

Die zeitlichen Veränderungen der Bindungsfestigkeiten zwischen Adsorbens und Adsorptiv, erläutert an Sinterkörpern von verschiedenem Sinterungsgrad.

Von

G. F. Hüttig, H. Schreiner und R. Klein.

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Problemstellung.

Die älteren Adsorptionstheorien (z. B. *Langmuir* u. a.) ziehen lediglich die Möglichkeit in Betracht, daß bei gegebenem Adsorbens und Adsorptiv und bei konstanter Temperatur ($= t$) für eine bestimmte Menge ($= n$) des an der Oberfläche des Adsorbens festgehaltenen Adsorptivs nur ein einziger, eindeutig definierter Gleichgewichtsdruck ($= p$) bestehen kann. Bei einer solchen Sachlage müssen sich im p/n -Diagramm die gleichen Drucke einstellen, gleichgültig ob sie bei steigendem Gasdruck („im Aufbau“) als Adsorptionsisothermen oder bei sinkendem Gasdruck („im Abbau“) als Desorptionsisothermen zur Beobachtung gelangten. Aus dieser thermodynamischen Reversibilität ergibt sich dann auch unbedenklich die Anwendung der thermodynamischen Prinzipien. Ein derartiges Verhalten kann tatsächlich beobachtet werden, doch sind die Fälle mit diesem Verhalten verhältnismäßig selten.

Es war *H. S. Taylor*, welcher darauf hinwies, daß in bestimmten Fällen eine gegebene Menge des an der Adsorbensoberfläche festgehaltenen Adsorptivs mit der Zeit eine *Verfestigung* der Bindung erleiden kann, was er als einen Übergang von der *van der Waals*schen Bindung in eine chemische Bindung ($=$ aktivierte Adsorption) beschreibt. Diese Erscheinung muß unter anderem auch dadurch zum Ausdruck kommen, daß in dem p (Abszisse)/ n (Ordinate)-Diagramm die Desorptionsiso-

therme höher zu liegen kommen muß (kleinere p -Werte bei gleichem n), als bei der zeitlich vorangehenden Adsorptionsisotherme.

Nun ist mit dem *Langmuir*schen und dem *H. S. Taylor*schen Adsorptionstypus die Zahl der beobachtbaren Adsorptionstypen keineswegs erschöpft. Es gibt auch Fälle, wo mit der Zeit eine *Lockerung* der Bindungsfestigkeit eintritt, also die Desorptionsisotherme *tief*er als die zeitlich vorangehende Adsorptionsisotherme liegt. Nimmt man als weitere Charakteristik den Verlauf einer nach der Desorption neuerlich durchgeführten Aufbauisotherme (= „Readsorptionsisotherme“) an, so erweitert sich die Zahl der *denkbaren* Adsorptionstypen entsprechend dem folgenden Schema:

<i>Lage der Desorptionsisotherme</i> (im Vergleich zur Adsorptions- Isotherme).	<i>Lage der Readsorptionsisotherme</i> (im Vergleich zur Desorptions- isotherme).
---	---

höher	{	höher
höher	{	unverändert
höher	{	tief
unverändert	{	höher
unverändert	{	unverändert
unverändert	{	tief
tief	{	höher
tief	{	unverändert
tief	{	tief

wobei also eine „höhere“ Lage eine vergleichsweise Verfestigung (= f), eine „unveränderte“ Lage eine unveränderte (= u) und eine „tiefere“ Lage eine vergleichsweise Lockerung (= l) der Bindung zwischen den Molekülen des Adsorptivs und der Oberfläche des Adsorbens bedeutet.

Gelegentlich der Verfolgung des Sintervorganges von Pulvern durch Messungen der Adsorptionscharakteristik haben wir innerhalb eines sehr großen und wohl auch recht sorgfältigen Beobachtungsmaterials die Mehrzahl der oben als denkbar bezeichneten Typen auch tatsächlich realisiert gefunden, worüber im nachfolgenden berichtet wird.

2. Experimenteller Teil.

Als *Adsorptiv* wurde immer Methanoldampf verwendet. Das Ausgangsmaterial hierfür war ein acetonfreies Methanol von *Schering*, das für unsere Zwecke über Kupfersulfat getrocknet und zweimal fraktioniert destilliert wurde.

