

Thermodynamische Ableitung und modellmäßige Interpretation von Hüttigs Adsorptionsisotherme.

Von

O. Theimer.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 9. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

1. Einleitung.

Langmuirs Formel für die Adsorptionsisotherme, die sich wegen ihrer einfachen Ableitung und wegen der großen Anschaulichkeit der in ihr auftretenden Parameter großer Beliebtheit bei der Auswertung von Adsorptionsversuchen erfreut, ist nur höchst selten imstande, das Experiment zu erfassen. Abweichungen von *Langmuirs* Isotherme werden im allgemeinen dadurch erklärt, daß man entweder die Existenz mehrerer Sorten von Adsorptionszentren^{1, 2} (inhomogene Adsorption) oder die Ausbildung mehrerer Schichten^{3, 4} in Betracht zieht. Beide Methoden sind sehr erfolgreich und beide haben ihre Unzulänglichkeiten.

Die Inhomogenität der adsorbierenden Oberfläche könnte sich nur dann in der von *Cremer* und *Flügge*¹ vorgeschlagenen Weise auswirken, wenn die Adsorption tatsächlich von *Zentren* ausgeht, das heißt von einzelnen Punkten, die voneinander durch hohe Potentialberge getrennt sind, so daß eine Bewegung der adsorbierten Teilchen entlang der Oberfläche verhindert wird (extrem lokalisierte Adsorption). Die Mehrschichtentheorie begegnet der Schwierigkeit, daß sich in vielen Fällen auch bei sehr hohen relativen Drucken p/p_0 (p_0 = Sättigungsdruck des Adsorbenden) eine so geringe Packungsdichte der adsorbierten Teilchen an der Adsorbensoberfläche ergibt, daß die Moleküle der höheren Schichten noch ohneweiters unmittelbar an der Adsorbensoberfläche untergebracht

¹ *E. Cremer* und *S. Flügge*, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1938).

² *G. Halsey* und *H. S. Taylor*, J. chem. Physics **15**, 624 (1947).

³ *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. **78**, 177 (1946).

⁴ *S. Brunauer*, *P. H. Emmet* und *E. Teller*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938).

werden könnten und sich gewissermaßen in einem labilen Gleichgewicht befinden müßten.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, habe ich kürzlich⁵ vorgeschlagen, Abweichungen von *Langmuirs* Isotherme durch die Ausbildung von Gruppen aus zwei oder mehreren adsorbierten Molekülen zu erklären. Jede dieser Gruppen sollte im wesentlichen zweidimensional sein und nur bei sehr hohen relativen Drucken und in Kapillaren oder Rissen eine gewisse Ausdehnung senkrecht zur Oberfläche, durch Übereinanderlagerung mehrerer Moleküle erlangen.

Zu diesem Vorschlag haben mich zwei Umstände veranlaßt. Einerseits stimmt die Isothermenformel von *G. F. Hüttig*³

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \left(1 + \frac{p}{p_0} \right) \quad (1)$$

(n = Zahl der adsorbierten Teilchen, x = maximale Zahl der Teilchen in der ersten Schicht, K_1 = Affinitätskonstante) mit dem Experiment meistens wesentlich besser überein als die bekannte Mehrschichtenformel von *Brunauer-Emmet-Teller*⁴. Andererseits ergibt eine Analyse von *Hüttigs* Ableitung⁵, daß Formel (1) eher einer Einschichtenadsorption mit Gruppenbildung als einer Mehrschichtenadsorption entspricht. Außerdem können im Zusammenhang mit der Inhomogenität jeder Oberfläche Gründe angeführt werden, daß bei Gültigkeit von *Hüttigs* Formel keine extrem lokalisierte, sondern bewegliche Adsorption vorliegt.

