsisobare. Aus diesen Zustandsfunktionen läßt sich ein charakteristisches Größenpaar, der Dissoziationsdruck bei gegebener Temperatur und die Dissoziationstemperatur bei gegebenem Druck ableiten. Das System ist hinsichtlich der Phasenregel monovariant.

Bei der Bildung mehrerer Hydrate durch dasselbe Salz beziehen sich diese Größen auf die jeweilige Hydratstufe. Solche Werte findet der Leser u. a. bei BONNELL und BURRIDGE²⁸ für verschiedene Kristallhydrate.

Die beiden Größen, der Dampfdruck und die Temperatur der Hydrate, sind durch eine Funktion verknüpft, die durch Auftragung von $\log p$ gegen $1/T$ wie gerade Sorptionsisothermen dargestellt werden kann. Viele Gleichungen dieser Form findet man u. a. bei COLLINS und MENZIES für Erdalkalihalogenide²⁹.

Bei der Dehydratation eines Kristallhydrates entsteht eine neue Phase. Nach FROST und Mitarbeitern³⁰ können dabei folgende Vorgänge stattfinden:

1. Kristalline Ausgangssubstanz → kristallines Endprodukt + Wasserdampf.
2. Kristalline Ausgangssubstanz → amorphes Zwischenprodukt + Wasserdampf.
3. Amorphes Zwischenprodukt → kristallines Endprodukt.

Bei sehr niedrigen relativen Wasserdampfdrücken spielt sich die Reaktion vorwiegend nach Schema 2 und bei höheren Dampfdrücken nach Schema 1 ab. Der Vorgang 3 kommt einer Kristallisation aus übersättigter Lösung nahe und wird durch höheren Wasserdampfdruck beschleunigt.

2.3. Typische Hydratbildner

2.3.1. Nichtstöchiometrische Hydrate

Ein wichtiger Vertreter dieser Gruppe ist der zu den Tonmineralien gehörende Montmorillonit. Dieses Sorbens ist durch eine laminaire Kristallstruktur gekennzeichnet, die sich in der Richtung der *c*-Achse expandieren kann^{31,32}. Eine Übersicht über diese und verschiedene andere Strukturen solcher anisotrop quellbarer Kristalle findet der Leser bei BARRER³³. Die Sorptionsisotherme des Montmorillonits nach BARRER und McLEOD³⁴ ist in Abb. 4 wiedergegeben.

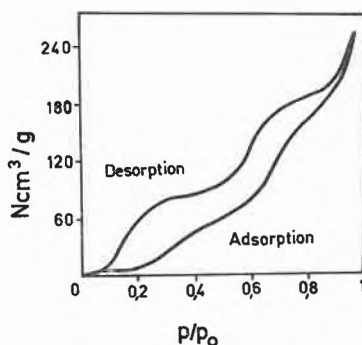


Abb. 4. Sorptionsisotherme des Natrium-Montmorillonits bei $t = 50^\circ\text{C}$

Wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, handelt es sich hier um eine zweistufige Isotherme. Vorerst erfolgt die Ausbildung einer unimolekularen Sorbatschicht zwischen den inneren Kristallflächen bei sprunghafter Expansion des Gitters, worauf sich eine zweite Schicht anlagert, bis schließlich, bei hohen relativen Drücken, Kapillarkondensation auftritt.

2.3.2. Niedermolekulare stöchiometrische Hydrate

Abb. 5 zeigt die treppenförmige Isotherme des Magnesiumsulfates mit Sprüngen bei 1, 2, 4, 5 und 6 Molekülen Wasser pro Mol Salz. Solche Isothermen sind charakteristisch für niedermolekulare Kristallhydrate.

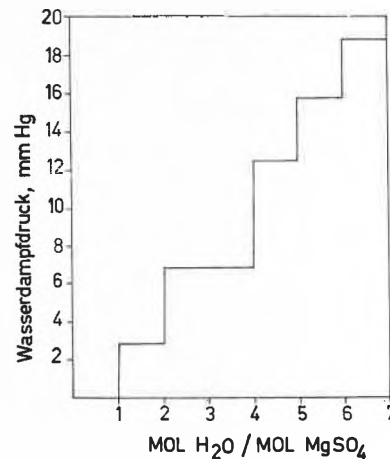


Abb. 5. Sorptionsisotherme des Magnesiumsulfates bei Zimmertemperatur³⁵

Das als Trocknungsmittel benutzte Magnesiumperchlorat z.B. ergibt eine ähnliche Treppenkurve mit Sprüngen bei 2, 4 und 6 Molen Kristallwasser, die bei $t = 23^\circ\text{C}$ Dampfdrücken von $< 0,56 \cdot 10^{-3}$, $8,15 \cdot 10^{-3}$ und $20,9 \cdot 10^{-3}$ mm Hg entsprechen³⁶.

Einen speziellen Fall stellt das technisch wichtige Calciumsulfat dar. Das Hemihydrat wird schon bei einem sehr niedrigen relativen Dampfdruck gebildet, falls die Calciniertung nicht bei zu hoher Temperatur erfolgte. Das Dihydrat entsteht hingegen sehr langsam und nur bei Gegenwart von praktisch gesättigtem Wasserdampf. Die Isotherme, dargestellt als sorbierte Wassermenge als Funktion des relativen Druckes, verläuft daher als beinahe horizontale Linie in der Höhe, die der Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Desorptionskurve des Dihydrates liegt darüber und ist ebenfalls eine fast horizontale Gerade³⁷.

2.3.3. Hochmolekulare stöchiometrische Hydrate

Das bestuntersuchte derartige Hydrat ist dasjenige der Cellulose. Die native Form ist zur Hydratbildung nicht befähigt, dagegen die regenerierte Form, die sogenannte Cellulose II. Es wird die Bildung zweier Hydrate angenommen:

| Bezeichnung | Mol Wasser pro Mol Glucoseanhydrid | Prozent Wasser auf Trockenbasis |
|-------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Hydrat I | 1/3 | 3,7 |
| Hydrat II | 4/3 | 14,8 |

Die Existenz stöchiometrischer Hydrate bei Cellulose wird aber auch in Frage gestellt³⁹. Das Kristallgitter deformiert sich bei der Wasseraufnahme in charakteristischer Weise, wie dies von HERMANS und Mitarbeitern^{40,41} und auch von anderen Autoren⁴² eingehend untersucht worden ist. Die Sorptionsisotherme eines solchen hochmolekularen Hydrates ist eine kontinuierliche Kurve im

Gegensatz zur Treppenkurve der niedermolekularen Sorbentien. Dies ist bedingt dadurch, daß der Dampfdruck eines Kristallhydrates von der Größe der Kristalle abhängig ist und daß die Kristallite in einer hochmolekularen Substanz alle möglichen Größen von wenigen Elementarzellen bis zu mikroskopischen Dimensionen aufweisen. Der Einfluß der Streuung der Kristallgröße auf die Art der Isotherme wurde von POWERS⁴³ für mikrokristalline Hydrate in Zusammenhang mit der Dehydrationsisobaren des Portlandzementes und dessen Komponenten nahegelegt. Die Form einer solchen Isotherme hängt von der Größenverteilung der Kristallite ab und wurde in der Tabelle 1 ohne nähere Bezeichnung des Types gelassen.

2.4. Dehydrationsisobare

Dehydrationsisobaren werden oft bei der Untersuchung von Kristallhydraten aufgenommen. Die Form einer solchen Isobare kann über die Existenz von Phasen mit stöchiometrischen Hydratstufen Auskunft geben.

Einen solchen Fall stellen die Alkalisalze der Fettsäuren dar, deren Hydratwasser bei Temperaturerhöhung entweder sprunghaft oder kontinuierlich abgegeben wird.

Abb. 6 zeigt die von MILLIGAN und Mitarbeitern⁴⁴ bei $p = 10^{-6}$ mm Hg aufgenommene Isobare des α -Natriumpalmitates. Der außerordentlich niedrige Druck wurde gewählt, damit die Wasserabgabe bei niedriger Temperatur erfolgte und keine thermische Zersetzung der Seifen zu befürchten war.

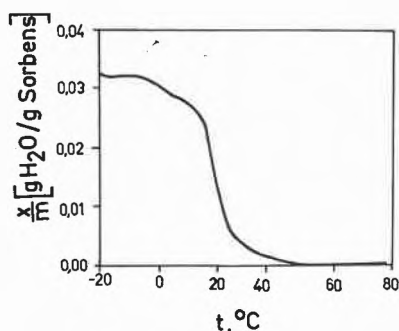


Abb. 6. Dehydrationsisobare des α -Natriumpalmitat-Hemihydrates

Aus Abb. 6 ist ersichtlich, daß diese Form des Natriumpalmitates ein stöchiometrisches Hemihydrat bildet. Demgegenüber ist die Dehydrationsisobare einiger anderer Seifen eine kontinuierliche Kurve, die das Nichtvorhandensein einer Hydratphase bezeugt. Die entsprechenden Sorptionsisothermen des α -Natriumpalmitates bei $t = 29,9^\circ\text{C}$ und $40,4^\circ\text{C}$ findet der Leser bei WIRTH und KOSIBA⁴⁵.

MILLIGAN und WEISER⁴⁶ haben in ausgedehnten Versuchen die Existenz von stöchiometrischen Hydraten bei verschiedenen Zeolithen nach dieser Technik untersucht.

3. Sorption ohne Strukturänderungen

Diese Art von Wasserdampfsorption ist eine reine physikalische Oberflächenerscheinung. Sie läßt sich am besten an Sorbentien studieren, die aus gut ausgebildeten, makroskopischen Kristallen wasserunlöslicher Substanzen bestehen. Da die Kapillarkondensation in diesem Fall erst bei hohen relativen Dampfdrücken in Erscheinung tritt, kann die durch reine Oberflächen sorbierte Wassermenge an diesen Sorbentien in einem breiten Dampfdruckbereich untersucht werden.

Wichtigstes Merkmal dieser Sorption ist die eindeutige Abhängigkeit der sorbierten Menge von der zugänglichen Oberfläche des betreffenden Sorbens. Dies wurde z. B. von DE BOER und Mitarbeitern⁴⁷ an wasserfreiem Aluminiumoxid demonstriert. Die Oberfläche der Sorbentien wurde mittels Sorption von Laurylsäure aus Lösung bestimmt.