Die Ausgangsprodukte für die *Adsorbentien* waren: a) *Elektrolytkupfer* des Metallwerkes Plansee von sehr gleichmäßiger Kornbeschaffenheit und einem Korndurchmesser unterhalb $4 \cdot 10^{-3}$ cm. — b) Ein von dem Metall-

werk Plansee hergestelltes *Hametageisenpulver* von ziemlich gleichmäßiger Kornbeschaffenheit mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ cm. — c) *Korundpulver*, welches wir aus *Merckschem* Reinstaluminium durch Auflösen in Salzsäure p. A. und nachherigem Ausfällen mit doppelt destilliertem Ammoniak nach der Vorschrift von *W. Biltz* hergestellt haben; der Niederschlag wurde im Heißwassertrichter filtriert und dann allmählich auf 1100° C geglüht; anschließend wurde in einer Achatreischale gepulvert. Verwendung fand eine Siebfraction zwischen 6,0 und $8,8 \cdot 10^{-3}$ cm. — d) *Bariumsulfat*, welches durch Fällung von Bariumchlorid p. A. mit Schwefelsäure p. A., mit darauffolgender Filtration durch ein *Zsigmondy*-Filter und Erhitzen im Muffelofen bei 400° C hergestellt wurde. Verwendet wurde auch hier eine zwischen 6,0 und $8,8 \cdot 10^{-3}$ cm liegende Siebfraction.

Aus jedem dieser Ausgangspräparate wurde eine Reihe von Sinterkörpern hergestellt, deren einzelne Glieder sich durch die Höhe der Erhitzung unterschieden. Nach dem Auskühlen auf $20,0^{\circ}$ C wurden die Adsorptionsmessungen ausgeführt. Die Durchführung erfolgte so, daß ein Quarzkölbchen mit der Einwaage beschickt und hierauf bei 20° C unter Einhaltung eines Druckes von 10^{-3} Torr in der Dauer von 20 Min. entgast wurde. Unmittelbar anschließend erfolgten, ohne eine dazwischenliegende Berührung des Präparats mit der Luft, die Adsorptionsmessungen. Hierauf wurde wieder evakuiert und dann wurde unter Aufrechterhaltung des Vakuums das Präparat 1 Std. auf der ersten (niedrigsten) Erhitzungsstufe gehalten. Nach dem Abkühlen im Hochvakuum wurde die Serie der Adsorptionsmessungen fortgesetzt. — Gegenüber den bisherigen Gepflogenheiten ist diese Art des Verfahrens durch eine Identität des Vorerhitzungs- und Adsorptionsgefäßes, sowie durch die stets gleiche Einwaage für die ganze Versuchsreihe gekennzeichnet. Dies ist insofern ein Fortschritt, als die Präparate zwischen ihrer Herstellung und Untersuchung nicht dem Einfluß der Atmosphärien ausgesetzt sind und die zufälligen Verschiedenheiten innerhalb verschiedener Einwaagen ausgeschaltet sind.

Die *Anordnung* für die *Adsorptionsmessungen* war grundsätzlich die gleiche, wie sie schon früher¹ beschrieben wurde. Als Druckmesser wurde hier ein schräges *Huyghenssches* Manometer mit einer Meßgenauigkeit von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr verwendet.

Während der Sinterung wurde immer die freiwillige Fremdgasabgabe des Adsorbens gegen das Vakuum gemessen. Diese beträgt im Bereich bis $\alpha = 0,34$ das 10fache bis $\alpha = 0,51$ das 13fache und bis $\alpha = 0,60$ das 23fache der jeweils adsorbierten Menge.

3. Die Ergebnisse

sind in konzentrierter Form in den Tabellen 1 bis 4 wiedergegeben, wobei sich die Tabelle 1 auf die Ergebnisse mit Kupfer, die Tabelle 2 auf diejenigen mit Eisen, die Tabelle 3 auf Korund (= α - Al_2O_3) und die Tabelle 4 auf Bariumsulfat bezieht. Die Anordnung ist in allen Tabellen die gleiche, indem der obere Teil die Daten für die Adsorptionsisotherme und der mittlere Teil diejenigen für die Desorptionsisotherme bringt, während sich der unterste Teil auf die Isotherme der Readsorption bezieht. Der Verlauf einer jeden Kurve wurde durch 8 bis 10 einzelne Bestimmungen (Punkte) festgelegt. Durch Interpolation innerhalb dieser Kurven sind die in den Tabellen auf-

¹ Vgl. z. B. *G. F. Hüttig* und *G. Pietzka*, Mh. Chem. **78**, 185 (1948).

