

# Zur Feinstruktur des Verlaufs der Adsorptionswärme mit der Belegung von Aromaten auf Silber

A. Knappwost, M. Rashti\* and Ü. Ankara

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Z. Naturforsch. **34a**, 76–80 (1979); eingegangen am 17. Juli 1978

Herrn Prof. Dr. G. M. Schwab zum 80. Geburtstag gewidmet

*Investigations on the Fine Structure of the Adsorption Heat-Coating Curve Obtained by Covering Silver with Aromatic Hydrocarbons*

Isosteric adsorption heats have been determined from the temperature dependences of equilibrium pressures, which in turn have been obtained from sets of very precisely measured adsorption isotherms. The dependence of the isosteric adsorption heat on the coating of the silver surface shows a remarkable structure: whenever a layer of adsorbate is filled up, inner rotations are inhibited, which results in a peak in the adsorption heat-coating curve. The adsorption isotherms of toluene, adamantane and benzotrifluoride on highly dispersed silver were measured with an ultra-sensitive adsorption balance. The nearly spherical adamantane enabled an exact determination of the specific surface area of the adsorbent. From their respective space requirements it followed that toluene is adsorbed in ortho- and meta-positions, whereas benzotrifluoride is adsorbed with its three F-atoms on the silver surface. The energy of rotation of the CH<sub>3</sub>- and CF<sub>3</sub>-groups could also be determined.

## Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt [1, 2], daß bei der Adsorption aus der Gasphase die Adsorptionswärme keineswegs monoton mit der Belegung der Festkörperoberfläche bis zur Kondensationswärme abfällt, daß sie vielmehr für jedes Adsorptionspaar eine charakteristische Struktur aufweist. Die Analyse der allerdings sehr genau aufzunehmenden Adsorptionswärme-Belegungskurve liefert u.a. folgende Informationen:

1. Die Belegung, bei der die monomolekulare, bimolekulare oder noch höhermolekulare Bedeckung abgeschlossen ist, wird an Peaks in der Adsorptionswärme-Belegungskurve erkannt, die auf der Behinderung von Rotationen oder sonstigen Freiheitsgraden beruhen (z.B. Rotationsbehinderungspeaks).
2. Ist die Oberfläche des Adsorbens exakt bekannt, ergibt sich aus der Belegung an diesen Stellen der Platzbedarf und damit die Orientierung der adsorbierten Molekeln.
3. Die Peaks erweisen die Zahl der adsorbierten Schichten und die Molekeldichte in ihnen.
4. Aus den Höhen der Peaks ergibt sich die Rotationsenergie von Molekeln bzw. Molekelgruppen. Ferner lassen sich aus dem Anfangsverlauf der Adsorptionswärme-Belegungskurve

einige Aussagen über die Inhomogenität der Adsorptionsoberfläche und der Adsorbens-Adsorptiv-Wechselwirkung machen.

Die Adsorptionswärme als Funktion der Belegung ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes für verschiedene Belegungen. Die experimentelle Ermittlung beruht auf sehr genau aufzunehmenden Adsorptionsisothermen in einem relativ kleinen Temperaturintervall. Aus den Schnittpunkten der Parallelen zur Druck-Achse (Abszisse) mit diesen Scharen von Adsorptionsisothermen ergeben sich alle Daten zur Berechnung der für gleiche Belegung geltenden — daher isosteren — Adsorptionswärme [1, 2].

Als Beispiel für die Aussagefähigkeit der Analyse von Adsorptionswärme-Belegungskurven wird im folgenden über die Adsorption von Toluol, Benzotrifluorid und Adamantan auf hochdisperses Silber berichtet.

## Experimentelles

Die für die Ermittlung der Adsorptionswärme-Belegungskurven notwendigen Isothermen wurden mit unserer extrem empfindlichen Waage (Wägenauigkeit 10<sup>-8</sup> g bei 0,7 g Last) aufgenommen. Über diese Waage und die gesamte Meßapparatur wurde bereits berichtet [1].

Als Adsorbens diente hochdisperses Silber, hergestellt durch Reduktion von K [Ag(CN)<sub>2</sub>] mit

\* Zur Zeit National University of Iran — Physics Dept.