3.1. Persorption

Einen besonderen Fall der reinen Oberflächensorption stellt die von McBAIN⁴⁸ «Persorption» genannte adsorptive Bindung von Wassermolekülen in Poren und Kanälen molekularer Dimensionen dar. Neuerdings spricht man von Einschlußverbindungen oder «Interkalation»; der rein sorptive Charakter der Bindung kommt jedoch am besten in der McBainschen Bezeichnung zum Ausdruck. Die Erscheinung tritt besonders ausgeprägt an den sogenannten Molekularsieben oder porösen Kristallen auf⁴⁹. Auch andere kapillarporöse Festkörper zeigen bei niedrigen relativen Dampfdrücken diese Sorptionsart. Molekularsiebe wurden von BARRER und seiner Schule⁵⁰ in großer Zahl hergestellt und auf ihre Sorptionseigenschaften untersucht. Solche Sorbentien werden heute kommerziell mit nominalen Porendurchmessern von 3, 4, 5 und 10 Å hergestellt. Dies sind die Durchmesser von «Fenstern», durch welche die kleineren Sorbatmoleküle in das innere Porensystem der Kristalle gelangen können.

Der Bindungsmechanismus der Wassermoleküle beruht auf sehr starken Ion-Dipol-Kräften und ist mit großen Enthalpieänderungen verbunden. Die Wassermoleküle

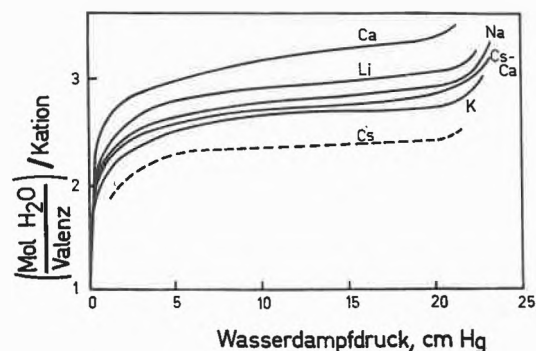


Abb. 7. Sorptionsisothermen von Faujasit, mit verschiedenen Kationen beladen, bei $t = 70^\circ\text{C}$ ²⁴

werden bereits bei sehr niedrigen relativen Dampfdrücken in großer Zahl gebunden, und die Isotherme hat einen charakteristischen Verlauf, wie Abb. 7 zeigt.

Es liegt also eine Isotherme vom Typ I vor, wenn man von der kleinen Krümmung bei sehr hohen relativen Drücken absieht. Der lange, fast horizontale Ast ist durch das nahezu vollständige Fehlen von größeren Poren bedingt.

Abb. 7 demonstriert ferner den Einfluß der Hydratation von Kationen auf die Wasserdampfsorption von natürlichen Kationenaustauschern, vgl. Abschnitt 4.2.1.

3.2. Sorption von hydrophilen Oberflächen

Die Wasserdampfsorption an hydrophilen Oberflächen ist durch eine S-förmige Isotherme vom Typ II gekennzeichnet. Sie verläuft vollständig reversibel, d. h. ohne Hysterese. Besonders eingehend wurden aus dieser Sorbensgruppe Bariumsulfat^{51, 52, 53}, Quarz^{54, 21} und Anatas^{55, 56, 57, 58} untersucht. Typische Isothermen von Bariumsulfat zeigt Abb. 8.

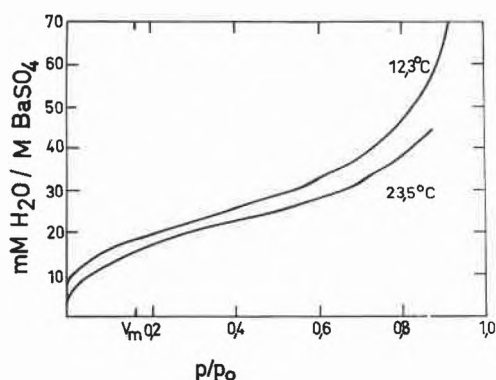


Abb. 8. Sorptionsisothermen des Wasserdampfes an Bariumsulfat⁵³

Die Sorption von Wasserdampf an starren hydrophilen Festkörpern hängt in erster Linie von der Art der Atome auf ihrer Oberfläche ab. Daneben spielt die morphologisch bedingte Heterogenität der Oberfläche bzw. das Energiespektrum der aktiven Stellen die wichtigste Rolle⁵⁹. Schließlich wird die Packungsdichte der Sorbatmoleküle auch von der Zahl der Sorptionszentren pro Flächeneinheit des Sorbens bestimmt⁶⁰.

Bei sehr kleinen relativen Drücken werden die Wassermoleküle vereinzelt gebunden, so daß nur die Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Sorbat wirksam sind. Mit zunehmendem Druck nimmt die Oberflächenbedeckung gegen eine unimolekulare Schicht zu, wobei auch die Kräfte zwischen den benachbarten Sorbatmolekülen in Erscheinung treten (engl. cooperative sorption). Wenn dies aus sterischen Gründen möglich ist, werden die Wassermoleküle in der ersten Schicht durch zwei Wasserstoffbindungen an der Oberfläche festgehalten^{61, 54}.

Beim weiteren Erhöhen des relativen Dampfdruckes fängt die multimolekulare Adsorption mit der Anlagerung weiterer Sorbatschichten an. Wenn die Kapillarkondensation an den Berührungsstellen der Sorbepartikel ausgeschaltet werden könnte, würde diese Art der Wasserdampfsorption in der unmittelbaren Nähe des relativen Druckes von 1 mit der Ausbildung einer kleinen Anzahl von Sorbatschichten beendet sein⁶². Die Struktur des Sorbens erleidet während des Adsorptionsvorganges keinerlei Änderungen.

Ein besonderes Glied dieser Sorbensgruppe ist das Silicatglas. In hygroscopischer Hinsicht weist der Sorptionsvorgang an diesem Sorbens gewisse Ähnlichkeiten mit der Wasserdampfsorption an den glasigen übersättigten Lösungen oder Schmelzen niedermolekularer Substanzen auf. Infolge seiner außerordentlich hohen Viskosität bildet sich jedoch zuerst eine temporäre Sorbatschicht auf der Oberfläche, während die Diffusion in das Innere des Glases nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit vor sich geht. Das Silicatglas wird deshalb meistens als ein Festkörper mit reiner Oberflächenadsorption behandelt^{63, 64}. Neben Chemisorption wird das Wasser durch Silicatglas hauptsächlich als Hydratationswasser der vorhandenen Alkaliionen gebunden⁶⁵.

Die theoretische Behandlung solcher Sorptionsisothermen erfolgt meistens auf Grund der Brunauer-Emmett-Tellerschen Mehrschichten-Adsorptionstheorie⁶⁶. Näheres über diese und andere Sorptionstheorien findet der Leser in verschiedenen Monographien^{2, 67, 55}.

3.3. Sorption an hydrophoben Oberflächen

Graphit ist der bekannteste Vertreter dieser Sorbensgruppe. Die Kristalloberfläche ist hydrophob mit einem Kontaktwinkel von 84,2°⁶⁸. Eine statistische unimolekulare Schicht bildet sich erst bei $p/p_0 = 0,9$ aus.

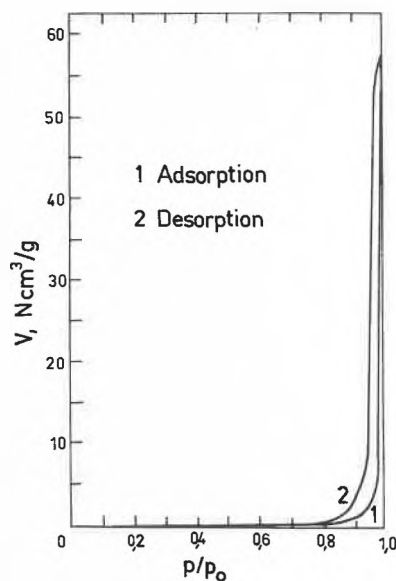


Abb. 9. Sorptionsisotherme des Graphits⁶⁹

Die mit Wasserdampf bestimmte Oberfläche ist 1000- bis 1500mal kleiner als die mit unpolaren Gasen. Die Wasserverbindung erfolgt nicht an der Oberfläche selbst, sondern an vereinzelt vorkommenden polaren Verunreinigungen, wie z. B. an oberflächlichen Sauerstoffatomen. Die Sorptionswärme ist kleiner als die Kondensationswärme des Wassers und nähert sich diesem Wert gegen $p/p_0 = 1$. Die Isotherme ist vom Typ III, vgl. Abb. 9. Eine sehr schmale Hysteresisschleife zeigt sich bei hohen relativen Dampfdrücken.

Enthält die Oberfläche mehr sauerstoffhaltige Stellen, den sogenannten Sauerstoffkomplex, so steigt die Sorptionsfähigkeit stark an, und die Isotherme geht in den Typ II über⁷⁰. Ähnlich wie die Zunahme der Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs wirkt auch die Zunahme des Aschengehaltes auf die Wasserdampfsorption vom Graphit, s. Abb. 10⁵⁵.

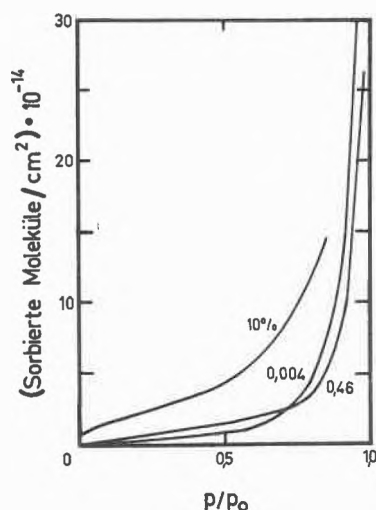


Abb. 10. Sorptionsisothermen des Graphits mit 10%, 0,46% und 0,004% Asche. Die unterste Kurve entspricht einem Graphit ohne Sauerstoffkomplex

Ein ionisches Sorbens mit hydrophober Oberfläche ist das als Keimbildner bei künstlicher Regenerzeugung benutzte Silberjodid⁷¹. Die Wassermoleküle belegen eine Fläche von etwa 100 \AA^2 bei der unimolekularen Oberflächenbedeckung. Auch dieses Sorbens weist eine Isotherme vom Typ III auf⁷². Andere Autoren haben jedoch eine Isotherme vom Typ II gefunden⁷³.