Tabelle 1.

		Cu/CH ₂ OH				
p in Torr		Sintertemperatur in α (= Bruchteile der abs. Schmelztemperatur)				
		0,216	0,275	0,350	0,364	0,570
Adsorption	2	0,097	0,126	0,149	0,165	0,057
	4	0,125	0,162	0,172	0,183	0,072
	6	0,142	0,169	0,184	0,192	0,081
	8	0,153	0,181	0,194	0,197	0,087
	10	0,160	0,192	0,198	0,200	0,091
	12	0,165	0,203	0,200	0,202	0,092
Desorption	12	0,166	0,207	0,200	0,202	0,092
	10	0,162	0,202	0,198	0,200	0,091
	8	0,156	0,196	0,195	0,197	0,088
	6	0,148	0,188	0,188	0,192	0,084
	4	0,136	0,178	0,176	0,183	0,078
	2	0,116	0,163	0,162	0,165	0,068
Readsorption	2	0,106	0,158	0,162	0,156	0,068
	4	0,121	0,174	0,176	0,168	0,078
	6	0,131	0,181	0,188	0,177	0,084
	8	0,139	0,184	0,195	0,183	0,088
	10	0,143	0,186	0,198	0,186	0,091
	12	0,152	0,187	0,200	0,188	0,092

Tabelle 3.

		α -Al ₂ O ₃ /CH ₂ OH					
p in Torr		Sintertemperatur in α (= Bruchteile der abs. Schmelztemperatur)					
		0,126	0,204	0,290	0,376	0,464	0,594
Adsorption	2	4,70	7,70	8,20	9,00	9,10	7,00
	4	5,70	8,30	8,80	9,40	9,60	7,10
	6	6,30	8,60	9,30	9,80	9,90	7,20
	8	6,60	8,90	9,50	10,00	10,10	7,20
	10	6,90	9,00	9,70	10,20	10,20	7,30
	12	7,10	9,10	9,90	10,20	10,30	7,40
Desorption	12	7,10	9,10	9,90	10,20	10,30	7,40
	10	6,70	9,10	9,80	10,20	10,20	7,30
	8	6,30	9,10	9,60	10,00	10,10	7,20
	6	5,80	9,00	9,50	9,90	10,00	7,20
	4	5,20	8,80	9,40	9,80	10,00	7,10
	2	4,50	8,40	9,20	9,50	9,80	7,00
Readsorption	2	4,50	8,40	9,20	9,50	9,80	7,00
	4	5,20	8,80	9,20	9,80	10,00	7,10
	6	5,60	9,00	9,40	9,90	10,00	7,20
	8	6,00	9,10	9,50	10,00	10,10	7,20
	10	6,30	9,20	9,60	10,20	10,20	7,30
	12	6,40	9,60	9,80	10,20	10,30	7,40

Tabelle 2.

		Fe/CH ₂ OH				
p in Torr		Sintertemperatur in α (= Bruchteile der abs. Schmelztemperatur)				
		0,160	0,234	0,314	0,396	0,480
Adsorption	2	0,0640	0,0130	0,0190	0,0130	0,0320
	4	0,0795	0,0275	0,0330	0,0275	0,0380
	6	0,0890	0,0355	0,0415	0,0355	0,0425
	8	0,0950	0,0405	0,0470	0,0415	0,0465
	10	0,1005	0,0435	0,0520	0,0460	0,0500
	12	0,1045	0,0455	0,0560	0,0500	0,0530
Desorption	12	0,1055	0,0470	0,0585	0,0515	0,0545
	10	0,1030	0,0460	0,0580	0,0500	0,0535
	8	0,1000	0,0460	0,0560	0,0480	0,0520
	6	0,0950	0,0460	0,0540	0,0450	0,0490
	4	0,0885	0,0455	0,0515	0,0410	0,0455
	2	0,0770	0,0450	0,0475	0,0355	0,0400
Readsorption	2	0,0770	0,0450	0,0475	0,0355	0,0400
	4	0,0845	0,0455	0,0515	0,0410	0,0455
	6	0,0890	0,0460	0,0540	0,0450	0,0490
	8	0,0930	0,0460	0,0560	0,0480	0,0520
	10	0,0965	0,0460	0,0580	0,0500	0,0535
	12	0,0990	0,0470	0,0585	0,0515	0,0545

