

Oberflächenchemie.¹⁾

Nobelvortrag.

Von Prof. Dr. IRVING LANGMUIR, Schenectady (N. Y., U. S. A.).

(Eingeg. 7. Juli 1933.)

Die Erscheinung der Adsorption ist seit vielen Jahren bekannt und untersucht worden. So fand zum Beispiel Sir James Dewar, daß in flüssiger Luft gekühlte Holzkohle große Mengen von Gasen, wie Sauerstoff und Stickstoff, aufnehmen kann. Diese Erscheinung war als eine von dem sehr feinen Verteilungszustand der Kohle abhängige Oberflächenwirkung erkannt worden.

Die erniedrigende Wirkung von Seife auf die Oberflächenspannung von Wasser hängt von dem Vorhandensein einer höheren Konzentration von Seifenmolekülen in der Oberflächenschicht als in der Lösung ab.

Willard Gibbs bewies auf thermodynamischem Wege, daß eine allgemeine Beziehung zwischen der Oberflächenadsorption, der Erniedrigung der Oberflächenspannung und der Konzentration der Lösung besteht. Die von ihm abgeleitete Gleichung kann in die Form

$$\frac{dF}{d(\ln p)} = \sigma kT \quad (1)$$

gebracht werden; dabei ist p der Partialdruck des Dampfes der adsorbierten Substanz im Gleichgewicht mit der Flüssigkeitsoberfläche oder der osmotische Partialdruck einer in einer Flüssigkeit gelösten Substanz, σ die Anzahl der pro Flächeneinheit an der Oberfläche adsorbierten Moleküle, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante $1,37 \times 10^{-16}$ erg grad⁻¹. F , die sogenannte Ausbreitungskraft, ist gegeben durch

$$F = \gamma_0 - \gamma \quad (2)$$

wobei γ_0 die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels (in dyn cm⁻¹) und γ die Oberflächenspannung der Lösung ist.

Die durch Gl. 1 dargestellte Form der Gibbschen Gleichung gilt thermodynamisch, wenn der Film mit den zwei Volumenphasen im Gleichgewicht und das Gesetz für ideale Gase

$$p = nkT \quad (3)$$

in den Volumenphasen anwendbar ist.

Vor dem Jahre 1910 sind verschiedene Adsorptionstheorien aufgestellt worden, aber keine von ihnen ist sehr erfolgreich gewesen. In den meisten dieser Theorien wurde die erhöhte Konzentration der adsorbierten Substanz in der Nähe der Oberfläche als etwas Analoges angesehen wie die durch die Schwerkraft der Erde angezogene Erdatmosphäre. Ein adsorbiertes Gas wurde demnach als eine Art Miniaturatmosphäre betrachtet, die sich innerhalb kurzer Entfernung um einen festen Körper ausbreitet. Im allgemeinen wurden solche Theorien nur zu qualitativen Erklärungen der Adsorption von Gasen an festen Körpern herangezogen. Der größte Teil der Kenntnis der Adsorption war rein empirisch. Sogar das Gibbsche Gesetz war nicht experimentell verifiziert worden.

Als ich 1909 in einem Untersuchungslaboratorium der Industrie zu arbeiten begann (1, 2), fand ich, daß die Hochvakuumtechnik, die in den Glühlampenfabriken ent-

¹⁾ Diese Arbeit wurde als Nobelvortrag für Chemie in Stockholm am 14. Dezember 1932 vorgelegt. Sie faßt die Beiträge des Autors und seine gegenwärtigen Ansichten auf diesem Gebiet zusammen, aber sie enthält keine vollständige Beschreibung der Arbeiten anderer.

wickelt worden war, besonders nach der Einführung der Wolframfadlampe viel weiter fortgeschritten war als die, die in den Universitätslaboratorien angewandt wurde. Diese neue Technik schien großartige Aussichten zum Studium chemischer Reaktionen an Oberflächen und physikalischer Eigenschaften von Oberflächen unter wohldefinierten Bedingungen zu eröffnen. Ich beschloß, die Wirkung sehr kleiner Mengen verschiedener Gase zu prüfen, die man in ein hoch evakuiertes, einen Wolframdraht enthaltendes Gefäß einführt. Da mit einem McLeod-Manometer Drucke bis hinab zu 10^{-8} at gemessen werden konnten, war es möglich, das Verschwinden einer Gasmenge kleiner als $0,1 \text{ mm}^3$, gemessen bei Atmosphärendruck, zu beobachten. Die Anwendung eines Wolframdrahtes bot besondere Vorteile, da dieser im Hochvakuum auf Temperaturen oberhalb 3000° absolut. erhitzt werden konnte, so daß alle Verunreinigungen leicht aus dem Faden herausdestilliert werden konnten. Die Leichtigkeit und Genauigkeit, mit der jede gewünschte Temperatur erzeugt und gemessen werden konnte, ist ebenfalls von Bedeutung.

Wenn ein heißer Körper, wie z. B. ein Draht, mit einem Gas bei Atmosphärendruck in einem Glasgefäß in Berührung ist, so sind die Konvektionsströme und die unbekannte Temperaturverteilung innerhalb des Gases Faktoren, die eine Deutung der beobachteten Phänomene hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen Draht und Gas stark erschweren.

Befindet sich jedoch das Gas bei einem so geringen Druck wie 100 bar^2 , so ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle viel größer als der Durchmesser des gewöhnlichen Wolframfadens. Jedes Molekül, das auf den Draht auftrefft, hat seit seinem letzten Zusammenstoß mit dem Draht so viele Zusammenstöße mit der Gefäßwand hinter sich, daß man für die effektive Temperatur des mit dem Draht in Berührung befindlichen Gases diejenige des Gefäßes annehmen kann. Die störenden Einflüsse der Konvektionsströme sind also vollständig ausgeschaltet, und die Geschwindigkeit, mit der die Gasmoleküle auf die Oberfläche des Drahtes auftreffen, kann nach den Gesetzen der kinetischen Gastheorie berechnet werden. Diese Theorie führt zu der Gleichung

$$\mu = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (4)$$

Dabei ist μ die Geschwindigkeit, mit der die Gasmoleküle auftreffen, ausgedrückt in Molekülen pro cm^2 und sec, und m die Masse der Moleküle. Setzt man in diese Gleichung die Zahlenwerte ein, so geht sie über in

$$\mu = 2,65 \times 10^{10} p (MT)^{-1/2} \quad (5)$$

wobei M das Molekulargewicht des Gases (Sauerstoff = 16) ist und p in bar ausgedrückt wird. Durch Anwendung von Drähten kleiner Dimensionen und Gefäßen großer Oberfläche war es möglich, so hohe Geschwindigkeiten der Druckabnahme des Gases, also seines Verschwindens (clean-up), experimentell zu messen, daß jedes Molekül, das auf den Draht auftraf, verschwand.

²⁾ 1 bar oder die cgs-Einheit des Druckes, 1 dyn cm⁻², ist fast genau 10^{-6} at.

Unter den gewöhnlichen Bedingungen sind jedoch die Geschwindigkeiten des clean-up viel kleiner als dieses theoretische Maximum. Es konnte so der Bruchteil ϵ aller auftreffenden Moleküle, der beim Berühren mit dem Draht reagierte, bestimmt werden.

Auf diesem Wege wurde die Wirkung solcher Gase wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und ihrer Gemische auf Wolfram-, Kohle-, Molybdän- und Platindrähte systematisch untersucht. Ich werde nur auf die Versuche eingehen, die Licht auf das Phänomen der Adsorption geworfen haben.

Clean-up von Wasserstoff (3).

Wird ein Wolframdraht in Wasserstoff bei einem Druck von etwa 20 bar auf 1500° absolut. erhitzt, so

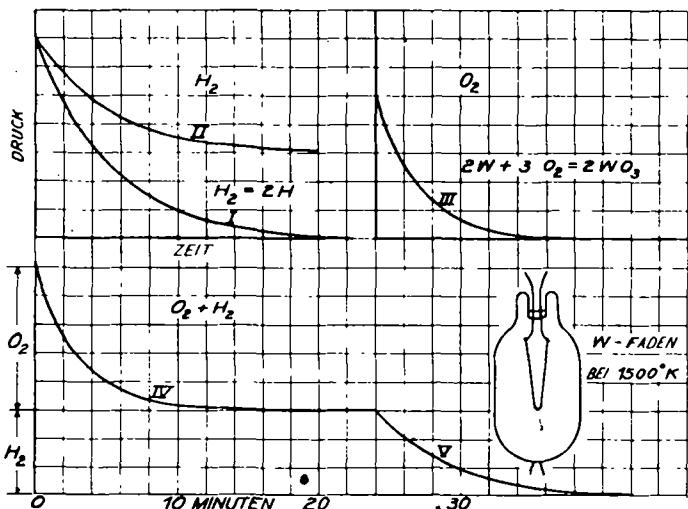


Abb. 1.

verschwindet der Wasserstoff allmählich, der Druck nimmt mit der Zeit ab, wie in Kurve I der Abb. 1 gezeigt wird. Der Druck fällt in 10 bis 20 min auf einen sehr niedrigen Wert ab. Wird erneut Wasserstoff eingeführt, dann wird die Geschwindigkeit des clean-up etwas langsamer, der Druck nimmt nur noch entsprechend Kurve II ab. Obgleich die Analyse zeigt, daß das Restgas reiner Wasserstoff ist, kommt das clean-up doch allmählich zum Stillstand.

Bei Anwendung eines zwei Drähte enthaltenden Kolbens wurde gefunden, daß durch das Glühen des zweiten Drahtes die ursprüngliche Geschwindigkeit des clean-up nicht wiederhergestellt werden kann. Das beweist, daß das verschwindende Gas nicht von dem Draht selbst aufgenommen wird. Taucht man das Gefäß in flüssige Luft, so erhält man einen größeren Gesamtbetrag des clean-up. Diese Untersuchungen zeigen, daß der Wasserstoff, der verschwindet, an der Oberfläche des Gefäßes adsorbiert wird, aber daß das Gefäß nur fähig ist, eine beschränkte Menge Wasserstoff aufzunehmen. Dieser an der Glaswand adsorbierte Wasserstoff kann, wenn der Draht abgekühlt wird, mit Sauerstoff bei Zimmertemperatur reagieren. Der adsorbierte Wasserstoff befindet sich also in einem chemisch sehr aktiven Zustand. Schließlich wurde nachgewiesen, daß der aufgeheizte Wolframdraht einen geringen Bruchteil der auftreffenden Wasserstoffmoleküle in Atome spaltet (4, 5, 6, 7, 8), und daß diese Atome infolge ihres chemisch ungesättigten Charakters große Neigung zur Adsorption an Glas zeigen. Diese Wasserstoffatome sind indessen auch fähig, miteinander unter Bildung von Molekülen zu reagieren. Demnach sollte es unmöglich sein, daß sich an dem Glas mehr Wasserstoff befindet, als einer monoatomaren Schicht entspricht.

