

Zur Deutung des Potenzgesetzes der Adsorption.

Von
E. Cremer.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

I. Ableitung des Potenzgesetzes.

Die molekularkinetische Betrachtung des Adsorptionsvorganges führt auf ein Gesetz von der Form

$$a = z \cdot \frac{bc}{1 + bc}, \quad (1)$$

(Langmuirsche Adsorptionsisotherme). a ist hierbei die Zahl der adsorbierten Moleküle, z die Zahl der für die Adsorption verfügbaren Zentren, c die Konzentration des zu adsorbierenden Stoffes im Gasraum (bzw. in der Flüssigkeit) und b der Adsorptionskoeffizient, dessen Temperaturabhängigkeit durch die Beziehung gegeben ist:

$$b = v e^{2/RT}. \quad (2)$$

v hat die Dimension eines Volumens und läßt sich als „Adsorptionsvolumen“ des adsorbierten Moleküls deuten.

In den meisten praktisch untersuchten Fällen beobachtet man jedoch eine andere Abhängigkeit zwischen adsorbierter Menge und angebotener Konzentration, die in der Form geschrieben werden kann:

$$a = \text{const } c^n \quad (3)$$

(empirische Adsorptionsisotherme, Potenzgesetz der Adsorption). Der Exponent n hat hierbei einen Wert zwischen 0 und 1.

Auch dieses Gesetz läßt sich in gleicher Weise wie die Langmuirsche Formel molekularkinetisch verstehen, wenn man annimmt¹, daß auf der

¹ E. Cremer, Z. angew. Chem. 51, 834 (1938). — E. Cremer und S. Flügge, Z. physik. Chem., Abt. B 41, 453 (1939).

adsorbierenden Oberfläche eine Vielzahl energetisch verschiedener Plätze vorhanden ist und daß die Zahl z_i der Zentren von der Art i (mit der Adsorptionswärme λ_i) durch den Ausdruck gegeben sei:

$$z_i = C e^{-\lambda_i/\text{const}} \quad (4)$$

Eine solche Zentrenverteilung kann dadurch zustande kommen, daß bei einer Vorbehandlungstemperatur \mathfrak{T} — entweder durch eine Gleichgewichtseinstellung oder durch einen langsam verlaufenden Vorgang — die einzelnen Zentren mit einer Häufigkeit entstehen, die der Gleichung

$$z_i = C e^{-E_i/R \mathfrak{T}} \quad (5)$$

entspricht, wobei E_i die zu der Reaktion gehörige Wärmetönung, bzw. eine Aktivierungswärme bedeutet. Der weitere Ansatz

$$\lambda_i = \beta E_i \quad (6)$$

führt auf Formel (4), die dadurch die Form annimmt:

$$z_i = C e^{-\lambda_i/R \beta \mathfrak{T}} \quad (7)$$

C wird dabei zunächst als ein für alle Zentren gleicher Faktor angesehen.

Der Ansatz (6) ist z. B. besonders leicht verständlich und mit anderen Erfahrungen in Einklang zu bringen, wenn die Herstellung aktiver Zentren in der Lösung einer adsorptiven Bindung mit einem stark adsorbierten Stoff besteht, dessen Adsorptionswärme E_i und dessen Konzentration c' sei. Die Zahl der freien Zentren (z_i) ist dann nach der Langmuirschen Beziehung $z_i \sim 1 - b c' / (1 + b c')$, bzw. wenn $b c' \gg 1$ und wenn c' konstant ist, unter Anwendung der Beziehung (2)

$$z_i = \text{const } e^{-E_i/R \mathfrak{T}}, \quad (8)$$

wie es der Gl. (5) entspricht².

Da alle Zentren gleichzeitig und unabhängig voneinander adsorbieren, ist die bei einer angebotenen Konzentration c auf dem Adsorbens festgehaltene Menge:

$$a = \sum_i z_i a_i \quad (9)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke c_i , a_i und b_i entsprechend den Formeln (1), (7) und (2) erhält man

$$a = \sum_i C e^{-\lambda_i/R \beta \mathfrak{T}} \cdot \frac{v c e^{\lambda_i/R T}}{1 + v c e^{\lambda_i/R T}} \quad (10)$$

Aus dieser Fassung der Gleichung ist die Identität mit dem empirischen Adsorptionsgesetz noch nicht ersichtlich, obgleich man sich schon durch ein Einsetzen weniger diskreter Werte von λ und Ausführung der

² Die Ansätze (5) und (6) sind jedoch keineswegs auf diesen Fall beschränkt, sondern haben eine viel allgemeinere Gültigkeit. Es ist auch nicht notwendig, daß \mathfrak{T} eine Herstellungs- oder Vorbehandlungstemperatur bedeutet (s. w. u.).