Tabelle 4.

		BaSO ₄ /CH ₂ OH				
p in Torr		Sintertemperatur in α (= Bruchteile der abs. Schmelztemperatur)				
		0,181	0,279	0,335	0,448	0,537
Adsorption	2	0,475	0,390	0,520	0,720	0,730
	4	0,490	0,405	0,545	0,745	0,745
	6	0,500	0,410	0,560	0,765	0,755
	8	0,500	0,410	0,570	0,780	0,760
	10	0,500	0,410	0,580	0,785	0,760
	12	0,500	0,415	0,580	0,790	0,765
Desorption	12	0,445	0,415	0,580	0,790	0,765
	10	0,395	0,410	0,580	0,785	0,760
	8	0,385	0,410	0,570	0,780	0,760
	6	0,365	0,410	0,560	0,765	0,755
	4	0,330	0,410	0,545	0,745	0,745
	2	0,285	0,410	0,520	0,720	0,730
Readsorption	2	0,285	0,410	0,520	0,720	0,730
	4	0,330	0,410	0,545	0,745	0,745
	6	0,350	0,410	0,560	0,765	0,755
	8	0,360	0,410	0,570	0,780	0,760
	10	0,360	0,410	0,580	0,785	0,760
	12	0,360	0,415	0,580	0,790	0,765

genommenen p -Werte, bzw. die in den letzten 5 Kolonnen (in Tabelle 3 in den letzten 6 Kolonnen) verzeichneten n -Werte erhalten worden. Hierbei bedeutet n die Anzahl Millimole CH_3OH , welche von 1 Mol des Adsorbens adsorbiert sind. An der Spitze jeder dieser Kolonnen ist die Temperatur der Vorerhitzung (Sinterung) in α -Werten, das heißt in Bruchteilen der absoluten Schmelztemperatur = T_s angegeben. Es ergibt sich also für das betreffende Präparat die Temperatur der höchsten Vorerhitzung = $t^\circ\text{C} = \alpha T_s - 273$. Hierbei wurde gesetzt für Kupfer $T_s = 1356^\circ\text{K}$, für Eisen $T_s = 1803^\circ\text{K}$, für Korund $T_s = 2323^\circ\text{K}$ und für Bariumsulfat $T_s = 1853^\circ\text{K}$.

4. Auswertung.

Unter den 21 verschiedenen Präparaten, deren adsorptive Eigenschaften untersucht wurden, befinden sich solche, bei denen im Verlaufe der Zeit eine Verfestigung der adsorptiven Bindung (Desorptionsisotherme

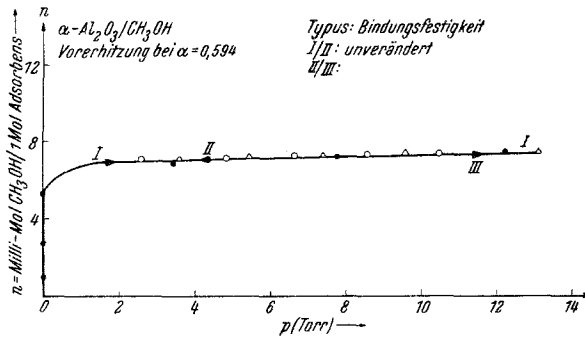


Abb. 1.

