

## Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

### Dilatometrische Bestimmung von Sorptionsisothermen binärer flüssiger Mischungen\*

Hans Arm\*\*, René Christen und Rudolf Hauser  
Institut für organische Chemie der Universität Bern, CH-3012 Bern

#### Abstract

The individual adsorption isotherms of the components of a binary liquid solution can be determined by dilatometric measurements, if the volume of the adsorbed phase is known or defined. A suitable dilatometer is described. Applications of this method will be discussed later.

Im System flüssige Komponente A + flüssige Komponente B + festes Adsorbens wird die Adsorption von A für den gesamten Konzentrationsbereich zwischen reinem A und reinem B üblicherweise wie folgt definiert [1]:

$$\frac{n_0 \cdot \Delta x_A}{m_s} = n_{A2} (1 - x_{A1}) - n_{B2} \cdot x_{A1} \quad (1)$$

(Index 1: nicht sorbierte Phase; Index 2: sorbierte Phase;  $n_0 = n_{A1} + n_{B1} + n_{A2} \cdot m_s + n_{B2} \cdot m_s$ ;  $n_0$ : Gesamt molzahl im System;  $n_{A1}$ : Molzahl von A in Phase 1;  $n_{B1}$ : Molzahl von B in Phase 1;  $n_{A2}$ : Molzahl von A in Phase 2 pro Gramm Sorbens;  $n_{B2}$ : Molzahl von B in Phase 2 pro Gramm Sorbens;  $m_s$ : Masse des Sorbens;

$\Delta x_A = x_{A0} - x_{A1}$ ;  $x_{A0} = (n_{A1} + n_{A2} \cdot m_s) / n_0$ ;  $x_{A1} = n_{A1} / (n_{A1} + n_{B1})$ ;  $\Delta x_A$ :

Änderung des Molenbruches von A beim Sorptionsprozess;  $x_{A0}$ : Bruttomolenbruch von A im Gesamtsystem;  $x_{A1}$ : Molenbruch von A in der Phase 1 nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes).

Die Werte  $(n_0 \cdot \Delta x_A / m_s)$  sind experimentell leicht bestimmbar und ihre graphische Darstellung in Abhängigkeit von  $x_{A1}$  liefert die sogenannte zusammengesetzte Sorptionsisotherme. Diese sagt jedoch über die tatsächlich sorbierten Molzahlen der Komponenten A und B, welche in Gleichung (1) als Unbekannte auftreten, nichts aus; um diese und damit die individuellen Isothermen von A ( $n_{A2}$  in Abhängigkeit von  $x_{A1}$ ) und B ( $n_{B2}$  in Abhängigkeit von  $x_{A1}$ ) zu berechnen, ist eine zusätzliche Bestimmungsgleichung nötig. Dafür sind verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen worden: entweder theore-

tische Ansätze, bei welchen  $n_{A2}$  und  $n_{B2}$  durch bestimmte Isothermentypen, wie diejenigen von *Freundlich* [2,3] und *Langmuir* [4], ersetzt werden, oder experimentell unter Beizug von aus der Dampfadsorption übernommenen Messwerten [5,6].

Im folgenden wird gezeigt, dass auch die Dilatometrie unter bestimmten Voraussetzungen als experimentelle Methode zur Bestimmung der individuellen Isothermen herangezogen werden kann.

#### Theorie

Die beim Sorptionsprozess auftretende Volumenänderung  $\Delta V$  beträgt

$$\Delta V = V_g - V_a$$

( $V_g$ : Gesamtvolumen des Systems nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung;  $V_a$ : Summe der Volumina der ungemischten Einzelkomponenten).

