

Gasadsorption bei hohen Drucken*.

Von

G. F. Hüttig und O. Theimer.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie und dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 19. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

1. Einleitung.

Vor etwa sechs Jahren begann der eine von uns in enger Föhlung mit unserem Jubilar *G. Jantsch* seine wissenschaftliche Tätigkeit in Graz, indem er für die speziellen Zwecke seiner Arbeitsrichtung eine erweiterte Form der bekannten *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme in dieser Zeitschrift veröffentlichte¹ und mit ihrer Hilfe seine Beobachtungen auswertete². Die Erweiterung bestand im wesentlichen darin, daß über der ersten Schicht adsorbierter Moleküle die Notwendigkeit einer Anlagerung weiterer Schichten nach einer einfachen, plausiblen Gesetzmäßigkeit angenommen wurde und daß sich so eine Betrachtungsweise ergab, die ebenso dem Vorstellungskreis, der in der Adsorption eine womöglich ortsfeste Anlagerung sieht, wie auch demjenigen, der sie durch eine Verdichtung des Adsorptivs in der Nähe der Adsorbensoberfläche erklärt haben will, Rechnung trägt. Die Vorteile der auf dieser Grundlage gewonnenen Isotherme bestanden darin, daß sie sehr einfach und handlich gebaut ist, daß sie ferner im Vergleich mit der *Langmuir*schen Formel keine neuen unbekanntenen Parameter enthält und daß sie schließlich die Beobachtungen in einem viel größeren Druckbereich richtig wiedergibt, als dies bei der bis dahin meist als maßgeblich angesehenen *BET*-Formel³ der Fall ist. Demgegenüber ist zu bedenken,

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ *G. F. Hüttig*, Mh. Chem. **78**, 177 (1948).

² *G. F. Hüttig* und *G. Pietzka*, Mh. Chem. **78**, 185 (1948).

³ *S. Brunauer*, *P. H. Emmett* und *E. Teller* (abgekürzt: *BET*) vgl. z. B.: *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 309 (1938).

daß die dieser Betrachtungsweise zugrunde liegende modellmäßige Vorstellung sicher immer noch im Vergleich zur Realität eine wesentliche Vereinfachung darstellt und daß die Deduktion auch mit nicht gern gesehenen Vernachlässigungen im Ansatz operiert. Die Tatsache, daß die theoretisch nicht hinreichend exakten Annahmen zu richtigeren Ergebnissen führen, als die theoretisch wohl fundierten und daher auch für den Gebrauch komplizierteren Ausdrücke, haben eine recht umfangreiche Literatur ausgelöst⁴, die sich auch mit der Erklärung und Behebung dieses Paradoxons beschäftigt.

Wir glauben, daß sich die Beschäftigung mit diesem Fragenkomplex nunmehr erschöpft hat, insofern nicht vielleicht neue experimentelle Methoden (z. B. die Beobachtung der Adsorbensoberfläche mit dem Elektronenmikroskop) den theoretischen Überlegungen frisches Blut zuführen. Die vorliegende Abhandlung⁵ möchten wir als einen Abschluß dieser Problematik ansehen und in ihr die uns derzeit am günstigsten erscheinende Art der Darstellung geben. Die Adsorptionserscheinungen werden unter anderem auch in entscheidender Weise von der Qualität und Quantität sowie der räumlichen und energetischen Verteilung der aktiven Stellen auf der Adsorbensoberfläche bestimmt. Dies ist bereits im Jahre 1938 von *E. Cremer* und *S. Flügge*⁶ mit aller Klarheit erkannt und erst später von *H. S. Taylor*⁷ und anderen übernommen worden.

⁴ Wir heben hervor: *S. Ross*, A Comparison of Two Theories of Multilayer Adsorption, *J. Phys. Colloid Chem.* **53**, 383 (1949). — *T. L. Hill*, The Hüttig Multilayer Adsorption Isotherm, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 5347 (1950). — *R. R. Fergusson* und *R. M. Barrer*, Ableitung und Entwicklung der Hüttig-schen Mehrschichtenadsorptionsisotherme, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 400 (1950). — *A. Troesch*, Contribution à une généralisation des équations d'adsorption multimoléculaire de *Brunauer*, *Emmett* et *Teller* et de *Hüttig*, *J. Chim. physique* **48**, 1 (1951). — *M. L. Corrier*, Vergleich der spezifischen Oberflächen fester Stoffe auf Grund der Berechnungen mittels der Gleichungen von *BET* und von *Hüttig*, *J. Phys. Colloid Chem.* **55**, 612 (1951).

Vgl. auch die diesbezüglichen Vorträge und Diskussionen auf dem Symposium der Amer. Chem. Soc. Division of Colloid Chemistry, New York, September 1951, und auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Berlin, Januar 1952. Ferner unsere zusammenfassenden Veröffentlichungen von *G. F. Hüttig*, *O. Theimer*, *H. Schreiner*, *R. Klein* und *W. Mehlo* in der *Kolloid-Z.* **119**, 69, 157 (1950); **121**, 50, 54 (1951); *Mh. Chem.* **81**, 101 (1950) und *O. Theimer*, *Mh. Chem.* **81**, 1120 (1950); *Z. Elektrochem.* **55**, 709 (1951) und *H. Schreiner* und Mitarbeiter, *Z. anorg. allg. Chem.* **262**, 113 (1950); *Kolloid-Z.* **123**, 113 (1951).