Summierung von der Annäherung an die Gesetzmäßigkeit der Formel (3) überzeugen kann.

Zu einer geschlossenen Form der Gleichung (10) kommt man dadurch, daß man eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit von Zentren annimmt, deren λ sich von einem Minimalwert λ_0 bis zu einem Maximalwert λ_m erstreckt, so daß man die Summe durch ein bestimmtes Integral ersetzen kann.

$$a = C \int_{\lambda_0}^{\lambda_m} d\lambda e^{-\lambda/R\beta\bar{x}} \frac{v c e^{\lambda/R T}}{1 + v c e^{\lambda/R T}}. \quad (11)$$

Zur Durchführung der Integration setzt man

$$e^{\lambda \left(\frac{1}{R T} - \frac{1}{R \beta \bar{x}} \right)} = e^{\frac{\lambda}{\alpha R T}} = x, \quad (12)$$

wobei

$$\alpha = \frac{1}{1 - \frac{T}{\beta \bar{x}}}. \quad (13)$$

Die Differentiation von (12) ergibt

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{x}{\alpha R T}. \quad (14)$$

Gleichung (11) wird somit

$$a = C \alpha R T \int_{x_0}^{x_m} dx \frac{v c}{1 + v c x^\alpha}. \quad (15)$$

Setzt man weiter:

$$(v c)^{\frac{1}{\alpha}} x = u, \quad (16)$$

und entsprechend

$$dx = du (v c)^{-\frac{1}{\alpha}}$$

so erhält man

$$a = C (v c)^{1 - \frac{1}{\alpha}} \alpha R T \int_{u_0}^{u_m} \frac{du}{1 + u^\alpha}. \quad (17)$$

Wenn

$$u_0 = (v c)^{1/\alpha} \cdot e^{\lambda_0/\alpha R T} \ll 1 \text{ und } u_m \gg 1$$

ist, läßt sich das Integral der Gl. (17) ersetzen durch das bestimmte Integral von 0 bis ∞ , das den Wert hat³:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\pi}{\sin \frac{\pi}{\alpha}}$$

³ Vgl. *E. Madelung, K. Boehle und S. Flügge, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 3. Aufl., S. 13. 1936.*

Führt man nun noch die Abkürzung

$$\frac{T}{\beta \bar{\Sigma}} = n. \quad (18)$$

ein, so erhält man unter Benützung der Formeln (13) und (17):

$$a = \frac{C R T \pi}{\sin \pi (1-n)} (v c)^n. \quad (19)$$

Die Konstante C können wir hierbei noch normieren, indem wir setzen

$$\int_{z_0}^{z_m} dz = C \int_{\lambda_0}^{\infty} e^{-\lambda/R\beta \bar{\Sigma}} d\lambda = A, \quad (20)$$

wobei A die Gesamtzahl aller Zentren ist, die belegt werden können.

Es ergibt sich dann

$$C = \frac{A}{R \beta \bar{\Sigma}} \cdot e^{\lambda_0/R\beta \bar{\Sigma}}. \quad (20 a)$$

Es wird somit aus (19)

$$a = A e^{\lambda_0/R\beta \bar{\Sigma}} F(n) (v c)^n. \quad (21)$$

Die Größe

$$F(n) = \frac{n \pi}{\sin [\pi (1-n)]} \quad (22)$$

ist in der Abb. 1 in Abhängigkeit von n graphisch dargestellt. Man sieht, daß diese Funktion bis $n = 0,5$ einen von 1 nicht sehr verschiedenen Faktor darstellt.

Bei höheren n -Werten steigt $F(n)$ allerdings beträchtlich an, doch ist zu bedenken, daß mit Annäherung von n gegen 1, also von α gegen 0, die oben eingeführte Bedingung $u_0 \ll 1$ nicht mehr gilt, man also das Integral nicht mehr von der unteren Grenze 0 an nehmen darf. Dies bewirkt eine Verkleinerung des Wertes von $F(n)$ ⁴.

Die Gl. (21) läßt sich für $T = \text{const.}$ in der Form der empirischen Adsorptionsisotherme schreiben:

$$a = K' c^n. \quad (3 a)$$

Hier ist zu bemerken, daß die Proportionalitätskonstante in dieser Schreibweise einen dimensionsführenden Faktor v^n enthält.

