

# Über Anomalien im Gebiet der verdünnten Adsorption

Von

M. Dunkel und H. Mark

in Ludwigshafen a. Rh.

(Mit 5 Abbildungen)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

## Einleitung.

Die theoretischen Arbeiten über die Adsorption von Gasen an festen Körpern, die man in erster Linie Eucken, Freundlich, Langmuir, Magnus, Polanyi, Volmer u. a.<sup>1</sup> verdankt, verfolgen im wesentlichen das Ziel, die Adsorptionsisotherme über einen möglichst weiten Druckbereich — also vom Gebiet sehr niedriger Belegungsdichten bis in das Gebiet der Sättigung hinein — einheitlich theoretisch zu erfassen. Dies gelingt aber im allgemeinen nur in einer relativ beschränkten Näherung und einigermaßen genau nur dann, wenn man sich auf die Adsorption von einatomigen Gasen an Flüssigkeitsoberflächen beschränkt. Die Unmöglichkeit, die Adsorptionsisotherme von Gasen an den Oberflächen von Festkörpern über einen weiten Druckbereich einheitlich wiederzugeben, hat zwei Gründe: Einmal sind die zur Verfügung stehenden Oberflächen in sich niemals homogen, sondern bestehen aus Gebieten von höherem bzw. geringerem Adsorptionspotential und werden zum Teil durch den Adsorptionsprozeß selbst verändert; zweitens aber spielt bei größeren Belegungsdichten die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander eine ganz wesentliche Rolle. Diese Wechselwirkung läßt sich ebenso schwer oder noch schwerer erfassen wie bei der Aufstellung einer Zustandsgleichung oder bei einer Theorie konzentrierter Lösungen.

Bleibt man aber im Gebiet niedriger Belegungsdichten, wo sich die adsorbierten Moleküle noch nicht merklich beeinflussen sollten, so verlangt die Theorie bei konstantem Adsorptionspotential lineares Ansteigen der Isotherme, wie es auch in den klassischen Experimentalarbeiten über den Adsorptionsvorgang von Homfray, Titoff, Gustaver, Patrick, Langmuir, Berenyi u. a.<sup>2</sup> häufig gefunden worden ist. Man hat

<sup>1</sup> Ausführlichere Monographien über Adsorption sind die Bücher von E. Hückel sowie von Blüh und Stark; in beiden findet man die Originalliteratur ausführlich zusammengestellt. Eine besonders eingehende theoretische Darstellung findet man bei E. Jaquet, Fortschr. d. Chem. Phys. und physikal. Chem. 18, 1925, S. 1.

<sup>2</sup> Zusammengestellt bei E. Hückel, l. c., S. 17, 77, oder bei Blüh und Stark l. c., S. 4 ff.

also den Eindruck, daß wenigstens in diesem Bereich, der dem Gebiet der idealen Gasgleichung entspricht, die theoretischen Ansätze das experimentelle Material befriedigend decken.

In neuerer Zeit sind nun aber eine Reihe von Messungen erschienen, die den Verdacht erwecken, daß dies doch nicht so sei, und daß auch bei gegenseitiger Unabhängigkeit der adsorbierten Moleküle voneinander die bloße Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat allein sich in einer komplizierteren Weise abspielt, als es die einfachen, heute üblichen Ansätze der Theorie vorhersagen, oder daß die vorausgesetzte Unabhängigkeit gar nicht wirklich besteht.

### 1. Ansätze für die Adsorptionsisotherme im Gebiet kleiner Belegungsdichten.

Wir stellen im folgenden kurz eine Reihe von Ansätzen über die Adsorption im „verdünnten“ Gebiet zusammen und bedienen uns hiebei der in der statistischen Mechanik üblichen Ausdrucksweise.

#### A. Verdünnte Adsorption eines einatomigen Gases.

a) Das Adsorptionspotential  $\varepsilon$  sei über die ganze Oberfläche  $O$  konstant.

Wir nennen ein Atom adsorbiert, wenn sein Mittelpunkt sich in einer Schicht von der Dicke  $\delta$  von der Oberfläche entfernt befindet (vgl. Fig. 1). Dann soll zu seiner Loslösung die über die

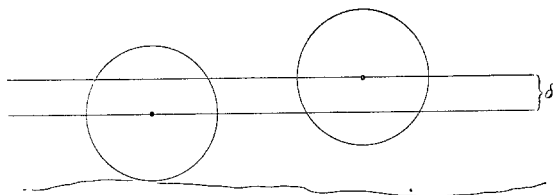


Fig. 1.

ganze Oberfläche konstante Energie  $\varepsilon$  zu leisten sein. Haben wir in einem Volumen  $V$ , das groß gegen  $O \cdot \delta$  sein soll,  $N$  Atome, so verteilen sich diese nach der statistischen Mechanik auf adsorbierte und freie Atome gemäß der Gleichung<sup>3</sup>:

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{O \cdot \delta}{V} \cdot \frac{\sqrt{2\pi m kT^3}}{\sqrt{2\pi m kT^3}} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (1)$$

<sup>3</sup> Z. B. bei K. F. Herzfeld, Kin. Theorie der Wärme, S. 298; Th. Sexl, Ztschr. Physik 48, 1928, S. 607.