Durch Abkühlen des Gefäßes in flüssiger Luft nahm die Adsorption zu. Die maximale Menge des bei diesen Versuchen an Glas adsorbierten Wasserstoffs betrug 0,03 mm³/cm², gemessen als molekularer Wasserstoff bei Atmosphärendruck. Das entspricht $\sigma = 1,5 \times 10^{15}$ Atomen Wasserstoff pro cm² und ist gleich der Anzahl von Kugeln mit dem Durchmesser³⁾ 2,8 Å, die pro cm² in einem dicht gepackten hexagonalen Gitter angeordnet werden können. Der Abstand der adsorbierten Atome wird wahrscheinlich durch die Anordnung der Atome in der darunterliegenden Glasschicht bestimmt; durch diese ergeben sich die „Elementarbereiche“, in denen Atome festgehalten werden können. Wenn der mittlere Durchmesser der Atome im Glase zu 2,8 Å angenommen werden kann, dann stimmt die maximal adsorbierte Wasserstoffmenge gut mit der für einen monoatomaren Film zu erwartenden überein. Wird eine bei flüssiger Luft mit atomarem Wasserstoff gesättigte Glasoberfläche auf Zimmertemperatur erwärmt, so entweicht ein Teil des Wasserstoffs in Form von Molekülen; der Rest kann bei 300° C ausgetrieben werden. Da adsorbierte Wasserstoffatome am Kontakt wahrscheinlich unter Bildung molekularen Wasserstoffs reagieren, so ergibt sich aus den Versuchen, daß die Oberflächenbeweglichkeit der Adatome⁴⁾ bei Zimmertemperatur sehr klein ist.

Es wurde gezeigt, daß atomarer Wasserstoff in Glassröhren bei Zimmertemperatur (aber nicht bei der Temperatur der flüssigen Luft) weit diffundieren und an entfernten Stellen Metalloxyde (9), wie WO₃, CuO, Fe₂O₃, ZnO oder PtO₂, reduzieren kann. Er kann sich in ausreichender Menge in Platin lösen und dabei dessen Widerstand erhöhen (10). Er reagiert bei Zimmertemperatur mit Phosphor (3) unter Bildung von PH₃.

Sauerstofffilme auf Wolfram.

Wird ein Wolframdraht in Sauerstoff bei einem sehr niedrigen Druck, wie z. B. 100 bar oder weniger, auf 1500° absolut. oder höher erhitzt, so reagiert der Sauerstoff (11) mit dem Wolfram unter Bildung von WO₃; dieses verdampft auf dem Draht bei diesen Temperaturen ebenso schnell, wie es gebildet wird, und läßt die Oberfläche des Drahtes scheinbar rein zurück. Bei Temperaturen unterhalb 2200° absolut. setzen außerordentlich geringe Spuren von Sauerstoff (10⁻⁶ mm) die Elektronenemission aus dem Wolframdraht derart herab, daß sie je nach den Temperaturen nur noch den 10²ten bis 10⁵ten Teil von der des reinen Wolframs beträgt. Diese Änderung der Eigenschaften der Oberfläche muß auf dem Vorhandensein eines sauerstoffreichen Films beruhen. Ist die Temperatur des Drahtes hoch, z. B. 2000° oder mehr, dann stellt sich, sobald der Sauerstoff vollkommen verbraucht ist, oder wenn man eine sauerstoffaufnehmende Substanz, wie Magnesium, in den Kolben hineindestilliert, die normale Elektronenemission des Wolframs wieder ein. Beträgt jedoch die Temperatur des Drahtes nur 1500°, dann kann auch bei vollständiger Entfernung des Sauerstoffs aus der Gasphase, etwa durch Einführung von Cäsiumdampf als Verbraucher, ein einmal auf der Wolframoberfläche gebildeter Sauerstofffilm nicht wieder entfernt werden. Das zeigt, daß bei 1500° absolut. der Sauerstoff aus einem derartigen Film nicht merklich verdampft. Die Messungen bei höheren Temperaturen ergeben, daß die Hälfte des adsorbierten Sauerstoffs bei 1860° in 27 min, bei 2070° in 20 sec verdampft (12). Aus dem Temperatur-

³⁾ Atom- und Molekülabstände werden in Angström-Einheiten, 10⁻⁸ cm, gegeben, die mit Å bezeichnet werden.

⁴⁾ J. A. Becker (Trans. Amer. Electrochem. Soc. 55, 153 [1929]) hat diesen Ausdruck für adsorbierte Atome vorgeschlagen.

koeffizienten dieser Verdampfungsgeschwindigkeit kann man schließen, daß es bei 1500° drei Jahre dauert, bis die Hälfte des Films durch Verdampfung entfernt ist, und daß die Verdampfungswärme von der Größenordnung von 160 kcal pro Grammatom ist.

Diese Verdampfungswärme ist viel größer als die Dissoziationswärme des Sauerstoffs. Wir haben also darin einen direkten Beweis dafür, daß die Kräfte, die den Sauerstoff an der Wolframoberfläche festhalten, mit den stärksten chemischen Kräften, die wir kennen, vergleichbar sind. Das legt die Vermutung nahe, daß der Sauerstofffilm, der die Elektronenemission des Wolframs so stark vermindert, aus einer einzigen Schicht von Sauerstoffatomen besteht, die chemisch an die darunter befindlichen Wolframatome gebunden sind.

Die Elektronenemission des Wolframdrahtes ist in Gegenwart von Sauerstoff bei Temperaturen unterhalb 1800° unabhängig vom Sauerstoffdruck, vorausgesetzt, daß er mehr als 10^{-3} bar beträgt. Das bedeutet, daß die Oberfläche praktisch vollständig mit Sauerstoff bedeckt ist, und daß eine Vergrößerung des Sauerstoffdruckes keine Vergrößerung der Schichtdicke über eine Atomlage hinaus bewirkt.

Kurve III in Abb. 1 zeigt die zeitliche Abnahme des Sauerstoffdruckes im Kolben bei einer konstant gehaltenen Drahttemperatur von 1500° absolut. Die Geschwindigkeit, mit der der Sauerstoff verschwindet, ist proportional dem Sauerstoffdruck, es existiert kein Ermüdungseffekt, wie er z. B. beim clean-up von Wasserstoff beobachtet wurde.

Reaktion zwischen Sauerstoff und Wasserstoff in Kontakt mit dem Wolframdraht.

Gemische von Sauerstoff und Wasserstoff zeigen bei niederen Drucken in einem einen Wolframdraht enthaltenden Gefäß ein ganz außergewöhnliches Verhalten (13 a, 14, 15 a). Die bei einer Drahttemperatur von 1500° absolut erzielten typischen Ergebnisse zeigen die Kurven IV und V in Abb. 1. Diese Kurven wurden mit einem Gemisch aus drei Teilen Wasserstoff und fünf Teilen Sauerstoff erhalten. Wenn der Draht zum Glühen erhitzt wurde, verschwand das Gas mit derselben Geschwindigkeit wie in dem durch Kurve III charakterisierten Versuch, bei dem lediglich fünf Teile Sauerstoff vorhanden waren. Nach etwa 14 min war praktisch der gesamte Sauerstoff verschwunden. Eine Analyse bestätigte, daß das zurückgebliebene Gas reiner Wasserstoff war. Dieser Wasserstoff dissoziierte jedoch nicht in der üblichen Weise in Atome und verschwand nicht durch Adsorption an den Glaswänden, wie durch Kurve I gezeigt wurde, sondern der Druck blieb während 24 min praktisch konstant und fiel dann plötzlich ab, wie Kurve V zeigt. Diese Kurve V ist jedoch identisch mit Kurve I, die für das clean-up von Wasserstoff in Abwesenheit von Sauerstoff charakteristisch ist. Wiederholte Versuche mit verschiedenen Mengen Sauerstoff und Wasserstoff ergaben, daß Wasserstoff ohne Einfluß auf das clean-up des Sauerstoffs ist, daß aber geringe Spuren von Sauerstoff bei etwa 10^{-3} bar die durch einen Wolframdraht bei 1500° absolut sonst bewirkte Spaltung des Wasserstoffs in Atome vollständig verhindern. Der Sauerstoff wirkt also als Katalysatorgift. Versuche dieser Art können zur genauen chemischen Analyse von Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen angewandt werden.

Die Tatsache, daß ein monoatomarer Film von Sauerstoff auf Wolfram bei 1500° nicht mit Wasserstoff reagiert, ist ein augenscheinlicher Beweis dafür, daß dieser Sauerstoff sich in einem ganz anderen Zustand befindet wie gasförmiger Sauerstoff. Die Ergebnisse bestätigen

unseren Schluß, daß der Film aus Sauerstoffatomen besteht, die mit den mit ihnen in Berührung befindlichen Wolframaten chemisch abgesättigt sind.

Angesichts der Tatsache, daß ein Sauerstofffilm auf Wolfram bei 1500° absolut nicht in einem Jahr verdampft, ist es bemerkenswert, daß in Gegenwart von Wasserstoff der Anfang des Wasserstoff-clean-up (Kurve V) so scharf ist. Da Kurve V genau gleich dem unteren Teil von Kurve I ist, scheint es so, daß, wenn der Wasserstoff zu dissoziieren beginnt, der Sauerstoff plötzlich von der Oberfläche vollständig entfernt ist; mit anderen Worten, Wasserstoff kann einen monoatomaren Sauerstofffilm von der Wolframoberfläche beseitigen, wenn die Menge des Sauerstoffs auf der Oberfläche unterhalb eines bestimmten Betrages ist. Das heißt wahrscheinlich, daß der adsorbierte Sauerstoff nicht direkt mit den Wasserstoffatomen reagieren kann, sondern daß er mit an benachbarten Stellen auf der Wolframoberfläche adsorbierten Wasserstoffatomen reagiert.

Thorium auf Wolfram (16).

Wird ein 1% ThO₂ enthaltender Wolframdraht auf 2800° absolut oder darüber erhitzt, so wird ein kleiner Teil des Thoriumoxyds zu metallischem Thorium reduziert. Das Thoriumoxyd liegt in dem Draht in Form kleiner sphärischer Teilchen vor, die nicht an den Kristallgrenzen sitzen, sondern überall in den Wolframkristallen verteilt sind. Wenn der Draht nun für wenige Minuten auf 1900 bis 2000° absolut erhitzt wird, diffundiert das bei den hohen Temperaturen gebildete metallische Thorium langsam durch die Kristallkörper an die Kristallgrenzen und dann schnell an den Begrenzungen entlang zu der Oberfläche des Drahtes, breitet sich darauf infolge seiner Beweglichkeit auf der Oberfläche aus und bildet einen monoatomaren Film adsorbiertes Thorium auf der Oberfläche des Drahtes. Bei 2000° ist die Verdampfungsgeschwindigkeit des Thoriums von dem Draht so klein, daß sich auf der Oberfläche bald genug Thorium ansammelt, um eine nahezu vollständige monoatomare Schicht zu bilden. Wird die Temperatur auf 2200 oder 2400° erhöht, so steigt die Verdampfungsgeschwindigkeit des Thoriums von der Oberfläche so viel schneller als die Geschwindigkeit, mit der es aus dem Innern nachdiffundiert, daß die tatsächliche Konzentration auf der Oberfläche beträchtlich abnimmt.