⁵ Die vorliegende Fassung wurde als Vortrag bei dem vorhin genannten New Yorker Symposium 1951 gebracht; die maßgebliche Konzeption stammt von *O. Theimer* und nur mit Rücksicht auf die Vorgeschichte ist auch der andere Autorennamen im Titel angeführt.

⁶ *E. Cremer* und *S. Flügge*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **41**, 453 (1938).

⁷ *H. Sadek* und *H. S. Taylor*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1168 (1950).

Die Art der Oberflächenaktivierung ist von der Vorgeschichte abhängig und stellt eine unerhörte Fülle von möglichen Mannigfaltigkeiten dar, die bisher vielfach nur empirisch erfaßt werden können. Ein solches empirisches Moment muß — heute allerdings wohl nur noch als einziges — auch notgedrungen in die quantitative Darstellung der Adsorptionserscheinungen eingehen. Dort liegt derzeit die Grenze für eine folgerichtige, rein deduktive Erfassung der Adsorptionsvorgänge.

Wohl für die überwiegende Mehrheit der Adsorptionsbeobachtungen muß angenommen werden, daß sie an Adsorbentien angestellt wurden, deren Oberfläche bereits mit einem Fremdgas belegt war und damit das Ergebnis beeinflusste. In dieser Richtung wäre eine strengere Kritik bei der theoretischen Auswertung gegenüber den verwendeten experimentellen Ergebnissen vielfach am Platze.

Zuletzt soll nicht übersehen werden, daß unsere seinerzeitige Aufstellung einer erweiterten *Langmuir*schen Adsorptionsisotherme keineswegs Selbstzweck war, sondern daß sie in den Dienst einer systematischen, die Beziehungen zwischen Oberfläche eines starren Körpers und eines Dampfes betreffenden Verwandtschaftslehre gestellt wurde²; hierbei interessieren besonders jene Relationen, die zwischen einer solchen zweidimensionalen Affinität einerseits und der normalen chemischen, also dreidimensionalen Affinität andererseits zu erwarten sind.

2. Einschichten-Adsorption.

Bei sehr schwachen Drucken werden die Eigenschaften der adsorbierten Phase im wesentlichen durch die Natur der adsorbierenden Oberfläche bestimmt, während die zwischen den adsorbierten Molekülen wirkenden zwischenmolekularen Kräfte nur eine ziemlich untergeordnete Rolle spielen. Mit steigendem Druck dagegen werden die zwischenmolekularen Kräfte allmählich zum dominierenden Faktor. Ihre Auswirkungen auf die Adsorption bilden daher den Hauptgegenstand dieser Abhandlung. Diese zwischenmolekularen Wechselwirkungen werden aber ihrerseits auch wieder von der Oberflächenstruktur beeinflusst, so daß letztere auch im Bereich hoher Drucke nicht unberücksichtigt bleiben darf. Da die Oberflächeneinflüsse am besten in einer einzelnen adsorbierten Schicht studiert werden können, beginnen wir unsere Diskussion mit einer Untersuchung der Einschichten-Adsorption, deren Ergebnis für ein richtiges Verständnis der Mehrschichtenadsorption unerläßlich ist.

Zum besseren Verständnis der folgenden Untersuchung sei eine detaillierte Definition einiger mehr oder weniger bekannter Begriffe, wie z. B. homogene Oberfläche, lokalisierte Adsorption usw. vorausgeschickt. Zunächst werden wir nur homogene Oberflächen betrachten. Hierzu ist zu bemerken; daß es streng genommen, wegen der atomistischen

Struktur der Materie vollkommen homogene Oberflächen gar nicht gibt. Die beste Annäherung ist wohl eine fehlerfreie Oberfläche eines einatomigen Kristalls oder vielleicht auch eines binären Salzes.

Man spricht von lokalisierter Adsorption, wenn die Adsorption praktisch auf einzelne Punkte der Oberfläche beschränkt ist, die steilen Maxima des Anziehungspotentials entsprechen; man nennt solche Punkte Adsorptionszentren. Bei lokalisierter Adsorption ist Homogenität gleichbedeutend mit dem Vorhandensein von nur einer Zentrenart. Es ist nützlich selbst bei dieser einfachsten Oberflächenstruktur, welche der *Langmuirschen* Theorie zugrunde liegt, noch eine weitere Unterscheidung zu machen: Wir nennen Oberflächen, bei denen die Zentren eng benachbart und entsprechend der Gittersymmetrie angeordnet sind, „kontinuierlich homogen“ und Oberflächen mit regelloser Verteilung gleichartiger Zentren „diskontinuierlich homogen“. Das Verhalten dieser beiden Oberflächentypen in bezug auf die Adsorption bei hohen Drucken ist recht verschieden: Zur diskontinuierlichen Oberfläche muß noch ergänzt werden, daß man sie nur dann als homogen bezeichnen kann, wenn das Anziehungspotential der zwischen den Zentren befindlichen Gebiete vernachlässigt werden darf. Andernfalls hat man es mit einem Sonderfall einer inhomogenen Oberfläche zu tun.