4. Sorption mit Strukturänderung

Dieser Vorgang, auch Quellung genannt, ist die typische Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und hydrophilen makromolekularen Substanzen. Die Erscheinung hat verschiedene Merkmale, die von KATZ⁷⁴ und BAR-KAS⁷⁵ diskutiert wurden. Im wesentlichen werden als quellbare Körper feste, meistens hochmolekulare Substanzen bezeichnet, die ihr Volumen bei der Sorption vergrößern und ihre Homogenität sowie eine gewisse Form-

festigkeit bis zu den höchsten relativen Wasserdampfdrücken hinauf bewahren. Der Übergang zu niedrigeren Polymeren und Monomeren mit entsprechender Änderung des Sorptionsverhaltens wurde von FREY und MOORE⁷⁶ und neuerdings von RAMSDEN und Mitarbeitern⁷⁷ eindrücklich demonstriert.

Eines der wichtigsten Merkmale der Quellung im Gegensatz zur reinen Oberflächensorption ist die Unabhängigkeit der sorbierten Wassermenge von der physikalischen Oberfläche des betreffenden Sorbens. Besonders einleuchtend wurde diese Unabhängigkeit von BENSON und Mitarbeitern⁷⁸ an verschiedenen hergestellten Eiweißpräparaten bewiesen. Die spezifische Oberfläche wurde wie üblich durch Adsorption von Stickstoff bei $T = 77^\circ\text{K}$ ermittelt. Wiewohl diese Oberfläche in gewissen Fällen sehr stark, im Extremfall 1 zu 54, variierte, wurden in der Sorptionsfähigkeit gegenüber Wasserdampf bei Zimmertemperatur nur verschwindend kleine Unterschiede festgestellt. Rein formell gerechnet ergibt sich aus der Wasserdampfsorption bei verschiedenen Stärkesorten eine 100- bis 2000fach größere «Oberfläche» als aus der Stickstoffadsorption⁷⁹.

Die quellbaren Körper können grundsätzlich in zwei Gruppen eingeteilt werden:

1. begrenzt quellbare Körper,
2. unbegrenzt quellbare Körper.

Der Unterschied besteht darin, daß die Sorptionsisotherme der Gruppe 1 die Achse von $p/p_0 = 1$ mit einer endlichen Steigung erreicht, während sie sich bei der Gruppe 2 dieser Achse asymptotisch nähert und der gequollene Stoff in eine makromolekulare Lösung übergeht. Ein Beispiel dieser Gruppe ist das in Tabelle 1 aufgeführte Protein Salmin.

Die Sorbentien der Gruppe 1 können auf Grund ihrer Struktur und Sorptionseigenschaften folgendermaßen klassifiziert werden:

1. kristalline Sorbentien,
2. amorphe Sorbentien,

wobei die Gruppe 2 weiter in schwach polare und stark polare Körper unterteilt werden kann.

4.1. Kristalline quellbare Körper

Typische Glieder dieser Gruppe sind einige kristalline Proteine, wie β -Lactoglobulin und Serumalbumin. Diese Eiweiße haben eine gewöhnliche Isotherme vom Typ II. Die Dimensionen der Elementarzelle ändern sich bei der Wasseraufnahme in allen drei Richtungen. Die Wasserdampfsorption verläuft praktisch ohne Hysteresis, was darauf hinweist, daß das Wasser in diesen Kristallen eine ähnliche Funktion hat wie in einer Lösung⁸⁰. Es muß jedoch erwähnt werden, daß gewisse Proteine das Wasser unter eindimensionaler (zeolithischer) Quellung sorbieren.

4.2. Amorphe quellbare Körper

Die meisten hochmolekularen Substanzen weisen vollständig ungeordnete, amorphe und mehr oder weniger geordnete Bezirke auf, deren Ordnungszustand bis zur gut definierten Kristallinität reichen kann. Für die Wasserdampfsorption solcher Sorbentien ist vorwiegend der amorphe Teil verantwortlich, wenn auch die Sorption auf der Oberfläche der Kristallite nicht vernachlässigt werden kann. Dennoch besteht zwischen amorphem Anteil und absoluter Sorptionsfähigkeit bei gegebenem relativem Dampfdruck ein ziemlich eindeutiger Zusammenhang, der geeignet ist, das Mengenverhältnis amorpher und kristalliner Bereiche mit Hilfe von Sorptionsmessungen (engl. sorption ratio) zu bestimmen³⁹.

4.2.1. Stark polare Sorbentien

Zu diesen Sorbentien gehören alle hydrophilen ionischen und nichtionischen Makromoleküle, wie Cellulose, Stärke, Eiweißkörper, synthetische Ionenaustauscher. Sie haben eine Sorptionsisotherme vom Typ II mit einer gut ausgebildeten Hysteresisschleife. Cellulose ist unter allen festen Sorbentien die bezüglich Wasserdampfsorption meistuntersuchte Substanz. Ihre Isotherme ist aus den Pionierarbeiten von URQUHART und WILLIAMS⁸¹ in Abb. 11 reproduziert.

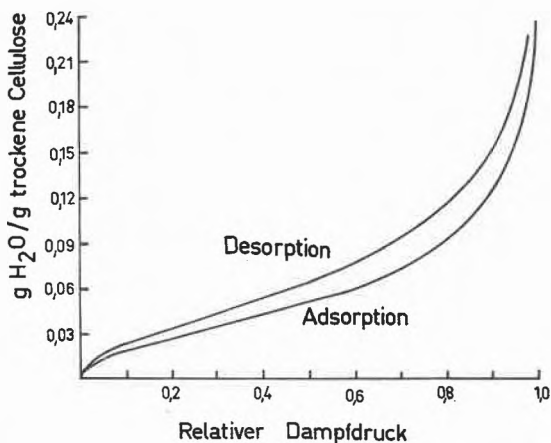


Abb. 11. Sorptions- und Desorptionskurve der Baumwolle bei $t = 25^\circ\text{C}$

Isothermen von Kationen- und Anionenaustauschern, die mit verschiedenen Ionen beladen sind, findet man bei BOYD und SOLDANO⁸². Sorptionsisothermen von Eiweißkörpern findet man u. a. in einer früheren Arbeit von BULL⁸³.

Die molekulare Deutung solcher Isothermen versucht die Bindungsstellen innerhalb des Polymernetzes zu lokalisieren und die Anzahl der pro Stelle gebundenen Wassermoleküle zu ermitteln⁸⁴.

In makroskopischer Hinsicht scheint die Wasserdampfsorption von quellbaren Körpern in erster Linie von ihrer Dichte abhängig zu sein. Die Struktur der

Xerogele ist gekennzeichnet durch Lockerstellen, in denen die Polymerketten nicht so dicht gepackt sind wie in den kristallinen Bezirken. Diese ungeordneten Bereiche variieren bezüglich Ausdehnung und Packungsdichte der Kettensegmente, und man kann von einer Mikro- bzw. Ultramikroporosität sprechen⁸⁵. Bei kleinen relativen Dampfdrücken werden die Wassermoleküle in diesen molekularen Hohlräumen durch außerordentlich starke Kräfte, z. B. durch drei bis vier Wasserstoffbindungen, gebunden. Die Volumzunahme des Festkörpers ist dabei viel kleiner, als dem Volumen des sorbierten Wassers entsprechen würde^{88, 86}. Der ganze gegen die Druckachse konkave Teil der Isotherme ist durch die Wasseraufnahme in solchen Lockerstellen bedingt. Dies wird am besten durch einen Vergleich der Sorptionsisothermen des amorphen Anteiles der Cellulose und des ebenfalls amorphen Glucoseglases veranschaulicht⁸⁷, s. Abb. 12.

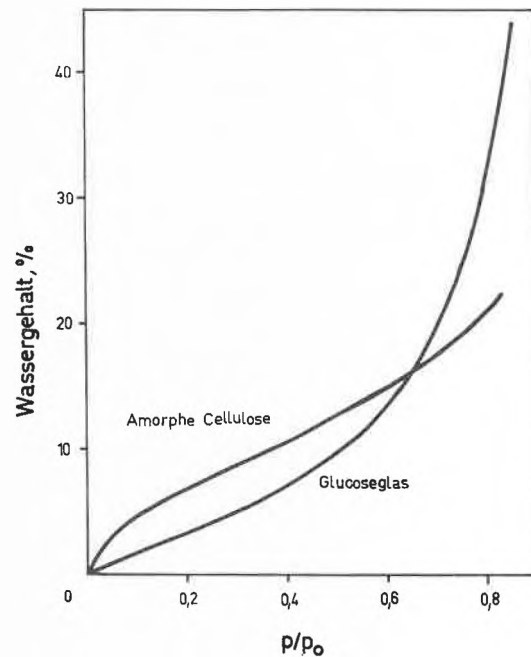


Abb. 12. Sorptionsisothermen der amorphen Cellulose und des Glucoseglases

Die Isotherme der Cellulose in Abb. 12 wurde aus den von JEFFRIES⁸⁸ ermittelten Isothermen der Baumwollfaser berechnet, wobei eine gewisse Annahme über den kristallinen Anteil gemacht werden mußte⁸⁹. Die Isotherme des Glucoseglases stammt von MAKOWER und DYE⁹⁰.

Im Gebiet mittlerer und hoher relativer Drücke wird der Verlauf der Isotherme weitgehend durch das Entgegenwirken der elastischen Kräfte des Polymers und der osmotischen Treibkraft des Sorptionsvorganges bestimmt. Infolge der Spannung, die durch die Quellung hervorgerufen wird, übt die gequollene Phase einen Widerstand gegen die Aufnahme weiterer Wassermoleküle

aus (sogenannter Quellungsdruck). Dieser kann einem äußeren hydrostatischen Druck gleichgesetzt werden, der den Zutritt von neuen Wassermolekülen bei einer kleinen Erhöhung des Dampfdruckes gerade verhindern würde⁹². Sehr einleuchtend wurden diese Verhältnisse an Gummi erörtert^{91, 92}.