Der Bruch  $\frac{\varphi_1}{\varphi_2}$  mißt das Verhältnis der den Atomen im adsorbierten bzw. im freien Zustand zur Verfügung stehenden Phasenvolumina, der Exponentialfaktor trägt dem Energieunterschied Rechnung. Die von den kinetischen Anteilen des Phasenvolumens herrührenden Wurzelausdrücke heben sich wegen der gleichen Temperatur im adsorbierten und nicht adsorbierten Zustand weg und es hinterbleibt die Gleichung:

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{O \cdot \delta}{V} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}, \quad (2)$$

die besagt, daß in diesem Gebiet die adsorbierte Menge linear mit der Gaskonzentration ansteigt. Der vom Einfluß des Phasenvolumens übrigbleibende Faktor ist temperaturunabhängig und unterscheidet sich von Adsorbens zu Adsorbens durch verschiedenes  $O$ , von Gas zu Gas durch verschiedenes  $\delta$ . Der erstere Unterschied kann sehr erheblich sein, der letztere sollte nicht viel mehr als eine Zehnerpotenz betragen, da zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-9}$  cm anzusetzen ist. Die adsorbierten Atome vollführen unter diesen Voraussetzungen in dem Raum  $O\delta$  dieselben kinetischen Bewegungen, als ob sie frei wären. Dieser Ansatz stellt sicher eine sehr grobe Näherung dar, da diese Atome ja irgendwie an die Oberfläche gebunden sein müssen.

b) Wir nehmen daher an, daß die adsorbierten Atome bloß in zwei in der absorbierenden Oberfläche liegenden Richtungen frei sind (V o l m e r sches Gas), senkrecht hiezu aber Schwingungen ausführen. Nehmen wir für diese Schwingungen zunächst harmonische Oszillationen, dann werden die adsorbierten Atome auf der Oberfläche ähnliche Bewegungen ausführen wie ein elastischer Gummiball auf einer Tischplatte, wenn er auch von der Seite gestoßen wird. Für das Verhältnis der adsorbierten und freien Atome ergibt sich in diesem Fall

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{O \cdot \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu}}{V} \cdot \frac{\sqrt{2\pi m kT^3}}{\sqrt{2\pi m kT^3}} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (3)$$

Die kinetischen Anteile des Phasenvolumens heben sich wiederum heraus, aber der hinterbleibende Faktor ist jetzt nicht mehr temperaturunabhängig, sondern wächst wegen der neu entstandenen quasi-elastischen Bindung mit  $\sqrt{T}$ . An Stelle des konstanten  $\delta$  tritt also jetzt die „mittlere Schwingungsamplitude“ der adsorbierten Atome, die durch

$$\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu}$$

gemessen wird und die temperaturabhängig ist. Das den adsorbierten Atomen zur Verfügung stehende Schwingungsvolumen ist nunmehr auch noch von der Bindungsfestigkeit, nämlich von  $\nu$ , in dem Sinne abhängig, daß es mit steigender Bindungs-

festigkeit abnimmt: die Schwingungen werden rascher, vollziehen sich aber in einem engeren Bereich. Rechnen wir mit harmonischer Oszillation, so ergibt sich zwischen der Bindungsenergie  $\varepsilon$  und der Frequenz  $\nu$  der Zusammenhang

$$\varepsilon \sim \nu^2,$$

d. h. das zur Verfügung stehende Schwingungsvolumen oder die Beweglichkeit der adsorbierten Atome nimmt mit

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

ab. Die harmonische Oszillation ist aber sicher keine berechnete Näherung mehr und es ist daher notwendig, ein anderes, der Wirkung der Molekularkräfte besser angepaßtes Kraftgesetz einzuführen. Nimmt man nach E u c k e n <sup>4</sup>

$$\varepsilon = -\frac{a}{x^\alpha} + \frac{b}{x^\beta} \quad (4)$$

an, so findet man, daß der dem adsorbierten Atom zur Verfügung stehende Raum umgekehrt proportional dem Adsorptionspotential in der Ruhelage wird. Das Phasenvolumen im Adsorptionszustand ist also hier:

$$\varphi_{\text{ads}} \sim \frac{1}{\varepsilon_0}$$

e) Wenn die Bindungsenergie an gewissen Adsorptionsstellen so groß wird, daß die adsorbierten Atome an diesen Stellen — es seien  $Z$  pro  $\text{cm}^2$  — völlig gebunden werden, so wird der im adsorbierten Zustand zur Verfügung stehende Raum noch geringer. Rechnen wir mit dreidimensionaler harmonischer Oszillation, so erhalten wir bei Annahme homogener Bindung für den sich nicht heraushebenden Phasenvolumenfaktor der adsorbierten Atome

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{O \cdot Z}{V} \cdot \left( \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}} \cdot \frac{1}{2\pi\nu} \right)^3 \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (5)$$

Entsprechend den drei neu hinzukommenden Freiheitsgraden geht dieser Faktor mit  $\sqrt{T^3}$ ; seine Abhängigkeit von der Bindungsenergie ist proportional  $\frac{1}{(\sqrt{\varepsilon})^3}$ . Übernehmen wir den E u c k e n

B o r n s c h e n Ansatz für diesen Fall, so ergibt sich

$$\varphi_{\text{ads}} \sim \frac{1}{\varepsilon_0^3}, \quad (6)$$

also eine recht starke Abhängigkeit des Phasenvolumens vom Adsorptionspotential.

<sup>4</sup> Ber. D. phys. G. 7, 1914, S. 345; Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 6.

