

Die logarithmischen Geschwindigkeitsgleichungen und die Kinetik der Chemisorption

Von

Alexander Meller

Aus dem Forschungslaboratorium der Australian Paper Manufacturers Ltd.,
Melbourne, Australia

Mit 2 Abbildungen

(Eingelangt am 27. März 1956)

Eine „logarithmische Geschwindigkeitsgleichung“ für Chemisorption wird abgeleitet und ihre begrenzte Gültigkeit erläutert. Die umfangreiche Anwendbarkeit, die *Taylor* und *Thon*¹ der logarithmischen Gleichung zuschreiben, wird überprüft und es ergibt sich, daß diese Gleichung nur eine annähernde und begrenzte Gültigkeit und Anwendbarkeit im Gebiete der Chemisorption von Gasen an Festkörperoberflächen besitzt.

Bei manchen Adsorptionsvorgängen dürfte sich der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus im Laufe des Versuchsgeschehens ändern. Diesem Einfluß müßte aber Rechnung getragen werden, wenn Geschwindigkeitsgleichungen abzuleiten sind.

Taylor und *Thon* haben vor kurzem die logarithmische Gleichung, bekannt als die Gleichung von *Elovich*, auf eine große Zahl von Literaturangaben von Chemisorption angewandt¹. Sie kommen zum Schluß, daß alle vorhergehenden Bemühungen, die das Ziel hatten, die experimentellen Befunde von Geschwindigkeitsmessungen der Chemisorption durch Massenwirkungsfunktionen oder durch andere komplexe empirische Geschwindigkeitsgleichungen darzustellen, die Korrekturen für Oberflächenbedeckung oder Zeitfunktionen mit fraktionellen Exponenten beinhalten, entweder erfolglos oder doch unüberzeugend waren.

Die Interpretation der logarithmischen Geschwindigkeitsgleichung nach *Taylor* und *Thon* ist folgende:

$$\frac{dq}{dt} = a \cdot e^{-\alpha q}. \quad (1)$$

¹ *H. A. Taylor* und *N. Thon*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4169 (1952).

Darin bedeutet: a die Anfangsgeschwindigkeit der Absorption; α die Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Vernichtung einer aktiven Stelle am Absorbens.

Die integrierte Form dieser Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln \left(t + \frac{1}{\alpha a} \right) - \frac{1}{\alpha a} \ln \frac{1}{\alpha a}. \quad (2)$$

Taylor und *Thon* überprüften diese Gleichung an experimentellen Befunden, die der Literatur entnommen wurden, fanden eine befriedigende Anwendbarkeit und schlugen deshalb vor, daß diese Gleichung als Standardgleichung verwendet werden kann, „um bedeutende und instruktive Anomalien zu eichen“.

Die Gleichung von *Elovich* stammt aus dem Jahre 1922² und wurde vielfach in der Metallurgie zur Beschreibung von Oxydationsvorgängen an Metallen und Metallegierungen verwendet. Ihre nutzbringende Anwendbarkeit zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Korrosion und ähnlichen Vorgängen wurde oftmals gezeigt³. Es scheint jedoch eine gewisse Unsicherheit bezüglich ihrer theoretischen Ableitung zu herrschen³ und es wurde die Ansicht geäußert, daß die physikalischen Grundlagen für dieses Geschwindigkeitsgesetz noch nicht festgelegt sind⁴.

Taylor und *Thon* sind der Ansicht, daß die langsame Chemisorption lediglich durch die Zahl der verfügbaren Stellen bestimmt wird, und daß die anfangs vorhandenen Stellen nach einem bimolekularen Geschwindigkeitsgesetz abnehmen. Eine Analogie für diese bimolekulare Stellenvernichtung ist auf dem Gebiete der Lumineszenz fester Lumino-phore gegeben.