Mit

$$V_a = V_{SM} + V_A + V_B$$

und

$$V_g = V_{SM} + V_{AB1} + V_{AB2}$$

( $V_{SM}$ : Volumen der Sorbensmatrix;  $V_a$ : Volumen der Komponente A;  $V_B$ : Volumen der Komponente B;  $V_{AB1}$ : Volumen der nichtadsorbierten Phase 1;  $V_{AB2}$ : Volumen der adsorbierten Phase 2)

folgt:

$$\Delta V = V_{AB1} + V_{AB2} - V_A - V_B \quad (2)$$

$V_{AB1}$  kann ausgedrückt werden durch:

$$V_{AB1} = \frac{n_{A1} \cdot M_A + n_{B1} \cdot M_B}{d_{AB}}$$

( $M_A$ : Molekulargewicht von A;  $M_B$ : Molekulargewicht von B;  $d_{AB}$ : Dichte der Phase 1)

$$n_{A1} \cdot M_A + n_{B1} \cdot M_B = V_{AB1} \cdot d_{AB}$$

\* 1. Mitteilung über Sorptionsprozesse an Silikagel  
Eingegangen am 25. September 1981.

\*\* Korrespondenzadresse:  
Prof. H. Arm, Institut für organische Chemie der Universität  
Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern.

Division durch  $(n_{A1} + n_{B1})$  ergibt:

$$x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B = V_{AB1} \cdot d_{AB} \cdot \frac{x_{A1}}{n_{A1}}$$

$$n_{A1} = \frac{V_{AB1} \cdot d_{AB} \cdot x_{A1}}{x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B}$$

Einsetzen von

$$n_A = n_{A1} + n_{A2} m_s$$

( $n_A$ : Gesamtmolzahl von A im System)

ergibt:

$$n_{A2} = \frac{n_A [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B] - V_{AB1} \cdot d_{AB} \cdot x_{A1}}{m_s [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B]}$$

Ersetzt man in diesem Ausdruck  $V_{AB1}$  gemäss (2), so erhält man:

$$n_{A2} = \frac{n_A [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B] + (V_{AB2} - \Delta V - V_A - V_B) d_{AB} \cdot x_{A1}}{m_s [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B]} \quad (3)$$

und aus einer analogen Ableitung für  $n_{B2}$ :

$$n_{B2} = \frac{n_B [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B] + (V_{AB2} - \Delta V - V_A - V_B) d_{AB} (1 - x_{A1})}{m_s [x_{A1} \cdot M_A + (1 - x_{A1}) M_B]} \quad (4)$$

Die pro Gramm Sorbens adsorbierten Molzahlen  $n_{A2}$  und  $n_{B2}$  sind also dilatometrisch bestimmbar, sofern das Volumen der adsorbierten Phase bekannt ist oder definiert wird und sofern die Abhängigkeit der Dichte  $d_{AB}$  vom Molenbruch  $x_{A1}$  für das binäre System A + B bekannt ist. Letztere kann zum Beispiel aus den im nachstehend beschriebenen Dilatometer messbaren Exzessvolumina  $V^E$  berechnet werden.

### Dilatometer

Für unsere Messungen wurde ein Zweikammertyp mit Titrationssystem konstruiert [7, 8], wobei ein von Jahr [9] vorgeschlagenes Bauprinzip teilweise übernommen wurde (Abb. 1).

Zwei konzentrisch angeordnete Glasrohre C und D (KPG-Rohr) sind seitlich durch miteinander über Stangen verschraubbare Metallflansche (E, E') abgeschlossen. Die äussere Kammer (F) wird über zwei Stutzen (G, G') an einen Wasser-Umwälzthermostat angeschlossen. Die innere Kammer wird durch einen mit einem Schraubmechanismus (H) verschiebbaren Teflonkolben (J) in den Reaktionsraum (K) und den Vorratsraum (L) unterteilt. Bei der Messung von Volumeneffekten binärer Mischungen enthält K die eine, L die andere Komponente; bei der Untersuchung von Sorptionsprozessen enthält K eine Suspension des Sorbens in der einen Komponente und L die andere Komponente. Reaktionsraum und Vorratsraum sind durch einen Verbindungs-