## B. Adsorption mehratomiger Moleküle.

Wir betrachten ganz kurz noch ein zweiatomiges Hantelmolekül und legen der Einfachheit halber für die Beweglichkeit des Schwerpunktes die Annahme zugrunde, daß das gesamte Adsorptionsvolumen  $O\delta$  den Molekülschwerpunkten gleichmäßig zur Verfügung steht. Dann erhalten wir für die Adsorptionsisotherme bei niedrigen Belegungsdichten die Gleichung:

$$\frac{N_{\text{ads}}}{N_{\text{gas}}} = \frac{O\delta}{V} \cdot \frac{\sqrt{2\pi\bar{m}_3 kT}^5}{\sqrt{2\pi m_3 kT}^5} \cdot \frac{\sqrt{2\pi\bar{m} kT}}{\sqrt{2\pi m kT}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}} \cdot \frac{\frac{4\pi d^{*2}}{2\pi\nu^*}}{\frac{4\pi d^2}{2\pi\nu}} \cdot e^{\frac{\varepsilon}{kT}} \quad (7)$$

$$\bar{m} = \frac{m_1 m_2}{m_3}$$

Hierin bedeuten  $m_1$  und  $m_2$  die Massen der beiden Atome,  $m_3$  die des Moleküls und  $d^*$  ist der Abstand der Atomschwerpunkte voneinander. Alle kinetischen Faktoren heben sich wiederum heraus, weil in ihnen bloß die Massen  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  vorkommen, welche durch den Adsorptionsvorgang nicht geändert werden. Ebenso hebt sich aus den übrigen Phasenvolumensanteilen der Faktor  $T$  heraus, weil bei der über die Beweglichkeit gemachten Voraussetzung neue Bindungen nicht auftreten. Hingegen muß man darauf gefaßt sein, daß eine Reihe anderer Faktoren im Zähler und Nenner stehen bleiben. Zunächst ist es denkbar, daß das Trägheitsmoment der Molekel — also der Abstand  $d$  — durch den Adsorptionsprozeß verändert wird.

Legt man zum Beispiel die von Magnus und Jaquet<sup>5</sup> durchgeführte Theorie polarisierbarer Dipole der Adsorption zugrunde, so hat man zu berücksichtigen, daß wegen der induzierten Polarisation auch die Trägheitsmomente der adsorbierten Moleküle verändert sein können. Bei einem Hantelmolekül würde man hiebei wohl meist an eine Vergrößerung des Trägheitsmoments im adsorbierten Zustand zu denken haben und wird daher erwarten können, daß  $d^* > d$  ist.

Wenn die adsorbierten Hantelmoleküle am Adsorbens eine Orientierung erfahren, dann ist im Phasenvolumen des adsorbierten Zustandes der Faktor  $4\pi$  durch einen kleineren Faktor zu ersetzen. Es stehen dann den einzelnen Molekülen für ihre Rotationen nicht mehr Kugeloberflächen von der Größe  $4\pi d^2$ , sondern nur mehr Kalotten zur Verfügung, die unter Umständen sehr wesentlich kleiner sein können<sup>6</sup>. Schließlich muß man noch daran denken, daß durch den Adsorptionsprozeß die Eigenfrequenzen der innermolekularen Schwingungen des Hantelmoleküls geändert werden können, was auf eine Ungleichheit von

<sup>5</sup> A. Magnus, Z. anorg. Chem. 158, 1926, S. 67; E. Jaquet, l. c. S. 20 ff.

<sup>6</sup> Der Orientierungseinfluß bei Dipolen, den Landé, Lorenz und Magnus behandelt haben, stellt eine solche Erscheinung dar. Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 725, 1922, S. 47; auch P. Debye, Physica 1, 1921, S. 362.

$v^*$  und  $v$  hinauskäme. In diesem Faktor würde sich wohl eine Aktivierung des adsorbierten Moleküls in erster Näherung ausdrücken lassen.

Man sieht also, daß schon beim Übergang zu zweiatomigen Hantelmolekülen durch den Adsorptionsvorgang eine Reihe von Veränderungen am Molekül denkbar sind, welche die für die Form der Adsorptionsisotherme maßgebenden Faktoren wesentlich beeinflussen. Wenn zum Beispiel die Adsorption eine sehr starke Orientierung der adsorbierten Moleküle zur Folge hat, so ist hiedurch eine erhebliche Einschränkung der Beweglichkeit gegenüber dem freien Zustand und damit eine erhebliche Abnahme des dem einzelnen Molekül zur Verfügung stehenden Phasenvolumenanteils bedingt. Dieser Einfluß tritt zu den bereits erwähnten, vom Kraftgesetz selbst herrührenden Einflüssen noch hinzu.

Wie die Verhältnisse sich gestalten, wenn man zu noch komplizierteren Molekülen übergeht, läßt sich quantitativ nicht so einfach ausdrücken und es lohnt sich wohl nur irgendwelche spezielle Fälle dann durchzudiskutieren, wenn über sie genügend experimentelles Material vorliegt.

## 2. Anomalien im Gebiet der verdünnten Adsorption.

Im folgenden sollen einige experimentelle Tatsachen zusammengestellt werden, aus denen uns hervorzugehen scheint, daß auch im Gebiet niedriger Belegungsdichten die einfachen, soeben zusammengestellten Formeln und die anderen in der Literatur vorkommenden, die sich von ihnen nicht sehr wesentlich unterscheiden, für die Adsorptionsvorgänge nicht ausreichen.