Porter und *Tompkins*⁵ und *Landsberg*⁶ haben ihrerseits die Chemisorption theoretisch behandelt und das Ergebnis als logarithmische Geschwindigkeitsgleichung wiedergegeben. Nach *Tompkins* hat α den Charakter einer Verteilungsfunktion, die sich auf den heterogenen Charakter der Adsorbensoberfläche bezieht. *Landsberg* hingegen definiert es als den Anteil der adsorptionsfähigen, jedoch bereits belegten Oberfläche.

Nach *Tompkins* ist α temperaturunabhängig, hingegen sind *Taylor* und *Thon* der Ansicht, daß α mit steigender Temperatur sinkt, wogegen a ansteigt.

² G. Tammann und W. Koster, Z. anorg. Chem. **123**, 196 (1922).

³ M. R. Evans, Introduction to Metallic Corrosion. London: Edward Arnold. 1948; Rev. Pure Appl. Chem. **5**, 1 (1955).

⁴ O. Kubaschewski und B. E. Hopkins, The Oxidation of Metals and Alloys. Academic Press, N. Y. 1953.

⁵ A. S. Porter und F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **217**, 529 (1953). — F. C. Tompkins, Z. Elektrochem. **56**, 360 (1952).

⁶ P. T. Landsberg, J. Chem. Physics **23**, 1079 (1955).

*Kemball*⁷ bestätigt die verbreitete Anwendbarkeit der Gleichung von *Elovich*, mißt ihr jedoch empirischen Charakter bei.

*Laidler*⁸ schließt sich der Ansicht von *Tompkins* an und nimmt an, daß die tatsächlichen Vorgänge komplizierter sind als daß sie durch die logarithmische Form der Gleichung von *Elovich* wiedergegeben werden können.

Landsberg erklärt hierauf, daß die logarithmische Gleichung auf ein reiches Versuchsmaterial der Chemisorption von Gasen an festen Oberflächen und von Korrosionsvorgängen an Metallen durch Gl. (2) beschrieben werden können.

Kürzlich haben *Higuchi*, *Ree* und *Eyring* die Gleichung von *Becker-Zeldovich* in expliziter Form für die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption von Gasen an festen Oberflächen abgeleitet und auf in der Literatur vorhandene Meßergebnisse angewandt⁹.

Die Differentialgleichung für die Geschwindigkeit der Adsorption und Desorption lautet:

$$\frac{d\Theta}{dt} = a(1 - \Theta)e^{-b\Theta}, \quad (3)$$

$$-\frac{d\Theta}{dt} = a\Theta e^{b\Theta}, \quad (4)$$

worin Θ den Anteil der mit Adsorptiv bedeckten Oberfläche darstellt. a sowie b sind Konstante; und zwar bedeutet a die Häufigkeit, mit welcher ein adsorbiertes Ion an der unbedeckten Adsorbensoberfläche in ein Atom verwandelt wird und b bezeichnet das Verhältnis der Abnahme der Aktivierungsenergie beim Desorptionsvorgang für $\Theta = 1$ zu der mittleren kinetischen Energie der adsorbierten Ionen.

Das Ziel des vorliegenden Beitrages ist:

a) eine logarithmische Geschwindigkeitsgleichung abzuleiten unter der Annahme einer Strukturänderung des Adsorbens und

b) die von *Taylor* und *Thon* angegebene umfangreiche Anwendbarkeit zu überprüfen.

Ableitung der logarithmischen Geschwindigkeitsgleichung

Die Adsorption von Gasen an festen Oberflächen zerfällt in mehrere Teilvorgänge. Der reinen Chemisorption dürfte eine physikalische Adsorption vorangehen. Man kann aber auch annehmen, daß die Chemi-

⁷ *C. Kemball*, Annual Rev. Phys. Chem., Bd. 4. Annual Rev. Inc., Stanford, California, S. 309. 1953.

⁸ *K. J. Laidler*, in *P. H. Emmetts Catalysis*, Bd. 1, Kap. 4. New York: Reinhold Publ. Corp. 1954.