Bei lokalisierter Adsorption sind die zur Einstellung des dynamischen Gleichgewichtes unerläßlichen Übergänge der adsorbierten Moleküle von einem Zentrum zum anderen nur auf dem Wege durch die Gasphase möglich. Bei beweglicher Adsorption finden die Übergänge dagegen auch innerhalb der adsorbierten Phase entlang niedriger Potentialschwellen zwischen den Zentren statt, ohne daß die Teilchen aus dem Anziehungsbereich der Oberfläche hinaus gelangen. In diesem Falle kann man die adsorbierte Phase näherungsweise so wie ein zweidimensionales Gas behandeln und erhält dabei Adsorptionsisothermen von folgendem Typ^{8, 9}:

$$\frac{n}{n_0} = \Theta = \frac{C x e^{-\frac{\varepsilon_0}{2kT}\Theta}}{1 + C x e^{-\frac{\varepsilon_0}{2kT}\Theta}}, \quad (1)$$

mit n = Zahl der adsorbierten Moleküle; n_0 = maximale Anzahl von Molekülen in einer kompletten Schicht; $x = p/p_0$; p_0 = Dampfdruck des flüssigen Adsorbenden; $C = e^{\frac{\mu_L - \mu_1}{kT}}$; μ_L , μ_1 = chemisches Potential des Adsorbenden im flüssigen Aggregatzustand (μ_L) und in der adsorbierten Phase (μ_1) ohne Konfigurationsentropie; ε_0 = potentielle Energie zwischen zwei sich berührenden adsorbierten Molekülen.

⁸ T. L. Hill, J. chem. Physics 15, 767 (1947).

⁹ O. Theimer, Z. Elektrochem. 55, 709 (1951).

Wenn das adsorbierte zweidimensionale Gas zur Assoziation neigt, dann ist die Adsorption stärker als es durch Formel (1) angezeigt wird. Diese verstärkte Adsorption kann in erster Näherung dadurch berücksichtigt werden, daß man die rechte Seite von Gl. (1) mit dem Faktor $(1 + Kx)$ multipliziert, wobei K von der Größenordnung 1 ist¹⁰. Es ist bekannt, daß dieser Faktor, der von *Hüttig* auf anderem Weg eingeführt wurde^{11, 12}, sehr oft zu ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Experiment führt. Trotzdem wäre es falsch, die Begründung des *Hüttig*-schen Faktors einzig und allein in einer Assoziationsneigung zu suchen. Denn diese Begründung ist, wie wir gleich zeigen werden, nur bei Temperaturen zulässig, die oberhalb der kritischen Temperatur des zweidimensionalen, adsorbierten Gases liegen. Obwohl die kritische Temperatur $T_{K, II}$ eines zweidimensionalen Gases nur ungefähr die Hälfte der kritischen Temperatur T_K des entsprechenden dreidimensionalen Gases beträgt^{13, 9}, ist die Bedingung $T > T_{K, II}$ doch nur selten in jenen zahlreichen praktischen Fällen erfüllt, die der *Hüttig*-schen Formel gehorchen. In allen diesen Fällen kann der *Hüttig*-sche Faktor nicht aus den Eigenschaften eines zweidimensionalen, assoziierenden Gases abgeleitet werden.

Die Beschränkung aller Theorien, die mit zweidimensionalen, adsorbierten Gasen operieren, auf hohe Temperaturen ($T > T_{K, II}$) ist wohl selbstverständlich. Sie folgt aus der Tatsache, daß im Fall von beweglicher Adsorption schon bei ziemlich kleiner, relativer Oberflächenbedeckung Θ^* zweidimensionale Kondensation auftritt. Die Theorie liefert ungefähr den Wert⁹

$$\Theta^* \simeq e^{\frac{\varepsilon_0}{2kT}} \simeq e^{-\frac{T_K}{2T}}. \quad (2)$$

Für lokalisierte Adsorption bleiben die Näherungsformeln (1) und (2) nahezu unverändert erhalten. Der wesentlichste Unterschied besteht darin, daß die Energie ε_0 in der e -Potenz durch den Ausdruck $z\varepsilon_d$ ersetzt werden muß; hierbei bedeutet ε_d die potentielle Energie zwischen zwei an unmittelbar benachbarten Zentren mit Abstand d adsorbierten Molekülen und z eine für die Oberfläche charakteristische Koordinationszahl. Der Zentrenabstand d ist eine Oberflächeneigenschaft, welche die Auswirkungen der zwischenmolekularen Kräfte, insbesondere die Neigung zur zweidimensionalen Kondensation, entscheidend beeinflusst. Es ist

¹⁰ O. Theimer, Mh. Chem. 81, 1120 (1950).

¹¹ G. F. Hüttig, Mh. Chem. 78, 177 (1948).

¹² Es handelt sich bei *Hüttig*'s Ableitung sozusagen um eine „vertikale“ Assoziation, senkrecht zur Oberfläche, während hier eine „horizontale“ Assoziation parallel zur Oberfläche in Erwägung gezogen wird.

¹³ R. H. Fowler und E. A. Guggenheim, Statistical thermodynamics. London: Cambridge University Press. 1939.

klar, daß zweidimensionale Kondensation ausgeschlossen ist, wenn d so kleine Werte annimmt, daß abstoßende Kräfte zwischen benachbarten, adsorbierten Teilchen auftreten; die entstehende kondensierte Schicht wäre dann gegenüber dem normalen Zustand des flüssigen Adsorbenden komprimiert. Ebenso verschwindet die Neigung zur zweidimensionalen Kondensation, wenn d größer ist als die mittlere Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte \bar{d} .