⁴ Für $n \rightarrow 1$ und $u_0^\alpha > 0$ strebt das mit α multiplizierte Integral der Gleichung (17) dem Grenzwert $1 n \frac{u_0^\alpha + 1}{u_0^\alpha}$ zu. Das bedeutet, da man u_0 als zwischen den Grenzen 100 und 10^{-4} liegend abschätzen kann, daß statt $F(n)$ eine Funktion $F'(n)$ einzusetzen ist, die für $n \rightarrow 1$ einen endlichen zwischen 0 und 10 liegenden Wert besitzt.

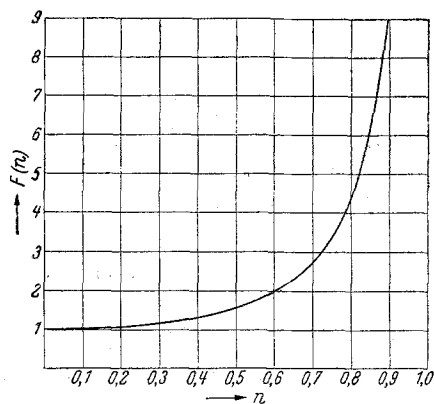


Abb. 1. Graphische Darstellung der Funktion $F(n) = n \pi / \sin [\pi (1-n)]$.

Wir wollen daher lieber die Formulierung wählen:

$$a = K (vc)^n. \quad (23)$$

Der Faktor v ist allerdings der direkten Messung nicht zugänglich.

Bei der nachfolgenden Berechnung wurde für das Adsorptionsvolumen v , stets das Molvolumen des flüssigen Adsorptivs eingesetzt. Wenn dieser Wert jedoch nicht dem wahren Adsorptionsvolumen entspricht, sondern um einen Faktor ε von diesem abweicht, so enthält der berechnete Proportionalitätsfaktor K eine Größe ε^n , die eine Temperaturabhängigkeit von K vortäuschen, bzw. eine vorhandene T -Abhängigkeit verschleiern könnte. Da man v nur auf die Größenordnung, also etwa auf den Faktor 10 abschätzen kann, liegt der Anstieg von $K = A \cdot e^{\frac{\lambda}{R\beta\bar{x}}} F(n)$ um den Faktor 4 (wie er z. B. gemäß Abb. 1 durch die Veränderung von $F(n)$ bei der Variation von n zwischen 0,2 und 0,8 auftreten würde) innerhalb der durch v bedingten Unsicherheit.

II. Auswertung experimenteller Befunde nach der Adsorptionsgleichung.

1. Prüfung der Beziehung $n = \frac{T}{\beta\bar{x}}$.

a) Abhängigkeit des Exponenten n von T .

Zahlreiche Versuche⁵ u. a. auch die mit besonderer Sorgfalt von *Peters* und *Weil*⁶ ausgeführten Messungen der Adsorption von Edelgasen an Aktivkohle, die sich über einen Druckbereich von 1 bis $1^{1/2}$ Zehnerpotenzen erstrecken, lassen sich entsprechend Formel (23) auswerten. Die Auftragung im $\log c - \log p$ -Diagramm ergibt gerade Linien, deren Neigungstangens $= n$ ist. Die so ermittelten n -Werte sind in Abb. 2 gegen T aufgetragen. Gemeinsam mit *A. Kunte*⁷ durchgeführte Messungen der Adsorption von Acetylen an Supersorbonkohle ergaben in einem Bereich, der — je nach der Temperatur — zwischen $1/10$ und 10 Torr, bzw. 1 und 100 Torr lag, ebenfalls eine der Formel (23) entsprechende Gesetzmäßigkeit. Die zugehörigen n -Werte sind in dem Diagramm Abb. 2 mit aufgeführt. Das Diagramm bestätigt für Krypton, Xenon und Acetylen die theoretisch geforderte Beziehung:

$$n = \text{const } T.$$

Für Argon ist im Gebiet $n < 1$ nur ein einziger Meßwert vorhanden. Die durch den Nullpunkt führende Gerade ist in diesem Fall extrapoliert, doch fügt sich ihre Neigung, wie aus dem nächsten Abschnitt ersichtlich, sehr gut in die Gesetzmäßigkeit der anderen Kurven ein.