⁹ *I. Higuchi*, *T. I. Ree* und *H. Eyring*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4969 (1955).

sorption in 2 Stufen abläuft und daß die Geschwindigkeit des 1. Teilvorganges unabhängig von der Konzentration der Adsorbensmenge ist, also als Reaktion nullter Ordnung abläuft. Der 2. Teilvorgang ist von der Zahl der verfügbaren aktiven Oberflächenstellen abhängig. Diese aktiven Oberflächenstellen sollen im Laufe der Adsorption verändert werden, diese angenommene Veränderung soll eine Funktion der Zeit sein und im einfachsten Fall wird die Geschwindigkeit der Veränderung der physikalischen Struktur als umgekehrt proportional der 1. Potenz der Zeit angenommen.

Verläuft keiner dieser Teilvorgänge so langsam, daß er geschwindigkeitsbestimmend wird, so wird die Zeit, die zur Erreichung eines gemessenen Bruchteiles des Gleichgewichtes erforderlich ist, gleich der Summe der Zeiten, die nötig wären, wenn die Teilvorgänge unabhängig voneinander stattfinden würden.

Diese Annahme kann durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht werden:

$$\frac{1}{\frac{dx}{dt}} = \frac{1}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_1} + \frac{1}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_2}, \quad (5)$$

worin $\frac{dx}{dt}$ die gemessene Geschwindigkeit und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_1$ und $\left(\frac{dx}{dt}\right)_2$ die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilvorgänge der Chemisorption darstellen. Diese Gleichung hat nur für immer denselben x -Wert Gültigkeit.

Berücksichtigt man die obige Annahme bezüglich der Art der Geschwindigkeiten beider Teilvorgänge, so wird:

$$\frac{1}{\frac{dx}{dt}} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{k/t}, \quad (6)$$

welche als

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_0}{1 + \frac{k_0}{k} t} \quad (6a)$$

geschrieben werden kann und die nach Integration

$$x = k \ln \left(1 + \frac{k}{k_0} t \right) - k \ln \frac{k}{k_0} \quad (7)$$

ergibt.

Diese Ableitung soll als hypothetisches Modell betrachtet werden, welches zu der mathematischen Form des logarithmischen Geschwindigkeitsgesetzes führt, jedoch kann die Annahme der Strukturveränderung der Adsorbensoberfläche, die ihrerseits die aktiven Stellen der Oberfläche beeinflußt, nach *Kemball* durch die Gegenwart von chemisch sorbiertem Material hervorgerufen werden, das die Bindungskraft der benachbarten Stellen verändert.

Ein Vergleich von Gl. (7) mit Gl. (2) zeigt, daß $k = \frac{1}{\alpha}$ und $\frac{k_0}{k} = \alpha \cdot a$ und deshalb $a = k_0$ ist.

Vergleicht man die Konstanten der Gl. (7) und Gl. (2), so ergibt sich: Sinkt α mit steigender Temperatur, so muß k ansteigen. Demnach bedeutet α den reziproken Wert der Geschwindigkeitskonstanten des 2. Teilvorganges der Chemisorption, während α nach *Taylor* und *Thon* die Wahrscheinlichkeit der erfolgreichen Vernichtung von Aktivstellen bedeutet.

Die Gl. (6a) stellt die Geschwindigkeitsgleichung für eine „gehemmte“ Reaktion dar. Die Hemmung wurde nicht in der üblichen Weise konzentrationsabhängig ausgedrückt, sondern als eine Funktion der Zeit im Verein mit der Annahme, daß die Geschwindigkeit eines Teilvorganges eine Funktion der Reaktionszeit sei. Vereinfachend wurde angenommen, daß die Geschwindigkeit der Strukturveränderung des Adsorbens umgekehrt proportional der 1. Potenz der Zeit ist. Da das Versuchsgeschehen bestimmt komplexerer Natur ist, mag allein schon die begrenzte Gültigkeit dieser Gleichung zu erkennen geben. Größere Abweichungen sind besonders am Anfang und am Ende des Adsorptionsvorganges zu erwarten. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird anfangs wenig von der Strukturveränderung abhängen, andererseits in der Nähe des Gleichgewichtes bei voller Oberfläche von der Konzentration der Gasphase und von der noch unbedeckten Oberfläche über den mathematischen Ansatz hinaus beeinflusst werden. Somit ist eine Gültigkeit nur im mittleren Versuchsgeschehen zu erwarten.