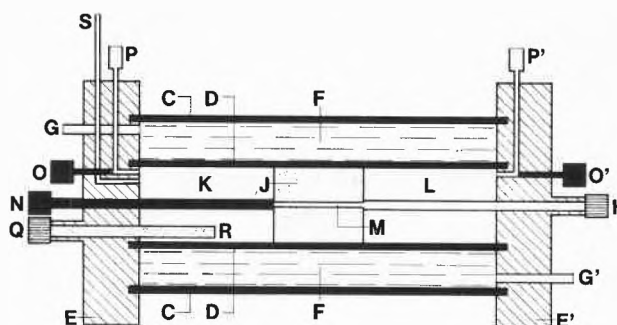


Abb. 1: C, D: Glasrohre; E, E': Metallflansche; F: äussere Kammer (thermostatisiert); G, G': Stutzen für Wasser-Umwälzthermostat; H: Schraubmechanismus zum Verschieben des Teflonkolbens J; K: Reaktionsraum; L: Vorratsraum; M: Verbindungskanal; N: Schliessmechanismus für M; O, O': Hähne zum Verschiessen der Einfüllöffnungen P und P'; Q: Mikrometerschraube zum Verschieben des Teflonkolbens R; S: Messkapillare.

kanal (M) im Teflonkolben (J) miteinander verbunden. M kann mit einem Schliessmechanismus (N) von aussen geöffnet oder geschlossen werden. Die Beziehung zwischen Kolbenvorschub und verschobenem Volumen muss mit Eichmessungen möglichst genau ermittelt werden. Reaktionsraum und Vorratsraum können von aussen über mit Hähnen (O, O') abschliessbare Einfüllöffnungen (P, P') mit Flüssigkeiten beschickt werden (Suspensionen müssen vor dem definitiven Zusammenbau in den Reaktionsraum eingefüllt werden). Zusätzliche abschliessbare Entlüftungskanäle (in der Abbildung nicht angegeben) gewährleisten ein luftblasenfreies Einfüllen der Komponenten. Die beim Mischprozess auftretende Volumenänderung wird durch einen mit einer (ebenfalls in Volumeneinheiten geeichten) Mikrometerschraube (Q) verschiebbaren kleinen Teflonkolben (R) durch Einstellen des Flüssigkeitsmeniskus auf eine Marke der Messkapillare (S) kompensiert. Der Reaktionsraum (K) wird während der Gleichgewichtseinstellung mit einem Rührmagneten gerührt. Die Probenentnahme zur Bestimmung des Molenbruches  $x_{A1}$  erfolgt mit einer Injektionsspritze aus der Messkapillare (S). Die entnommenen Mengen müssen bei der Berechnung der Gesamtmolzahlen im System berücksichtigt werden.

Das nutzbare Volumen des Reaktionsraumes (K) beträgt ca. 75 cm<sup>3</sup>. Die Volumenänderungen können auf  $\pm 0,003$  Prozent des Gesamtvolumens genau gemessen werden; dies ist ein typischer Wert für den mittleren Fehler der Einzelmessung. Für das System Benzol + Cyclohexan + Silikagel ist nach jedem Titrationsschritt das Gleichgewicht nach ca. 30 Minuten erreicht.

Über Anwendungen der hier vorgeschlagenen Methode wird in später folgenden Arbeiten berichtet.

### Literatur

- 1 J. J. Kipling: Adsorption from solutions of nonelectrolytes, Academic Press, London and New York, 1965.

- 2 *B. Gustaver*: Kolloid-Z., 31 (1922) 358.
- 3 *F.E. Bartell* und *G.N. Scheffler*: J. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2507.
- 4 *D.H. Everett*: Trans. Far. Soc. 60 (1964) 1803, 61 (1965) 2478.
- 5 *J.J. Kipling* und *D.A. Tester*: J. Chem. Soc. (1952) 4123.
- 6 *A. Blackburn* und *J.J. Kipling*: J. Chem. Soc. (1954) 3819.
- 7 *R. Christen*: Dissertation Bern (1976).
- 8 *R. Hauser*: Dissertation Bern (1981).
- 9 *K.F. Jahr*, *E. Gegner*, *G. Wiese* und *J. Fuchs*: Ang. Chem. 78 (1966) 304.