Diese Änderungen im Thoriumgehalt des adsorbierter Filmes können durch Messungen der Elektronenemission aus dem Draht bei einer bestimmten niedrigen Temperatur untersucht werden. Diese Temperatur wird so niedrig gewählt, daß weder Diffusion zu der Oberfläche noch Verdampfung von der Oberfläche eine bemerkenswerte Änderung in dem adsorbierten Film hervorrufen. Für diese Prüfung erweist sich eine Versuchstemperatur von 1500° als besonders geeignet. Bei dieser Temperatur kann das Vorhandensein von adsorbiertem Thorium auf der Oberfläche die Elektronenemission auf das 10,5-fache der der reinen Wolframoberfläche erhöhen.

Mit Hilfe solcher Versuche ist es möglich, die elektrischen Eigenschaften von Oberflächenfilmen mit bekanntem Thoriumgehalt zu prüfen. Unter der Voraussetzung, daß jedes Thoriumatom auf der Oberfläche als Dipol mit einem bestimmten Dipolmoment wirkt, kann man zeigen, daß der Logarithmus der Elektronenemission linear mit der Anzahl der Thoriumatome auf der Oberfläche wachsen muß. Die Versuche ergaben, daß diese Beziehung für niedrige Thoriumkonzentrationen angenähert gilt.

Es existieren mehrere Hinweise darauf, daß der durch Diffusion aus dem Innern gebildete adsorbierter

Thoriumfilm in der Dicke eine Atomlage nicht überschreiten kann.

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Kohlefäden.

Wird ein Kohlefaden in Gegenwart von Kohlendioxyd von niedrigem Druck auf eine Temperatur oberhalb 1700° absolut. erhitzt, dann wird aus jedem Molekül Kohlendioxyd ein Molekül Kohlenmonoxyd frei (2a). Wenn dieses Kohlenmonoxyd aus dem Gefäß abgepumpt und der Faden dann auf 2300° absolut. geheizt wird, dann wird allmählich wieder das gleiche Volumen Kohlenoxyd wie ursprünglich gebildet. Das beweist, daß jedes Kohlendioxymolekül, das mit dem Faden in Berührung kommt und reagiert, an den Faden ein Sauerstoffatom abgibt und so ein Kohlenoxydmolekül erzeugt. Die Sauerstoffatome bilden einen die Oberfläche des Fadens bedeckenden monoatomaren Film. Sie sind chemisch an die Kohlenstoffatome, mit denen sie in Kontakt sind, wahrscheinlich durch eine Doppelbindung, gebunden. Dieser auf dem Faden adsorbierte Film ist bei 1700° sehr beständig, wird aber durch Erhitzen auf 2300° zerstört, und zwar nicht durch Verdampfung der Sauerstoffatome, sondern durch Aufspaltung der Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen, die an Sauerstoff gebunden sind, und den benachbarten darunterliegenden Kohlenstoffatomen. So entweicht der Sauerstoff in Form von Kohlenmonoxyd.

Hieraus sieht man, daß man den auf dem Kohlefaden adsorbierten Film entweder als adsorbierten Sauerstoff oder als einen adsorbierten Film gerichteter Kohlenoxydmoleküle oder Carbonylradikele betrachten kann, die durch ihre Kohlenstoffatome chemisch an die darunterliegenden Kohlenstoffatome des Fadens gebunden sind. Man sollte ganz andere Eigenschaften des adsorbierten Films erwarten, wenn er aus Kohlenoxydmolekülen bestände, die durch ihre Sauerstoffatome an die darunter befindliche Oberfläche gebunden wären. Diese Versuche führen zu der Auffassung, daß die Eigenschaften der adsorbierten Filme im allgemeinen von der Orientierung der Moleküle oder Radikale in dem Film abhängen. Es schien dem Autor (im Jahre 1913), daß ein Beweis für solche Orientierung in den Werten der Oberflächenspannungen reiner Flüssigkeiten gefunden werden könnte.

Oberflächenergien reiner Flüssigkeiten (17, 18).

Wird ein Flüssigkeitsprisma mit einem Querschnitt von 1 cm² durch eine imaginäre Ebene senkrecht zur Achse des Prismas so in zwei Teile geteilt, daß beide Flüssigkeitsteile voneinander getrennt bleiben, dann nimmt die Oberfläche der Flüssigkeit um 2 cm² zu. Die Gesamtenergie, die theoretisch nötig ist, um pro Quadratzentimeter neuer Oberfläche diese Trennung herbeizuführen, heißt die Gesamtoberflächenenergie γ_0 . Diese ist mit der freien Oberflächenenergie γ , die gleich der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist, verknüpft durch die Beziehung

$$\gamma_0 = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

Durch Messung der Oberflächenspannung kann also die Oberflächenenergie γ_0 bestimmt werden. Diese Größe stellt den Überschuß an potentieller Energie der Moleküle in der Oberfläche der Flüssigkeit (pro Quadratzentimeter) gegenüber der der Moleküle im Innern der Flüssigkeit dar.

In Tabelle 1 werden für einige Substanzen Daten gegeben, welche die Beziehung zwischen der Orientierung der Moleküle (19, 20) und anderen Eigenschaften

der Flüssigkeiten illustrieren sollen. Die latente Verdampfungswärme λ , die nach der Troutonschen Regel annähernd proportional dem absoluten Siedepunkt T_B ist, dient als Maß für die Energie, die erforderlich ist, um ein Molekül aus dem Innern der Flüssigkeit in die Dampfphase zu bringen. Wir haben gesehen, daß die Oberflächenenergie γ_0 die Energie ist, die pro Flächeneinheit zur Bildung der Oberfläche nötig ist.

Das in dieser Tabelle angegebene Molekularvolumen V ist das Volumen der Flüssigkeit, dividiert durch die Anzahl der Moleküle. Die Molekularoberfläche S ist die Oberfläche einer Kugel von dem Volumen V . Die außerordentlich niedrigen Werte der molekularen Verdampfungswärme λ für Helium und Wasserstoff zeigen, daß die von diesen Molekülen auf ihre Nachbarn ausgeübten Kräfte ungewöhnlich schwach sind. Das steht im Einklang mit der großen Stabilität des Elektronenpaares in

Tabelle 1. Oberflächeneigenschaften von Molekülen.

Substanz	V	S	T _B	λ	λ/S	γ_0
	Volumen A ³	Oberfläche A ²	Siedepunkt °absolut.	Verdampfungswärme erg × 10 ⁻¹⁴	erg/cm ²	erg/cm ²
He	52	68	4,3	0,24	0,35	0,59
H—H	47	63	20,5	1,67	2,7	5,4
H—OH	30	48	373	67	140	118
A	47	63	88	11,3	18	35,3
CH ₄	64	78	112	16,3	21	—
n-C ₈ H ₁₈	266	200	398	56	28	50,7
n-C ₈ H ₁₇ OH	260	198	467	82	41,5	50,7

der K-Schale der Atome und der homöopolaren Bindung. Die Durchmesser des Heliumatoms und des Wasserstoffmoleküls, 1,9 bzw. 2,4 Å, die die kinetische Theorie aus Viscositätsmessungen liefert, entsprechen Volumina von nur 3,6 bzw. 7,2 Å³, die verglichen mit den in der Flüssigkeit eingenommenen Volumina, sehr klein sind. Diese sehr lockere Struktur der Flüssigkeit ist wieder ein Zeichen für die schwachen Anziehungs Kräfte zwischen diesen Molekülen.

Ersetzt man ein Wasserstoffatom im Wasserstoffmolekül durch das Hydroxylradikal, geht man also von Wasserstoff zu Wasser über, so verringert sich der Wert von V von 47 auf 30, ein Zeichen für die starken Kräfte zwischen den Hydroxylgruppen, die die Kompression zur Flüssigkeit bewirken. Ein besseres Maß für diese Kräfte liegt in der vierzigfachen Vergrößerung des Wertes von λ von 1,67 auf 67. Die Oberflächenenergie γ_0 steigt auf das Vierundzwanzigfache.

Die Ergebnisse für Argon sind das Kennzeichen eines Atoms mit einer vollständig besetzten Elektronschale oder einem Oktett. Die Tatsache, daß trotz der viel größeren Elektronenkonfiguration (mit einem Durchmesser von 2,9 Å nach der kinetischen Theorie) das Volumen pro Molekül in der Flüssigkeit das gleiche ist wie für Wasserstoff, weist darauf hin, daß das Kraftfeld in der Umgebung des Moleküls viel größer ist als für Wasserstoff und Helium. Die Verdampfungswärme pro Flächeneinheit (λ/S) ist ein sehr gutes Maß für die Stärke dieses Feldes. Bei H, He und A beträgt es etwa die Hälfte der Oberflächenenergie γ_0 .

Das Methanmolekül hat ungefähr denselben Wert für λ/S wie Argon. Dieses Molekül hat ein vollständig besetztes Oktett, in dem jedes Wasserstoffatom mit dem Kohlenstoffatom ein Elektronenpaar gemeinsam hat. Offensichtlich ändert das Vorhandensein der Wasserstoffatome das Kraftfeld nicht beträchtlich; der Haupteinfluß liegt in der Erhöhung des Molekularvolumens, wodurch

λ und der Siedepunkt T_B annähernd proportional S erhöht werden.

Die Werte von λ/S für gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe oberhalb von Propan sind praktisch konstant, und zwar gleich 28. Dieselbe Konstanz zeigt sich in der Oberflächenenergie γ_0 . Die für Octan in der Tabelle angegebenen Werte sind typisch. Die Oberflächengröße der Moleküle der höheren gesättigten Kohlenwasserstoffe ist der der Argonatome sehr ähnlich, der Einfluß der Kettenbildung drückt sich hauptsächlich in der Erhöhung von λ/S von 18 auf 28 aus.

Die Konstanz von λ/S ist auch ein Beweis dafür, daß die Moleküle der höheren Kohlenwasserstoffe im Dampfzustand annähernd Kugelgestalt haben. Die bekannte Biegsamkeit der Kette und die durch die kompaktere Form bedingte Verkleinerung der Oberflächenenergie bieten eine glänzende Erklärung für die Kugelgestalt.

Der Einfluß der Substitution eines Wasserstoffatoms im Octan durch die Hydroxylgruppe wird in der letzten Zeile der Tabelle in den Daten für n-Octylalkohol gezeigt. Man beobachtet eine geringe Abnahme von V , die mit der bei H_2O in Parallele steht, nur daß hier die Volumenabnahme beträchtlich kleiner ist, da nicht jede OH-Gruppe in der Flüssigkeit mit vielen anderen OH-Gruppen benachbart ist. Das starke Kraftfeld in der Umgebung der OH-Gruppe kommt am besten in der Erhöhung von λ um 26 Einheiten zum Ausdruck. Daß dieser Zuwachs kleiner als die Hälfte des beim Übergang von H_2 zu H_2O beobachteten ist, zeigt, daß die OH-Gruppe im Molekül des Octylalkoholdampfes fähig ist, sich wenigstens teilweise im annähernd sphärischen Molekül zu verbergen.