Kalium in flüssigem  $\text{NH}_3$ , von ursprünglich  $12,1 \text{ m}^2/\text{g}$  spezifischer Oberfläche, das nach 100 Std. Ausheizen bei  $160^\circ\text{C}$  im Hochvakuum von  $7 \cdot 10^{-7}$  Torr eine hinreichend definitive spez. Oberfläche von  $5,7 \text{ m}^2/\text{g}$  zeigte. Natürlich war unser Ag nicht völlig frei von adsorbierten Fremdgasen, doch können wir sagen, daß es sich um eine Ag-Oberfläche handelt, die sich mit dem relativ geringen Gasdruck von  $7 \cdot 10^{-7}$  Torr im Gleichgewicht befunden hat und die daher definiert war. Höhere Ausheiztemperaturen kamen wegen der zunehmenden Oberflächenverminderung des Ag nicht in Betracht.

### Adsorption von Toluol auf Silber

Abbildung 1 zeigt Adsorptionsisothermen von Toluol auf Silber, und in Abb. 2 ist die zugehörige Adsorptionswärme-Belegungskurve für eine mittlere Temperatur von  $23,6^\circ\text{C}$  zu sehen. Der anfänglich starke Abfall der Adsorptionswärme ist auf die Inhomogenität der Silberoberfläche zurückzuführen.

Bei der Vollendung der monomolekularen Bedeckung wird die Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppe sterisch

behindert. Der dadurch entstandene Rotationsbehinderungspike von etwa  $300 \text{ cal/Mol}$  entspricht der theoretisch zu erwartenden Energie für einen Rotationsfreiheitsgrad bei dieser Temperatur. Nach der Auffüllung der Monoschicht beginnt der Aufbau weiterer Schichten. Die Stufen, die dem Abschluß der Monoschicht folgen, können durch den Aufbau weiterer Schichten erklärt werden; doch können wir hier nach der zweiten Schicht nicht mehr von geordneten Schichten sprechen.

Die Adsorptionswärme-Belegungskurve des Toluols für niedrigere Temperaturen (Abb. 2) zeigt stärker ausgeprägte Stufen, und der Rotationsbehinderungspike ist hier entsprechend der niedrigeren Temperatur kleiner.

### Die Adsorption von Benzotrifluorid an Silber

Die strukturell dem Toluol ähnliche Benzotrifluoridmolekel hat gegenüber Toluol ein etwa siebenmal größeres Dipolmoment. Die stärkere Negativität der F-Atome bewirkt zudem, daß die Richtung des Dipolmoments des Benzotrifluorid

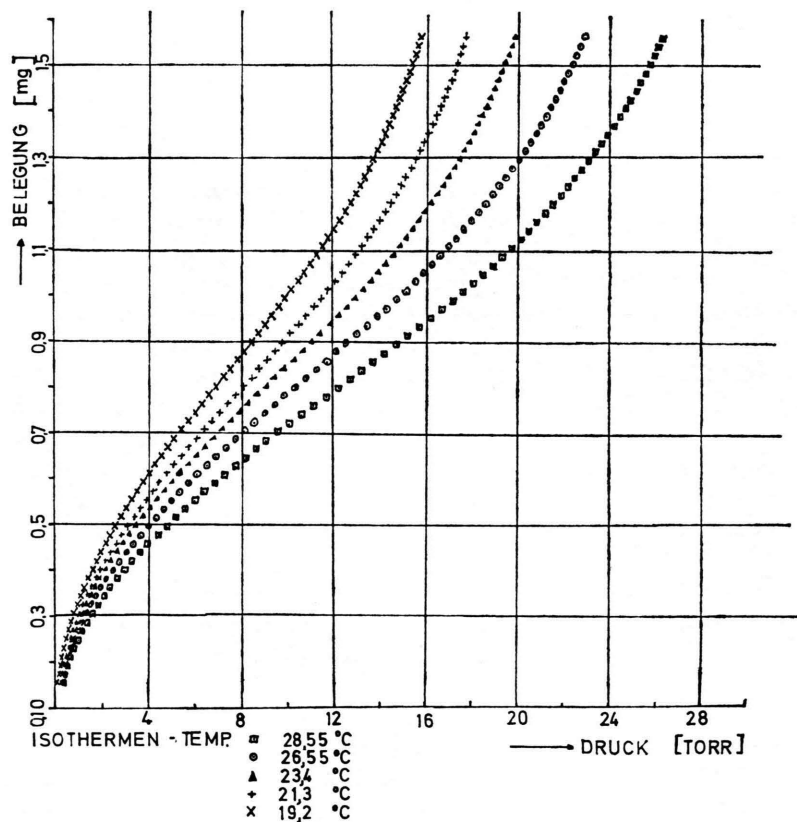


Abb. 1. Adsorptionsisothermen von Toluol an Silber.