Da sich meine Argumente für die neue Interpretation von *Hüttigs* Isotherme in der zitierten Arbeit⁵ nur auf kinetische Überlegungen stützten, die im allgemeinen nicht als streng gelten, habe ich nun versucht, *Hüttigs* Isotherme vollständig korrekt unter der Annahme abzuleiten, daß die an der Oberfläche adsorbierten Moleküle ein zweidimensionales, reales Gas bilden, bei dessen Zustandsgleichung die Paar- und Gruppenbildung besonders berücksichtigt wird. Unter Paaren und Gruppen sind dabei nicht alle jene vergänglichen Konfigurationen eng benachbarter Moleküle verstanden, die sich bei einer Momentaufnahme des Gases feststellen ließen, sondern nur solche, bei denen eine Bindung in dem Sinne eingetreten ist, daß sich die Schwerpunkte der Partner längere Zeit, das heißt bis zum Zerfall der Bindung, auf parallelen Bahnen bewegen.

Für diese Ableitung müßte man zunächst die Zustandsgleichung eines zweidimensionalen, realen Gases mit Gruppenbildung nach den Methoden der Statistik entwickeln. Wenn man aber bedenkt, daß es bisher noch nicht einmal gelungen ist die Zustandsgleichung *mäßig* komprimierter Gase theoretisch vollständig in allen Feinheiten zu erfassen, dann ist es klar, daß dieser Versuch bei den hochkomprimierten

⁵ *O. Theimer*, im Druck.

zweidimensionalen Gasen, die sich an adsorbierenden Oberflächen befinden, ziemlich hoffnungslos ist. Ich mußte daher die logische Reihenfolge der Dinge umkehren und aus *Hüttigs* Isotherme zuerst die Zustandsgleichung der adsorbierten Moleküle ableiten und mich damit begnügen zu zeigen, daß die so gewonnene Zustandsgleichung mit allen an realen Gasen gewonnenen Erfahrungen gut verträglich ist.

2. Zustandsgleichung und Adsorptionsisotherme.

Stehen zwei verschiedene Phasen miteinander im Gleichgewicht, dann ist das chemische Potential μ beider Phasen gleich. Handelt es sich um das Gleichgewicht zwischen einer adsorbierten und einer gasförmigen Phase eines Stoffes, dann liefert die Gleichsetzung der chemischen Potentiale beider Phasen die Adsorptionsisotherme:

$$[\mu_{ad(p)}]_{\Omega, T} = [\mu_{\text{gas}(p)}]_{V, T} \quad (2)$$

Die Schreibweise bedeutet, daß die chemischen Potentiale als Funktionen des Druckes behandelt werden, während die Temperatur T , die Adsorbensoberfläche Ω und das Volumen des Gasraumes V konstant gehalten werden.

Soll die Gleichung (2) bei allen Drucken erfüllt sein, dann muß gelten:

$$\left[\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial p} \right]_{\Omega, T} dp = \left[\frac{\partial \mu_{\text{gas}}}{\partial p} \right]_{V, T} dp \quad (3)$$

Da jeder Druckänderung dp im Gasraum eine Änderung des „zweidimensionalen“ Druckes $d\Pi$ in der adsorbierten Schicht entspricht, kann man statt (3) schreiben:

$$\left[\frac{\partial \mu_{ad}}{\partial \Pi} \right]_{\Omega, T} d\Pi = \left[\frac{\partial \mu_{\text{gas}}}{\partial p} \right]_{V, T} dp \quad (4)$$

$d\Pi$ ist die einer Druckänderung dp entsprechende Änderung des zweidimensionalen Druckes Π .

Mit den bekannten Beziehungen $\left[\frac{\partial \mu}{\partial \Pi} \right]_{\Omega, T} = {}^1\Omega$ und $\left[\frac{\partial \mu}{\partial p} \right]_{V, T} = {}^1V$ (1V = partielles Molvolumen, ${}^1\Omega$ = partielle Molfläche) wird daraus

$${}^1\Omega d\Pi = {}^1V dp. \quad (5)$$

Diese Beziehung gestattet es, aus Zustandsgleichungen Adsorptionsisothermen abzuleiten. Ich behandle zunächst die *Langmuirsche* Isotherme.