Beide Oberflächenmodelle sind höchst unwahrscheinlich. Beim Auftreten von abstoßenden Kräften müßte d einerseits kleiner sein als der Gleichgewichtsabstand d_0 im flüssigen Adsorbenden, andererseits ist aber die Differenz $d_0 - d$ auf sehr kleine Werte beschränkt, da ja die abstoßenden Kräfte mit abnehmendem Zentrenabstand sehr rasch zunehmen. Auch abstoßende Dipolwechselwirkungen, die im Falle einer orientierten Adsorption von polaren Molekülen möglich sind, dürften in der Natur nur selten verwirklicht sein.

Der Fall $d > \bar{d}$ ist ebenso unwahrscheinlich, wenn die adsorbierende Oberfläche eine im wesentlichen fehlerlose Kristallfläche ist, da dann die lokalisierten Zentren, falls überhaupt vorhanden, irgendwie entsprechend der Gittersymmetrie angeordnet sind und Zentrenabstände von der Größenordnung der Gitterkonstanten haben. Aus diesem Grunde möchte man erwarten, daß auf homogenen Oberflächen im allgemeinen eine scharfe, makroskopisch beobachtbare zweidimensionale Kondensation eintritt. Da Adsorptionsisothermen, die eine scharfe Kondensation auf festen Oberflächen anzeigen, mit ganz wenigen Ausnahmen experimentell nicht festgestellt wurden, scheint es, daß die Mehrzahl der bisher untersuchten Oberflächen inhomogen ist. Derselbe Schluß kann aus den zahlreichen Untersuchungen der differentiellen Adsorptionswärme gezogen werden¹⁴.

3. Die BET-Theorie.

Das einzige Modell einer homogenen Oberfläche, bei der zweidimensionale Kondensation wegfällt, ist die diskontinuierlich homogene Oberfläche. Sie scheint in der Tat die einzige zu sein, bei der die BET-Theorie oder verwandte Theorien angewandt werden können, welche nur eine einzige Art von Oberflächenzentren und keine Kondensation in Betracht ziehen. Es ist offensichtlich, daß das einfache und ziemlich künstliche Modell einer diskontinuierlich homogenen Oberfläche bestenfalls einen idealisierten Grenzfall darstellen kann. Trotzdem scheint es der Mühe wert, die Adsorption auf diesem Modell in allen Einzelheiten zu untersuchen, da hier einige der charakteristischen Schwächen der BET-Theorie, die vor allem von Halsey¹⁵ kritisiert wurden, wegfallen.

¹⁴ G. F. Hüttig und O. Theimer, Z. Elektrochem., im Druck.

¹⁵ G. Halsey, J. chem. Physics 16, 931 (1948).

Eine der Schwierigkeiten, nämlich der Umstand, daß auf homogenen Oberflächen zweidimensionale Kondensation immer schon vor der Ausbildung höherer Schichten eintritt, wurde bereits abgetan. Sie wurde durch die Annahme einer diskontinuierlichen Oberfläche beseitigt, auf der sich die lose verteilten Zentren außerhalb der Wirkungssphären der zwischenmolekularen Kräfte befinden.

Ein anderer Einwand gegen die *BET*-Theorie bezieht sich auf die mechanische Stabilität der höheren Schichten. *Halsey*¹⁵ zeigte, daß die *BET*-Formel wesentlich mehr Moleküle in höheren Schichten prophezeit, als mit der plausiblen Annahme verträglich ist, daß ein Molekül der höheren Schichten zumindest drei darunterliegende Moleküle als Unterlage benötigt. Die *BET*-Theorie scheint also isolierte, senkrechte Ketten von adsorbierten Molekülen zu fordern, die sich in dem Feld der Oberflächenkräfte offensichtlich im labilen Gleichgewicht befinden würden. Diese Schwierigkeit kann ebenfalls durch ein diskontinuierliches Oberflächenmodell bereinigt werden; denn hier kann man die senkrechten Ketten adsorbierter Moleküle in die nahezu inaktiven Oberflächengebiete zwischen den Zentren klappen, ohne den Formalismus der *BET*-Theorie zu verändern.

Ein dritter Mangel der *BET*-Theorie besteht darin, daß die „horizontalen“ Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle vernachlässigt werden, trotz der Tatsache, daß die im Prinzip gleichartigen „vertikalen“ Wechselwirkungen den Schwerpunkt der ganzen Theorie bilden. Dieser innere Widerspruch wird jedoch bedeutungslos, wenn die vertikalen Molekülketten zum Teil in die Oberfläche geklappt werden, da dann der Unterschied zwischen horizontalen und vertikalen Wechselwirkungen wegfällt. Das Konzept der höheren Schichten verliert nun seinen Sinn und man unterscheidet nunmehr zwischen den unmittelbar an den Oberflächenzentren adsorbierten Molekülen (erste Schicht) und zusätzlich adsorbierten Molekülen. Bei niederen Drucken bilden die zusätzlichen Moleküle im wesentlichen zweidimensionale Schwärme und Ketten rund um die Zentren, die sich mit steigendem Druck allmählich überlappen und dann auch senkrecht zur Oberfläche weiterwachsen.