Trotz der großen Zunahme von λ und λ/S im Octylalkohol ist die Oberflächenenergie γ_0 dieselbe wie für Octan. Das kann durch die Orientierung der Moleküle in der Oberflächenschicht des Octylalkohols erklärt werden. Infolge der großen Anziehungskräfte, die von den Hydroxylgruppen ausgehen, werden diese Gruppen in das Innere der Flüssigkeit hineingezogen. Dem entgegen wirkt die thermische Bewegung. Nach der Boltzmannschen Gleichung wird die relative Verteilung der Moleküle zwischen zwei Gebieten verschiedener Energie durch $e^{W/kT}$ bestimmt, worin W die Energiedifferenz der Moleküle in den beiden Zuständen bedeutet. Vergleicht man nun die Werte von λ für Octan und Octylalkohol, so ergibt sich, daß die Energie, die nötig ist, um eine OH-Gruppe aus der Umgebung eines Kohlenwasserstoffs in den freien Raum zu bringen, mindestens 26×10^{-14} erg beträgt. Die der Größe kT bei Zimmertemperatur entsprechende Energie ist etwa 4×10^{-14} erg. Da W mehr als 6,5 mal so groß ist, kann man schließen, daß fast alle Moleküle (alle außer $e^{-6,5} = 10^{-3}$) in der Oberfläche des Octans so orientiert sind, daß die Hydroxylgruppen nicht an der Oberfläche liegen. Wir können jetzt verstehen, warum die Oberflächenenergie des Octylalkohols dieselbe ist wie die des Octans. Wir haben vorhin gesehen, daß γ_0 durch die Energie, die aufgewendet werden muß, um ein Prisma in zwei Teile zu teilen, bestimmt werden kann. Wir können uns vorstellen, daß diese Trennung in zwei Schritten erfolgt. Die Moleküle auf beiden Seiten einer imaginären Trennungsebene können zuerst so orientiert sein, daß die Hydroxylgruppen dieser Ebene abgewandt sind und nur die Kohlenwasserstoffteile der Moleküle mit dieser Ebene in Berührung sind. Die Trennung dieser beiden Flüssigkeitskörper voneinander erfordert dann nur dieselbe Energie wie die von reinem Octan. Wegen der Orientierung der Moleküle weicht γ_0 von dem Wert des Octans nur um den Energiebetrag ab, der nötig ist, um die Moleküle im

Innern der Flüssigkeit umzudrehen; dieser ist wahrscheinlich zu vernachlässigen.

In Tabelle 1 sehen wir ferner, daß ein Vergleich von λ/S mit γ_0 ein Maß für den Einfluß der Orientierung liefert. Im allgemeinen beträgt λ/S für Moleküle mit homogenen Kraftfeldern 0,5 bis 0,55 des Wertes von γ_0 .

Besitzt jedoch ein Teil der Moleküloberfläche ein viel schwächeres Kraftfeld als andere Teile, dann besteht die Oberfläche der Flüssigkeit hauptsächlich oder ganz aus den Teilen geringster Aktivität, so daß γ_0 kleiner ist, als dem normalen Wert entspricht. So nimmt für Octylalkohol λ/S den Wert 0,82 γ_0 an, während es für Wasser 1,18 γ_0 ist, was darauf hindeutet, daß das Wassermolekül sehr unsymmetrisch und an der Oberfläche weitgehend orientiert ist.

Soweit mögen diese Hinweise nun genügen. In einer 1916 veröffentlichten Arbeit habe ich gezeigt, daß diese Theorie auf die Oberflächenspannung organischer Flüssigkeiten im allgemeinen anwendbar ist, auch auf substituierte Benzolderivate, wo die Werte von γ_0 in hohem Grade von der relativen Stellung der Substituenten abhängen. Etwas später untersuchten W. D. Harkins und seine Mitarbeiter eine große Anzahl organischer Verbindungen in dieser Weise und zeigten eindeutig die Bedeutung der Orientierung von Molekülen in der Oberflächenschicht von Flüssigkeiten, die aus unsymmetrischen Molekülen bestehen.

Ölfilme auf Wasser (18, 21).

Wird ein reiner, gesättigter, flüssiger Kohlenwasserstoff auf Wasser gegossen, so bleibt er auf der Oberfläche in Form von Tropfen oder Linsen und übt keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung des umgebenden Wassers aus. Wird jedoch ein unlösliches Fett oder Öl, wie die gewöhnlichen pflanzlichen und tierischen Öle, auf reines Wasser gegossen, dann breitet es sich fast momentan als dünner Film auf der Oberfläche aus. Werden die Bewegungen der Oberfläche durch Bestäuben mit pulverisiertem Talkum sichtbar gemacht, so kann man sehen, daß der Film sich bei einer beschränkten Ölmenge nur auf einer bestimmten Fläche ausbreitet oder daß wenigstens, wenn diese Fläche auch einen bestimmten Wert überschreitet, das Öl keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung des Wassers hat. Ein Vergleich verschiedener unlöslicher organischer Substanzen hat gezeigt, daß die Ausbreitungsfähigkeit von der Anwesenheit gewisser aktiver Gruppen oder Radikale im organischen Molekül abhängt; es sind dies die Gruppen, die die Löslichkeit der organischen Substanzen in Wasser zu erhöhen streben. Z. B. ist Pentan C_5H_{12} praktisch unlöslich in Wasser, aber Amylalkohol $C_5H_{11}OH$ verhältnismäßig löslich. Die OH-Gruppen in organischen Molekülen üben starke Anziehungskräfte auf die OH-Gruppen in den Wassermolekülen aus, was in einer Erhöhung der Löslichkeit zum Ausdruck kommt. Ähnlich bewirkt die Carboxylgruppe $-COOH$ bei den niederen Fettsäuren eine gegenüber den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhöhte Löslichkeit in Wasser.

Kohlenwasserstoffe mit hohem Molekulargewicht, z. B. $C_{18}H_{38}$, sind äußerst unlöslich in Wasser. Wenn die Carboxylgruppe die CH_3 -Gruppe an dem einen Ende der Kette $C_{18}H_{38}$ ersetzt, strebt dieses Ende des Moleküls danach, sich in Wasser zu lösen, während der Rest des Moleküls noch die Unlöslichkeit des Kohlenwasserstoffs beibehält. Durch Ausbreitung auf der Wasseroberfläche können Moleküle dieser Art ihre Carboxylgruppen mit dem Wasser in Berührung bringen, ohne daß sich die Kohlenwasserstoffketten voneinander trennen.

Ein auf diese Weise gebildeter Ölfilm muß aus einer einzigen Schicht dicht gepackter Moleküle auf der Wasseroberfläche bestehen. Ist ein Überschuß an Fettsäure auf der begrenzten Fläche, auf der sie sich ausbreiten kann, vorhanden, so bewirkt das Streben der Carboxylgruppen, mit dem Wasser in Berührung zu kommen, eine solche Anhäufung von Molekülen auf der Oberfläche, daß sie nebeneinander fast senkrecht auf der Oberfläche stehen. Die von jedem Molekül eingenommene Fläche wird dann von dem Querschnitt der Kohlenwasserstoffkette oder von dem des mit dem Wasser in Berührung befindlichen Endes bestimmt, wenn dieses zufällig einen größeren Querschnitt hat als die Kette. Die Dicke des Films richtet sich dann nach der Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs.

Löst man eine bestimmte Gewichtsmenge einer flüssigen oder festen, ölichen oder fetten Substanz in einem flüchtigen Lösungsmittel, wie Hexan, und bringt eine bekannte Menge dieser verdünnten Lösung auf die Wasseroberfläche, so kann man dadurch eine bestimmte Zahl von Molekülen auf die Wasseroberfläche übertragen. Der Ölfilm kann auf einen gegebenen Teil der Wasseroberfläche in einem langen Trog beschränkt werden, indem man quer über den Trog einen Papierstreifen schwimmen läßt. Durch Messung der auf den Papierstreifen ausgeübten Kräfte ist es möglich, direkt die von einem Ölfilm mit einer gegebenen Zahl von Öl molekülen pro Quadratzentimeter Oberfläche ausgeübte Ausbreitungskraft F in dyn pro Zentimeter zu bestimmen. Diese Oberflächenkonzentration bezeichnen wir mit σ . Messungen wie diese, bei denen F als Funktion von σ und T bestimmt wird, liefern uns die zweidimensionale Zustandsgleichung des Ölfilms, die genau der dreidimensionalen Zustandsgleichung für gewöhnliche Gase und Flüssigkeiten entspricht. Der bewegliche Papierstreifen in diesen Versuchen ist das Analogon zu einem Kolben, der das Gas in einem Zylinder komprimiert.

Die auf Wasser beobachteten Ölfilme können als zweidimensionale feste Körper, Flüssigkeiten oder Gase angesprochen werden. Der mit Stearinsäure $C_{18}H_{34}COOH$ auf Wasser erhaltene Film ist fest. Wenn er durch eine gegen den Papierstreifen ausgeübte Kraft von 10 dyn pro Zentimeter komprimiert wird, kann diese Festigkeit dadurch veranschaulicht werden, daß Talkum auf die Oberfläche gestäubt und der Einfluß von gegen die Oberfläche gerichteten Luftströmen beobachtet wird. Die Talkteilchen bewegen sich nicht frei auf der Oberfläche; werden sie durch einen starken Wind verschoben, so kehren sie an ihren ursprünglichen Ort zurück, sobald der Wind aufhört, und lassen damit eine Oberflächenstarrheit und Elastizität erkennen, wie sie für feste Körper charakteristisch ist. Andere Substanzen, wie Cetylalkohol oder Ölsäure, geben flüssige Filme, auf denen Talkteilchen frei zirkulieren, wenn von dem Wind schwache Kräfte ausgeübt werden.

Bei geringer Vergrößerung der für diese Filme gesättigter Fettsäuren verfügbaren Fläche findet man, daß die Ausbreitungskraft sehr schnell bis fast auf Null abfällt, woraus hervorgeht, daß diese Filme sich nicht wie zweidimensionale Gase verhalten, sondern eher wie zweidimensionale Flüssigkeiten, die einen unmeßbar kleinen zweidimensionalen Dampfdruck besitzen. Bei Myristinsäure (22) wurde jedoch ein zweidimensionaler Dampfdruck von etwa 0,2 dyn cm^{-2} beobachtet. Noch niedrigere Fettsäuren geben typische Gasfilme, die aber nicht nach dieser Methode untersucht werden können, weil die Filme in Wasser so leicht löslich sind, daß sie infolge der von einer sich bewegenden Grenze ausgehenden Kräfte bereits in Lösung gehen.

Auf Lösungen adsorbierter Filme (18, 21).