Sie läßt sich nach (5) aus der Zustandsgleichung

$$\Pi {}^1\Omega = R T (1 + \beta/2 {}^1\Omega + \beta^2/3 {}^1\Omega^2 + \beta^3/4 {}^1\Omega^3 + \dots) \quad (6)$$

für ein Mol der adsorbierten Moleküle ableiten:

Man dividiert (6) durch ${}^1\Omega$ und erweitert die rechte Seite mit β , dann wird

$$\Pi = \frac{R T}{\beta} \left(\frac{\beta}{{}^1\Omega} + \frac{\beta^2}{2 {}^1\Omega^2} + \frac{\beta^3}{3 {}^1\Omega^3} + \dots \right) = \frac{R T}{\beta} \ln \frac{1}{1 - \beta/{}^1\Omega} =$$

$$= \frac{R T}{\beta} \ln \frac{{}^1\Omega}{{}^1\Omega - \beta} \quad (7)$$

$$\frac{dII}{d{}^1\Omega} = \frac{R T}{\beta} \left(\frac{1}{{}^1\Omega} - \frac{1}{{}^1\Omega - \beta} \right) = - R T \frac{1}{{}^1\Omega ({}^1\Omega - \beta)} \quad (8)$$

$${}^1\Omega dII = - R T d \ln ({}^1\Omega - \beta). \quad (9)$$

Für die Gasphase folgt aus einer Gleichung (6) entsprechenden, dreidimensionalen Zustandsgleichung:

$${}^1V dp = - R T d \ln ({}^1V - \beta_{\text{gas}}) \quad (10)$$

Gleichsetzen von (9) und (10) entsprechend (5) gibt

$${}^1\Omega - \beta = k ({}^1V - \beta_{\text{gas}}) \quad (11)$$

Setzt man $1/{}^1\Omega = n/\Omega$ (n = Zahl der auf der gesamten Oberfläche Ω adsorbierten Mole) und näherungsweise ${}^1V - \beta_{\text{gas}} = R T/p$ (das ist bei der im Vergleich zur Oberflächenschicht schwach komprimierten Gasphase ohneweiters erlaubt), dann erhält man *Langmuirs* Formel

$$\frac{n}{\Omega} = \frac{p}{k R T + \beta p} \quad \text{bzw.} \quad \frac{n}{x} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \quad (12)$$

mit $\Omega/\beta = x$ und $\beta/k R T = K_1$.

Um die eben gegebene Ableitung der *Langmuirschen* Isotherme über den Rang einer rein formalen Rechnung zu heben, muß man zeigen, daß die Zustandsgleichung (6) physikalisch sinnvoll ist und welche Bedeutung die Größe β hat.

Wenn man annimmt, daß die Translationsbewegung der Moleküle praktisch ungequantelt ist und daß sich die gesamte potentielle Energie des realen Gases als ungestörte Superposition der Attraktionspotentiale zwischen den einzelnen Molekülen darstellen läßt, dann liefert die Statistik als Formel für die Zustandsgleichung

$$II \Omega = R T (1 + B/\Omega). \quad (13)$$

B hat die Dimension einer Fläche und gehorcht bei starrelastischen, kugelförmigen Molekülen der Formel

$$B = b \left(1 - a_1 \frac{\varepsilon_0}{k T} - a_2 \frac{\varepsilon_0^2}{(k T)^2} - \dots \right) \quad (14)$$

Dabei ist ε_0 die potentielle Energie zwischen zwei sich berührenden Molekülen und b im Falle eines zweidimensionalen Gases das Doppelte der Flächenbeanspruchung eines Moles der adsorbierten Teilchen bei dichtester Packung.

Wenn man die Quantelung der Translationsbewegung, die durch die kleine freie Weglänge in komprimierten Gasen bedingt ist, und die Störung der einzelnen Moleküle und ihres Attraktionspotentials durch die übrigen Moleküle berücksichtigt, dann nimmt die Zustandsgleichung der realen Gase die Form

$$H \Omega = R T (1 + B/\Omega + C/\Omega^2 + D/\Omega^3 + \dots) \quad (15)$$

an.

Eine Gleichung der Form (15) wird dank ihrer Anpassungsfähigkeit im Dreidimensionalen durch das Experiment gut bestätigt. Eine numerische Bestimmung der Koeffizienten C , D , ... auf rein theoretischem Weg ist dagegen noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Die Bedeutung des ersten Koeffizienten B als ungefähres Maß für die Raum- bzw. Flächenbeanspruchung eines Moleküls bleibt natürlich erhalten.