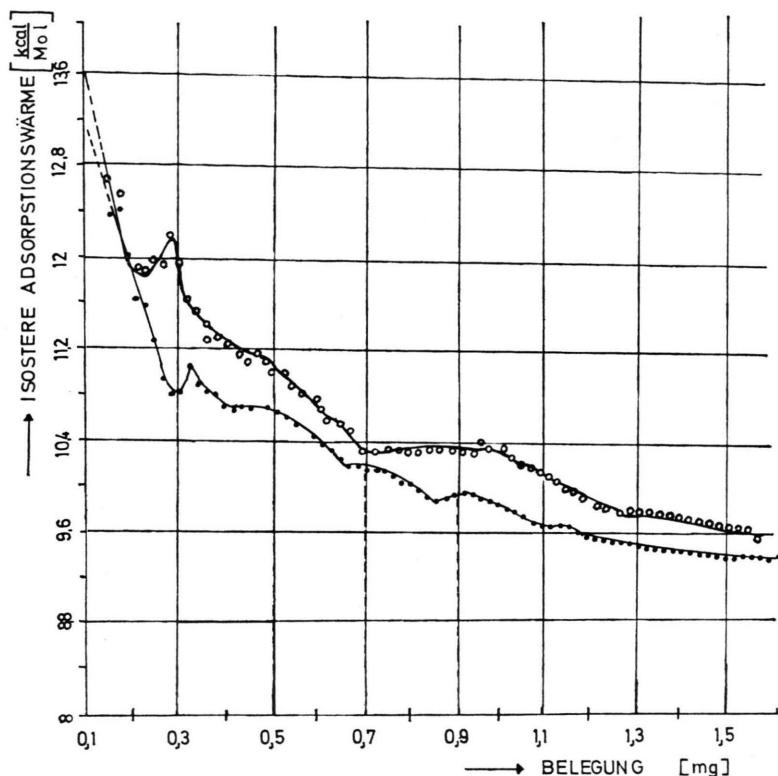


Abb. 2. Isostere Adsorptionswärme von Toluol an Silber in Abhängigkeit von der Belegung. ○: für eine mittlere Temperatur von 23,7°C (aus den Isothermen bei 19,2°C, 21,3°C, 23,4°C, 26,55°C, 28,55°C); ●: für eine mittlere Temperatur von -3°C (aus den Isothermen bei 1,4°C, -0,65°C, -2,85°C, -5,5°C, -7,4°C).

gegenüber den Verhältnissen beim Toluol entgegengesetzt ist.

Beim Benzotrifluorid ist die  $\text{CF}_3$ -Gruppe bei unseren Meßtemperaturen thermisch zur Rotation angeregt [3]. In der Adsorptionswärme-Belegungskurve des Benzotrifluorids auf Silber (Abb. 3) beobachten wir zunächst infolge der Inhomogenität der Oberfläche wieder einen Abfall der Adsorptionswärme, dann folgen drei große Rotationsbehinderungsspeaks, die jeweils die Auffüllung einer Adsorptionsschicht ankündigen. Man erkennt hier drei Benzotrifluoridschichten auf Silber. Diese Schichten sind jeweils bei einer Belegung von 0,56, 0,8 und 1,1 mg abgeschlossen. Von der vierten Schicht an fällt die isostere Adsorptionswärme steil ab. Die Höhen der beobachteten Maxima liegen mit etwa 280 cal/Mol in der Größenordnung der zu erwartenden Rotationsenergien für einen Freiheitsgrad.

#### Adsorption von Adamantan auf Silber

Die Adamantanmolekeln sind annähernd kugelsymmetrisch und haben daher unabhängig von ihrer Orientierung immer den gleichen Platzbedarf.

Wir haben deswegen Adamantan als Eichsubstanz für die Ermittlung der Oberfläche des Silbers verwendet. Abbildung 4 zeigt die Adsorptionswärme-Belegungskurve des Adamantan auf Silber.

Adamantanmolekeln sind unpolar und kugelsymmetrisch, weisen auch nur eine sehr kleine Polarisierbarkeit auf. Die Molekeln dürften daher auf der Silberoberfläche beweglich sein. Mit zunehmender Belegung nimmt die Behinderung der Translation und Rotation zu. Dies führt zu einer monotonen Zunahme der Adsorptionswärme bis fast zur monomolekularen Bedeckung. Die dann in der Kurve auftretende Stufe läßt sich dadurch erklären, daß in diesem Bereich abstoßende laterale Kräfte wirksam werden, wodurch die Adsorptionswärme abnimmt, bis der Aufbau der zweiten Schicht beginnt. Die Pfeile in der Abbildung zeigen, daß nach der BET-Theorie hier in diesem Bereich die monomolekulare Bedeckung abgeschlossen wird.