Es handelt sich hierbei um folgende Erscheinungen:

1. Abhängigkeit des Phasenvolumens vom Adsorptionspotential;
2. Adsorption von Gasen bei hohen Temperaturen;
3. Ansteigen der Adsorptionswärme mit der Temperatur bei niedrigen Belegungsdichten;
4. Verkleinerung des Phasenvolumens bei Aktivierung des Adsorbens;
5. Ansteigen der Adsorptionswärme im linearen Gebiet der Isothermen mit zunehmender Belegungsdichte;
6. größere Wärmetönung der Desorptionswärmen gegenüber den Adsorptionswärmen, Steigen der Adsorptionswärmen bei mehrmaliger Wiederholung des Adsorptionsvorganges.

Die erste Schwierigkeit tritt bei der Bestimmung des Adsorptionsvolumens selbst auf. Man sollte annehmen, daß nach erfolgter experimenteller Bestimmung des  $\delta$  mit einem Gas an einer ausgemessenen Oberfläche mit demselben Gas unbekannte Oberflächen bestimmt werden können. Da das  $\delta$  für ähnliche Gase — z. B. Propan und Propylen — nur um Bruchteile einer

Zehnerpotenz schwanken sollte, müßte man am selben Adsorbens mit verschiedenen Gasen zu annähernd den gleichen Oberflächen kommen. Das ist aber nicht der Fall, wie die Tabelle 1 zeigt, die wir der Freundlichkeit von Herrn Dr. Schuster<sup>7</sup> verdanken.

Tabelle 1.

Abhängigkeit des Adsorptionsvolumens vom Adsorptionspotential.

Gas	$Q$	$\lg Q$	$\lg \frac{O\delta}{\text{pro } g \text{ Adsorbens}}$	$O$ scheinb. *
Kieselsäuregel				
Argon . . . . .	2500	3·398	-1·77	$110 \cdot 10^4$
Stickstoff . . . . .	3000	3·477	-2·143	$48 \cdot 10^4$
Äthylen . . . . .	7100	3·851	-3·602	$1 \cdot 7 \cdot 10^4$
Kohlensäure . . . . .	7200	3·857	-3·602	$1 \cdot 7 \cdot 10^4$
Aluminiumoxyd				
Methan . . . . .	2200—3370*	3 34—3 53	-1·33	$330 \cdot 10^4$
Äthan . . . . .	4900	3·690	-2·52	$20 \cdot 10^4$
Äthylen . . . . .	6400	3·806	-3·33	$3 \cdot 10^4$
Propan . . . . .	6500	3·813	-3·73	$1 \cdot 2 \cdot 10^4$
Propylen . . . . .	9500	3·970	-4·74	$0 \cdot 12 \cdot 10^4$
* Für $\delta = 1 \cdot 10^{-8}$				

Eine analoge Erscheinung haben Polanyi und Welke<sup>8</sup> an aktiver Kohle mit Schwefeldioxyd beobachtet und als Änderung der Scheindichte mit der Belegungsaffinität beschrieben.

Daraus geht hervor, daß der Phasenvolumenfaktor — im Gegensatz etwa zur Dampfdruckgleichung fester Stoffe — für die Moleküle im adsorbierten Zustand nicht einmal annähernd universell ist, sondern vom Adsorptionspotential sehr erheblich abhängt.

Wir erwähnten schon oben, daß dieser Faktor in dem Maße temperaturabhängig ist, in dem beim Adsorptionsvorgang neue oszillatorische Freiheitsgrade entstehen oder verschwinden. Thermodynamisch entspricht dies einer Differenz der spezifischen Wärmen des Systems Gas + fester Körper vor und nach dem Adsorptionsvorgang. Spezielle Formeln für eine solche Temperaturabhängigkeit erhält man außer den bereits angegebenen, wenn man mit polarisierbaren oder starren Dipolen

<sup>7</sup> Teilweise vorgetragen von H. Mark auf der Bunsentagung 1929 und publ. bei W. Kälberer und C. Schuster, Z. physikal. Chem. 141, 1929, S. 270.

<sup>8</sup> M. Polanyi und K. Welke, Z. physikal. Chem. 132, 1923, S. 371.

rechnet, wie es Landé, Lorenz, Jaquet und Magnus getan haben. Hierbei findet man eine erhebliche Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme, die auch experimentell besonders von A. Magnus<sup>9</sup> bestätigt worden ist. Die Adsorptionswärme von Kohlensäure fällt z. B. um 20 cal. pro Grad. Hiedurch wird die Extrapolierung von  $O\delta$  aus dem  $\log a/\frac{1}{T}$ -Diagramm, die bei gleichen Temperaturen vorgenommen wurde, willkürlich. Aber auch, wenn man die Reduktion auf  $\frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{kr}}}$  vornimmt, erhält man keine übereinstimmenden Resultate. Diese statistisch völlig zu übersehende Temperaturabhängigkeit des Phasenvolumensanteiles kompliziert also zwar in dem vorliegenden Fall die Feststellung einer Anomalität, hat aber an sich nichts mit der Abhängigkeit dieses Faktors von der Bindungsfestigkeit zu tun und kann daher auch nicht zur Erklärung der letzteren dienen.

Wir sind daher gezwungen, spezielle Annahmen über die Abhängigkeit des Kraftgesetzes von der Bindungsfestigkeit zu machen, um die genannten Erscheinungen zu erklären. Feststeht aus dem Experiment auf jeden Fall eine sehr starke Änderung des Phasenvolumens des adsorbierten Stoffes mit dem Adsorptionspotential. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, haben wir zunächst — wie Fig. 2 zeigt — auf rein empirischem Weg die Gleichung

$$\lg O\delta = \frac{1}{2} \lg m + k_1 + k_2 \lg \varphi$$

entwickelt, also die Abhängigkeit des  $O\delta$  von irgendeiner Potenz von  $\varphi$  angenommen. Der Faktor  $\frac{1}{2}$  vor dem  $\lg m$  ist nicht ganz sicher. Aus den beiden Diagrammen lassen sich  $k_1$  und  $k_2$  ermitteln. Im Falle des Kieselsäuregels ist  $k_1 = 10.52$  und  $k_2 = 3.86$ , im Falle des Aluminiumoxyds  $k_1 = 17.9$  und  $k_2 = 5.88$ . Bei der Ermittlung bleiben die mit Methan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhaltenen Werte außer Betracht, da hier eine sehr starke Zunahme der Adsorptionswärme mit der Belegung die Berechnung der Beziehung unmöglich machte.

