

Eine einfache Ableitung des Potenzgesetzes der Adsorption.

Von
K. Schilling.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.¹

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

Wie in der vorstehenden Abhandlung näher ausgeführt wird, läßt sich mit der Annahme, daß die aktiven Zentren einer adsorbierenden Oberfläche in einer Verteilung vorliegen, bei der die Häufigkeit (dz) der Zentren mit einer Adsorptionswärme zwischen λ und $d\lambda$ gegeben ist durch die Gleichung

$$dz = C e^{-\frac{\lambda}{R\beta\mathfrak{X}}} d\lambda, \quad (1)$$

eine Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration c des Adsorptivs ableiten, die der empirischen Isotherme²

$$a = \text{const } c^n$$

entspricht.^{3,4} Für den Exponenten n ergibt sich der Wert:

$$n = \frac{T}{\beta\mathfrak{X}}.$$

Der Parameter \mathfrak{X} ist dabei in einigen Fällen mit der Herstellungstemperatur des Adsorbens identisch, während durch den konstanten Faktor β der Adsorptionsspezifität Rechnung getragen wird. Die Ausrechnung, die auf eine Integration über sämtliche Zentren hinausläuft, wobei für jede Zentrenart die *Langmuir*-Isotherme als gültig angenommen wird, ist in ihrer physikalischen Bedeutung unübersichtlich. Es ist daher von Interesse, daß es unter gewissen vereinfachenden Annahmen möglich

¹ Die Revision der Arbeit wurde von *E. Cremer* vorgenommen, da es nicht möglich war, Herrn *Schilling* (Kopenhagen) die Korrekturbogen zugänglich zu machen.

² Oft auch *Ostwald-Freundlichsche* oder *Freundlich*-Isotherme genannt.

³ *E. Cremer*, Z. angew. Chem. **51**, 834 (1938).

⁴ *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem.. Abt. B **41**, 453 (1939).

ist, das gleiche Ergebnis durch einige der Vorstellung unmittelbar zugängliche Ansätze zu erhalten.

Wir gehen davon aus, daß das Adsorptiv jeweils an Zentren möglichst hoher Adsorptionswärme bevorzugt festgehalten wird. Es seien also alle Zentren mit einer Adsorptionswärme oberhalb eines gewissen λ_x besetzt, diejenigen mit einem λ kleiner als λ_x seien frei. Der Betrag von λ_x hängt dabei von der adsorbierten Menge ab. Unter Zugrundelegung der *Cremer*-schen Annahme³ einer exponentiellen Zentrenverteilung entsprechend Formel (1) ergibt sich für die besetzten Zentren und damit für die adsorbierte Menge:

$$a = C \int_{\lambda_x}^{\infty} e^{-\lambda/R\beta\mathfrak{Z}} d\lambda = C \cdot R \cdot \beta \cdot \mathfrak{Z} \cdot e^{-\lambda_x/R\beta\mathfrak{Z}}. \quad (2)$$

Wird die adsorbierte Menge um einen kleinen Betrag verringert, so findet diese Änderung ausschließlich an Zentren mit der Adsorptionswärme λ_x statt. Diejenigen mit einem höheren Wert von λ werden erst in Mitleidenschaft gezogen, wenn alle mit einer kleineren Adsorptionswärme ihre festgehaltenen Moleküle abgegeben haben. Ebenso nehmen diejenigen mit einem λ kleiner als λ_x erst dann Moleküle aus dem Gasraum auf, wenn sämtliche Zentren höherer Adsorptionswärme besetzt sind. Wir sind daher berechtigt, für die Beziehung zwischen der Dichte c im Gasraum und der Adsorptionswärme λ_x der jeweils in Frage kommenden Zentren die Gleichung von *Clausius-Clapeyron* anzusetzen:

$$\ln c = -\frac{\lambda_x}{RT} - \ln v. \quad (3)$$

In v stellt dabei eine für die Ableitung belanglose Integrationskonstante dar, deren Dimension sich aus der Forderung ergibt, daß das unter dem Logarithmus stehende Glied ($c \cdot v$) eine reine Zahl sein muß.

Durch Eliminieren von λ_x aus den Gl. (2) und (3) erhalten wir dann als Beziehung zwischen a und c :

$$a = \text{const}(vc) \frac{T}{\beta\mathfrak{Z}} \quad (4)$$

in Übereinstimmung mit der empirischen Adsorptionsisotherme und (bezüglich des Exponenten) mit dem Ergebnis der Rechnung von *Cremer* und *Flügge*.⁴

Messungen zur Prüfung der Gleichung (4).

In der folgenden Tabelle sind die früheren Ergebnisse⁴ aufgeführt, zusammen mit neueren Werten, die im Rahmen einer weiteren Überprüfung der Beziehung (4) erhalten wurden. Bei diesen letzteren wurde der Bereich von \mathfrak{Z} um etwa 300° erweitert sowie die Abhängigkeit von T geprüft.

Die Herstellung der Präparate erfolgte durch halbstündiges Erhitzen von Neodymnitrat, wobei \mathfrak{X} auf 1% genau konstant gehalten wurde.

Der Vergleich der Neigungen der logarithmischen Auftragung mit den Werten für $\frac{T}{\mathfrak{X}}$ zeigt eine volle Bestätigung der Formel (4). Für diesen Fall (Äthylalkohol an Neodymoxyd) ergibt sich der Faktor $\beta = 1$.

Tabelle. Adsorption von Äthylalkohol an Neodymoxyd bei verschiedenen T und \mathfrak{X} .

Nr.	\mathfrak{X} in °K	T in °K	$\frac{T}{\mathfrak{X}}$ berechnet	n gefunden	Messungen von
1	700	460	0,66	0,68	} Cremer ⁵
2	793	460	0,58	0,59	
3	926	460	0,50	0,49	
4	973	489	0,50	0,48 ± 0,02	} Cremer und Schilling
5	1173	489	0,42	0,42 ± 0,03	
6	1173	373	0,32	0,34 ± 0,03	
7	1173	293	0,25	0,23 ± 0,01	

Bemerkungen zur Tabelle: Die Temperatureinstellung erfolgte bei den Messungen 1 bis 3 durch Paraffinbad, bei 4 bis 6 durch siedendes Naphthalin bzw. Wasser, bei 7 durch ein Wasserbad. Die Richtungskoeffizienten n der Versuche 4 bis 7 sowie die angegebenen Fehlergrenzen wurden aus vier bis acht Meßpunkten nach den bekannten Formeln der Ausgleichsrechnung ermittelt.⁵ Das untersuchte Druckintervall lag zwischen $\frac{1}{10}$ und 1 mm Hg.

⁵ Vgl. z. B. *Koller*, Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. Verlag Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig 1941.