liegt oberhalb der Adsorptionsisotherme), solche, bei denen die Bindungsfestigkeit unverändert bleibt (Desorptions- und Adsorptionsisotherme sind identisch), und solche, bei denen eine Lockerung der Bindungsfestigkeit beobachtet wird (Desorptionsisotherme liegt unterhalb der Adsorptionsisotherme). Beispiele für die Veränderungen der *ersten* Art sind das auf $\alpha = 0,480$ vorerhitzte Fe (Abb. 3), ferner das auf $\alpha = 0,204$ vorerhitzte Al_2O_3 (Abb. 4) und das auf $\alpha = 0,160$ vorerhitzte Fe (Abb. 5). Beispiele für Veränderungen der *zweiten* Art sind das auf $\alpha = 0,594$ vorerhitzte Al_2O_3 (Abb. 1) und das auf $\alpha = 0,364$ vorerhitzte Cu (Abb. 2). Ein Beispiel für Veränderungen der *dritten* Art ist das auf $\alpha = 0,181$ vorerhitzte BaSO_4 .

In den Abb. 1 bis 6 sind (in Übereinstimmung mit den entsprechenden Angaben der Tabellen 1 bis 4) die Isothermen in der üblichen Weise in das p/n -Koordinatensystem eingetragen. Hierbei ist immer die Isotherme der Adsorption mit I, diejenige der Desorption mit II und diejenige der Readsorption mit III bezeichnet.

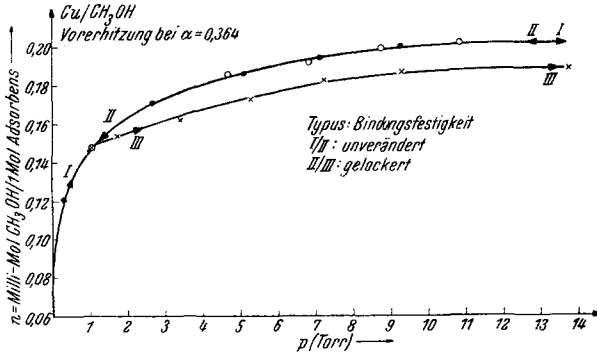


Abb. 2.

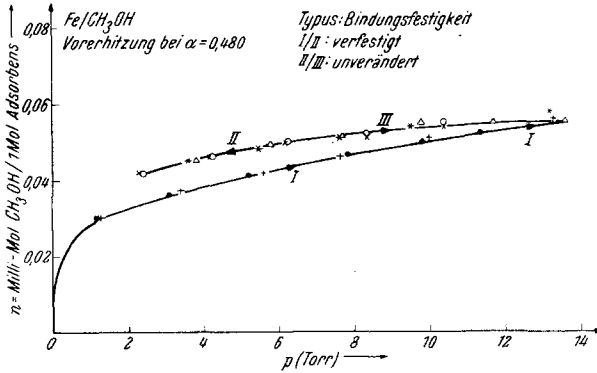


Abb. 3.

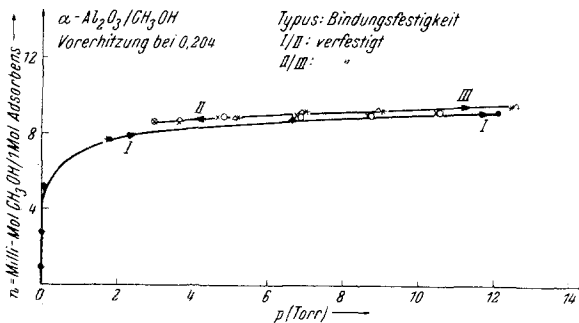


Abb. 4.

Erweitert man die Betrachtung auf das vorangehend in dem Abschnitt „Problemstellung“ aufgezeichnete Schema und bezeichnet man mit f die Verfestigung, mit u die Unverändertheit und mit l die Auf-

lockerung und fügt man den Veränderungen von der Adsorptionsisotherme zur Desorptionsisotherme die Indizes 1 und den Veränderungen von der Desorptionsisotherme zu der Readsorptionsisotherme die Indizes 2 hinzu, so finden sich unter den 9 denkbaren Fällen die folgenden verwirk-

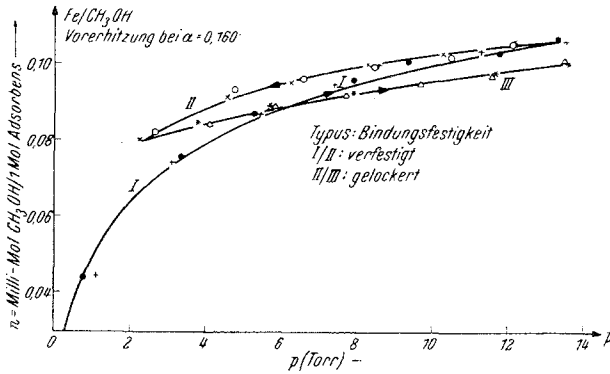


Abb. 5.