Endlich muß erwähnt werden, daß das Modell der zweidimensionalen Schwärme auf den ersten Blick eine Erklärung für die von *Hüttig*¹¹ eingeführte Vorstellung zu geben scheint, derzufolge jedes Molekül aus allen Schichten verdampfen kann¹⁶. Diese Modellvorstellung könnte ohneweiters stimmen. Die Zulässigkeit der Modellvorstellung garantiert jedoch nicht, daß die Ableitung der leistungsfähigen Formel von *Hüttig*, die sich auf diese Vorstellung stützt, ganz korrekt ist. Da *Hüttig* bei

¹⁶ In der ursprünglichen *BET*-Theorie können bekanntlich nur die unbedeckten Moleküle aus der unmittelbaren Oberfläche der adsorbierten Phase verdampfen.

der kinetischen Behandlung des Adsorptionsgleichgewichtes auch Übergänge von Molekülen aus dem Inneren der adsorbierten Phase in die Gasphase zuließ, hätte er Übergänge zwischen den einzelnen Schichten innerhalb der adsorbierten Phase ebenfalls in die Gleichgewichtsbilanz aufnehmen müssen. Die Vernachlässigung dieser letzteren Übergänge führt zu einem unkorrekten Ergebnis. Eine statistische Behandlung des Problems zeigt, daß die *BET*-Formel tatsächlich die einzige ist, die jenem einfachsten, von *BET* und *Hüttig* diskutierten Mehrschichtenmodell entspricht, bei dem das chemische Potential μ_h aller „zusätzlichen“ bzw. in höheren Schichten befindlichen Moleküle gleich ist und unabhängig vom Druck identisch ist mit dem chemischen Potential μ_L des flüssigen Adsorbenden. (Hierbei ist die Konfigurationsentropie nicht in μ_h enthalten, die natürlich vom Druck abhängt.)

4. Modifikationen der *BET*-Theorie.

a) Diskontinuierlich homogene Oberflächen.

Die eben angeführte Voraussetzung der *BET*-Theorie $\mu_h = \mu_L = \text{konst.}$ erweist sich als der natürlichste Ausgangspunkt für alle Verbesserungen der *BET*-Formel, solange man an einer homogenen Oberfläche festhält.

Die einfachste Modifikation, die zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment, das heißt zu einer Verflachung der *BET*-Isotherme führt, stützt sich auf die Annahme, daß der Betrag des chemischen Potentials $|\mu_h|$ kleiner ist als der Betrag des chemischen Potentials des flüssigen Adsorbenden.

$$|\mu_h| = \gamma |\mu_L| < |\mu_L|, \quad \gamma < 1. \quad (3)$$

Das führt zu der Formel¹⁷

$$\Theta = \frac{C x}{1 + C x - K x} \cdot \frac{1}{1 - K x}, \quad (4)$$

hier hat C die gleiche Bedeutung wie in Formel (1) und

$$K = e^{\frac{\mu_L}{k T} (1-\gamma)}.$$

Wegen der exponentiellen Form von K genügen schon winzige Veränderungen von μ_h um nur wenige Prozente, um beträchtliche Abweichungen von der *BET*-Theorie zu erzielen, bei der $K = 1$ ist.

Eine andere Modifikation ist deshalb interessant, da sie *Hüttigs* Formel als Grenzfall enthält. Sie postuliert eine Druckabhängigkeit von μ_h :

$$\mu_h = \mu_L + k T \ln(1 + x - x^2) \quad \text{bzw.} \quad K = \frac{1}{1 + x - x^2}. \quad (5)$$

¹⁷ O. Theimer, Trans. Faraday Soc. 48, 326 (1952).

Zufolge der halbempirischen Beziehung (5) hat $|\mu_h|$ den Wert $|\mu_L|$ für $x = 0$ und $x = 1$ und ein Minimum für irgendein x zwischen 0 und 1. Die numerischen Werte von $|\mu_h|_{\min}$ und x_{\min} werden durch den Parameter s bestimmt. Für $s = \infty$ wird $K = 1/1 + x$ und Gl. (4) transformiert sich zu Hüttigs Gleichung, wenn man Kx gegenüber Cx im ersten Faktor von (4) vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist fast immer erlaubt. Aus der eben durchgeführten Diskussion der Formel (5) folgt, daß die Formel von Hüttig einem modifizierten BET-Modell entspricht, bei dem $|\mu_h|$ mit steigendem Druck monoton und nahezu linear abnimmt, und zwar von dem Wert $|\mu_h| = |\mu_L|$ für $x = 0$ auf den Wert $|\mu_L + kT \ln 2|$ für $x = 1$. Für $s = 1$ behält der Parameter K den für die ursprüngliche BET-Theorie charakteristischen Wert 1 bei.

Solange Entropieeffekte vernachlässigt werden, könnte Gl. (5) versuchsweise als das Resultat der gleichzeitigen Wirkung von Oberflächenkräften und Kohäsionskräften innerhalb der adsorbierten Phase interpretiert werden, wobei der Einfluß der ersteren mit steigendem Druck abnimmt, während bei letzteren das Umgekehrte der Fall ist. In den meisten Fällen von physikalischer Adsorption ist jedoch der Entropieanteil TS im chemischen Potential von der gleichen Größenordnung wie der Energieanteil und darf daher nicht vernachlässigt werden. Beziehungen von der Art der Gl. (5) sollten daher als halbempirische Anpassung der Theorie an das Experiment aufgefaßt werden, bei der die Theorie nur den günstigsten Ansatzpunkt für die Empirie anzeigt.

b) Diskontinuierlich inhomogene Oberflächen.