Die im Vorangehenden beschriebene Methode zur Untersuchung der Eigenschaften von Ölfilmen auf Wasser ist nicht bei löslichen oder flüchtigen Filmen anwendbar. In diesen Fällen müssen Messungen in Gegenwart des gesättigten Dampfes oder der gesättigten Lösung ausgeführt werden. Mit Hilfe der *Gibbsschen* Gleichung (Gl. 1) kann man das Verhältnis von der auf der Lösung adsorbierten Menge zu der Ausbreitungskraft F bestimmen, und zwar entweder als Funktion des Partialdruckes p des Dampfes der adsorbierten Substanz über der Flüssigkeit oder des osmotischen Partialdruckes p der in der Lösung gelösten Substanz. Experimentell kann F als die durch die Gegenwart der gelösten Substanz hervorgerufene Abnahme der Oberflächenspannung bestimmt werden. Durch Integration dieser Gleichung kann man bei Berücksichtigung der experimentell bestimmten Werte für F die Zustandsgleichung des zweidimensionalen Films erhalten, ob er nun gasförmig, flüssig oder fest ist.

Für sehr hohe oder sehr niedrige Oberflächenkonzentrationen nimmt die *Gibbssche* Gleichung einfache Grenzformen an. Bei sehr kleinen Konzentrationen sind die Moleküle in dem adsorbierten Film so weit voneinander entfernt, daß sie keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben. Unter solchen Bedingungen wird die Oberflächenkonzentration σ proportional der Volumenkonzentration sein, die ihrerseits proportional p ist. Lösen wir Gl. 1 auf unter der Voraussetzung, daß σ proportional p ist, so führt sie zu der Zustandsgleichung

$$F = \sigma kT \quad (6)$$

die das zweidimensionale Analogon zu Gl. 3, der Zustandsgleichung eines idealen Gases, ist und daher als Zustandsgleichung eines idealen zweidimensionalen Gases bezeichnet werden kann.

Die Berücksichtigung der zwischen den adsorbierten Molekülen herrschenden Kräfte modifiziert diese Gleichung. Ein zweidimensionales Analogon der *van der Waalsschen* Gleichung kann in der Form

$$F = \frac{\sigma kT}{(1 - \sigma/\sigma_1)} + a\sigma^2 \quad (7)$$

geschrieben werden, worin a und σ_1 Konstanten sind.

Wenn die Gasphase oder die Flüssigkeitsphase eine relativ hohe Konzentration enthalten, dann strebt die Konzentration der Moleküle in dem adsorbierten Film einem Grenzwert σ_1 zu, der einem vollständigen monomolekularen Film entspricht, wie wir ihn bei der Untersuchung der Ölfilme auf Wasser beobachtet haben. Obgleich solche Filme Oberflächenelastizität zeigen, d. h. zusammendrückbar sind, sind die Kräfte, die zur Kompression der flüssigen und festen Filme erforderlich sind, doch so viel größer als diejenigen, die zur Kompression von Gasfilmen nötig sind, daß die Oberflächenkompressibilität in erster Näherung vernachlässigt werden kann, so daß wir σ_1 angenähert als Konstante, d. h. als unabhängig von p und F , betrachten können. Berücksichtigen wir dies in Gl. 1 und integrieren, so erhalten wir die folgende Gleichung, die für konzentrierte Oberflächenfilme gültig sein muß:

$$F = \sigma_1 kT \ln(p/p_0) \quad (8)$$

Diese beiden Grenzgleichungen stehen vollständig im Einklang mit den von *I. Traube* (23) gefundenen allgemeingültigen Beziehungen. In Gl. 8 ist p_0 eine Integrationskonstante, deren Wert sich aus der *Gibbsschen* Gleichung nicht ergibt.

Aus der *Boltzmannschen* Gleichung können wir die Energieänderung λ bestimmen, die auftritt, wenn man

ein Molekül aus der Dampf- oder Flüssigkeitsphase an die Oberfläche bringt. Wir erhalten

$$\sigma/p = \text{const} \times e^{-\lambda/kT} \quad (9)$$

Traube fand, daß bei Molekülen aliphatischer Verbindungen mit Kohlenwasserstoffketten verschiedener Länge das Verhältnis F/p für verdünnte Lösungen (das proportional σ/p sein sollte) für jede CH_2 -Gruppe um das Dreifache wächst. Wird das nach den Gleichungen von *Gibbs* und *Boltzmann* gedeutet, so muß man schließen, daß die Energie λ , die zur Adsorption dieser Moleküle verbraucht wird, linear mit der Kettenlänge wächst. Das bedeutet, daß alle CH_2 -Gruppen in dem Oberflächenfilm ähnlich liegen müssen. Mit anderen Worten: in diesen verdünnten Filmen, bei denen eine große freie Wasseroberfläche verfügbar ist, müssen die Kohlenwasserstoffmoleküle flach auf der Wasseroberfläche liegen. Bei den konzentrierten Filmen, bei denen σ konstant ist, so daß Gl. 8 anwendbar ist, ist keine freie Wasseroberfläche verfügbar, und die Moleküle müssen fast senkrecht auf der Oberfläche stehen. Diese durch die Gl. 6 und 8 dargestellten Fälle sind nur Grenzfälle, und die das ganze Gebiet von verdünnten bis konzentrierten Filmen umfassende Zustandsgleichung würde viel komplizierter sein, da sie die Zwischenzustände zwischen denjenigen, in denen die Moleküle flach auf der Oberfläche liegen, und denen, in denen sie senkrecht auf der Oberfläche stehen, ebenfalls umfassen muß. Die experimentellen Schwierigkeiten bei genauen Messungen der Oberflächenspannungen von Lösungen sind so groß, daß hinsichtlich der Zustandsgleichung dieser auf Lösungen adsorbierten Filme relativ wenig Arbeit geleistet worden ist, besonders wenn man sie mit der vergleicht, die *N. K. Adam* (22) und andere für die Zustandsgleichung von Filmen unlöslicher Substanzen auf Wasser geleistet haben.

Die Moleküle in auf Flüssigkeiten adsorbierten Filmen sind natürlich frei auf der Oberfläche der Flüssigkeit beweglich, soweit der Film nicht die Eigenschaften eines festen Körpers besitzt.

Auf festen Körpern adsorbierter Filme.

Auf festen Körpern adsorbierter Filme können in drei Zuständen existieren, entsprechend zweidimensionalen Gasen, Flüssigkeiten oder festen Körpern. Hinzu tritt jedoch ein neuer Faktor, der bei auf Flüssigkeiten adsorbierten Filmen nicht auftritt. Die von dem festen Körper auf die adsorbierten Atome oder Moleküle ausgeübten Kräfte halten die Moleküle in bestimmten Lagen, die durch das Gitter des festen Körpers festgelegt sind. Die feste Oberfläche ist als eine Art Schachbrett anzusehen, die eine bestimmte Zahl und Anordnung von Elementarbereichen (13, 24) enthält, von denen jeder mit einem adsorbierten Molekül besetzt werden kann. Um ein Molekül aus einem Elementarbereich in einen anderen zu bewegen, ist wahrscheinlich etwas Analoges wie eine Aktivierungsenergie erforderlich; nur diejenigen Moleküle, die eine zur Überschreitung einer Potentialsschwelle hinreichende kinetische Energie besitzen, können von einem Elementarbereich in einen anderen springen (25). Hiernach sollten wir eine Oberflächenbeweglichkeit bei hohen Temperaturen erwarten, die bei niederen verschwindet. Der Logarithmus des Beweglichkeitsgrades oder der Oberflächendiffusionskoeffizient muß sich linear mit dem reziproken Wert der absoluten Temperatur ändern, die Neigung dieser Geraden muß proportional der Aktivierungsenergie sein.

Im allgemeinen nehmen die Oberflächendiffusionskoeffizienten mit σ zu, denn die Fähigkeit der Adatome,

die Potentialschwelle zu überschreiten, wird nicht nur durch die thermische Bewegung der Moleküle bestimmt, sondern sie hängt auch von $dF/d\sigma$ ab, da Änderungen im Wert von F auf der Oberfläche zur Beweglichkeit beitragen.

Wir können annehmen, daß die Adatome auf festen Körpern sich im allgemeinen auf der Oberfläche bewegen, indem sie zwischen den Elementarbereichen hin und her springen. Unter der Annahme, daß die Adatome sich fast unabhängig voneinander bewegen, so daß sie frei auf alle unbesetzten Stellen der Oberfläche wandern, können die adsorbierten Filme als zweidimensionale Gase angesehen werden, trotz der Tatsache, daß die Atome das Bestreben haben, bestimmte Stellen zu besetzen. Solche Filme stellen ein zweidimensionales kristallines Gas dar, der kristalline Charakter wird ihnen durch das darunter befindliche Gitter verliehen. Wenn zwischen den Adatomen Anziehungskräfte herrschen, die stark genug sind, um eine zweidimensionale kondensierte Phase im Gleichgewicht mit einer zweidimensionalen Dampfphase zu bilden, so haben wir es mit einem zweidimensionalen festen oder flüssigen Körper zu tun. Ist die Beweglichkeit groß, dann kann der kondensierte Film die charakteristischen Eigenschaften von Flüssigkeiten haben; verschwindet die Beweglichkeit bei niederen Temperaturen völlig, so sind die Bedingungen denen eines zweidimensionalen Glases analog. Ein Analogon zu gewöhnlichen dreidimensionalen festen Körpern in Form eines zweidimensionalen festen Körpers würde nur dann existieren, wenn die zwischen den Adatomen wirkenden Kräfte sie davon zurückhalten, sich hintereinander anzuordnen.

Kondensations-Verdampfungs-Theorie der Adsorption an festen Körpern.

Moleküle eines mit einem festen Körper in Kontakt befindlichen Gases können beim Stoß auf den festen Körper entweder kondensiert oder zurückgestoßen werden, als ob sie elastisch reflektiert würden. Die kondensierten Moleküle können dann verdampfen. Theoretische und experimentelle Ergebnisse sprechen dafür, daß eine wahre Reflexion der Moleküle unter diesen Bedingungen eine ziemlich anormale Erscheinung ist, obgleich die spiegelähnliche Reflexion von Molekularstrahlen an gewissen kristallinen Oberflächen zeigt, daß sie bisweilen vorkommt. In der Mehrzahl der Fälle ergeben die Beobachtungen jedoch, daß der größere Teil aller auftreffenden Moleküle sich auf der Oberfläche kondensiert und das thermische Gleichgewicht mit der Oberfläche erreicht, bevor sie verdampfen (26, 27). Bei Gasen, wie Wasserstoff und Helium, wurden Akkomodationskoeffizienten gefunden, die kleiner waren als 1. Im allgemeinen treten diese auf, wenn Gase auf feste Körper bei solchen Temperaturen auftreffen, bei denen die Verdampfungsgeschwindigkeit so hoch ist, daß die Lebensdauer des kondensierten Moleküls von der Größenordnung von 10^{-13} sec ist, das ist etwa die Zeit, die für ein Molekül erforderlich ist, um eine einzige thermische Schwingung auf der Oberfläche auszuführen. Unter diesen Bedingungen überrascht es nicht, daß das thermische Gleichgewicht nicht erreicht wird.