Überträgt man diese Ergebnisse auf ein zweidimensionales, reales Gas, dann ergibt sich, daß die zugehörige Adsorptionsisotherme um so besser durch *Langmuirs* Formel angenähert wird, je weniger die unbekannteren Koeffizienten C und D der Gleichung (16) von den Koeffizienten $\beta^2/3$ und $\beta^3/4$ der Gleichung (6) abweichen. Diese Bedingung ist natürlich bei geringer Adsorption immer besonders gut erfüllt, da dann nur die beiden ersten Glieder der Reihe ins Gewicht fallen. Durch Vergleich der Formeln (13) und (6) findet man die Beziehung $\beta = 2 B$. Die Konstante β stellt also ungefähr die 4fache Fläche eines Moles dicht gepackter, zweidimensional angeordneter Moleküle des Adsorbenden dar. Der Parameter $x = \Omega/\beta$, der nach *Langmuir* angibt, wie viele Moleküle bei größtem Druck maximal an der Oberfläche adsorbiert werden, ist daher 4mal kleiner als die Zahl der Moleküle, die bei dichtester Packung auf der Oberfläche Platz hätten. Diese bekannte Feststellung ist die Voraussetzung für meine weiteren Ausführungen sowie für jede Einschichtentheorie, die an der Oberfläche mehr Moleküle unterbringen will als *Langmuirs* Formel gestattet.

Ich möchte noch erwähnen, daß in B entsprechend (14) auch die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte enthalten ist. Wenn daher häufig behauptet wird, daß *Langmuirs* Isotherme die zwischenmolekularen Kräfte nicht berücksichtigt, dann kann damit bei der Annahme beweglicher Adsorption richtigerweise nur gemeint sein, daß die Paar- und Gruppenbildung in dem eingangs definierten Sinn vernachlässigt wird. Die Berücksichtigung dieser Gruppenbildung soll uns nun auf die Adsorptionsformel von *Hüttig* führen.

Die Forderung nach „gebundenen“ Molekülgruppen wurde schon in anderen Fällen z. B. zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten B bei dreidimensionalen, realen Gasen aufgestellt.⁶ Der Einfluß der Gruppenbildung wird dann so behandelt, als ob die Zahl der Gasteilchen bei konstantem Volumen mit dem Faktor $(1 - \alpha)$ verkleinert, oder als ob das Volumen bei konstanter Teilchenzahl um den Faktor $1/(1 - \alpha)$ vergrößert würde. α steht mit Zahl und Größe der vorhandenen Gruppen in einem einfachen Zusammenhang und beträgt

⁶ *A. Eucken*, Lehrbuch der chemischen Physik, II. Bd., S. 1.

$$\alpha = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{2\alpha_3}{3} + \dots \frac{(i-1)\alpha_i}{i} + \dots$$

wenn α_i den Bruchteil der Moleküle darstellt, die sich in Gruppen aus i Molekülen befinden. Sind also im Gasraum n Moleküle, dann ist $n(1 - \alpha)$ die Zahl der aus 1 oder mehreren Molekülen bestehenden selbständigen Gruppen, die durch ihre Translationsbewegung den Gasdruck erzeugen.

α ist eine Funktion des Druckes, deren Form man erkennen kann, wenn man die Paarbildung als chemische Reaktion in einem Gas behandelt, das so verdünnt ist, daß sich das Massenwirkungsgesetz anwenden läßt.

Es gilt dann für die adsorbierte Schicht:

$$\begin{aligned} \frac{2\Pi(1-\alpha_2)^2}{\alpha_2} &= \frac{1}{K'} \rightarrow \alpha_2 = 2\Pi K' - 8\Pi^2 K'^2 + \dots \\ \frac{3\Pi^2(1-\alpha_3)^3}{\alpha_3} &\simeq \frac{1}{K'^2} \rightarrow \alpha_3 \simeq 3\Pi^2 K'^2 - \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Es ergibt sich nun für α der Wert

$$\alpha \simeq \Pi K' - 4\Pi^2 K'^2 + 2\Pi^2 K'^2 - \dots = \Pi K' - 2\Pi^2 K'^2 + \dots \quad (17)$$