Es bleibt nur noch übrig, die letzte fundamentale Vereinfachung der BET-Theorie zu beseitigen, nämlich die homogene Oberfläche. Solange man sich auf die Diskussion von Modellen beschränkt, die mit einem modifizierten BET-Formalismus verträglich sein sollen, muß man alle Oberflächenstrukturen ausschließen, die eine zweidimensionale Kondensation ermöglichen könnten. Die einzige inhomogene Oberfläche, die diese Bedingung erfüllt, kann am besten als eine Überlagerung von mehreren verschiedenen diskontinuierlich inhomogenen Oberflächen beschrieben werden. Das bedeutet also lokalisierte Adsorption an Zentren, die in solcher Weise angeordnet sind, daß der mittlere Abstand, zumindest der gleichartigen Zentren, größer ist als die Reichweite der zwischenmolekularen Kräfte. Das Anziehungspotential der zwischen den Zentren liegenden Oberflächenregionen wird näherungsweise als vernachlässigbar klein angenommen. Wir nennen eine derartige Oberfläche eine diskontinuierlich inhomogene Oberfläche. Die diesem Modell entsprechende

Isotherme ist eine Überlagerung von mehreren modifizierten *BET*-Isothermen des Typs (4)^{18, 19}:

$$n = \frac{1}{1 - Kx} \sum_i \frac{n_{0,i} C_i x}{1 + C_i x - Kx} \quad (6)$$

mit $n_{0,i}$ = Zahl der Oberflächenzentren der i -ten Art.

Im Bereiche hoher Drucke, wenn $C_i x \gg 1 - Kx$ (diese Bedingung ist in den meisten Fällen für relative Drucke von $x > 0,1$ erfüllt), ist n

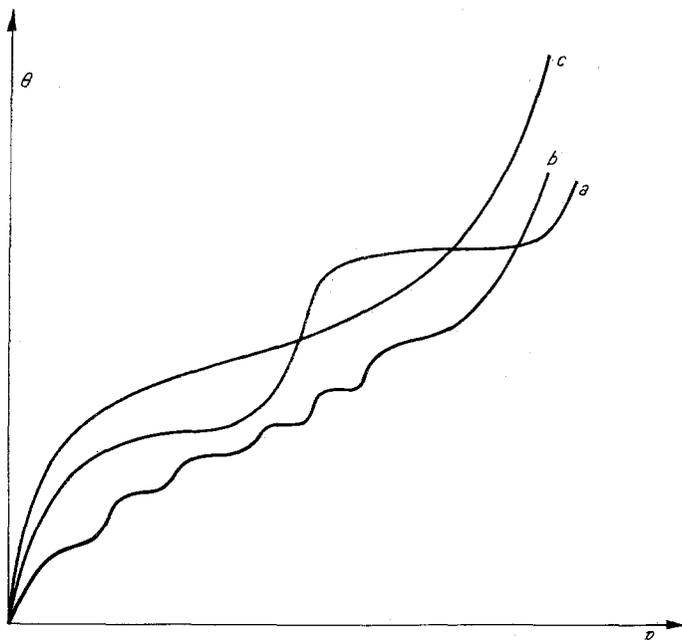


Abb. 1. Adsorptionsisothermen bei Stufenkondensation.

nahezu unabhängig von den C_i , welche sich im Zähler und Nenner ungefähr wegekürzen. Aus diesem Grunde können die C_i ohne großen Fehler durch eine einzige mittlere Affinitätskonstante \bar{C} ersetzt werden. Dies ist eine mögliche Erklärung für den beträchtlichen Erfolg der *BET*-Theorie und verwandter Theorien bei der Bestimmung der adsorbierenden Oberfläche $n_0 = \sum_i n_{0,i}$. Es könnte jedoch die vereinfachende

Einführung einer einzigen mittleren Affinitätskonstanten eine der Ursachen für die häufige Beobachtung sein, daß die aus Adsorptionsisothermen abgeleitete Oberflächengröße von der Temperatur und

¹⁸ E. Cremer und S. Flügge, Z. physik. Chem., Abt. B **41**, 453 (1938).

¹⁹ E. Cremer und R. Grüner, Z. physik. Chem. **196**, 319 (1951).

anderen Faktoren abhängt. Ganz allgemein darf man schließen, daß die paradoxe Veränderlichkeit der Oberflächengröße durch eine falsche Interpretation der Isotherme vorgetäuscht ist, aus der die Fläche abgeleitet wurde.

5. Stufenkondensation.

Bis jetzt haben wir nur solche Oberflächen studiert, die die Anwendung einer modifizierten *BET*-Theorie gestatten, das heißt also diskontinuierliche Oberflächen. Durch diese Einschränkung haben wir die große Zahl möglicher Oberflächen ausgeschlossen, auf denen zweidimensionale Kondensation stattfinden kann. Je nach der Struktur der Oberfläche kann die zugehörige Adsorptionsisotherme irgendwelche Formen von der Art der in Abb. 1 angegebenen Beispiele haben.