Ist die Geschwindigkeit, mit der die Moleküle auf die Oberfläche auftreffen, μ , wie es in Gl. 4 gegeben wird, und v die Geschwindigkeit, mit der sie verdampfen (Moleküle $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$), dann wird die Geschwindigkeit, mit der sie sich auf der Oberfläche anhäufen, gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{dt} = a\mu - v \quad (10)$$

wobei a , der Kondensationskoeffizient, in der Mehrzahl

der Fälle gleich 1 ist, aber in keinem Fall 1 überschreiten kann. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ν ist im allgemeinen abhängig von der Temperatur und von σ , der Oberflächenkonzentration. Natürlich hängt sie auch von der Natur der festen Oberfläche ab, an der die Adsorption stattfindet. Ist die Oberfläche vollständig homogen, so kann ν für eine gegebene Oberfläche nur eine Funktion von σ und T sein; es kann dagegen auch der Fall eintreten, daß verschiedene Teile der Oberfläche fähig sind, auf die Adatome verschiedene Kräfte auszuüben, so daß ν und σ nicht auf der ganzen Oberfläche den gleichen Wert zu haben brauchen.

In einem stationären Zustand, wo σ sich nicht mit der Zeit ändert, muß die allgemeine Bedingung erfüllt sein

$$\alpha\mu = \nu \quad (11)$$

Dividieren wir die Verdampfungsgeschwindigkeit ν durch σ , die Anzahl der Atome pro Quadratzentimeter, so erhalten wir die mittlere Wahrscheinlichkeit für die Verdampfung der einzelnen Atome pro Sekunde. Der reziproke Wert davon, τ , ist somit die mittlere Lebensdauer eines Adatoms an der Oberfläche. Es ist

$$\tau = \sigma/\nu \quad (12)$$

Das Zeitintervall, das zwischen der Kondensation und der Verdampfung der Adatome existiert, kann als fundamentale Ursache der Adsorption von Gasen an festen Oberflächen angesehen werden.

Im allgemeinen wird ν , ähnlich wie der Dampfdruck, schnell mit der Temperatur wachsen. Der Logarithmus von ν wird, gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur aufgetragen, annähernd linear ansteigen, und die Neigung dieser Geraden ist proportional der Verdampfungswärme und ein Maß für die Größe der Kräfte, mit denen die Adatome auf der Oberfläche festgehalten werden. So läßt sich ν angenähert durch eine Gleichung von der Form

$$\nu = \text{const} \times e^{-\lambda/kT} \quad (13)$$

wiedergeben, worin λ ein Maß der Energie ist, die nötig ist, um ein Adatom aus der Oberfläche zu entfernen. Die großen Abweichungen von ν für verschiedene Substanzen beruhen vielmehr auf den Änderungen von λ als auf Unterschieden (28) in dem konstanten Faktor in Gl. 13. Das kommt in solchen approximierten Gesetzen, wie der Troutonschen Regel, zum Ausdruck.

Die zwischen Atomen und Molekülen herrschenden Kräfte sind im allgemeinen von außerordentlich geringer Reichweite (27, 29), so daß die auf ein Adatom wirkenden Kräfte, die die Größe von λ und damit ν bestimmen, hauptsächlich von denjenigen Atomen abhängen, mit denen ein gegebenes Adatom in Berührung ist. Wenn der Gasdruck erhöht oder die Temperatur erniedrigt wird, so daß σ bis zu dem Punkt wächst, wo für neue Moleküle in der ersten mit der festen Unterlage in Berührung befindlichen Schicht kein Platz mehr ist, dann muß bei einem noch weiteren Anwachsen von σ eine große Zahl von Adatomen in einer zweiten Schicht enthalten sein. Nun können aber diese Adatome in der zweiten Schicht nicht mit der festen Oberfläche in Berührung sein, an der die primäre Adsorption stattfindet, und darum wird λ_2 für diese Atome verschieden sein von dem Wert für λ_1 , der sich auf die Adatome in der ersten Schicht bezieht. Da λ in Gl. 13 im Exponenten auftritt, reicht eine verhältnismäßig kleine Änderung in λ aus, um einen beträchtlichen Unterschied in den Werten von ν hervorzurufen.

Wenn die adsorbierte Substanz in ihren Eigenschaften nicht nahezu identisch ist mit der Substanz, an

der die Adsorption stattfindet, müssen wir erwarten, daß die Werte von ν für Atome in der ersten und für Atome in der zweiten Schicht stark voneinander abweichen. Dabei können natürlich zwei Fälle eintreten: ν_2 kann entweder größer oder kleiner sein als ν_1 (28 a).

Fall I. $\nu_2 < \nu_1$. Ist ν_2 kleiner als ν_1 , dann werden die Atome in der zweiten Schicht durch stärkere Kräfte von den Atomen in der ersten Schicht festgehalten als diese durch die Atome der festen Unterlage. Daher besteht für die Atome der ersten Schicht die Tendenz zur Bildung von Haufen (clusters), an denen sich die zweite, dritte und weitere Schichten zu bilden beginnen, lange bevor die erste Schicht vollständig ausgebildet ist (27). Diese Erscheinungen treten allgemein auf. Werden z. B. Quecksilber, Cadmium oder Jod in einem Vakuum verdampft und an einer Glasoberfläche kondensiert, so entstehen bei nicht zu tiefer Temperatur auf der Glasoberfläche diskrete Kristalle der kondensierten Substanz. Das ist ein direkter Beweis dafür, daß diese Atome aufeinander größere Kräfte ausüben als auf die darunter liegende Glasfläche.

Ist die Temperatur der Glasfläche so hoch, daß sich diese Keime nicht bilden, dann schenkt die Oberfläche alle auftreffenden Moleküle zu reflektieren, denn sie verdampfen von der Glasoberfläche viel schneller als von einer Cadmiumfläche bei derselben Temperatur. R. W. Wood, der solche Beobachtungen gemacht hat, versuchte, sie durch einen großen Reflexionskoeffizienten zu erklären. Er glaubte, aus den Experimenten ersehen zu können, daß Quecksilbermoleküle, die bei kleinem Druck auf eine kalte Glasoberfläche auftreffen, bei Temperaturen oberhalb -90° vollständig reflektiert, aber unterhalb dieser Temperatur vollständig kondensiert werden.

Von unserem jetzigen Standpunkt aus hat solch eine kritische Temperatur nichts mit wahrer Reflexion zu tun, sondern sie beruht darauf, daß es für einen gegebenen Strom von Quecksilber- oder Cadmiumatomen eine bestimmte Temperatur gibt, unterhalb der die Verdampfung der einzelnen Adatome nicht mehr so schnell stattfindet, daß eine zur Bildung einer monoatomaren Schicht hinreichende Anhäufung vermieden wird, so daß die weitere Verdampfung bei diesen niedrigen Temperaturen aufhört. Die Versuche zeigen eindeutig, daß die Quecksilberatome sich bei allen Temperaturen kondensieren, daß aber unter günstigen Temperaturbedingungen einzelne Atome bei ziemlich niedrigen Temperaturen von dem Glas wieder verdampfen.

Es ist somit klar, daß diejenigen Fälle, in denen ν_2 kleiner als ν_1 ist, durch das Wachsen von Kristallen aus Keimen charakterisiert sind und nicht zur Bildung monomolekularer Filme, sondern vielmehr zu diskreten Kristallteilchen führen.

Fall II. $\nu_2 > \nu_1$. In diesem Fall nimmt σ , wenn der Druck allmählich erhöht oder die Temperatur erniedrigt wird, so lange zu, bis ein monomolekularer Film gebildet ist, aber dann ist eine beträchtliche Senkung der Temperatur oder Steigerung des Druckes nötig, bevor die Bildung einer zweiten Schicht beginnt. Diese Bedingungen führen daher gewöhnlich zu Filmen, die in einem weiten Bereich der experimentellen Bedingungen in ihrer Dicke nicht über ein Molekül hinausgehen. Dieser Fall wird also durch typische adsorbierte Filme charakterisiert.

Adsorptionsisothermen.

Die für die Menge der an einer festen Oberfläche adsorbierten Substanz fundamentale Beziehung ist Gl. 11. Um diese in eine von dem Druck p des äußeren Gases und von σ , der Oberflächenkonzentration, abhängige Form zu

bringen, brauchen wir nur α und ν als Funktionen von σ und T auszudrücken. Die Beziehung zwischen ν und σ hängt nicht nur von den von der festen Unterlage ausgehenden, sondern auch von den zwischen den Adatomen wirksamen Kräften ab. Ferner müssen wir berücksichtigen, daß die μ entsprechenden auftreffenden Moleküle nicht alle direkt in die Elementarbereiche der festen Oberfläche gehen, sondern viele werden zuerst mit solchen Stellen in Berührung kommen, die schon mit Adatomen besetzt sind. Eine wichtige Seite des Problems der Adsorptionsisotherme liegt in der Bestimmung der Art, wie die auftreffenden Atome Plätze in der ersten Schicht finden. Viele Atome können gleichzeitig gezwungen sein, Plätze in der zweiten Schicht zu besetzen, aus denen sie entweder mit einer viel größeren Geschwindigkeit als aus der ersten Schicht verdampfen können, oder sie können wandern, bis sie auf Stellen in der ersten Schicht fallen.

Unter diesen Bedingungen ist es natürlich, Annahmen zu machen, die so einfach wie möglich sind, und zu prüfen, ob die sich ergebenden Gleichungen anwendbar sind (24). Wenn die Adatome aufeinander keine merklichen Kräfte ausüben, können wir voraussetzen, daß die Lebensdauer τ eines jeden Adatomes unabhängig von der Anwesenheit anderer Atome an der Oberfläche ist. In Gl. 12 ist ν proportional σ .

Anstatt die Oberflächenkonzentration σ zu verwenden, ist es oft zweckmäßiger, den Bruchteil Θ der Oberfläche, der bedeckt ist, zu gebrauchen, der definiert ist durch

$$\Theta = \sigma/\sigma_1 \quad (14)$$

wobei σ_1 die Oberflächenkonzentration in einem vollständigen monomolekularen Film ist.

Wir können also

$$\nu = \nu_1 \Theta \quad (15)$$

setzen, wobei ν_1 die Verdampfungsgeschwindigkeit aus einer vollständig bedeckten Oberfläche darstellt.