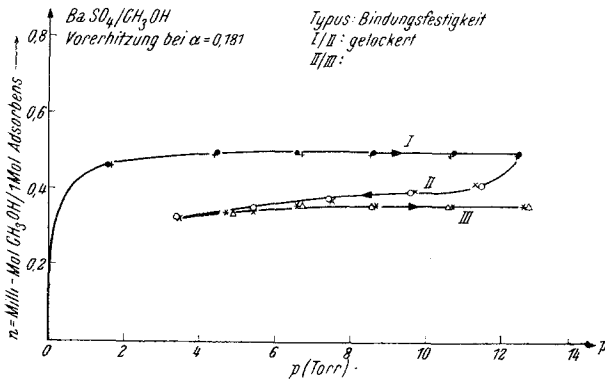


Abb. 6.

licht vor: $f_1 f_2$ (Abb. 4), $f_1 u_2$ (Abb. 3), $f_1 f_2$ (Abb. 5), $u_1 u_2$ (Abb. 1), $u_1 l_2$ (Abb. 2) und $l_1 l_2$ (Abb. 6). — Bisher nicht realisiert wurden die Typen $u_1 f_2$, $l_1 f_2$ und $l_1 u_2$.

Für die Aufstellung einer modellmäßigen Deutung dieser verschiedenen Adsorptionstypen dürfte es nützlich sein, diejenigen Erfahrungen und Gesetzmäßigkeiten heranzuziehen, welche bezüglich des Sinterungsverlaufes bekannt sind. Nach *G. F. Hüttig*² läßt sich der Verlauf einer

² Vgl. z. B. *G. F. Hüttig* in dem Handbuch der Katalyse, Bd. VI, S. 421 bis 423. Wien: Springer-Verlag. 1943.

Sinterung in die folgenden sechs durch einen verschiedenartigen Mechanismus gekennzeichneten Perioden einteilen, wobei das nachfolgend für jede Periode angegebene Intervall dasjenige Temperaturgebiet angibt, in welchem der betreffende Mechanismus vorherrschend ist: a) Unterhalb $\alpha = 0,23$: zunehmender Abdeckungseffekt als Folge von Adhäsionskräften. — b) Etwa von $\alpha = 0,23$ bis $0,36$: Aktivierungen infolge Oberflächendiffusionen. — c) Etwa von $\alpha = 0,33$ bis $0,45$: Desaktivierung infolge Beendigung der Molekülumgruppierung in der Oberfläche. — d) Etwa von $\alpha = 0,37$ bis $0,53$: Aktivierungen infolge der Molekülumgruppierungen im Kristallinneren. — e) Etwa von $\alpha = 0,48$ bis $0,8$

und höher: Desaktivierung infolge Gitterdiffusion und Verkleinerung der Oberfläche infolge Sammelkristallisation. — f) Oberhalb $\alpha = 0,8$: allenfalls neuerliche Aktivierungen als Vorbereitung des Schmelzvorganges.

Wenn auch die neueren Forschungen auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie in der Erklärung der etwa oberhalb $\alpha = 0,5$ stattfindenden Vorgänge auf eine größere Mannigfaltigkeit der Geschehensmöglichkeit hindeuten, so kann man doch unter Zurückziehung auf die reine Phänomenologie fest-

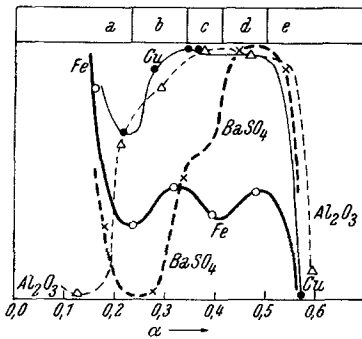


Abb. 7.

halten, daß die Perioden a, c und e eine Desaktivierung (das heißt eine Verminderung der Energie der Gesamtoberfläche) und die Perioden b und d eine Aktivierung (das heißt eine Vergrößerung der gesamten Oberflächenenergie) bedeuten werden.