Der Typ *c*, bei dem keine scharfen, makroskopisch beobachtbaren Phasenübergänge festgestellt werden können, ist der interessanteste, da er nach *Halsey*¹⁵ ziemlich häufig in der Natur verwirklicht ist. Die trotz zweidimensionaler Kondensation glatte Isotherme, die entweder verschwindend kleine oder gar keine Stufen enthält, erfordert eine Oberfläche, die wir kontinuierlich inhomogen nennen möchten. Entlang einer solchen Oberfläche verändert sich das Anziehungspotential nur so langsam, daß die Linien gleichen Potentials Flächen umranden, die noch sehr viele Zentren enthalten. Der Abstand zwischen den Zentren ist klein genug, um eine zweidimensionale Kondensation zu ermöglichen ($\bar{d} > d > d_0$; bei beweglicher Adsorption ist diese zusätzliche Bedingung nicht notwendig). Der Adsorptionsmechanismus auf einer kontinuierlich homogenen Oberfläche besteht in einer aufeinanderfolgenden, mehr oder weniger stufenweisen, zweidimensionalen Kondensation auf Gebieten gleichen Anziehungspotentials, die auf den stark adsorbierenden Regionen beginnt und auf den Flächen geringer Anziehungskraft endet. Bei Stufenkondensation sind die adsorbierten Moleküle nicht lose über die Oberfläche verteilt, sondern bilden zweidimensionale Pfützen und mehr oder weniger zusammenhängende Schichten, die als Unterlage für die allmählich aufwachsenden, höheren Schichten dienen.

Halsey zeigt, daß die allgemeine thermodynamische Beziehung

$$\frac{p}{p_0} = e^{\frac{\mu_L - \mu_{ad}}{kT}}, \quad (7)$$

(μ_{ad} = chemisches Potential der adsorbierten Phase) für diesen Adsorptionstyp zu einer außerordentlich leistungsfähigen Formel führt, wenn man die Beziehung

$$\frac{\mu_L - \mu_{ad}}{kT} = \frac{A}{\Theta^B} \quad (8)$$

einführt. Hierbei sind *A* und *B* charakteristische Konstanten des Systems.

Die Beziehung (8) ist nichts anderes als eine einfache, mathematische Formulierung des plausiblen Tatbestandes, daß die adsorbierte Phase mit steigender Adsorption der flüssigen Phase des Adsorbenden immer ähnlicher wird, bis der Unterschied schließlich ganz verschwindet. Dieses asymptotische Verschwinden des Unterschiedes zwischen adsorbierter und flüssiger Phase muß für alle Eigenschaften des Adsorbenden gelten und ist in Gl. (8) für das chemische Potential auf einfachste Weise formelmäßig zum Ausdruck gebracht.

Abschließend sei noch bemerkt, daß man die Kapillarkondensation formal genau so wie die Stufenkondensation behandeln kann, obwohl der Mechanismus etwas anders ist. Sie führt je nach Zahl, Größe und Verteilung der Kapillaren zu allen in Abb. 1 angegebenen Isothermentypen.

6. Das wahrscheinlichste Adsorptionsmodell.

In den vorangehenden Abschnitten dieser Untersuchung haben wir zwei ziemlich verschiedene Adsorptionsmechanismen behandelt, und zwar den *BET*-Mechanismus für diskontinuierliche und den *Halsey*-Mechanismus für kontinuierliche Oberflächen. Zum Abschluß wollen wir nun untersuchen, welches dieser beiden Modelle besser mit den allgemein anerkannten Eigenschaften von Kristalloberflächen verträglich ist. Zu diesem Zwecke bringen wir die folgenden Tatsachen in Erinnerung. Die Oberfläche eines unendlich großen, idealen Kristalles ist per definitionem homogen, vorausgesetzt, daß die Elementarzelle nicht zu groß ist. In einem endlichen Kristall stellen die Kanten und Ecken Singularitäten dar, die unter Umständen als lokalisierte Zentren fungieren könnten. Die Zahl dieser Singularitäten kann in einem Pulver beträchtlich anwachsen, wenn die einzelnen Körner kleine und unregelmäßige Kristallite mit einer zerklüfteten Oberfläche sind. Wir nennen diese Singularitäten, einschließlich der Kapillaren, mechanische Gitterbaufehler. Außer diesen gibt es auch noch die thermischen Gitterbaufehler, z. B. leere oder vertauschte Gitterpunkte und besetzte Zwischengitterplätze, die ebenfalls die Rolle von lokalisierten Zentren spielen könnten. Sowohl die mechanischen als auch die thermischen Gitterbaufehler dürften höchstwahrscheinlich die Ausbildung einer diskontinuierlich inhomogenen Oberfläche bewirken, für die ein modifizierter *BET*-Mechanismus als Adsorptionsmodell zuständig sein könnte.

Diese Annahme birgt jedoch eine Schwierigkeit. Die Zahl der thermischen und mechanischen Singularitäten ist klein und kann normalerweise kaum mehr als einige Prozente der auf der Oberfläche vorhandenen Gitterpunkte betragen, falls sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Es kann daher nur ein kleiner Bruchteil der adsorbierten Moleküle entsprechend einem modifizierten *BET*-Mechanismus adsorbiert

werden. Auf der nahezu homogenen Oberfläche zwischen den Zentren sollte dagegen eine scharfe, makroskopisch beobachtbare zweidimensionale Kondensation stattfinden, die aber durch das Experiment ausgeschlossen wird. Diese Schwierigkeit läßt sich auf verschiedene Weise lösen.