Die bisher vorliegenden Messungen verlangen also, daß das Phasenvolumen mit einer relativ hohen Potenz des Adsorptionspotentials abnimmt, jedenfalls mit einer höheren als in den im Abschnitt 1 entwickelten Formeln (6) und (7). Mit dieser Abhängigkeit und mit der starken Temperaturempfindlichkeit der Adsorptionsenergie scheint uns auch zusammenzuhängen, daß bei sehr hohen Temperaturen noch so merkbare Adsorption an Katalysatoren erfolgt, daß an ihnen Reaktionen nach der nullten

<sup>9</sup> A. Magnus, Z. anorg. und allg. Chem. 151, 1926, S. 150.



Ordnung verlaufen und Hemmung durch die Reaktionsprodukte bemerkbar wird (z. B. Hemmung durch  $N_2$  beim  $NH_3$ -Zerfall<sup>10</sup>). Es ist ferner auffällig, daß aus Gasmischen nicht fast aus-

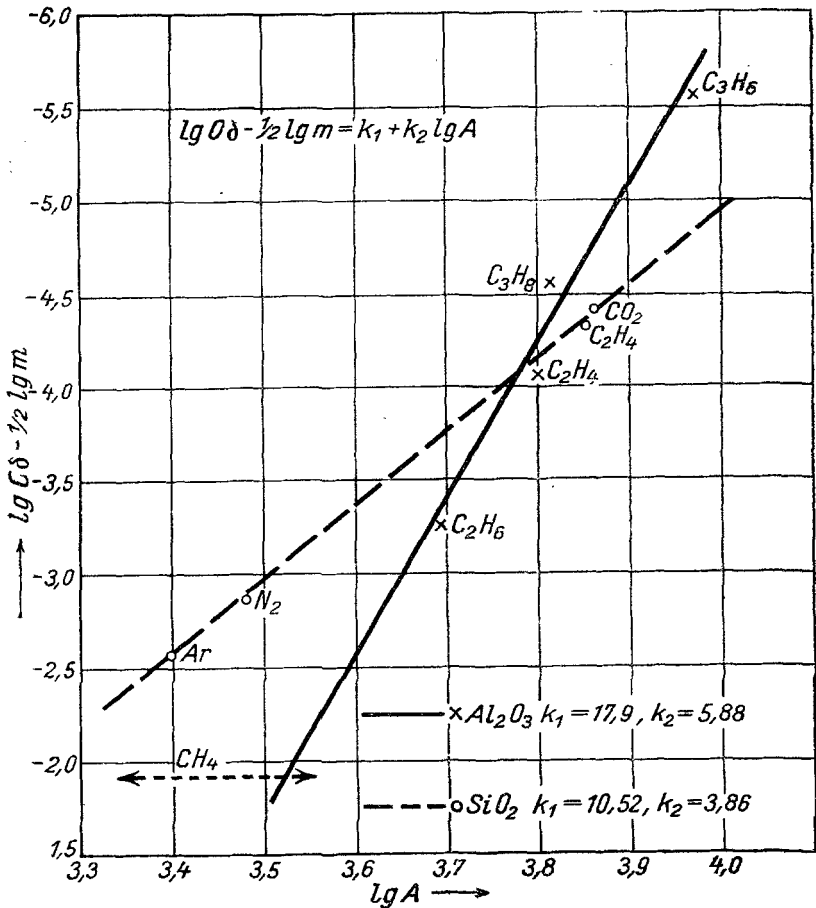


Fig. 2.

schließlich das Gas mit dem höchsten Potential adsorbiert wird, wie es nach den bisherigen theoretischen Ansätzen bei annähernd universellem Phasenvolumen der Fall sein müßte, sofern nicht der Unterschied der Adsorptionswärme sehr klein wird. Zusammenfassend wäre also zu sagen, daß die Änderung der freien Energie des Systems nicht sehr verschieden ist, je nachdem, ob eine Stelle von hoher oder eine Stelle von niedriger Aktivität belegt wird.

Durch unsere Betrachtungsweise wird noch eine weitere Be-

<sup>10</sup> Literatur über derartige Hemmungen siehe G. M. Schwa b, Erg. d. exakten Naturw. 7, 1928, S. 276.

obachtung verständlich: das Ansteigen der differentiellen Adsorptionswärmen mit der Temperatur bei niedrigen und ein Fallen bei höheren Belegungsdichten (vgl. Fig. 3). Die Erschei-

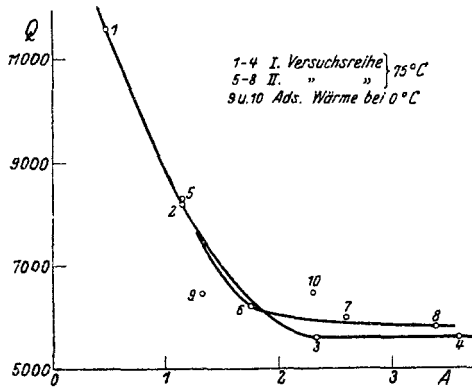


Fig. 3. Adsorptionswärme von CO<sub>2</sub> an Kieselsäuregel bei 75°.

nung beruht offenbar darauf, daß die Absättigung hochaktiver Gebiete bei höheren Temperaturen erst bei höheren Drucken erfolgt, die Adsorptionswärme in gleichaktiven Bezirken aber fällt, wie dies theoretisch gefordert wird.