Treffen die Moleküle auf einen Teil der Oberfläche auf, der noch nicht von anderen Adatomen besetzt ist, so nehmen wir an, daß sich der Bruchteil α_0 kondensiert. Der Teil der Oberfläche, der unbesetzt ist, kann durch $1-\Theta$ dargestellt werden. Daher kann die Anzahl der auftreffenden Moleküle, die direkt in die erste Schicht gehen, gleich $\alpha_0(1-\Theta)\mu$ gesetzt werden. Das Schicksal der anderen auftreffenden Atome, z. B. das derjenigen, die zuerst auf adsorbierte Atome stoßen, hängt von vielen Faktoren ab, von denen wir einige später besprechen werden. Eine sehr einfache, obgleich nicht sehr wahrscheinliche Annahme ist die, daß alle diese Atome so schnell wieder verdampfen, daß sie keine Gelegenheit haben, Plätze in der ersten Schicht zu finden. Unter dieser Voraussetzung finden wir

$$\alpha\mu = \alpha_0(1-\Theta)\mu \quad (16)$$

Setzen wir Gl. 15 und 16 in Gl. 11 ein und lösen nach Θ auf, so erhalten wir die folgende einfache Adsorptionsisotherme

$$\Theta = \frac{\alpha_0\mu}{\nu_1 + \alpha_0\mu} \quad (17)$$

Diese Gleichung gilt mit ziemlicher Genauigkeit für eine überraschend große Zahl von Adsorptionen an ebenen Oberflächen. Betrachtet man die Natur der bei ihrer Ableitung gemachten vereinfachenden Annahmen, so kann sie natürlich nicht als eine allgemeingültige Gleichung für die Adsorptionsisotherme angesehen werden. Die Fälle, in denen diese Gleichung am wahrscheinlichsten anwendbar ist, sind die, in denen die Adsorption nur in Elementarbereichen stattfindet, die so weit voneinander entfernt sind, daß die Adatome in den

verschiedenen Bereichen keine bemerkenswerten Kräfte aufeinander ausüben. Das kann die Voraussetzung von Gl. 15 rechtfertigen. Auch in diesem Fall kann die Kondensation nach Gl. 16 stattfinden, denn wenn ein gegebener Platz besetzt ist — die Wahrscheinlichkeit dafür ist proportional Θ —, kann das auftreffende Atom nicht einfach in einen benachbarten Elementarbereich springen, sondern es wird auf Stellen fallen, an denen es mit so geringer Kraft gehalten wird, daß es verdampft, bevor es in einen freien Elementarbereich wandern kann. Diese Annahme führt zu einer ähnlichen Gleichung wie Gl. 17, nur daß die Bedeutung von Θ und von dem Koeffizienten α_0 eine etwas andere ist.

Neuere Versuche haben gezeigt, daß in dem Kondensationsmechanismus die Beweglichkeit eine wichtige Rolle spielt (30). Im allgemeinen kann man annehmen, daß ein auf eine schon bedeckte Oberfläche auftreffendes Atom eine beträchtliche Strecke wandern kann, bevor es sich endlich an einer Stelle in der ersten Schicht festsetzt. Bei einer homogenen Oberfläche, bei der alle Teile für die Adsorption verfügbar sind, kann man ein Atom, das auf ein isoliertes adsorbiertes Atom auftrifft, wohl kaum als in der zweiten Schicht befindlich ansehen. Solch ein Atom springt an einen Platz in der ersten Schicht, bevor es Gelegenheit hat, zurückgestoßen zu werden oder von der Oberfläche zu verdampfen. Ein Atom kann auch nicht vorübergehend in einer zweiten Schicht sein, wenn es nicht von mindestens drei oder vier Atomen in der darunterliegenden Schicht gestützt wird. Selbst wenn keine Beweglichkeit vorhanden ist, wäre die Wahrscheinlichkeit, daß ein auftreffendes Atom einen Platz in der zweiten Schicht besetzen könnte, proportional Θ^n , wobei n mindestens 3 oder 4 ist. Bei einer sehr hohen Verdampfungsgeschwindigkeit könnten wir erwarten, daß diese Atome verdampfen, bevor sie einen Platz in der ersten Schicht gefunden haben. Auf dieser Basis sollte daher der Ausdruck für die Geschwindigkeit, mit der die Atome in der ersten Schicht ankommen, an Stelle von Gl. 16

$$\alpha\mu = \alpha_0(1-\Theta^n)\mu \quad (18)$$

sein.

Es wurden einige Versuche gemacht, um die Brauchbarkeit dieser Schlußfolgerungen zu prüfen. Der Boden eines Troges wurde mit Stahlkugeln ($\frac{3}{8}$ Zoll Dmr. = 9,5 mm) bedeckt, die dicht gepackt in ein quadratisches Gitter an ihren Plätzen festgekittet waren. Diese Oberfläche besaß viele Eigenschaften einer homogenen Kristallfläche, die Stahlkugeln entsprachen den einzelnen Atomen. Wenn auf diese Oberfläche andere Kugeln der selben Größe geworfen wurden, nahmen diese bestimmte Elementarräume ein, so daß jede mit vier darunterliegenden Kugeln in Berührung war. Die Zahl solcher Elementarräume war (mit Ausnahme einer Korrektur für die Ränder) dieselbe wie die Zahl der festgekitteten Kugeln (nullte Schicht). Eine große Anzahl von Kugeln, genug, um den Bruchteil Θ der verfügbaren Plätze zu besetzen, wurde in den Trog gelegt (in erster Schicht), dann wurde geschüttelt, um eine ganz zufällige Verteilung zu bewirken. Dann ließ man eine geringe Zahl weiterer Kugeln aus einer Höhe von 5 cm auf die Oberfläche fallen und zählte die, die in die zweite Schicht gegangen waren. Man fand hierbei, daß die Wahrscheinlichkeit P dafür, daß eine gegebene auftreffende Kugel einen Platz in der zweiten Schicht besetzt, genau gleich ist

$$P = \Theta^{4,5} \quad (19)$$

Der Bruchteil der auftreffenden Kugeln, der einen Platz in der ersten Schicht findet, ist also $1-\Theta^{4,5}$. Ein Vergleich mit Gl. 18 ergibt für n den Wert 4,5. Der

Grund dafür, daß n größer als 4, die Zahl der darunter liegenden Atome, ist, ist wahrscheinlich der, daß einige Kugeln infolge ihrer kinetischen Energie von den Plätzen, die sie zuerst berühren, wieder fortrollen.

Wenden wir diese Ergebnisse auf die Adsorption an, dann sollten wir erwarten, daß, wenn Θ nicht sehr nahe 1 ist, alle auf die Oberfläche treffenden Atome einen Platz in der ersten Schicht einnehmen, ohne daß sie Gelegenheit zur Verdampfung oder Reflexion haben, selbst wenn die Verdampfungsgeschwindigkeit in der zweiten Schicht sehr groß ist.

Einfluß der zwischen den Atomen wirk- samen Kräfte (28).

Die Tatsache, daß zwei Adatome nicht gleichzeitig denselben Elementarplatz besetzen können, ist auf das Vorhandensein abstoßender Kräfte zurückzuführen. Das muß in der Zustandsgleichung der adsorbierten Atome in einem Faktor $1-\Theta$ im Nenner des ersten Gliedes in Gl. 7 zum Ausdruck kommen. Das heißt, daß die Ausbreitungskraft mit Annäherung von Θ an den Wert 1 danach strebt, unbeschränkt zuzunehmen. Kombinieren wir diese Zustandsgleichung mit der Gibbschen Gleichung und nehmen $a=1$ an, dann erhalten wir für die Adsorptionsisotherme die Gleichung

$$\ln(\nu/\Theta) = \ln(1/(1-\Theta)) + 1/(1-\Theta) + \text{const.} \quad (20)$$

Wir sehen also, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit unbegrenzt wächst, wenn Θ sich 1 nähert. Das ist gerade der Effekt, der die Menge einer Substanz in einem typischen auf Flüssigkeiten oder festen Körpern adsorbierten Film auf den Wert beschränkt, der in einer monomolekularen Schicht enthalten ist.

Die Kräfte, die die Adatome in charakteristischen Adsorptionsfällen an der Oberfläche festhalten, sind gewöhnlich größer als die zwischen den Atomen wirkenden. Wäre das nicht der Fall, so hätten wir es mit dem Fall $\nu_2 < \nu_1$ zu tun, in dem keine adsorbierten Filme, sondern Kristallkeime vorliegen. Die Wirkung dieser starken von der darunter liegenden Oberfläche herrührenden Kräfte liegt in der Polarisation der Adatome. Sind diese alle von der gleichen Art, dann verhalten sie sich wie gleich orientierte Dipole, die sich gegenseitig mit einer Kraft abstoßen, die der 4. Potenz ihrer Entfernung umgekehrt proportional ist. Es können auch Anziehungskräfte nach Art der van der Waalsschen Kräfte herrschen, aber diese ändern sich mit einer viel höheren Potenz der Entfernung. Die Dipolkräfte haben eine viel größere Reichweite als alle anderen in Betracht kommenden Kräfte. Eine Kenntnis dieser Faktoren, die wahrscheinlich in den meisten Fällen bei der Adsorption eine wichtige Rolle spielen, kann man am besten durch eine genaue Untersuchung eines Beispiels erhalten, bei dem eine quantitative Bestimmung aller Faktoren möglich ist. Das Beispiel, das ich zu diesem Zweck gewählt habe, ist die Adsorption von Cäsiumdampf an Wolfram, denn in diesem Fall können wir sowohl die Oberflächenkonzentration σ als auch die Verdampfungsgeschwindigkeit ν der Atome, Ionen und Elektronen mit großer Genauigkeit messen (30). Wir können diese Werte ν_a , ν_p und ν_e als Funktionen von Θ und T ausdrücken. Mit Hilfe dieser Messungen können wir nicht nur die zwischen den Adatomen wirkenden Kräfte, sondern auch die elektrischen Eigenschaften der adsorbierten Filme bestimmen.

Cäsiumfilme auf Wolfram.

Das Ionisationspotential von Cäsium beträgt 3,9 V, es ist kleiner als das irgendeines anderen chemischen Elementes. Die Verdampfungswärme der Elektronen aus

Wolfram entspricht 4,6 V. Die Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus einem Cäsiumatom abzulösen, ist also 0,7 V kleiner als die, die erforderlich ist, um ein Elektron aus metallischem Wolfram zu entfernen. Es ist also nicht überraschend, wenn die Versuche (31, 32) ergeben, daß jedes Cäsiumatom, das bei hoher Temperatur auf einen Wolframdraht trifft, ein Elektron verliert und als Cäsiumion entweicht. Der elektrische Strom, der auf diese Weise von dem Wolframdraht ausgeht, ist ein quantitatives Maß für die Anzahl der Cäsiumatome, die auf den Draht auftreffen. Da Ströme von 10^{-17} Amp. mit einem Elektrometer gemessen werden können, ist es also möglich, noch einen Cäsiumdampfdruck nachzuweisen, der nur 100 pro sec auf die Drahtoberfläche auftreffenden Cäsiumatomen entspricht.