Die Gültigkeit und Anwendbarkeit der logarithmischen Gleichung

Taylor und *Thon* schlagen vor, bei der Auswertung der Experimente den Wert von $\frac{1}{\alpha}$ empirisch zu bestimmen. *Landsberg* trägt den $\log \left(\frac{dq}{dt} \right)$ gegen q auf und mißt den Neigungswinkel der Geraden sowie den Ordinatenabschnitt, dies bedeutet eine graphische Differenzierung. Es wird vorgeschlagen, die Konstanten α und a exakt algebraisch zu bestimmen, da ja ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Inkremente von t und q besteht.

$$\ln \text{ Inkremente } t = \alpha q + \text{ konst.} \quad (8)$$

Diese Beziehung erlaubt zugleich die Feststellung des Bereiches der Gültigkeit des logarithmischen Gesetzes.

Taylor und *Thon* wandten die Gl. (2) auf die Resultate von *Burwell* und *H. S. Taylor*¹⁰ an. Die Abb. 1 gibt das Ergebnis wieder. Die Kurven

¹⁰ *R. L. Burwell* und *H. S. Taylor*, *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 697 (1936).

erscheinen nach unten durchgebogen, während die logarithmische Gleichung die Wiedergabe als Gerade fordert.

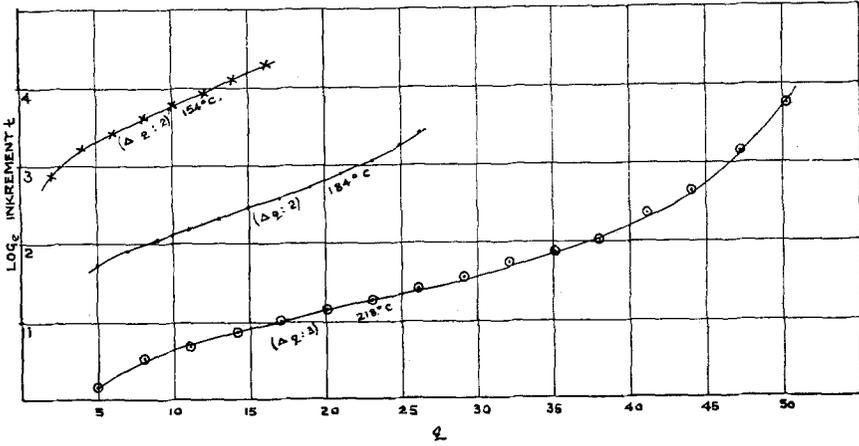


Abb. 1

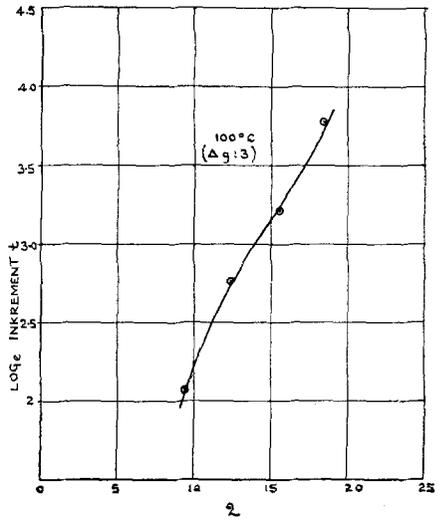
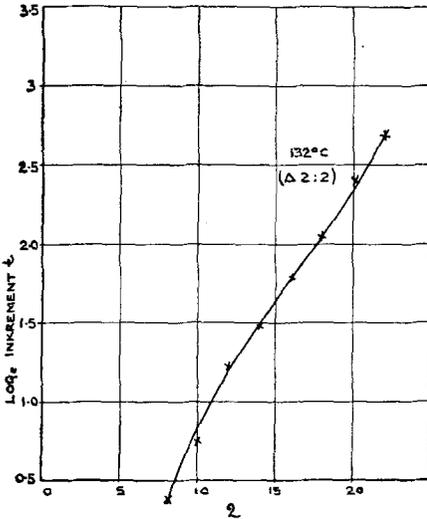