Daß eine solche Periodeneinteilung auch in dem in den Tabellen 1 bis 4 niedergelegten Beobachtungsmaterial zum Ausdruck kommt, zeigt die Abb. 7. Dasselbst ist auf der Abszissenachse die Sintertemperatur in der α -Zählung aufgetragen. Die Länge der Ordinate ist bei ein und demselben Stoff proportional der von einem Mol Adsorbens adsorbierten Menge Methanol (= n), welche bei der Adsorptionsisotherme unter einem Druck von $p = 10$ mm beobachtet wurde. Im Interesse eines anschaulicheren Vergleiches sind für die verschiedenen Stoffe die größten Unterschiede, welche die n -Werte im Verlaufe einer Erhitzung von etwa $\alpha = 0,15$ bis $\alpha = 0,55$ erleiden, durch die gleiche Ordinatenlänge abgebildet. Der Kopf der Abb. 7 ist durch die vorhin behandelte Periodeneinteilung bezeichnet. Man sieht, daß auch das vorliegende Beobachtungsmaterial sehr wohl im Einklang mit diesem Einteilungsprinzip steht und daß insbesondere die Erhitzungsgebiete a und e (= „Desaktivierungsperioden“) mit einem starken Absinken des Adsorptionsvermögens ver-

knüpft sind. Wohingegen von dem Beginn der Periode b bis zur Beendigung der Periode d ein starkes (etwa in der Mitte unterbrochenes oder verzögertes) Ansteigen des Adsorptionsvermögens beobachtet wird.

Tabelle 5.

Temperaturgebiete (α = Zählung) der Sinterperioden	Cu		Fe		Al ₂ O ₃		BaSO ₄	
	α	Typ	α	Typ	α	Typ	α	Typ
a) bis 0,23	0,216	$f_1 l_2$	0,160	$f_1 l_2$	0,126 0,204	$l_1 l_2$ $f_1 f_2$	0,181	$l_1 l_2$
b) 0,23 bis 0,34	0,275	$f_1 l_2$	0,234 0,314	$f_1 u_2$ $f_1 u_2$	0,290	$f_1 u_2$	0,279 0,335	$u_1 u_2$ $u_1 u_2$
c) 0,34 bis 0,41	0,350 0,364	$f_1 u_2$ $u_1 l_2$	0,396	$f_1 u_2$	0,376	$f_1 u_2$		
d) 0,41 bis 0,50			0,480	$f_1 u_2$	0,464	$f_1 u_2$	0,448	$u_1 u_2$
e) 0,50 bis 0,80	0,570	$f_1 u_2$			0,594	$f_1 u_2$	0,537	$u_1 u_2$

In der Tabelle 5 ist in der ersten Kolonne eine ungefähre Einteilung des gesamten Sinterverlaufes in die einzelnen, durch verschiedene Sintermechanismen gekennzeichneten Abschnitte vorgenommen und die ungefähre Begrenzung der Temperaturgebiete, in welchem der betreffende Mechanismus dominiert, in der α -Zählung vermerkt. Die darauffolgenden Kolonnen bringen für die vier untersuchten Stoffe die Abweichungen der Desorptions- von den ersten Adsorptionsisothermen sowie die Abweichungen der Readsorptions- von den Desorptionsisothermen für die auf verschiedenen Temperaturen vorerhitzten Präparate durch die vorhin vereinbarten Symbole zum Ausdruck.