Die Spannung, die bei der Quellung des Polymeren entsteht, hängt von der Struktur desselben, d.h. vom Energiespektrum der Haftstellen zwischen den Makromolekülen, ab. Besonders wirksam in der Herabsetzung der Sorptionsfähigkeit ist die Vernetzung durch Hauptvalenzverbindungen⁹³, wozu s. Abb. 13.

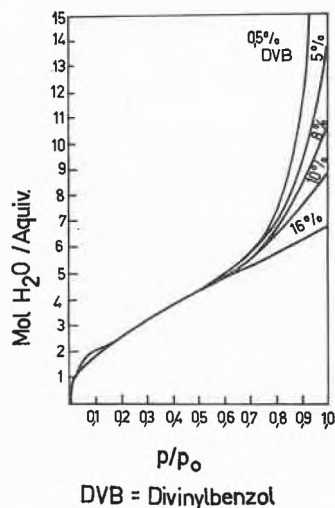


Abb. 13. Sorptionsisothermen der Polyvinylsulfonsäure bei verschiedenen Vernetzungsgraden⁹²

Ähnlich wirken die kristallinen Bereiche der Hochpolymeren auf die Quellbarkeit der dazwischenliegenden amorphen Anteile ein.

Bei hohen relativen Dampfdrücken kommt die Sorption einem Lösungsvorgang der beweglichen Molekülsegmente der Polymerketten gleich⁹⁴. Die Struktur des Sorbens ändert sich also bei jeder Änderung der sorbierten Wassermenge. Dies kommt u.a. auch im zeitlichen Verlauf der Sorptionsvorgänge an solchen Sorbentien zum Ausdruck, wobei sich die primäre Wasseraufnahme oder -abgabe oft viel rascher vollzieht als die dadurch hervorgerufene Strukturänderung⁹⁵.

4.2.2. Schwach polare Sorbentien

Zu den schwachpolaren hochmolekularen Sorbentien zählen die acylierten Cellulosen, Polyvinylalkohol und eine Reihe anderer Polymere. Diese Substanzen zeichnen sich durch eine Isotherme vom Typ III aus, wie Abb. 14 zeigt.

Ähnliche Isothermen findet der Leser bei DAY⁹⁷ für Polystyrol, Cellulosetriacetat und Polyvinylchlorid.

Im Gegensatz zu den stark polaren Sorbentien verläuft die Sorption an diesen Substanzen vollständig re-

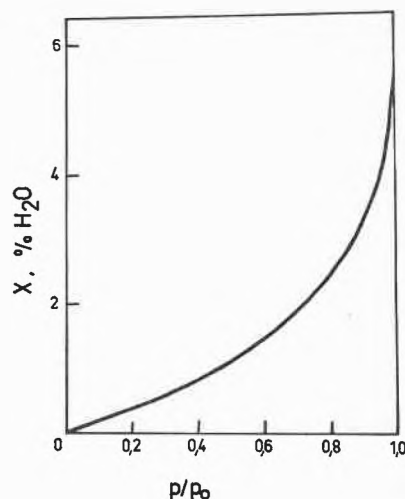


Abb. 14. Wasserdampf-Sorptionsisotherme des Polyvinylacetats bei $t = 40^\circ\text{C}$ ⁹⁶

versibel, und die Enthalpieänderungen sind gleich oder sogar kleiner als die Kondensationswärme des Wassers. Bei höheren Temperaturen sorbieren solche Substanzen deshalb mehr Wasser als bei niedrigeren.

5. Kapillarkondensation

Die Kapillarkondensation ist eine weitgehend unspezifische Wasserbindungsart, die auf der Herabsetzung des Dampfdruckes von Flüssigkeiten durch die Krümmung ihrer Oberfläche in einer Kapillare beruht. Die Individualität der Sorbentien bei dieser Wasserbindung kommt in der Porenstruktur und im Benetzungswinkel der Kapillarwände zur Geltung.

Der Zusammenhang zwischen Krümmung des Meniskus und Reduktion des Dampfdruckes in Poren von festen Sorbentien wird durch die Kelvinsche Gleichung beschrieben⁹⁸:

$$\frac{P}{P_0} = e^{-2\sigma v \cos \theta / \bar{r} RT},$$

σ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit,
 v = molares Volumen der Flüssigkeit,
 θ = Benetzungswinkel der Kapillarwand,
 \bar{r} = harmonischer Mittelwert der beiden Krümmungsradien r_1 und r_2 bei nichtkreisförmigem Querschnitt der Kapillare, d.h.

$$\frac{2}{\bar{r}} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad 99.$$

Der Winkel θ kann bei den meisten hydrophilen Sorbentien gleich Null gesetzt werden, womit das Glied $\cos \theta$ aus der Gleichung ausfällt. Ein wichtiges kapillarporöses Sorbens, die Aktivkohle, hat indessen eine mehr oder weniger hydrophobe Oberfläche, und der Cosinus des Benetzungswinkels wird mit 0,5 bis 0,6 angenommen. Dieser Winkel ist eine Funktion der Oberflächenbedeckung dieses Sorbens und könnte außerdem bei Adsorption und Desorption verschieden groß sein¹⁰⁰.

Bei $\theta > 90^\circ\text{C}$ kann keine Kapillarkondensation mehr auftreten.

Wenn ein Kapillarradius aus dem relativen Dampfdruck mit Hilfe der Kelvinschen Gleichung berechnet wird, ist für die Größe der trockenen Kapillare noch eine Korrektur anzubringen: Der Radius ist um die Dicke einer unimolekularen Sorbatsschicht zu vergrößern¹⁰¹. Sind die Kapillaren nicht zylindrisch und von verschiedener Größe, so hat das \bar{r} den Sinn eines äquivalenten Radius. Ein ideales Sorbens mit einheitlichen Poren vom Radius r wird den gleichen Dampfdruck ergeben wie das untersuchte reale Sorbens mit uneinheitlichen und unregelmäßig geformten Kapillaren.

Die Kelvinsche Gleichung ist in ihrer ursprünglichen Form nur für den Desorptionsast einer Sorptionsisotherme gültig, bei welchem sich das Phasengleichgewicht über einem bereits vorhandenen Meniskus einstellen kann. Für den Adsorptionsast wird eine gewisse Verzögerung der Meniskusbildung angenommen¹⁰², die gleichzeitig als Ursache der Hysterese bei der Kapillarkondensation angesehen wird.

Der Gültigkeitsbereich der Kelvinschen Gleichung bezüglich des Porenradius oder des relativen Druckes ist begrenzt. Von einer Kapillarkondensation kann nur bei Poren gesprochen werden, deren Durchmesser in trockenem Zustand mindestens etwa viermal so groß ist wie der Durchmesser eines Sorbatmoleküls. Es ist im weiteren fraglich, ob die Stoffkonstanten, die in der Kelvinschen Gleichung vorkommen, für die sorbierten Moleküle in so engen Poren noch die gleichen Werte haben wie im normalen Zustand. Die unterste Grenze der Anwendbarkeit der Gleichung für Wasserdampf kann deshalb im allgemeinen auf $p/p_0 = 0,2$ gesetzt werden.

5.1. Die Porenstruktur der festen Körper

Bei der Untersuchung der Porenstruktur von festen Körpern muß vor allem zwischen primärer und sekun-

därer Porenstruktur unterschieden werden. Unter primären Poren versteht man diejenigen, die sich innerhalb der Sorbensteilchen befinden. Die Poren zwischen den Teilchen werden als sekundär bezeichnet.

5.1.1. Primäre Porenstruktur

Von einer definierten Porenstruktur kann eigentlich nur bei den starren Festkörpern die Rede sein. Die meisten quellbaren Körper besitzen nämlich kein nennenswertes Porenvolumen^{39, 41, 79, 103, 104}. Unter den natürlichen makromolekularen Materialien weist nur Holz eine ausgeprägte Porenstruktur auf. Erschwert wird die Untersuchung der Kapillarstruktur quellbarer Körper ferner dadurch, daß sich die Poren unter der Zugspannung der Kapillarflüssigkeit deformieren können, was zu starker Schrumpfung solcher Sorbentien führt.

Über die Morphologie der Porenstruktur von kapillarporösen Sorbentien sind Abhandlungen von BARRER und Mitarbeitern¹⁰⁵ und von DE BOER¹⁰⁶ erschienen. Nach dem letzten Autor sind die Poren der meisten Festkörper entweder zylindrisch ohne besondere Ausweitungen oder von laminarer Gestalt. Letztere entstehen zwischen eng beieinanderliegenden ebenen Flächen (Graphit, Montmorillonit). Die Poren des Silicagels gehören zu einem Typ, der in erster Näherung zylindrisch ist und Ausbuchtungen verschiedener Größe und Gestalt aufweist. All diese Schlüsse wurden aus der Gestalt der Hysteresis-schleifen gezogen. Über die Gruppierung der Poren und deren Verhältnis zum totalen Porenvolumen sowie zur spezifischen Oberfläche des Sorbens findet der Leser bei JUHOLA und WIG¹⁰⁷ und JUHOLA und Mitarbeitern¹⁰⁸ einen Überblick.