Aus dieser Kurve läßt sich entnehmen, daß Adamantan auf Silber zwei abgeschlossene Adsorptionsschichten bildet. Die Adsorptionswärme fällt in der dritten Schicht als Ausdruck einer abnehmenden Ordnung ab.

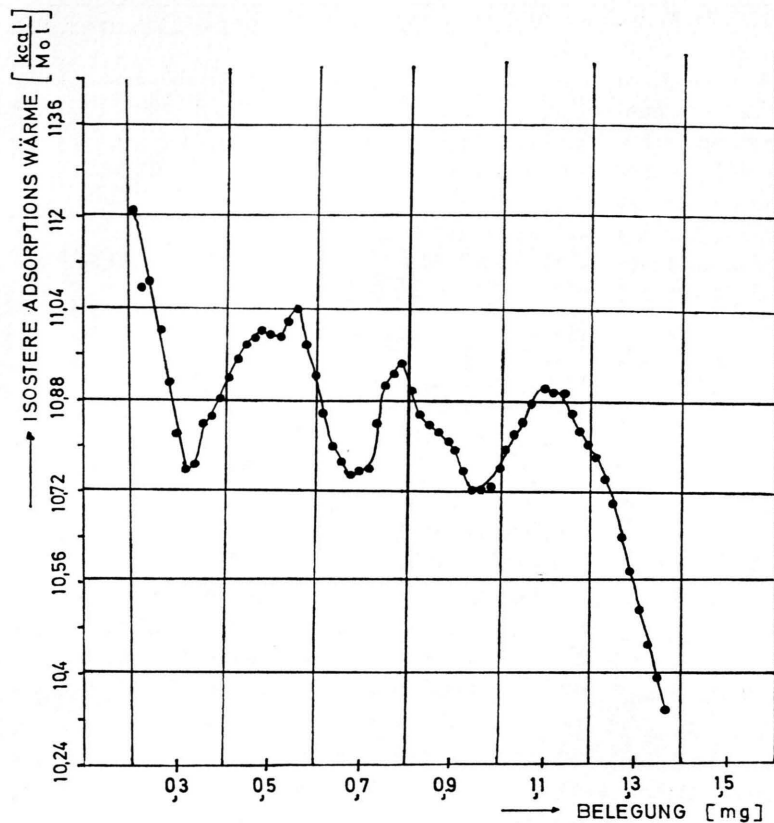


Abb. 3. Isostere Adsorptionswärme von  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}_3$  an Silber in Abhängigkeit von der Belegung für eine mittlere Temperatur von  $28,4^\circ\text{C}$  (aus den Isothermen bei  $34,9^\circ\text{C}$ ,  $32,7^\circ\text{C}$ ,  $30,1^\circ\text{C}$ ,  $27,6^\circ\text{C}$ ,  $23,8^\circ\text{C}$ ,  $21,3^\circ\text{C}$ ).