Betrachten wir zunächst nur die Verschiedenheiten der Desorptionsisotherme von derjenigen der Adsorptionsisotherme. Hier fällt es auf, daß bei dem BaSO₄ (abgesehen von dem niedrigst vorerhitzten Präparat) diese beiden Isothermen identisch sind, wohingegen bei dem Cu (mit Ausnahme des vierten Punktes), dem Fe und dem Al₂O₃ (mit Ausnahme des ersten Punktes) mit der Zeit immer eine Verfestigung der adsorptiven Bindung eintritt. Im Sinne von *H. S. Taylor* läßt sich dieses Verhalten auch so beschreiben, daß in allen Fällen die Adsorption zunächst durch *van der Waalssche* Kräfte erfolgt; während aber bei dem BaSO₄ dadurch bereits der Endzustand erreicht wird, verfestigt sich bei dem Cu, Fe und Al₂O₃ allmählich diese Bindung durch Übergang in eine echte chemische Bindung. Dieser Sachverhalt steht auch im Einklang mit der Tatsache, daß Cu, Fe und Al₂O₃ für die Umwandlung von Alkoholen gute Katalysatoren sind, indem Cu und Fe eine Dehydrierung, Al₂O₃ eine Dehydratisierung begünstigen, wohingegen irgendwelche katalytische Wirkungen des BaSO₄ auf Alkohole bis jetzt kaum bekannt sind.

Besonderes Interesse beanspruchen die Fälle, bei denen mit der Zeit eine Lockerung der adsorptiven Bindung festgestellt wurde, also so wie es bei den niedrigst vorerhitzten Präparaten des Al_2O_3 und BaSO_4 zur Beobachtung gelangte. Ein solches Verhalten ist thermodynamisch nur vorstellbar, wenn die Adsorbensoberfläche unter der adsorbierten Molekülschicht irreversibel altert und die so gealterte Oberfläche (etwa infolge der stärkeren Absättigung der Oberflächenatome untereinander) gegenüber dem Adsorptiv eine geringere Bindungsfähigkeit oder allgemein ein geringeres Adsorptionsvermögen aufweist. Im Einklang mit diesem Vorstellungskreis steht die Tatsache, daß diese Art von Änderungen nur bei den jüngsten, an der Spitze des Sinterablaufes stehenden, also an freier Energie reichsten Präparaten beobachtet wird. Es kann hingegen nicht erwartet werden, daß dieser Typus l_1 an Oberflächen, welche sich mit der Umgebung im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, auftreten kann.

Betrachten wir zuletzt noch die Verschiedenheiten der Readsorptionskurve gegenüber der Desorptionskurve (und allenfalls auch gegenüber der ersten Adsorptionskurve). Auf diesem Wege müssen wir zu Aussagen gelangen über die Oberflächenveränderungen, welche durch den Vorgang der Adsorption und nachfolgende Desorption bewirkt wurde. Hierbei können die an dem BaSO_4 erhaltenen Resultate (etwa mit Ausnahme des ersten Punktes) unberücksichtigt bleiben, da hier keine Veränderungen festgestellt wurden. Die Adsorption und nachfolgende Desorption von CH_3OH -Dampf an einem nicht allzu niedrig vorerhitzten BaSO_4 -Pulver hinterläßt keine nachweisbaren Oberflächenveränderungen.

Wesentlich anders ist es bei dem beim Fe und Al_2O_3 dominierenden und auch bei dem Cu vorkommenden Typus $f_1 u_2$. Hier ist ein Sachverhalt manifestiert, demzufolge durch die Adsorption und nachfolgende Desorption ein solcher veränderter (selektiv aktivierter) Oberflächenzustand hinterlassen wird, daß eine neuerliche Adsorption unter raschster Durchschreitung des *van der Waalsschen* Bindungszustandes praktisch *sofort* wieder in den verfestigten Zustand der chemischen Bindung übergeht. Möglicherweise ist ein wenn auch vielleicht nur kleiner Anteil des bei der Desorption noch auf der Oberfläche verbliebenen Adsorptivs hierbei wesentlich. Diese Erscheinung steht in naher Beziehung zu den als „Erinnerungsvermögen der festen Materie“ (Hüttig, loc. cit., S. 518, 520) und als „Weichensteller-Effekt“ (Hüttig, loc. cit., S. 562ff., 228) bekannten Prinzipien.

Der Typus $f_1 l_2$ wird dann beobachtet, wenn die bei dem vorangehend beschriebenen Typus resultierende Oberflächenaktivierung wieder den Weg in der Richtung zum ursprünglichen Zustand angetreten hat (Alterung), bevor die Readsorption durchgeführt wurde.