Es hat keinen Sinn, α genauer auszurechnen, da bei höheren Dichten die Assoziationsgrade nicht mehr ohneweiters nach dem Massenwirkungsgesetz berechnet werden können. Die allgemeine, in Gleichung (17) zum Ausdruck gebrachte Form, wird aber erhalten bleiben. Da die Reihe $1/1 - x + x^2 - x^3 + \dots$ den Wert $1 + x$ hat, wird man nicht sehr fehlgehen, wenn man den Faktor $1/1 - \alpha$, der entsprechend (17) durch eine ähnliche Reihe dargestellt wird, gleich $1 + K'\Pi$ setzt.

Um eine Analogie mit *Hüttigs* Formel zu erzielen, ist es notwendig, den Faktor $1/1 - \alpha$ als Funktion von p statt als Funktion von Π darzustellen. Das gelingt mit Hilfe von Formel (5). Aus dieser Formel und aus der Bedingung, daß für $p = 0$ im Gleichgewicht auch $\Pi = 0$ gelten muß, folgt mit der Näherung ${}^1V/{}^1\Omega = \text{const.}$

$$\frac{\Pi}{p} \simeq \frac{{}^1V}{{}^1\Omega} \quad (18)$$

(18) stimmt gut im oberen, *geraden* Teil von *Hüttigs* Isotherme.

Damit wird

$$(1/1 - \alpha) \simeq 1 + Kp \text{ mit } K \simeq K'{}^1V/{}^1\Omega. \quad (19)$$

Für das dreidimensionale Gas über dem Adsorbens erhält man genau so

$$(1/1 - \alpha)_{\text{gas}} \simeq 1 + K'p. \quad (20)^7$$

⁷ Die für die Gruppenbildung maßgebende Gleichgewichtskonstante K' ist im 2-dimensionalen und 3-dimensionalen Fall praktisch gleich. Sie genügt der Beziehung $K = e^{\frac{\Delta\Sigma\mu}{kT}}$, wobei $\Delta\Sigma\mu$ den Unterschied an chemischem Potential zwischen isolierten Molekülen und Molekülpaaren darstellt. Dieser

Die Zustandsgleichungen für die beiden Phasen lauten bei Berücksichtigung der Assoziation:

$$\begin{aligned} \Pi^1 \Omega &= (1 - \alpha) R T \left[1 + \frac{\beta(1 - \alpha)}{2^1 \Omega} + \frac{\beta^2(1 - \alpha)^2}{3^1 \Omega^2} + \dots \right] \rightarrow \Pi = \\ &= \frac{R T}{\beta} \ln \frac{({}^1 \Omega / 1 - \alpha)}{({}^1 \Omega / 1 - \alpha) - \beta} \quad \text{mit } 1 - \alpha \simeq 1 - K p + K^2 p^2 \dots \quad (21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p^1 V &= (1 - \alpha_{\text{gas}}) R T \left[1 + \frac{\beta_{\text{gas}}(1 - \alpha_{\text{gas}})}{2^1 V} + \dots \right] \rightarrow p = \\ &= \frac{R T}{\beta_{\text{gas}}} \ln \frac{({}^1 V / 1 - \alpha_{\text{gas}})}{({}^1 V / 1 - \alpha_{\text{gas}}) - \beta_{\text{gas}}} \quad \text{mit } 1 - \alpha_{\text{gas}} \simeq 1 - K' p + K'^2 p^2 - \dots \quad (21') \end{aligned}$$