⁵ Vergl. z. B. *E. Cremer* und *S. Flüge*¹.

⁶ *K. Peters* und *K. Weil*, *Z. physik. Chem.*, Abt. A 148, 1 (1930).

⁷ *A. Kunte*, Dissertation. Innsbruck, 1946.

b) Der Faktor β .

Um den Faktor β zahlenmäßig festzulegen, müßte man außer T auch \mathfrak{Z} kennen.

Eine Auswertung entsprechend der theoretisch geforderten Abhängigkeit des Exponenten n von der Vorbehandlungstemperatur \mathfrak{Z} konnte für das System Edelgas (bzw. Acetylen) und Adsorptionskohle leider nicht vorgenommen werden, da bis jetzt Messungen der Adsorption dieser Gase mit variiertem Herstellungstemperatur des Adsorbens noch nicht vorliegen. Bei den Messungen von *Cremer* und *Kunte* ist die Vorbehandlungstemperatur bekannt: die Kohle wurde bei $\mathfrak{Z} = 800^\circ$ entgast. Setzt man diesen Wert in die gemessenen n -Werte ein, so erhält man $\beta = 0,50$.

Es ist jedoch wahrscheinlich das \mathfrak{Z} der Formel mit dieser Entgasungstemperatur nicht identisch. \mathfrak{Z} kann auch eine „fiktive Temperatur“ darstellen, d. h. nur eine Größe, die den Unordnungsgrad der Oberfläche charakterisiert.

Für die *Peters*schen Versuche ist jedenfalls anzunehmen, daß \mathfrak{Z} für alle Messungen gleich war. Da sich die Werte von *Cremer* und *Kunte* gut unter die Werte von *Peters* und *Weil* einreihen lassen (vgl. Tab. I), ist zu vermuten, daß die durch \mathfrak{Z} charakterisierte Oberflächenbeschaffenheit in beiden Fällen nicht sehr verschieden war.

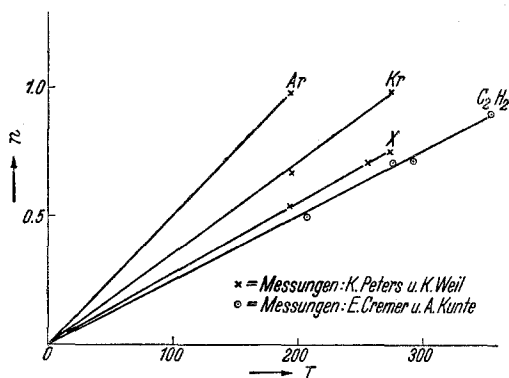


Abb. 2. Abhängigkeit des Exponenten n von der absoluten Temperatur bei der Adsorption von Edelgasen und Acetylen an Kohle.

Tabelle 1. Proportionalität der β -Werte mit Verdampfungswärme (\mathcal{Q}_s) und kritischer Temperatur.

Gas	$\text{tg } \varphi \cdot 10^2$	$\beta \mathfrak{Z}$	\mathcal{Q}_s in kcal	$\text{tg } \varphi \cdot \mathcal{Q}_s \cdot 10^3$	T_k	$\text{tg } \varphi \cdot T_k$
Ar	0,51	196	1,59	8,1	150,8	0,77
Kr	0,36	279	2,31	8,3	210,7	0,76
X	0,28	358	3,02	8,4	287,8	0,80
C_2H_2	0,25	400	4,27	10,7	308,9	0,77

In der Tab. 1 sind zunächst (Spalte 3) die aus der Beziehung

$$\text{tg } \varphi = \frac{1}{\beta \mathfrak{Z}}$$

(Spalte 2) ermittelten $\beta \mathfrak{Z}$ -Werte aufgeführt. Diese kann man, wenn

man $\mathfrak{Z} = \text{const}$ setzt, entsprechend der Definition von β , als relatives Maß für die Adsorbierbarkeit der einzelnen Gase auffassen, und es erscheint somit sinnvoll, sie denjenigen Größen proportional zu setzen, die ein Maß für die Kondensierbarkeit darstellen, nämlich der Verdampfungswärme \mathcal{Q}_s , bzw. der dieser (entsprechend den Regeln von *Trouton* und *Guldberg*) proportionalen kritischen Temperatur. Aus der Konstanz der Zahlenwerte der Spalte 5 und 7 folgen die Proportionalitäten

$$\beta = \text{const. } \mathcal{Q}_s \text{ bzw. } \beta = \text{const. } T_k.$$

Auf eine lineare Beziehung zwischen n und der reduzierten Temperatur wurde bereits von *Peters*⁸ hingewiesen.

c) Abhängigkeit des Exponenten n von \mathfrak{Z} .