Kapillarporöse Sorbentien werden anhand der Verteilung ihrer Poren nach dem äquivalenten Radius charakterisiert. Die einfachste Darstellung einer Porenverteilung ist ein Diagramm, in welchem das Sorbatvolumen als Funktion des Porenradius aufgetragen wird. Die

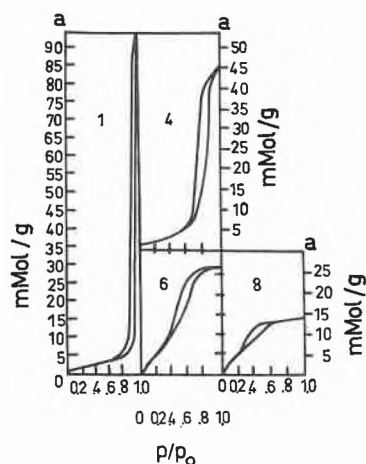


Abb. 15a. Sorptionsisothermen des Silicagels mit verschiedenen Porenverteilungen

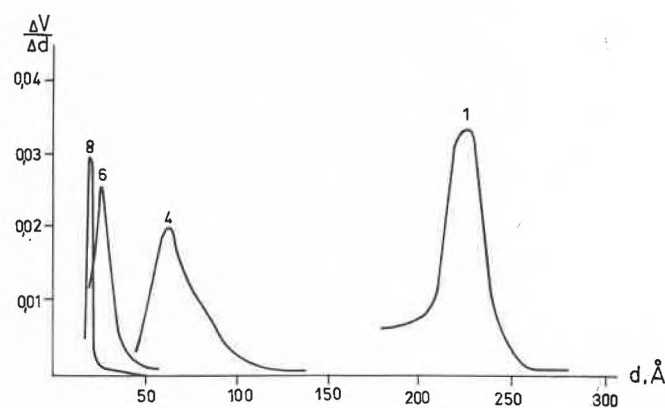


Abb. 15b. Porenverteilungskurven

Steigung dieser Kurve, dV/dr , gibt das Volumen an, welches die Poren mit Radien zwischen r und $(r + dr)$ einnehmen.

Die zwei bekanntesten kapillarporösen Sorbentien von größter theoretischer und praktischer Bedeutung sind Silicagel und Aktivkohle. Das Silicagel wurde in Tabelle 1 als hydrophile Substanz aufgeführt. Sorptionsisothermen dieses Sorbens wurden u. a. von KISELEV¹¹⁰ veröffentlicht, wobei der Übergang der Isotherme vom Typ II in den Typ IV als Folge der Verschiebung der Porenverteilung gegen kleinere Dimensionen eindrücklich demonstriert ist, s. Abb. 15 a und b (auszugsweise Darstellung der Originalabbildung).

Stark dehydratisiertes Silicagel weist eine Isotherme vom Typ V auf, vgl. Abb. 3. Charakteristische Isothermen diesen Typs hat die hydrophobe Aktivkohle, wie Abb. 16 zeigt¹¹¹.

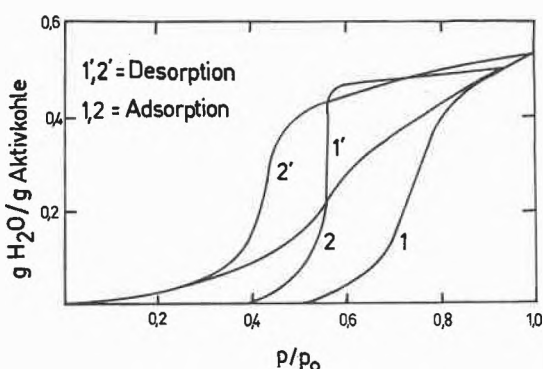


Abb. 16. Sorptionsisothermen der Aktivkohle vor (1,1') und nach (2,2') Oberflächenoxidation

5.1.2. Sekundäre Porenstruktur

Die Kapillarkondensation in den Zwischenräumen der Sorbensteilchen beginnt immer an den Berührungspunkten.

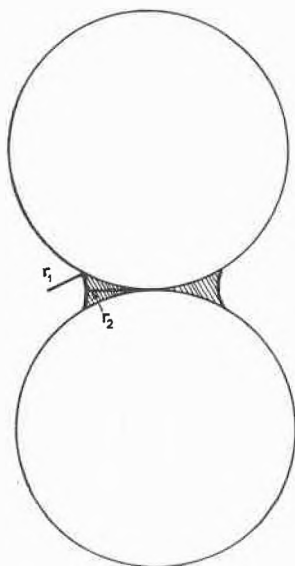


Abb. 17. Kapillarkondensation an einem Berührungspunkt⁹⁸

Hier ist der Radius des Kapillarraumes gleich Null. Er wächst mit der Entfernung vom Berührungspunkt, wie Abb. 17 für kugelförmige Teilchen zeigt.

Die Krümmungsradien gehen in die Kelvinsche Gleichung nach folgender Formel ein:

$$\frac{2}{r} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}$$

Diese Art der Kapillarkondensation geht ohne Hysterese vor sich.

Die sekundäre Porenstruktur pulverförmiger Sorbentien ist druckabhängig. Bei loser Packung der Teilchen sind die Zwischenräume groß, und die Isotherme nähert sich der Achse $p/p_0 = 1$ asymptotisch. Gepreßte Proben können hingegen eine Isotherme vom Typ IV haben und sogar Hysterese aufweisen^{112, 113}.

6. Sorption unter Bildung einer Lösung

Niedermolekulare wasserlösliche Substanzen können mit Wasserdampf in zwei verschiedenen Wechselwirkungsarten stehen, die als Extremfälle der Wasserdampfsorption betrachtet werden können. Die entsprechenden Systeme sind:

1. gesättigte Lösungen,
2. übersättigte Lösungen.

6.1. Sorption unter Bildung einer gesättigten Lösung

Für wasserlösliche, kristalline Substanzen gibt es bei jeder Temperatur einen bestimmten relativen Wasserdampfdruck, bei dem der feste Bodenkörper, die gesättigte Lösung und der Wasserdampf miteinander im Gleichgewicht stehen. Dieser Punkt des Phasendiagrammes ist dem Tripelpunkt der Einkomponenten-

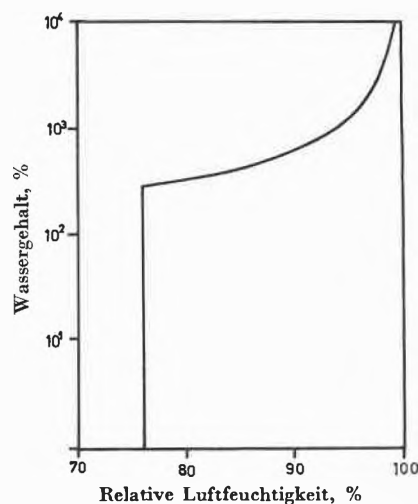


Abb. 18. Wasserdampf-Sorptionsisotherme des Natriumchlorids bei $t = 20^\circ\text{C}$

systeme analog, ist jedoch im Gegensatz dazu monovariant. Nach allgemeinem Gebrauch wird der entsprechende relative Wasserdampfdruck als die kritische Luftfeuchtigkeit oder der hygroskopische Punkt der betreffenden Substanz bezeichnet. Unterhalb dieses relativen Druckes erfolgt eine mengenmäßig sehr geringe Sorption an der Kristalloberfläche. Bei der kritischen Luftfeuchtigkeit beginnen sich die Kristalle aufzulösen, und der relative Wasserdampfdruck bleibt bis zum vollständigen Verschwinden der festen Phase konstant. Bei höheren relativen Drücken nimmt die Isotherme der Lösung einen meistens sehr steilen Verlauf, wie Abb. 18 im Falle des Natriumchlorids zeigt¹¹⁴.

Eine ausführliche Zusammenstellung der kritischen Luftfeuchtigkeiten vieler Elektrolyte findet der Leser im Buch von GÁL¹¹⁵.

Bei unreinen Stoffen sind die Knicke selten so scharf. Mehrkomponentensysteme zeigen meist eine starke Erniedrigung der kritischen Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu den einzelnen Komponenten^{116, 117}.

6.2. Sorption unter Bildung einer übersättigten Lösung

In vielen technisch wichtigen Sorbentien kommen übersättigte Lösungen als Bestandteile in amorphem festem Zustand vor¹¹⁸. Besonders leicht lassen sich Zucker und Aminosäuren in diesen Zustand überführen. Die Sorptionsisotherme solcher Lösungen ist vom Typ III und wird durch die Isotherme der Glucose in Abb. 12 repräsentiert. Ähnliche Sorptionseigenschaften weisen Saccharose in übersättigter Lösung⁹⁰ und Stärkesirup, ein typisches übersättigtes Mehrkomponentensystem¹¹⁹, auf.

Übersättigte Elektrolytlösungen wurden bisher nur von STOKES und ROBINSON untersucht¹²⁰. Calciumnitrat gibt besonders leicht übersättigte Lösungen. Eine solche Lösung geht beim Wasserentzug allmählich in ein Gel über, welches als ein festes ionisches Sorbens behandelt werden kann.

Eine Besonderheit solcher Sorbentien ist die Neigung zur Kristallisation beim Erreichen eines gewissen Wassergehaltes. Bei der Erhöhung des Wasserdampfdruckes nimmt der Wassergehalt vorerst zu, dann setzt die Kristallisation ein, und das vorher sorbierte Wasser wird wieder abgegeben. Diese Erscheinung wurde zuerst von SUPPLEE¹²¹ an Milchzuckerglasen beobachtet und später von MAKOWER und Mitarbeitern⁹⁰ und PALMER und Mitarbeitern¹²² mit Glucose und Saccharose gravimetrisch und röntgenographisch untersucht. Eine bekannte Folgeerscheinung der Kristallisation der amorphen Lactose ist die Diskontinuität der Sorptionsisotherme des sprühgetrockneten Milchpulvers bei $p/p_0 = 0,45$ bis $0,50$ ¹²¹.

Die Desorptionsisothermen mancher wasserlöslicher organischer Substanzen nehmen infolge verzögerter Kristallisation einen kontinuierlichen Verlauf bis weit unter die kritische Luftfeuchtigkeit¹²³.

7. Hysteresis

Die Hysteresis der Wasserdampfsorption an festen Körpern besteht darin, daß die bei einem bestimmten Dampfdruck sorbierte Wassermenge abhängig ist vom Weg, auf dem das Gleichgewicht erreicht wurde. Wird ein bestimmter Druck von unten her eingestellt, so ist der Wassergehalt niedriger als beim Einstellen desselben Druckes von höheren Werten her. Die Isotherme der schrittweisen Befeuchtung liegt also tiefer als diejenige der Entwässerung.