Man erhält für den Ausdruck ${}^1 \Omega d\Pi$

$$\begin{aligned} \frac{d\Pi}{d^1 \Omega} &= \frac{R T}{\beta} \left[\frac{1 - \alpha}{{}^1 \Omega} \left({}^1 \Omega \frac{\partial(1/1 - \alpha)}{\partial \Pi} \frac{d\Pi}{d^1 \Omega} + \frac{1}{1 - \alpha} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1 - \alpha}{{}^1 \Omega - \beta(1 - \alpha)} \left({}^1 \Omega \frac{\partial(1/1 - \alpha)}{\partial \Pi} \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial^1 \Omega} + \frac{1}{1 - \alpha} \right) \right] \\ \frac{d\Pi}{d^1 \Omega} &\underbrace{\left[1 - \frac{R T}{\beta} (1 - \alpha) \frac{\partial(1/1 - \alpha)}{\partial \Pi} \left(1 - \frac{{}^1 \Omega}{{}^1 \Omega - \beta(1 - \alpha)} \right) \right]}_{1 + h} = \\ &= \frac{R T}{\beta} \left[\frac{1}{{}^1 \Omega} - \frac{1}{{}^1 \Omega - \beta(1 - \alpha)} \right] \\ \frac{d\Pi}{d^1 \Omega} &= - \frac{R T}{1 + h} \frac{1}{{}^1 \Omega [(-\Omega/1 - \alpha) - \beta]} \\ {}^1 \Omega d\Pi &= - \frac{R T (1 - \alpha)}{1 + h} d \ln [(1 \Omega / 1 - \alpha) - \beta] \quad (22) \end{aligned}$$

Genau so findet man für das Gas

$${}^1 V dp = - \frac{R T (1 - \alpha_{\text{gas}})}{1 + h_{\text{gas}}} d \ln [(1 V / 1 - \alpha_{\text{gas}}) - \beta_{\text{gas}}] \quad (23)$$

h und h_{gas} sind kleine Größen, die Werte zwischen Null und 0,2 annehmen, beim Gas und bei der adsorbierten Phase praktisch gleich groß sind und beim Gleichsetzen von (22) und (23) gegeneinander gekürzt werden dürfen. Man erhält dann

$$({}^1 \Omega / 1 - \alpha) - \beta = k [(1 V / 1 - \alpha_{\text{gas}}) - \beta_{\text{gas}}] \frac{1 - \alpha_{\text{gas}}}{1 - \alpha} \quad (24)$$

Mit $(1 - \alpha)/(1 - \alpha_{\text{gas}}) \equiv r$ findet man genau so wie aus (11)

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p^r}{1 + K_1 p^r} \cdot \frac{1}{1 - \alpha} \quad (25)$$

Unterschied rührt in beiden Phasen von dem Umstand her, daß von den praktisch ungequantelten Freiheitsgraden der Translation und der Rotation bei der Paarbildung einer in einen gequantelten Schwingungsfreiheitsgrad verwandelt wird, wobei das ganze System die potentielle Energie ε (vgl. Formel 14) annimmt.

r ist ungefähr eine lineare Funktion von p , hat für $p = 0$ den Wert 1 und variiert um so stärker mit p , je verschiedener α_{gas} und α sind. Wenn man auch den Unterschied zwischen α_{gas} und α nicht kennt, so steht doch auf alle Fälle fest, daß r höchstens dann merklich von 1 abweicht, wenn die Assoziation deutlich in Erscheinung tritt. Das ist praktisch immer erst bei solchen Drucken möglich, bei denen die 1 im Nenner von (25) neben $K_1 p^r$ vernachlässigt werden kann, so daß sich der Ausdruck $K_1 p^r$ und damit die unbekannte Größe r wegwürft. r ist also bei kleinen Drucken nahezu gleich 1, bei großen Drucken, bei denen es von 1 spürbar abweichen könnte, kürzt es sich nahezu weg. Man kann daher den Exponenten r in (25) weglassen und erhält als Isotherme

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \cdot \frac{1}{1 - \alpha} \quad (26)$$