Die Abhängigkeit des Exponenten n von der Vorbehandlungstemperatur, also die Frage, ob diese mit dem Parameter \mathfrak{Z} der Formel (7) identisch ist, wurde bisher nur für die Adsorption von Äthylalkohol an Neodymoxyd geprüft. Es wurde bereits in einer früheren Arbeit¹ die Beziehung $n \sim 1/\mathfrak{Z}$ verifiziert. Bei neueren Messungen gemeinsam mit *K. Schilling* konnte der Meßbereich erweitert werden und die obige Beziehung über ein \mathfrak{Z} -Intervall von 700° bis 1170° K sehr exakt bestätigt werden. Die Werte sind in nachfolgender Arbeit von *K. Schilling* aufgeführt.

Der Fall ist hier jedoch etwas anders geartet als bei der Adsorption der Edelgase, da die Adsorption des Alkohols nicht völlig reversibel ist: Bei einer Erniedrigung des Druckes über dem Adsorbens bleibt mehr Alkohol adsorbiert, als es der bei allmählicher Erhöhung des Druckes gewonnenen Adsorptionsisotherme entsprechen würde. Dieser Befund kann, ebenso wie die Tatsache, daß der Faktor β in diesem Falle gleich 1 ist, mit den in Abschnitt I ausgeführten Überlegungen nicht ohne bisher wenig gesicherte Zusatzhypothesen in Einklang gebracht werden.

Es handelt sich hier auch nicht um eine reversible Oberflächenbeschaffenheit, da eine kurzfristige Erhitzung auf höhere Temperatur (z. B. 900° C) die Oberfläche so dauerhaft verändert, daß auch durch längere Rückbehandlung bei tieferer Temperatur (z. B. 700° C) die Oberfläche nicht wieder die alte Beschaffenheit annimmt. Es konnte für diesen Fall ferner gezeigt werden, daß die Veränderung der Oberfläche nicht durch eine langsam fortschreitende Reaktion bedingt wird, da die Oberflächenbeschaffenheit schon nach 10 bis 20 Minuten Erhitzungsdauer eingestellt ist und sich dann selbst bei mehrstündiger Behandlung nicht mehr ändert.⁹

⁸ *K. Peters*, Z. physik. Chem., Abt. A **180**, 79 (1937).

⁹ Unveröffentlichte Messungen von *E. Cremer*, z. T. gemeinsam mit *E. Marschall*.

2. Bestimmung der Werte von K .

Berechnet man entsprechend der Formel (23) den Proportionalitätsfaktor K für die von *Peters* und *Weil*⁶ gemessenen Adsorptionsisothermen von Argon, Krypton und Xenon, sowie für die von *Cremer* und *Kunte*⁷ gemessenen Isothermen des Acetylens unter Einsetzung der Werte des Molvolumens der flüssigen Gase für v , so erhält man, wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist, Werte, die innerhalb der Fehlergrenze völlig konstant sind.

Tabelle 2. Zusammenstellung der K -Werte.

Gas	T	n	$\log K$	nach Messungen von
Ar	194	0,97	4,57	} <i>Peters</i> und <i>Weil</i> ⁶
Kr	194	0,67	3,81	
	273	0,97	4,39	
X	194	0,54	3,87	
	255	0,71	3,88	
	273	0,75	3,93	
C ₂ H ₂	206	0,50	4,07	} <i>Cremer</i> und <i>Kunte</i> ⁷
	273	0,71	3,95	
	291	0,72	4,06	
	353	0,90	4,17	

Die K -Werte beziehen sich auf Normal-cem pro g Adsorptionskohle. Für v wurde eingesetzt: bei den Edelgasen 22, beim Acetylen 25 cem/mol.

Der von *Peters*⁸ berechnete Proportionalitätsfaktor entspricht unserem K' in Gl. (3a) und enthält also noch notwendig einen dimensionsführenden Faktor v^n . Hierdurch ergibt sich die von *Peters*⁸ gefundene Gesetzmäßigkeit, daß eine n proportionale Größe in $\log K'$ als Summand auftritt. Sie ist jedoch nur mathematisch und nicht physikalisch bedingt und verschwindet, sobald man durch geeignete Wahl des Maßsystems $v = 1$ setzt.