Weiter möchten wir auf Versuche hinweisen, bei denen stark entgaste Oberflächen nach der Entgasung mit höheren Adsorptionswärmen, aber geringerem Adsorptionsvolumen adsorbieren. Auch hier hat man den Eindruck, daß die Oberflächenverkleinerung nur scheinbar ist und die Potentialkurve infolge chemischer Veränderung des Adsorbens in dem oben diskutierten Sinne verschoben wird.

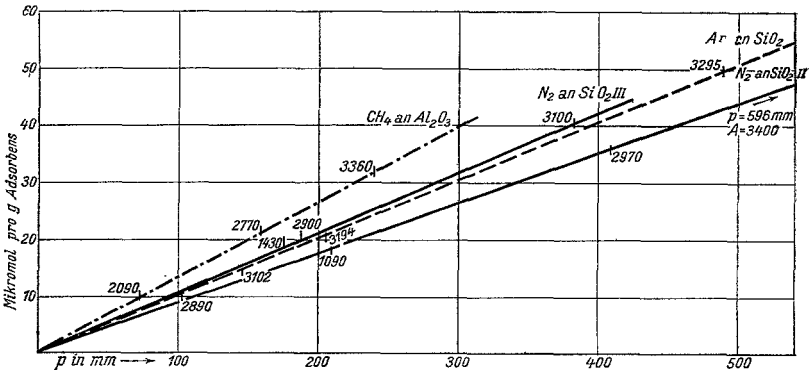


Fig. 4.

Eine weitere Schwierigkeit taucht bei der Deutung folgender Erscheinung auf: Man sollte im sogenannten linearen Gebiet

der Adsorptionsisotherme bei Annahme eines von der Konzentration unabhängigen Adsorptionsvolumens bei verschiedenen Belegungsdichten konstante Adsorptionswärmen erwarten. Von W. Kälberer und C. Schuster ist jedoch festgestellt worden, daß dies häufig nicht der Fall ist. Wir haben in Fig. 4 eine Reihe ihrer Isothermen, die streng linear sind, vermehrt um die Isotherme von Methan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zusammengestellt und an ihnen die bei verschiedenen Belegungsdichten gemessenen Adsorptionswärmen eingetragen. Man sieht ein deutliches Ansteigen der Adsorptionswärmen mit der Belegung, obwohl die Belegungsdichten nur etwa 1% der Sättigung betragen. Noch extremer, aber vermutlich durch dasselbe Phänomen verursacht, stellen sich die Verhältnisse dar, die Taylor und Kistiakowsky mit Wasserstoff an Nickel und Kupfer gefunden haben. Die Auswertung der Taylor-Kistiakowsky'schen Zahlen wird jedoch kompliziert durch die verschiedenartigen Vorgänge, die sich bei der Adsorption und Lösung von Wasserstoff an Metallen überlagern.

Beiden Phänomenen ist gemeinsam, daß auch bei niedrigen Belegungsdichten nicht „zuerst“ die Vorgänge verlaufen, bei denen die größte Wärmemenge frei wird.

Eine allgemeine Formel für niedrige Belegungsdichten, wie wir sie in dem von uns betrachteten linearen Gebiet der Isothermen verwenden müssen, hat nach dem oben Ausgeführten die Form:

$$\frac{Na}{Ng} = \sum_r Z_r \Phi(\epsilon_r) e^{\frac{\epsilon_r}{RT}}$$

$Z_r$  = Zahl der Adsorptionsstellen mit dem Adsorptionspotential  $\epsilon_r$ .

$\Phi(\epsilon_r)$  = Phasenvolumen eines Mols adsorbierter Moleküle an dieser Stelle.

Dieser Ansatz kann aber selbst unter Annahme einer starken Abhängigkeit des  $\Phi$  vom Adsorptionspotential eine steigende Adsorptionswärme mit steigender Belegung nicht erklären. Das Hineinnehmen von Sättigungsgliedern verbietet sich andererseits wegen der beobachteten strengen Linearität der Isotherme. Wir müssen die Deutung daher auf eine andere Weise versuchen.

Betrachtet man die Isothermen im Vergleich mit den Adsorptionswärmen, so hat man den Eindruck, als ob sich die Isothermen meist ganz vernünftig verhielten, und nur die Wärmetonungen durch sekundäre Erscheinungen unübersichtlich würden. Wir haben oben ausgeführt, daß die Änderung der freien Energie des Systems nicht sehr verschieden ist, gleichgültig, ob wir mit hoher oder mit niedriger Adsorptionswärme adsorbieren, da das Entropieglied in starkem Maße dem Energieglied entgegenwirkt.