Mit $(1/1 - \alpha) \simeq 1 + K p$ wird daraus *Hüttigs* Formel

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} (1 + K p) \quad (27)$$

In dieser Formel stellt aber x nicht mehr wie bei *Hüttig* die Zahl der einzelnen Moleküle bzw. Mole dar, die maximal in der ersten Schicht vorhanden sind, sondern die maximale Zahl der einzelnen Gruppen. Die Zahl n der adsorbierten Mole, die sich nun alle in der ersten Schicht befinden, ist größer als x . Da die Oberflächenbeanspruchung von x Molen wie schon gesagt nur ein Viertel der gesamten Oberfläche ausmacht, bedeutet die Forderung $n > x$ keine Schwierigkeit für die Theorie. Übrigens schließt die ganze Art der Ableitung nicht aus, daß die einzelnen Gruppen zum Teil auch aus übereinandergelagerten Molekülen bestehen. Wesentlich ist nur, daß sich die Schwerpunkte der Gruppe so wie in einem zweidimensionalen Gas bewegen. Die nicht unmittelbar an der Oberfläche, sondern auf anderen Molekülen sitzenden Teilchen sollten jedoch besser als eigene Phase behandelt werden, so daß im Falle einer solchen „Mehrschichtenbildung“ an Formel (27) Modifikationen angebracht werden müßten, ähnlich wie ich das bei der „Schwarmtheorie“ der Adsorption⁵ vorgeschlagen habe.

G. F. Hüttig hat auf experimentellem Weg festgestellt, daß die für die Gruppenbildung maßgebliche Gleichgewichtskonstante K gleich ist dem reziproken Wert des Dampfdruckes des Adsorbenden:

$$K = 1/p_0. \quad (28)$$

Rein formal könnte das unter anderem dann eintreten, wenn einerseits der Assoziationsgrad in der adsorbierten und gasförmigen Phase gleich wäre, ($K' = K$) und wenn andererseits der Unterschied an chemischem Potential zwischen gasförmigen und kondensierten Molekülen genau so groß wäre wie der Unterschied zwischen gasförmigen und paar-

weise assoziierten Molekülen. Diese beiden Voraussetzungen werden wohl niemals voll erfüllt sein, doch kann man zeigen, daß sich Abweichungen von diesen Bedingungen in vielen Fällen weitestgehend gegenseitig kompensieren. Dazu kommt noch, daß die experimentelle Bestimmung der Parameter K_1 und K durch Auswertung von Gleichung (27) sehr ungenau und im allgemeinen mit einem Fehler von ± 30 bis 40% behaftet ist, da eine Veränderung von K durch entsprechende Variation von K_1 und x wettgemacht werden kann, ohne daß sich an der Form der Isotherme etwas Wesentliches ändert. Unter diesen Umständen ist es vom Standpunkt der extrem beweglichen Adsorption nicht sehr überraschend, daß sich der Ansatz (28) ziemlich gut bewährt. Mit diesem Ansatz erhält man jene Fassung von *Hüttigs* Formel, die für die Auswertung von Adsorptionsversuchen meistens verwendet wird:

$$\frac{n}{x} = \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \left(1 + \frac{p}{p_0} \right) \quad (29)$$

Die durch (29) dargestellte Adsorptionsisotherme entspricht auf Grund ihrer Ableitung den Zustandsgleichungen (21) für die adsorbierte und gasförmige Phase des Adsorbenden. Diese beiden Gleichungen stellen wohl nur einen speziellen Fall unter den vielen möglichen Zustandsgleichungen dar, die sich unter Benützung von nur zwei Stoffkonstanten darstellen lassen, von denen die eine, $-p_0-$, sogar vorgegeben wird. Die Form dieser Zustandsgleichungen ist aber ganz allgemein und in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen und theoretischen Erfahrungen, die weit über den Bereich der Adsorption hinausgehen. Durch die Ausführungen dieser Arbeit ist somit erwiesen, daß *Hüttigs* Isotherme mit Modellvorstellungen, die die adsorbierte Phase als zweidimensionales, reales, zu Paaren und Gruppen assoziierendes Gas ansehen, gut verträglich ist.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß *Hüttigs* Adsorptionsisotherme der Zustandsgleichung

$$\begin{aligned} \Pi \Omega &= (1 - \alpha) R T \left[1 + \frac{\beta (1 - \alpha)}{2 \Omega} + \frac{\beta^2 (1 - \alpha)^2}{3 \Omega^2} + \dots \right] \text{ mit } 1 - \alpha = \\ &= 1 - K p + K^2 p^2 - \dots \end{aligned}$$

für die adsorbierte Phase entspricht. Diese Zustandsgleichung beschreibt ein zweidimensionales, reales Gas, dessen Moleküle zum Teil zu Paaren und größeren Gruppen assoziiert sind.