Es handelt sich darum, das Auftreten von kontinuierlich inhomogenen Oberflächen zu begründen. Dazu bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Die wichtigste erscheint uns die Annahme zu sein, daß die Oberfläche der Pulverkörner zahlreiche, verschieden indizierte Netzebenen enthält, die ähnlich wie bei *Kossels* Kugelkristallen oder bei erstarrten Tropfen kontinuierlich ineinander übergehen und so eine kontinuierliche Inhomogenität des Adsorptionspotentials bewirken könnten. Thermische und mechanische Singularitäten könnten natürlich nach wie vor auf derartigen, kontinuierlich inhomogenen Oberflächen auftreten. Diese thermischen und mechanischen Gitterbaufehler könnten außerdem eine weitreichende Störung der umgebenden Kristallfläche nach sich ziehen, was ebenfalls eine kontinuierliche Inhomogenität der Oberfläche erzeugen würde. Als weitere Ursachen für kontinuierliche Schwankungen des Oberflächenpotentials könnte man die Veränderung der Oberfläche durch die adsorbierten Moleküle und die Vorgeschichte des Adsorbens in Betracht ziehen. Es könnte sich z. B. die Oberfläche als Folge einer Vorerhitzung in einem eingefrorenen Nichtgleichgewichtszustand mit beliebig vielen Gitterbaufehlern befinden, die nach *Cremer*⁶ wahrscheinlich einer *Boltzmann*-Verteilung gehorchen. Es wäre aber auch zu erwägen, ob nicht eine Kristalloberfläche durch die vorhergehende Berührung mit Fremdgasen zu einer höchst komplizierten Mischphase wird, die auch im thermischen Gleichgewicht den Typus einer kontinuierlich inhomogenen Oberfläche hat.

Aus allen diesen Überlegungen folgt als wahrscheinlichstes Oberflächenmodell für die Mehrschichtenadsorption eine diskontinuierliche Verteilung von lokalisierten Zentren verschiedenster Art über eine kontinuierlich inhomogene Oberfläche. Dieses Modell enthält das *BET*-Modell mit nur einer Art von lose angeordneten Zentren und die reine Stufenkondensation als Grenzfälle. Die Zwischentypen könnten als Stufenkondensation interpretiert werden, bei der die lokalisierten Zentren als Kondensationskeime wirken. Da sowohl der *BET*-Mechanismus als auch die Stufenkondensation zu den gleichen Isothermenformen führen können, ist es im Einzelfall unmöglich, aus den Experimenten auf den Anteil der beiden Mechanismen an der beobachteten Adsorption zu schließen. Der ursprüngliche, unmodifizierte *BET*-Mechanismus wird jedoch durch die Messungen der differentiellen Adsorptionswärmen ausgeschlossen, die nicht einmal in jenen Fällen mit den Vorhersagen der Theorie übereinstimmen, bei denen die Form der Isotherme bis zu hohen Drucken gut durch die *BET*-Formel beschrieben wird.

Zusammenfassung.

Bei hohen Drucken wird die Form der Adsorptionsisotherme vor allem durch die zwischen den adsorbierten Molekülen wirkenden zwischenmolekularen Kräfte bestimmt, wobei die Wirkungsweise dieser Kräfte stark von der Struktur der Oberfläche abhängt. Der Effekt der zwischenmolekularen Kräfte wird zunächst für den Fall der homogenen Einschichtenadsorption studiert. Es werden Definitionen für kontinuierlich und diskontinuierlich homogene Oberflächen gegeben und Formeln für bewegliche und lokalisierte Adsorption diskutiert; es ergibt sich, daß im subkritischen Temperaturbereich auf kontinuierlich homogenen Oberflächen fast immer eine scharfe, makroskopisch beobachtbare, zweidimensionale Kondensation stattfinden sollte. Daraus folgt, daß der *BET*-Formalismus nur auf diskontinuierliche Oberflächen angewendet werden kann. Es zeigt sich, daß für diese letzteren Oberflächen die meisten jener inneren Widersprüche der *BET*-Theorie, die vor allem von *Halsey* kritisiert wurden, wegfallen. Trotzdem erweist sich eine Verbesserung der *BET*-Theorie als notwendig, um eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Dazu wird zunächst die vereinfachende Annahme der *BET*-Theorie aufgegeben, derzufolge das chemische Potential der in höheren Schichten adsorbierten Moleküle konstant und gleich dem chemischen Potential der Moleküle im flüssigen Adsorbenden ist. Das führt unter anderen Möglichkeiten als Grenzfall zu *Hüttigs* Formel. Schließlich wird die Theorie für den Fall inhomogener Oberflächen erweitert. Man erhält bei diskontinuierlichen Oberflächen die von *Cremer* eingeführte Überlagerung mehrerer modifizierter *BET*-Isothermen und bei kontinuierlichen Oberflächen *Halseys* Stufenkondensation. Zum Abschluß wird die Verträglichkeit der verschiedenen Adsorptionsmodelle mit den allgemein anerkannten Eigenschaften von Kristalloberflächen untersucht.