Bisher haben wir immer stillschweigend vorausgesetzt, daß zwischen den adsorbierten Molekülen wegen ihrer niedrigen Konzentration auf der Oberfläche keine Wechselwirkung stattfindet. Wäre dies aber doch der Fall, so müßte eine Neigung zu Molekülassoziation analog zum dreidimensionalen Raum, wo sie zur „Tröpfchenbildung“ führt, auf Oberflächen die Bildung von „Pfüten“, von Gebieten höherer Dichten, begünstigen. Diese Pfüten wären von homogenen Oberflächenschichten gleicher Größe durch ihre um die Randlinienenergie größere freie Energie unterschieden. Man könnte dann den Anstieg der Adsorptionswärme im linearen Gebiet mit einer Übersättigungserscheinung erklären. Zu Beginn der Adsorption findet wegen der Ähnlichkeit in der Änderung der freien Energie eine ziemlich gleichmäßige Belegung der verschiedenen aktiven Gebiete statt. Eine solche Belegungsdichte könnte aber für aktive Gebiete schon eine Übersättigung bedeuten, da hier bereits Neigung zu Pfütenbildung besteht. Aus denselben Überlegungen, wie sie Volmer<sup>11</sup> für Keimbildung in Dämpfen angestellt hat, kann man sehen, daß auch an Oberflächen erst eine ziemlich hohe Übersättigung eintreten muß, bevor sich stabile Keime und damit Pfüten bilden.

Die Thomsonsche Formel für den Dampfdruck kleiner Tropfen geht unter der Annahme einer einfach molekularen Schicht auf der Oberfläche über in:

$$RT \ln \frac{c_r}{c_\infty} = \frac{\chi \cdot M}{\vartheta \cdot r}$$

$r$  ist der kritische Radius der Pfüte, also der Radius, der zu  $c_r RT$  gehört. An Stelle von  $p$  haben wir  $c \cdot RT$  gesetzt, da wir nur sehr niedrige Belegungsdichten betrachten.  $\chi =$  Randlinienspannung in  $\text{dyn} \cdot \delta^{-1}$ ,  $\vartheta = d\delta =$  dem spezifischen Gewicht einer Oberflächenschicht von  $1 \text{ cm}^2$ . Ganz analog zu Volmer erhält man dann:

$$W = \frac{1}{2} \chi L$$

( $L =$  Umfang der Pfüte) und hieraus

$$W = \frac{\pi \chi^2 M}{\vartheta RT \ln \frac{c_r}{c_\infty}}$$

bzw. indiziert nach den verschiedenen aktiven Gebieten. Da wir mit einer Dimension weniger zu rechnen haben als bei Dämpfen, ist auch die Abhängigkeit des  $W$  von  $\frac{c_r}{c_\infty}$  nicht so stark wie dort, aber immerhin ausreichend, um eine ähnlich scharfe Labilitätsgrenze vorzutäuschen.

<sup>11</sup> M. Volmer und A. Weber. Z. physikal. Chem. 119, 1926, S. 277.

Tabelle 2.

$\frac{c_r}{c_\infty}$	1·001	1·015	1·11	2	10	100	1000
$r$	$2\cdot25\cdot 10^{-5}$	$3\cdot75\cdot 10^{-6}$	$5\cdot 10^{-7}$	$7\cdot5\cdot 10^{-8}$	$2\cdot25\cdot 10^{-8}$	$1\cdot12\cdot 10^{-8}$	$0\cdot75\cdot 10^{-8}$
$-\frac{W_r}{kT}$	$3\cdot93\cdot 10^3$	$6\cdot55\cdot 10^2$	87	13	3·9	2	1·3

Hier bedeutet  $\frac{c_r}{c_\infty}$  die relative Übersättigung,  $r$  den kritischen Radius der Pfütze;  $\frac{W_r}{kT}$  gibt einen Anhalt für die vergleichsweise Häufigkeit einer Schwankung, die die Pfützenbildung ermöglicht. Die oben angeführten Zahlen haben nur einen Wert, wenn sie untereinander verglichen werden. In Ermangelung anderer Daten wurden sie mit den Konstanten für Wasser im dreidimensionalen Raum ausgerechnet und haben daher als Absolutwerte keinen Sinn. Wir sehen jedoch den erwarteten exponentiellen Abfall von  $\frac{W_r}{kT}$ .

Wegen des niedrigen Dampfdruckes im Gasraum glauben wir ein Wachstum der Pfütze in den Gasraum (Linsenbildung, mehrfach-molekulare Schicht) vorläufig vernachlässigen zu können. Tritt eine solche Übersättigung und damit Keimbildung ein, so werden die Pfützen sehr schnell wachsen, und es findet eine Umorientierung der Moleküle auf der Oberfläche statt, die mit beträchtlicher Wärmetönung infolge des Transports an aktivere Stellen, aber ohne merkliche Änderung der freien Energie erfolgt<sup>12</sup>. Deshalb drückt sich diese Änderung für gewöhnlich auch nicht in den Isothermen aus.

Das erscheint zunächst paradox. Da sich aber die Änderung der freien Energie zusammensetzt aus der Wärmetönung und aus der geleisteten Arbeit bzw. der Erzeugung eines statistisch anders zu bewertenden Zustandes, so ist es wohl möglich, daß infolge der statistisch unwahrscheinlichen Massierung der Moleküle bei der Pfützenbildung, verbunden mit der Überführung in kleinere Schwingungsräume, trotz erheblicher Wärmeentwicklung keine Änderung der freien Energie auftritt. Zum Vergleich sei an die Kristallisation von Salzen aus ihren wässrigen Lösungen unter Wärmeabgabe erinnert. Kinetisch ist die Erscheinung so zu verstehen: Auch nach erfolgter Umordnung hat sich die für Stöße aus dem Gasraum zur Verfügung stehende Oberfläche wegen der niedrigen Belegungsdichte nicht geändert. Aber auch die Zahl der das Adsorbens verlassenden Moleküle