Zu jedem Dampfdruck gehören zwei extreme Wassergehalte, deren geometrischer Ort die sogenannte unterste Adsorptionskurve bzw. die oberste Desorptionskurve ist. Die erste ergibt sich, wenn die Adsorption vom vollständig wasserfreien Zustand aus begonnen wird, während die zweite bei Desorption vom Gleichgewicht mit $p/p_0 = 1$ ausgehend erhalten wird. Die beiden Kurven schließen ein Gebiet, die Hysteresisschleife, ein, in welchem jeder Punkt durch geeignete Vorbehandlung des Sorbens auf unendlich vielen Wegen erreichbar ist.

Die Hysteresis ist eine reproduzierbare Erscheinung, d.h. sie kann mit demselben Sorbens bei konstanter Temperatur in sukzessiven Sorptionszyklen beliebige Male wiederholt werden. Hierbei kann die Hysteresisschleife ganz unverändert bleiben oder sich durch Alterungserscheinungen und Strukturänderungen etwas verschieben. Eine vollständige Reproduzierbarkeit wurde von RAO^{124, 125} an kapillarporösen Sorbentien in sehr vielen Sorptionszyklen gefunden.

Ausgeprägte Sorptionshysteresis findet sich bei Sorption mit Hydratbildung, bei reiner Oberflächensorption, bei der Sorption mit Strukturänderung und bei der Kapillarkondensation. Eine diesbezügliche Übersicht der experimentellen Befunde wurde von ARNELL und MCDERMOT¹²⁶ veröffentlicht.

Echte Hysteresis darf nicht mit der Irreversibilität gewisser anderer Sorptionsmechanismen verwechselt werden. So treten bei der Chemisorption infolge chemischer Bindung des Wassers und bei der sogenannten ersten Dehydratation quellbarer und frischgefällter Gele stoffliche Änderungen im Sorbens auf, die bei weiteren Sorptionszyklen nicht mehr rückgebildet werden. Ebenfalls nur eine formelle Ähnlichkeit mit der Hysteresis weist die Entwässerungskurve mancher löslicher niedermolekularer Substanzen auf.

7.1. Hysteresis in der Hydratbildung

Hysteresis in der Wasserdampfsorption nach diesem Bindungsmechanismus tritt infolge der verzögerten Phasenbildung auf. Im Abschnitt 3.2 wurde dies am Beispiel des Calciumsulfates schon erwähnt. Besonders ausgeprägt tritt die Hysteresis bei den nichtstöchiometrischen Hydraten in Erscheinung. Abb. 4 zeigt dies am Beispiel des Montmorillonits. Ein weiteres Sorbens dieser Art ist das Kaliumbenzolsulfonat, dessen Sorptionsisothermen in Abb. 19 wiedergegeben sind.

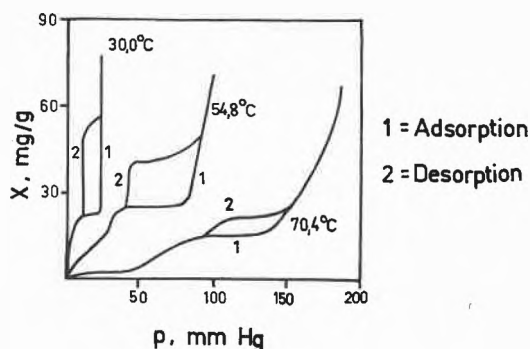


Abb. 19. Sorptionsisothermen des Kaliumbenzolsulfonates bei drei Temperaturen¹²⁷

Im Gegensatz zum Montmorillonit erstreckt sich hier die Hysteresschleife auf einen relativ engen Dampfdruckbereich und ist somit charakteristischer in ihrer Erscheinung. In beiden Fällen hängt die Hysterese mit der Expansion des Kristallgitters infolge Penetration von Wassermolekülen zusammen. Um das Eindringen in die Kristallstruktur zu erwirken, ist eine gewisse Energie erforderlich, die nur bei höherer Aktivität des Wasserdampfes vorhanden ist. Bei der Desorption werden hingegen die schon sorbierten Moleküle fester gebunden und erst bei einem niedrigeren Wasserdampfdruck sprunghaft abgegeben.

Wenn die Hysteresschleife weniger eckig ausgebildet ist als im Falle des Kaliumbenzolsulfonates, so ist dies auf eine Energieverteilung bei der Aufweitung der Kristallite verschiedener Größe zurückzuführen.

7.2. Hysterese in der Sorption ohne Strukturänderung

Hysterese tritt bei der reinen Oberflächensorption an hydrophilen kristallinen und amorphen Sorbentien nicht auf. Es kann höchstens eine Hysterese bei höheren relativen Wasserdampfdrücken, bedingt durch die sekundäre Porenstruktur von pulverförmigen Sorbentien, auftreten. Eine Ausnahme bildet die mit Sauerstoff beladene Oberfläche des Graphons, einer graphitisierten Form des Rußes. Diese Erscheinung wurde von PIERCE und SMITH⁶⁹ beobachtet und ist in Abb. 9 dargestellt. Die Autoren erklären diese Hysterese anhand der von CASSIE¹²⁸ für Wollefasern entwickelten Theorie folgendermaßen: Das Wasser wird praktisch ausschließlich an aktiven Stellen der Oberfläche, die Sauerstoff tragen, sorbiert. Bei milder oxydativer Behandlung können diese sehr weit voneinander entfernt sein. Bei der Sorption unter steigenden Dampfdrücken bilden sich Inseln von Wassermolekülen an den aktiven Stellen aus, die bei weiterer Zunahme des Dampfdruckes ineinander fließen. Damit kommt ein jedes Wassermolekül unter den Einfluß der Anziehungskräfte mehrerer Sorptionszentren und wird deshalb bei Desorption nur bei einem niedrigeren relativen Dampfdruck abgegeben.

7.3. Hysterese in der Sorption mit Strukturänderung

Die Hysterese der Wasserdampfsorption an quellbaren Körpern ist eine sehr allgemeine Erscheinung. Sie hängt mit der Struktur dieser Sorbentien und mit dem Mechanismus der Wasserbindung zusammen. Die sowohl praktisch wie theoretisch bestfundierte Theorie der Sorptionshysterese an quellbaren Körpern stammt von BARKAS⁷⁵. Sie basiert auf der Tatsache, daß die Deformationen solcher Körper nicht vollständig elastisch verlaufen. Es bleiben Restbeträge des deformierten Zustandes auch nach dem Nachlassen der deformierenden Kraft im Körper zurück. Solche Körper neigen dazu, ihre lockere Struktur, die während der Quellung entstanden ist, im Laufe der Desorption teilweise zu behalten. Dies führt zu kleineren Spannungen, zu vermindertem Quellungsdruck und zu größerer Sorptionsfähigkeit während der Desorption.

Die Schleife bei dieser Hysterese erstreckt sich bis zu den niedrigsten relativen Wasserdampfdrücken hinab und wird nur beim vollständigen Entzug des Wassers, d.h. in wasserfreiem Zustand, geschlossen. Zur Veranschaulichung des Vorganges kann die Änderung des Abstandes zwischen der Ad- und Desorptionskurve als Funktion des relativen Dampfdruckes graphisch dargestellt werden^{88, 129}.

Die Frage, ob sich die Hysteresschleife bei $p/p_0 = 1$ schließt oder – im Gegenteil – eine maximale Divergenz zeigt, wurde viel diskutiert. Dieses Problem ist experimentell genauso schwer zu lösen wie die Ermittlung der Menge des maximal gebundenen Wassers. Prinzipiell ist eine Hysterese bei $p/p_0 = 1$ ebenso gut möglich wie bei jedem anderen relativen Dampfdruck¹³⁰. Die Schleife ist selbstverständlich geschlossen, wenn die Desorptionskurve von einem Punkt in der Nähe von $p/p_0 = 1$ aus begonnen wird, der vorher durch Adsorption erreicht wurde. Eine starke Hysterese tritt jedoch meistens auf, wenn die Adsorptionskurve bei $p/p_0 = 1$ durch Befeuhtung aus der Dampfphase beendet und die Desorptionskurve nach Eintauchen ins Wasser begonnen wird. Selbst in der Löslichkeit von makromolekularen Substanzen treten hystereseähnliche Erscheinungen auf, wie dies am Beispiel der Gelatine von MARDLES¹³¹ gezeigt wurde.

Unter geeigneten Bedingungen kann jedoch eine Schließung der Schleife herbeigeführt werden¹³². Gewisse Polysaccharide, wie Dextran, schließen ihre Hysteresschleife schon bei einem relativen Dampfdruck unterhalb von 1. Die Ursache dafür ist eindeutig der Übergang aus dem Gel- in den Solzustand¹³³.

Bezüglich Hysterese ist die sogenannte erste Dehydratationskurve der meisten nativen Hochpolymere nicht maßgebend. Diese liegt durchwegs höher als sämtliche Ad- und Desorptionskurven, die mit einem schon einmal entwässerten Sorbens bestimmt wurden. Diese zuerst von URQUHART¹³⁴ an Cellulose beobachtete Erscheinung ist die Folge der tiefgehenden strukturellen

Änderungen, die bei der ersten Entwässerung vom natürlichen Zustand aus erfolgen. Solche Strukturänderungen sind jedoch bei der ersten Dehydratation meist nicht abgeschlossen, sie gehen vielmehr in sehr vielen darauffolgenden Sorptionszyklen weiter, wenn auch in ständig abnehmendem Maße. Dies ist der Grund dafür, warum die Struktur solcher Sorbentien neuerdings vor der eigentlichen Untersuchung der Wasserdampfsorption nach einem geeigneten Be- und Entfeuchtungsverfahren stabilisiert wird¹³⁵.

Kurven innerhalb der Hysteresisschleife, die sogenannten Scanning-Kurven (engl. scanning curves), wurden an quellbaren Körpern selten aufgenommen. Sie schließen sich der untersten Adsorptionskurve bzw. der obersten Desorptionskurve nur bei den beiden extremen relativen Dampfdrücken, bei $p/p_0 = 0$ bzw. 1, an, wenn auch die Empfindlichkeit der Untersuchungsmethoden vielfach ungenügend ist, um die noch bestehenden kleinen Abweichungen in gewissen Druckbereichen nachzuweisen.