Abb. 2

Abb. 2 zeigt die Wiedergabe der Ergebnisse von *H. S. Taylor* und *Williamson*¹¹, welche nach *Taylor* und *Thon* dem logarithmischen Gesetz gehorchen. Auch hier ist eine Durchbiegung im mittleren Meßbereich

¹¹ *H. S. Taylor* und *A. T. Williamson*, *J. Amer. Chem. Soc.* 53, 2168 (1931).

feststellbar, ebenso finden sie das Gesetz auf die Arbeiten von *Kwan*^{12, 13, 14} anwendbar, während *Kwan* eine andere Gesetzmäßigkeit aufzeigt. Es wurden von ihnen sowie von *Landberg*⁶ auch Fälle aufgezeigt, wo das Geschwindigkeitsgesetz nur eine begrenzte Gültigkeit besitzt. Ausgehend von der Anschauung, daß der Mechanismus der Chemisorption durch 2 Teilvorgänge sich darstellen läßt, von denen einer durch die Strukturänderung des Adsorbens bedingt ist, kann angenommen werden, daß mit dem Ende der Strukturänderung auch ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges eintreten dürfte. *Kemball*⁷ findet eine derartige Strukturänderung besonders bei porösen Körpern. *Parravano*¹⁵ untersucht die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd an Nickeloxyd und findet, daß der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang anfangs eine aktivierte Adsorption ist und daß dieser Teilvorgang durch das logarithmische Gesetz dargestellt werden kann. Im weiteren Verlauf verläuft die Kinetik nach der 1. Ordnung und später nach einer 5/4 Ordnung. Da die Temperaturkoeffizienten der 2 Stufen verschieden sind, ist anzunehmen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus nicht nur mit veränderter Temperatur, sondern sich bei einer bestimmten Temperatur ändert.

Die Ableitung einer Geschwindigkeitsgleichung, die den Verlauf eines Adsorptionsvorganges vollkommen charakterisieren würde, steht noch aus. Es ist möglich, daß bei vielen Adsorptionsvorgängen besonders an porösen Stoffen eine Veränderung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus stattfinden wird. Ein Außerachtlassen dieses Geschehens bedingt eine nur beschränkte Gültigkeit der aufgestellten Gleichungen.

Diese Änderung im Versuchsgeschehen ist vorgeschlagen worden¹⁶, um die Kinetik der durch Säure katalysierten Hydrolyse des amorphen Anteiles von Zellulosefasern zu erläutern; dieser Vorgang schien in 3 Stufen mit jeweils verschiedenen Aktivierungsenergien abzulaufen. Die Veränderung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus dürfte durch eine Rekrystallisation der amorphen Zellulose hervorgerufen worden sein.

Abschließend möchte der Verfasser der Leitung der Australian Paper Manufacturers Ltd. für die Erlaubnis der Veröffentlichung dieser Mitteilung und Herrn Prof. *Hambley* (University of Melbourne) für wertvolle Diskussionen danken.

¹² *T. Kwan*, J. Res. Inst. Catalysis (Japan) **3**, 109 (1955).

¹³ *T. Kwan*, Advances in Catalysis, Bd. 6. New York: Academic Press, Inc. 1951.

¹⁴ *T. Kwan*, J. Physic. Chem. **59**, 285 (1955).

¹⁵ *G. Parravano*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1448, 1452 (1953).

¹⁶ *A. Meller*, J. Polymer Sci. **4**, 619 (1949); **10**, 213 (1953).