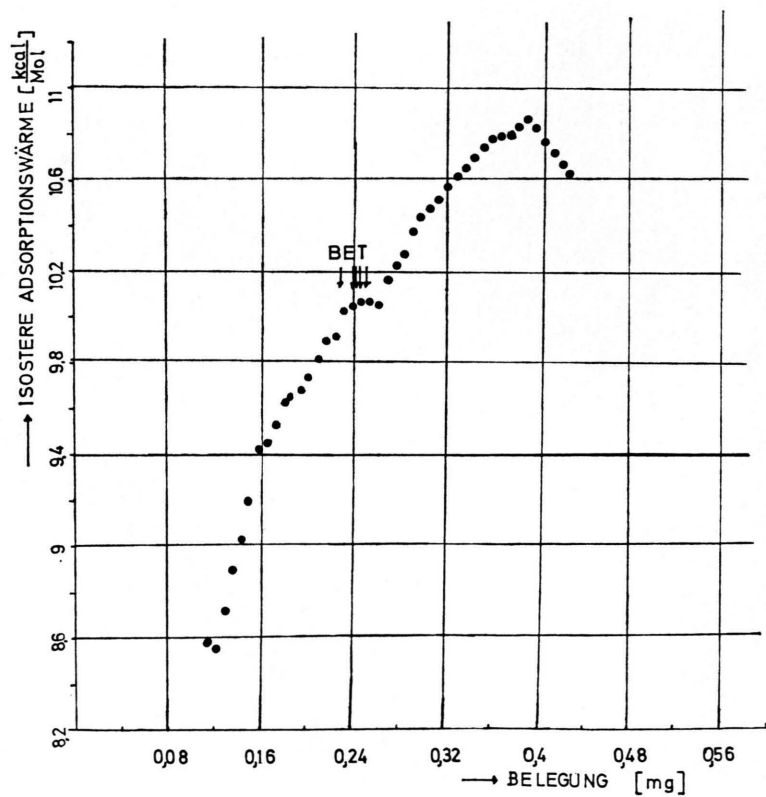


Abb. 4. Isostere Adsorptionswärme von Adamantan an Silber in Abhängigkeit von der Belegung für eine mittlere Temperatur von  $29,24^\circ\text{C}$  (aus den Isothermen bei  $35,0^\circ\text{C}$ ,  $32,64^\circ\text{C}$ ,  $30,88^\circ\text{C}$ ,  $27,54^\circ\text{C}$ ,  $20,12^\circ\text{C}$ ).

↓: Aus der Auswertung der einzelnen Isothermen nach der BET-Theorie ermittelte Lagen der monomolekularen Auffüllung.

Wir haben unter Zugrundelegung des geometrisch berechneten Platzbedarfs von  $45,64 \text{ \AA}^2$  für Adamantan die Oberfläche unseres Silberpulvers berechnet und aus den Belegungen, bei denen die monomolekulare Bedeckung des Toluols und des Benzotrifluorids abgeschlossen sind, den von einer Molekel Toluol und Benzotrifluorid beanspruchten Platz ermittelt. Wir bekommen für Toluol  $27,38 \text{ \AA}^2$  und Benzotrifluorid  $22,86 \text{ \AA}^2$ . Tabelle 1 zeigt den berechneten Platzbedarf von Toluol und Benzotrifluorid bei verschiedenen Adsorptionslagen.

Aus dem Vergleich dieser Werte mit unseren experimentell ermittelten Werten folgt, daß Toluol auf seinem „Ortho“- und „Meta-Wasserstoff“-stehend und Benzotrifluorid auf seinen 3 F-Atomen stehend adsorbiert wird. Dies ist auch nicht überraschend; denn F-Atome sind die negativsten Stellen der Benzotrifluorid-Molekeln.

Aus der Belegung in Abb. 3, bei der der Rotationsbehinderungsschritt beginnt, die Molekeln also anfangen, sich zu berühren, kann man auf die räumliche Ausdehnung der rotierenden Teile der Benzotrifluorid Molekeln schließen. Wir erhalten hier eine Fläche von  $40,73 \text{ \AA}^2$ . Dies entspricht der Rotation

Tabelle 1. Berechneter Platzbedarf der Toluol- und Benzotrifluorid-Molekeln bei verschiedenen Adsorptionslagen (experimentell bestimmter Platzbedarf von Benzotrifluorid =  $22,86 \text{ \AA}^2$ , von Toluol =  $27,38 \text{ \AA}^2$ ).

	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}_3$
Aromatenring liegt flach auf Ag-Oberfläche	$50,1 \text{ \AA}^2$	$51,5 \text{ \AA}^2$
Molekel steht auf $\text{CF}_3$ - bzw. $\text{CH}_3$ -Gruppe	$21,4 \text{ \AA}^2$	$23,2 \text{ \AA}^2$
Molekel befindet sich in Orthostellung	$25,4 \text{ \AA}^2$	$29,7 \text{ \AA}^2$
Molekel befindet sich in Ortho- und Metastellung	$27,1 \text{ \AA}^2$	$30,2 \text{ \AA}^2$
Molekel befindet sich in Meta- und Parastellung	$23,7 \text{ \AA}^2$	$28,2 \text{ \AA}^2$

des *ganzen* Benzolrings, da der Benzolring beim Rotieren einen Platz von ca.  $39,3 \text{ \AA}^2$  beansprucht.

Damit erklärt sich zwanglos der große Unterschied der Adsorptionswärme-Belegungskurve des Benzotrifluorids gegenüber der des Toluols, bei dem der Raumbedarf der rotierenden Molekelgruppe wesentlich kleiner ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

- [1] A. Knappwost u. Ü. Ankara, Z. Phys. Chem. N.F. **82**, 125 (1972).  
 [2] Ü. Ankara u. M. Günther, Z. Phys. Chem. N.F. **87**, 1 (1973).

- [3] W. J. Hehre, L. Radom u. J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. **94** (5), 1496 (1972).