Mit steigender Temperatur wird die Hysteresisschleife quellbarer Körper im allgemeinen enger und verschwindet in gewissen Fällen ganz. Bei Cellulose ist sie noch bei $t = 100^\circ\text{C}$ vorhanden¹³⁶. Diese Abnahme deutet auf zunehmende Beweglichkeit der Kettensegmente bei höheren Temperaturen hin.

7.4. Hysteresis in der Kapillarkondensation

Die Hysteresis in der Kapillarkondensation wird meistens mit der Verschiedenheit der Krümmungsradien des Meniskus bei Ad- und Desorption erklärt. Die Gestalt der Hysteresisschleife ist somit von der Porenstruktur der Sorbentien abhängig.

Für eine zylindrische, an beiden Enden offene Kapillare vom Radius r läßt sich z. B. eine einfache Formulierung der Hysteresis aus der Kelvinschen Gleichung ableiten.

Bei Adsorption wird die Wand der Kapillare zunächst mit einer Sorbatschicht belegt, für welche die beiden Krümmungsradien $r_1 = r$ und $r_2 = \infty$ sind. Nach dem im Abschnitt 5 Gesagten gilt die Beziehung⁹⁸:

$$\frac{2}{r} = \frac{1}{r}$$

Bei der Desorption ist die Kapillare anfänglich mit Wasser gefüllt. Die Verdampfung erfolgt von einem bereits bestehenden Meniskus, für welchen $r_1 = r_2 = r$ sind. In diesem Fall gilt also, daß

$$\frac{2}{r} = \frac{2}{r}$$

Daraus folgt, daß die relativen Drücke bei Adsorption, p_a/p_0 , bzw. bei Desorption, p_d/p_0 , in folgender Beziehung zueinander stehen:

$$\ln \frac{p_a}{p_0} = \frac{1}{2} \ln \frac{p_d}{p_0}$$

Der relative Dampfdruck beim Füllen der Kapillare ist also größer als bei ihrer Entleerung.

Eine andere Theorie der Sorptionshysteresis, die Tintenflasche-Theorie (engl. ink bottle theory)¹³⁷, basiert auf dem Modell einer einseitig offenen Kapillare mit kurzem, engem Hals. Über diese und andere Möglichkeiten der Deutung einer Hysteresisschleife hat DE BOER¹⁰⁶ einen umfassenden Artikel veröffentlicht.

Die Hysteresis in der Kapillarkondensation ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schleife an beiden Enden geschlossen ist. Nach unten erstreckt sich die Hysteresis bis etwa $p/p_0 = 0,35$ ¹⁰⁰, während sie gegen höhere relative Dampfdrücke um so früher verschwindet, je kleiner die Poren sind.

Ähnlich wie bei den quellbaren Körpern ist die erste Dehydratationskurve frischgefällter Gele nicht reproduzierbar. Hierzu ist auch die Syneresis zu erwähnen, die sich in einer spontanen Wasserabgabe solcher Gele unter Schrumpfung äußert. Die Strukturänderungen bei der ersten Entwässerung des Silicagels wurden besonders eingehend von VAN BEMMELEN¹³⁸ untersucht.

Die Scanning-Kurven für Wasserdampf an Aktivkohle wurden von EMMETT¹¹¹ untersucht. Die Adsorptionskurven, aufgenommen im Anschluß an eine unvollständige Entwässerung, gehen schon bei relativ niedrigem p/p_0 in die unterste Adsorptionskurve über. Andererseits gehen die Desorptionskurven im Anschluß an eine unvollständige Befeuchtung erst in der Nähe der unteren Schließung der Hysteresisschleife in die oberste Desorptionskurve über.

Bei Silicagel und anderen Metalloxydgelten wurden die Scanning-Kurven von RAO^{139, 140} untersucht. Es zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten wie bei der Aktivkohle, indem die Desorptionskurven relativ rasch in die oberste Desorptionskurve hineinlaufen, während die Scanning-Kurven bei der Adsorption sich erst in der Nähe von $p/p_0 = 1$ dem obersten Punkt der Hysteresisschleife nähern.

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER, Direktor des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Bern, danke ich für die vielen Diskussionen und Anregungen, welche wesentlich zum Entstehen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Literatur

- 1 G. N. CHRISTENSEN und K. E. KELSEY, *Holz Roh- und Werkstoff* 17 (1959) 178–88.
- 2 S. BRUNAUER, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Princeton University Press, Princeton (USA) 1943.
- 3 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Lieferung 5, System-Nummer 3, S. 1317, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- 4 A. LYKOW, *Experimentelle und theoretische Grundlagen der Trocknung*, Verlag Technik, Berlin 1955.
- 5 A. J. STAMM, *Tappi* 33 (1950) 435–9.
- 6 A. G. OBLAD, S. W. WELER und G. A. MILLS, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, II. Solid/Gas Interface*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 309–16.
- 7 R. M. BARRER, in W. E. GARNER (ed.), *Chemisorption*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, Diskussion S. 89/90.

- 8 O.M. DZIGHT, A.V. KISELEV, G.G. MUTTIK und L.D. BELYAKOVA, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, I.c.*, S. 339-42.
- 9 J.J. KIPLING und D.B. PEAKALL, in W.E. GARNER (ed.), *Chemisorption, I.c.*, S. 59-67.
- 10 W.F. KISSELEW, *Z. Chem.* 7 (1967) 369-78.
- 11 A.I. SARAKHOV, *Proc. Acad. Sci. USSR, Physic. Chem. Sect.* 112 (1957) 55-7.
- 12 S.J. GREGG, in W.E. GARNER (ed.), *Chemisorption, I.c.*, S. 68-75.
- 13 D.R. GLASSON, *J. Appl. Chem. (London)* 8 (1958) 798-803
- 14 R.K. ILER, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca (USA) 1955.
- 15 G.J. YOUNG, *J. Colloid Sci.* 13 (1958) 67-85.
- 16 M.K.B. DAY und V.J. HILL, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 946-50.
- 17 H.W. KOHLSCHÜTTER und G. KÄMPF, *Z. anorg. allg. Chem.* 292 (1957) 298-310.
- 18 M.M. EGOROV, T.S. EGOROVA, V.F. KISELEV und K.G. KRASALNIKOV, *Proc. Acad. Sci. USSR, Physic. Chem. Sect.* 114 (1957) 325-9.
- 19 A.V. KISELEV und G.G. MUTTIK, *Colloid J. USSR* 19 (1957) 563-71.
- 20 L.G. GANICHENKO und V.F. KISELEV, *Proc. Acad. Sci. USSR, Physic. Chem. Sect.* 136 (1961) 431-4.
- 21 W. FEITKNECHT und H. BRAUN, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2040-53.
- 22 S. BRUNAUER, D.L. KONTRON und C.H. WEISE, *Can. J. Chem.* 34 (1956) 1483-96.
- 23 J.J. KIPLING und D.B. PEAKALL, *J. Chem. Soc.* 1957, 834-42.
- 24 J.H. DE BOER und G.M.M. HOUBEN, *Proceedings of the International Symposium on Reactivity of Solids, Gothenburg 1954, Part I*, S. 237-41.
- 25 R.M. BARRER und G.C. BRATT, *J. Physic. Chem. Solids* 12 (1959) 130-45.
- 26 M.F.C. LADD und W.H. LEE, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 1840-3.
- 27 R.M. BARRER, in *XVI. Internationaler Kongress für reine und angewandte Chemie, Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1957*, S. 113-33.
- 28 D.G.R. BONNELL und L.W. BURRIDGE, *Trans. Faraday Soc.* 31 (1935) 473-8.
- 29 E.M. COLLINS und A.W.C. MENZIES, *J. Physic. Chem.* 40 (1936) 379-97.
- 30 G.B. FROST, K.A. MOON und E.H. TOMPKINS, *Can. J. Chem.* 29 (1951) 604-32.
- 31 R.W. MOONEY, A.G. KEENAN und L.A. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1371-4.
- 32 A.C. ZETTMAYER, G.J. YOUNG und J.J. CHESSIK, *J. Physic. Coll. Chem.* 59 (1955) 962-6.
- 33 R.M. BARRER, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society, University of Bristol*, Butterworths Sci. Publ., London 1958, S. 6-34.
- 34 R.M. BARRER und D.M. MACLEOD, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 980-9.
- 35 F.C. EDWARDS und R.R. BALDWIN, *Anal. Chem.* 23 (1951) 357-61.
- 36 L.E. COPELAND und R.H. BRAGG, *J. Physic. Coll. Chem.* 58 (1954) 1075-7.
- 37 R.I. RAZOUK, A.S. SALEM und R.S. MIKHAIL, *J. Physic. Coll. Chem.* 64 (1960) 1350-5.
- 38 P.H. HERMANS, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, Elsevier, New York/Amsterdam/London/Brussels 1949.
- 39 J.A. HOWSMON, in E. OTT, H.M. SPURLIN, *Cellulose and Cellulose Derivates*, 2nd ed., Interscience, New York/London 1955, S. 393-441.
- 40 P.H. HERMANS, *Contributions to the Physics of Cellulose Fibres*, Elsevier, New York/Amsterdam/London/Brussels 1946.
- 41 P.H. HERMANS, in H.R. KRUYT, *Colloid Science, Vol. II: Reversible Systems*, Elsevier, New York/Amsterdam/London/Brussels 1949, S. 512-80.
- 42 W. KAST und R. SCHWARZ, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 228-33.
- 43 T.C. POWERS und T.L. BROWNARD, *Proc. Amer. Concrete Inst.* 43 (1947) 101-32.
- 44 W.O. MILLIGAN, G.L. BUSHEY und A.L. DRAPER, *J. Physic. Coll. Chem.* 55 (1951) 44-53.
- 45 H.E. WIRTH und W.L. KOSIBA, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 923-6.
- 46 W.O. MILLIGAN und H.B. WEISER, *J. Physic. Chem.* 41 (1937) 1029-40.
- 47 J.H. DE BOER, J.J. STEGGERDA, J.M.H. FORTUIN und P. ZWIETERING, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, II. Solid/Gas Interface*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 93-101.
- 48 J.W. MCBAIN, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, George Routledge, London 1932, S. 171.
- 49 R.M. BARRER, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society, University of Bristol, 1958*, Butterworths Sci. Publ., London 1958, S. 6-34.
- 50 R.M. BARRER, *Brit. Chem. Eng.* 4 (1959) 267-79.
- 51 G.F. HÜTTIG, O. THEIMER und W. MEHLO, *Kolloid-Z.* 121 (1951) 50-4.
- 52 O. THEIMER, *Kolloid-Z.* 121 (1951) 54-7.
- 53 Y.C. WU und L.E. COPELAND, in S. BRUNAUER, *Solid Surfaces and the Solid-Gas Interface*, Advances in Chemical Series Nr. 33, J. Amer. Chem. Soc., Washington D.C. 1961, S. 357-68.
- 54 H.-P. BOEHM und G. KÄMPF, *Z. physik. Chem. (Neue Folge)* 23 (1960) 257-66.
- 55 W.D. HARKINS, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York 1952.
- 56 L. SPENADEL, *The Adsorption of Water on Titanium Dioxide*, Dissertation, University of Cincinnati, 1956.
- 57 W.D. HARKINS und G. JURA, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 919-27.
- 58 G. JURA und W.D. HARKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1356-62.
- 59 S.S. ROGINSKI, *Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen*, Akademie-Verlag, Berlin 1958.
- 60 K.S.W. SING und J.D. MADELEY, *J. Appl. Chem. (London)* 4 (1954) 365-8.
- 61 S.P. ZHDANOV, *Proc. Acad. Sci. USSR, Physic. Chem. Sect.* 120 (1958) 277-81.
- 62 B.V. DERJAGUIN und Z.M. ZORIN, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, II. Solid/Gas Interface*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 145-52.
- 63 R.I. RAZOUK und A.S. SALEM, *J. Physic. Chem.* 52 (1948) 1208-27.
- 64 P.H. EMMETT und M. CINES, *J. Physic. Chem.* 51 (1947) 1248-62.
- 65 J.W. MCBAIN, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, G. Routledge, London 1932, S. 221ff.
- 66 S. BRUNAUER, P.H. EMMETT und E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-19.
- 67 D.M. YOUNG und A.D. CROWELL, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths Sci. Publ., London 1962.
- 68 W.D. HARKINS, G. JURA und E.H. LOESER, *J. Amer. Chem. Soc.* 68 (1946) 554-7.
- 69 C. PIERCE und R. N. SMITH, *J. Physic. Coll. Chem.* 54 (1950) 784-94.
- 70 F.H. HEALEY, Y.F. YU und J.J. CHESSIK, *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 399-402.
- 71 P.G. HALL und F.C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1734-45.
- 72 S.J. BIRSTEIN, *J. Meteorol.* 12 (1955) 324-31.
- 73 N.N. MOSKOVITIN, M.M. DUBININ und A.I. SARAKHOV, *Proc. Acad. Sci. USSR, Physic. Chem. Sect.* 120 (1958) 725-8.
- 74 J.R. KATZ, *Trans. Faraday Soc.* 29 (1933) 279-300.
- 75 W.W. BARKAS, *The Swelling of Wood under Stress*, London, His Majesty's Stationary Office, 1949.
- 76 H.J. FREY und W.J. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3644-9.
- 77 D.K. RAMSDEN, F. WOOD und G. KING, *J. Appl. Polymer Sci.* 10 (1966) 1191-201.
- 78 S.W. BENSON, D.A. ELLIS und R.W. ZWANZIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2102-5.
- 79 N.N. HELLMAN und E.H. MELVIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5186-8.
- 80 B.W. LOW und F.M. RICHARDS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2511-8.
- 81 A.R. URQUHART und A.M. WILLIAMS, *J. Textile Inst. Trans.* 15 (1924) 433-42.
- 82 G.E. BOYD und B.A. SOLDANO, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 162-72.
- 83 H.B. BULL, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1499-507.
- 84 L. VALENTINE, *Ann. Sci. Textiles Belges*, Nr. 4 (Décembre 1955) S. 206-30.
- 85 A.A. TAGER, M.V. TSILIPOTKINA und A.I. SUVOROVA, *Proc. Acad. Sci. USSR, Physic. Chem. Sect.* 120 (1958) 377-9.
- 86 E. FILBY und O. MAASS, *Can. J. Chem. Res.* 7 (1932) 162-77.
- 87 V.A. KARGIN, *J. Polymer. Sci.* 23 (1957) 47-55.
- 88 R. JEFFRIES, *J. Textile Inst. Trans.* 51 (1960) 339-74.