<sup>12</sup> Die Änderung durch Verlust der Randlinienenergie und eines Teils der Kondensationswärme fällt größenordnungsmäßig gegen die Adsorptionsenergie nicht ins Gewicht.

bleibt annähernd dieselbe, da natürlich auch Verdampfung aus dem Inneren der Pfütze erfolgen kann, ohne daß eine Verkleinerung derselben stattfindet, denn infolge der Aufhebung der Übersättigung erfolgt dauernd Nachlieferung von Molekülen aus der Adsorptionsschicht.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit an sich ist wegen der statistischen Gleichwertigkeit von Stellen mit hoher und mit niedriger Aktivität natürlich in beiden Bereichen ähnlich<sup>13</sup>. Gewiß wird der für die Pfützenbildung notwendige Grad der Übersättigung von Gas zu Gas verschieden sein, so daß sich der Effekt teils wie beim Argon über ein breites Druckgebiet erstreckt, teils aber die notwendige Übersättigung so gering wird, daß das Anfangsgebiet mit der niedrigen Adsorptionswärme gar nicht zu messen ist. Wir beziehen uns hier auf Versuche von Herrn Dr. Kälberer, der uns die Benützung in liebenswürdiger Weise gestattet hat.

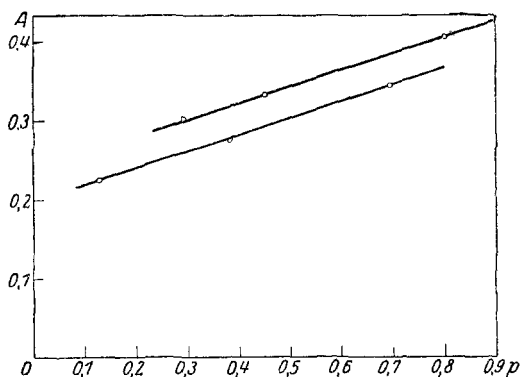


Fig. 4. Isothermen von  $\text{CO}_2$  an Al-Folie bei  $45^\circ$ .

Die Fig. 4 zeigt, daß im Falle der Adsorption von Kohlensäure an Aluminium Gebiete existieren, in denen  $\frac{W_r}{kT}$  offenbar so klein ist, daß auch bei ganz niedrigen Belegungsdichten starke Pfützenbildung eintritt. Es erfolgt hier sofort Besetzung der aktiven Bereiche. Die starke Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmenge spricht gleichfalls für unsere Annahme. Allerdings dürfte im letzten Falle auch keine völlige Kompensierung des Energiegliedes durch den Phasenvolumfaktor eintreten.

Eine weitere Stütze für unsere Anschauung entnehmen wir der Tatsache, daß eigentlich regelmäßig die Desorptionswärmen

<sup>13</sup> Da in der Gleichung für die Verdampfungsgeschwindigkeit im temperaturunabhängigen Glied der Faktor  $\nu$ , also die Zahl der in der Zeiteinheit vom Adsorbens sich entfernenden Bewegungen, vorkommt, ist der Vorgang auch kinetisch gut zu verstehen.

höher sind als die Adsorptionswärmen. Wir sehen den Grund hierfür in einer in diesem Fall langsam verlaufenden Umordnung auf dem Adsorbens (vgl. Tabelle 3, Versuche 6 und 7).

Tabelle 3.  
Adsorption von Argon an  $\text{SiO}_2$ -Gel bei  $0^\circ$ .

Nr.	$P_a$	$P_e$	$A_c$	$A_m$	$Q_d$	$Q_i$	Bemerkungen
1	0	229	0·47	21·0	—	2470	
2	0	463	1·04	46·5	—	2650	
3	0	469	1·08	48·3	—	2760	
4	0	447	1·01	45·1	—	3045	
5	0	463	1·04	46·5	—	2920	
6	463	153	0·69	30·8	3095	—	Desorption*
7	153	51	0·23	10·3	2720	—	"

\* Nach Versuch 2.

Auch ein gewisser Ausspüleffekt, der sich äußert in einem langsamen Ansteigen der Adsorptionswärmen bei mehrfach wiederholtem Beladen eines Adsorbens mit Gas und hierauf folgendem Wiederabpumpen scheint uns für unsere Anschauung zu sprechen (Tabelle 3, Versuche 1—5). Wir glauben nicht, daß der Grund für diese Erscheinung in einem langsamen Säubern der aktiveren Bereiche von Gasresten zu sehen ist. Es scheint vielmehr, als ob nach dem Abpumpen Keime zurückbleiben, an denen sich bei erneuter Adsorption sofort Pfützen bilden. Auch die Abhängigkeit der Aktivität eines Adsorbens oder Katalysators von der Vorbehandlung mit Fremdgasen dürfte hierher gehören.

Wir glauben im vorstehenden klargelegt zu haben, daß die bisher zur Deutung von Adsorptionserscheinungen entwickelten theoretischen Ansätze nicht hinlangen, sondern daß in allen Adsorptionserscheinungen noch besondere Faktoren stecken, die aus der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens und aus der Natur der adsorbierten Molekel stammen, und die die Verhältnisse komplizierter gestalten, als es die bisherigen Ansätze zur Wiedergabe auch der verdünnten Adsorption annehmen.

Um diese Faktoren auszuschalten und zu studieren, müßte man an definierten Oberflächen, wie gewalzten Metallfolien oder gut spaltenden Ionenkristallen, mit einatomigen Gasen arbeiten.