- 89 J. A. HOWSMON, *Textile Res. J.* 19 (1949) 152-62.
- 90 B. MAKOWER und W. B. DYE, *J. Agric. Food Chem.* 4 (1956) 72-7.
- 91 H. H. LOWRY und G. T. KOHMAN, *J. Physic. Chem.* 31 (1937) 21-57.
- 92 H. VEITH, *Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Siemens-Werke, Werkstoff-Sonderheft*, Julius Springer, Berlin 1940.
- 93 K. W. PEPPER, *J. Appl. Chem. (London)* 1 (1951) 124-32.
- 94 T. KAWAI, *J. Polymer Sci.* 37 (1959) 181-98.
- 95 W. W. BRANDT und R. S. BUDRYS, *J. Physic. Chem.* 69 (1965) 600-4.
- 96 L. J. THOMPSON und F. A. LONG, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5886/7.
- 97 A. C. DAY, *J. Oil Colour Chemists' Assoc.* 38 (1955) 782-93.
- 98 G. N. LEWIS und M. RANDALL, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, Ed. McGraw-Hill, New York/London 1923.
- 99 P. C. CARMAN, *J. Physic. Coll. Chem.* 57 (1953) 56-64.
- 100 N. K. ADAMS, *Disc. Faraday Soc.* 3 (1948) 5-11.
- 101 L. H. COHAN, *J. Amer. Soc.* 66 (1944) 98-105.
- 102 A. C. FOSTER, *Trans. Faraday Soc.* 28 (1932) 645-57.
- 103 J. M. PRESTON und M. V. NIMKAR, *J. Textile Inst. Trans.* 43 (1952) 402-22.
- 104 G. KING, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society*, University of Bristol, Butterworths Sci. Publ., London 1958, S. 322-37.
- 105 R. M. BARRER, N. MCKENZIE und J. S. S. REAY, *J. Colloid Sci.* 11 (1956) 479-95.
- 106 J. H. DE BOER, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society, l.c.*, S. 68-94.
- 107 A. J. JUHOLA und E. O. WIIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2069-77.
- 108 A. J. JUHOLA, A. J. PALUMBO und S. B. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 61-4.
- 109 W. O. MILLIGAN und H. H. RACHFORD jr., *J. Physic. Chem.* 51 (1947) 333-59.
- 110 A. V. KISELEV, in *Proceedings of the Tenth Symposium on Colston Research Society, l.c.*, S. 195-226.
- 111 P. H. EMMETT, *Chem. Rev.* 43 (1948) 69-148.
- 112 P. J. SEREDA und R. F. FELDMAN, *J. Appl. Chem. (London)* 13 (1963) 150-8.
- 113 P. C. CARMAN und F. A. RAAL, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 209 (1951) 59-69.
- 114 F. KOLLMANN und A. SCHNEIDER, *Holz Roh- und Werkstoff* 17 (1959) 212-8.
- 115 S. GÁL, *Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1967.
- 116 J. R. ADAMS und A. R. MERZ, *Ind. Eng. Chem.* 21 (1929) 305-7.
- 117 L. W. ELDER, *Mod. Packaging* 1949 (23. Oktober) 138-42, 196, 198.
- 118 G. W. WHITE und S. H. CAKEBREAD, *J. Food Technol.* 1 (1966) 73-82.
- 119 J. E. CLELAND und W. R. FETZER, *Ind. Eng. Chem.* 36 (1944) 552-5.
- 120 R. H. STOKES und R. A. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1870-8.
- 121 G. C. SUPPLEE, *J. Dairy Sci.* 9 (1926) 50-61.
- 122 K. J. PALMER, W. B. DYE und D. BLACK, *J. Agric. Food Chem.* 4 (1956) 77-81.
- 123 R. HEISS, *Verpackung feuchtigkeitsempfindlicher Güter*, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956.
- 124 K. S. RAO, *J. Physic. Chem.* 45 (1941) 500-6.
- 125 K. S. RAO, *J. Physic. Chem.* 45 (1941) 522-31.
- 126 J. C. ARNELL und H. L. McDERMOT, in *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity, II. Solid/Gas Interface*, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 113-21.
- 127 R. M. BARRER, J. DRAKE und T. V. WHITTAM, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 219 (1953) 32-53.
- 128 A. B. D. CASSIE, *Disc. Faraday Soc.* 3 (1948) 11-6.
- 129 K. E. KELSEY, *Australian J. Appl. Sci.* 8 (1957) 42-54.
- 130 W. W. BARKAS, *Disc. Faraday Soc.* 3 (1948) 108-10.
- 131 E. W. J. MARDLES, *Trans. Faraday Soc.* 26 (1930) 750-60.
- 132 D. K. ASHPOLE, *Proc. Roy. Soc. (London)* A 212 (1952) 112-23.
- 133 N. W. TAYLOR, J. E. CLUSKEY und F. R. SENTI, *J. Physic. Coll. Chem.* 65 (1961) 1810-6.
- 134 A. R. URQUHART, *J. Textile Inst. Trans.* 20 (1929) 125-32.
- 135 M. WAHBA, S. NASHED und K. AZIZ, *J. Textile Inst. Trans.* 49 (1958) 519-31.
- 136 A. R. URQUHART und A. H. WILLIAMS, *J. Textile Inst. Trans.* 15 (1924) 559-72.
- 137 H. S. TAYLOR, *A Treatise on Physical Chemistry*, 2nd ed., Vol. 2, Van Nostrand, New York 1932.
- 138 J. M. VAN BEMMELEN, *Die Absorption*, Steinkopff, Dresden 1910.
- 139 K. S. RAO, *J. Physic. Chem.* 45 (1941) 506-12.
- 140 K. S. RAO, *J. Physic. Chem.* 45 (1941) 513-7.