Das Entweichen der Cäsiumionen von der Wolframoberfläche ist eine Verdampfungserscheinung. Wenn die Temperatur weniger als 1100° absolut. beträgt, kann die Verdampfungsgeschwindigkeit der Ionen so klein sein, daß sie nicht mit der Geschwindigkeit, mit der die Atome ankommen, Schritt hält, so daß eine Anhäufung von adsorbiertem Cäsium auf der Oberfläche eintritt. Tatsächlich ist die Verdampfungsgeschwindigkeit von adsorbiertem Cäsium bei etwa 1000° absolut. ungefähr dieselbe wie die von metallischem Cäsium bei Zimmertemperatur (300° absolut.). Demnach sollten wir nach der Troutonschen Regel erwarten, daß die Verdampfungswärme von Cäsiumatomen etwa dreimal so groß ist wie die von Cäsium selbst.

Diese großen Kräfte zwischen den adsorbierten Cäsiumatomen und der darunter liegenden Wolframoberfläche sind die Folge davon, daß das Cäsiumatom sein Elektron abzugeben strebt, wenn es in die Nähe der Wolframoberfläche gelangt. So induziert das positiv geladene Cäsiumion in der leitenden Wolframoberfläche eine negative Ladung, die auf das Ion eine anziehende Kraft (die „Bildkraft“) ausübt, die gleich $e^2/4x^2$ ist, wobei x den Abstand des Ions von der Oberfläche bedeutet. Diese Bildkraft ist von solcher Größe, daß sie die starken Kräfte, durch die das Cäsium auf dem Wolfram festgehalten wird, erklärt.

Bei Anwendung eines mit Thorium überzogenen Wolframdrahtes, bei dem durch geeignete Wärmebehandlung ein vollständiger monoatomarer Thoriumfilm auf der Oberfläche erzeugt worden ist, fällt die Verdampfungswärme der Elektronen auf etwa 3 V, das ist 0,9 V weniger als das Ionisationspotential des Cäsiums. Im Einklang hiermit zeigen die Experimente, daß die Cäsiumatome durch einen aktivierten, mit Thorium überzogenen Draht nicht in Ionen verwandelt werden, ja, daß nicht einmal eine beobachtbare Neigung des Cäsiums zur Adsorption an dem Draht besteht.

Wird die Temperatur eines reinen Wolframdrahtes in Gegenwart von Cäsiumdampf niedrig genug gehalten, so daß ein adsorbiertes Cäsiumfilm gebildet werden kann, dann erniedrigen die positiv geladenen Adatome, die ein positives Kontaktpotential gegen die reine Wolframoberfläche hervorrufen, die Verdampfungswärme der Elektronen. Ist eine solche Menge Cäsium auf der Oberfläche vorhanden, daß die Verdampfungswärme wesentlich kleiner ist als 3,9 V, dann geht die Fähigkeit des Drahtes, den ankommenden Cäsiumatomen ihre Elektronen zu entreißen und sie als Ionen entweichen zu lassen, verloren. Das heißt, daß ν_p , die Verdampfungsgeschwindigkeit der Ionen, sehr klein wird, wenn Θ , der von Cäsiumatomen bedeckte Teil der Oberfläche, wächst.

Bei Temperaturen von etwa 700° absolut. wächst Θ in Gegenwart von bei Zimmertemperatur gesättigtem Cäsiumdampf (etwa 10^{-6} at Druck) auf annähernd 0,7

an, und die Verdampfungswärme wird dann so weit erniedrigt, daß die Elektronenemission 10^{22} mal größer ist als die eines reinen Wolframdrahtes bei derselben Temperatur.

In den letzten drei Jahren haben Dr. J. B. Taylor und ich eine eingehende Untersuchung (28, 30) der Verdampfungsgeschwindigkeit von Atomen, Ionen und Elektronen aus diesen Cäsiumfilmen an Wolfram in Abhängigkeit von Θ und T ausgeführt.

Zur Messung von Θ wurde nach einer Methode zur Bestimmung von σ , der Zahl der pro Quadratzentimeter Wolframoberfläche adsorbierten Atome, gesucht. Es wurden zwei Methoden gefunden. Ist Θ kleiner als 0,08 so bewirkt ein plötzliches Heizen des Drahtes auf Temperaturen oberhalb 1300° , daß jedes Cäsiumatom von dem Draht als Ion entweicht, so daß der abgelesene Galvanometerausschlag direkt den Wert von σ gibt. Die zweite Methode, die bei jedem Wert von σ (auch bei denen, die mehratomigen Schichten entsprechen) anwendbar ist, beruht auf der Verdampfung der Adatome als Atome bei Anlegung eines verzögerndes Feldes, das das Entweichen von Ionen verhindert. Der beim plötzlichen Heizen des Drahtes fortfliegende Schwarm von Atomen wird auf einem parallel und benachbart gespannten Wolframdraht aufgefangen, der auf höher als 1300° geheizt wird, und von dem diese Atome als Ionen entweichen. Der von dem Stromstoß des zweiten Drahtes bewirkte Galvanometerausschlag liefert den Wert von σ für den ersten Draht. Wir nennen diese Methode die Zwei-Faden-Methode zur Bestimmung von σ .

Die Messungen von σ ergaben, daß, wenn der Cäsiumdruck erhöht oder die Temperatur des Drahtes erniedrigt wird, σ bis zu einem bestimmten Grenzwert σ_1 wächst, der $4,8 \times 10^{14}$ Atome pro Quadratzentimeter scheinbarer Fadenoberfläche beträgt. Eine Untersuchung der Kristallstruktur des Wolframs hat gezeigt, daß das Oberflächengitter von durch Verdampfung angeätzten Oberflächen $1,425 \times 10^{15}$ Atome pro Quadratzentimeter enthält. Da der Durchmesser des Cäsiumatoms fast genau zweimal so groß ist wie der von Wolfram, und weil die Adatome unter dem Einfluß der starken von dem Wolfram ausgehenden Kräfte das Bestreben haben, bestimmte Elementarbereiche auf der Oberfläche zu besetzen, schließen wir, daß die maximale Zahl der Cäsiumatome ein Viertel der Anzahl der Wolframatome beträgt. Der wahre Wert von σ_1 ergibt sich somit zu $3,563 \times 10^{14}$ Atomen pro Quadratzentimeter. Vergleichen wir diesen Wert mit dem beobachteten oder scheinbaren Wert von σ_1 , so scheint es, daß die wahre Oberfläche des Wolframdrahtes 1,347 mal so groß ist wie die scheinbare; dieser Unterschied beruht auf der leichten Ätzung des Drahtes infolge von Verdampfung bei hohen Temperaturen.

Eine Untersuchung der Zwischenstadien, während welcher Θ mit der Zeit zu- oder abnimmt, hat eindeutig ergeben, daß Kondensation und Verdampfung unabhängig voneinander stattfinden; die Kondensation ist von μ abhängig, während die Verdampfung ν lediglich eine Funktion von Θ und T ist und nicht von der Art, in der der Oberflächenfilm gebildet worden ist, abhängt.

Die Experimente zeigen, daß innerhalb der Versuchsgenauigkeit (etwa 0,5%) der Kondensationskoeffizient α immer gleich 1 ist, selbst wenn $\Theta = 0,98$ ist. Das beweist, daß die auftreffenden Atome, die unter diesen Bedingungen fast alle auf Adatome stoßen, in der zweiten Schicht umhergleiten können, bis sie Plätze in der ersten Schicht finden. Die Versuche ergeben jedoch ferner, daß die Zahl der Atome, die sich zu irgendeiner Zeit in der zweiten Schicht aufzuhalten,

außerordentlich klein, von der Größenordnung 10^{-7} , ist. Die Atome in der zweiten Schicht besitzen eine sehr große Oberflächenbeweglichkeit.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Atome ν_a wächst bei jeder gegebenen Temperatur außerordentlich schnell mit wachsendem Θ . So bewirkt z. B. bei 1000° absolut eine Zunahme von Θ von 0,1 auf 0,9 eine 10^{14} -fache Zunahme von ν_a . Das weist auf sehr starke Abstoßungskräfte zwischen den Adatomen hin und steht im Einklang mit der Tatsache, daß diese Adatome danach streben, positiv geladen zu werden, was in der erhöhten Elektronenemission des Films zum Ausdruck kommt. Es gelang, diese Beziehung zwischen ν_a und ν_e in einer quantitativen Theorie zu entwickeln.

Ein einzelnes Cäsiumatom auf einer Wolframoberfläche kann als ein Ion angesehen werden, das durch seine Bildkraft an das Metall gebunden wird. Bild und Ion stellen also einen Dipol dar, der ein elektrisches Moment M hat und mit seiner Achse senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Wegen der starken elektrischen Felder in der Nähe eines auf der Oberfläche adsorbierten Ions wäre zu erwarten, daß die Leitungselektronen in dem Metall von dem Ion angezogen werden, so daß das Dipolmoment beträchtlich kleiner würde, als die Rechnung für ein Cäsiumatom im Abstand seines Radius von einer idealen Metalloberfläche ergibt. Experimentell wurden tatsächlich Werte von M zu $16,2 \times 10^{-18}$ gefunden, während sich für ein kugelförmiges Cäsiumion in Berührung mit einer idealen leitenden Fläche 25×10^{-18} errechnet.

Die Kraft f zwischen zwei Adion-Dipolen ist gegeben durch

$$f = (3/2)M^2/r^4 \quad (21)$$

worin r die Entfernung zwischen den Adionen bedeutet.

Wir können jetzt mit Hilfe der Clausiusschen Virialgleichung, die für Oberflächen die Form

$$F = \sigma kT + (1/4)\sigma \Sigma (rf) \quad (22)$$

annahmt, worin die Summation auf alle Adatome, die auf irgendein anderes Adatom wirken, zu erstrecken ist, die Zustandsgleichung der adsorbierten Cäsiumfilme aufstellen, in der diese Kräfte f als Glieder auftreten. Die Kräfte f sind zweierlei Art: erstens die Kräfte mit langer Reichweite, die der durch Gl. 21 gegebenen Dipolabstoßung entsprechen, und zweitens die Kräfte mit kurzer Reichweite, die zwischen benachbarten Atomen wirken und verhindern, daß zwei einen einzigen Elementarbereich gleichzeitig besetzen. Diese auf kurze Entfernung wirkenden Kräfte können dadurch berücksichtigt werden, daß das zweite Glied in Gl. 6 durch $(1-\Theta)$ dividiert wird, wie schon in Gl. 7 geschehen ist. Auf diese Weise ist es durch Integration möglich gewesen, die Zustandsgleichung für adsorbierte Atome, die sich als Dipole abstoßen, abzuleiten. Die Gleichung lautet

$$F = \sigma kT/(1-\Theta) + 3,34\sigma^{5/2}M^2 + 1,53 \times 10^{-5}\sigma^2T^{1/3}M^{4/3}i \quad (23)$$

worin i eine Integrationskonstante ist, die nie größer als 0,89 sein kann, und die aus Tabellen und Kurven für die Werte von M, σ und σ_1 erhalten werden kann.

Die so berechnete Ausbreitungskraft F kann für eine feste Oberfläche nicht direkt gemessen werden, aber sie läßt sich mit Hilfe der Gibbschen Gleichung als Funktion von ν_a darstellen:

$$\frac{dF}{d \ln \nu_a} = \sigma kT \quad (24)$$

Setzt man in diese Gleichung die Werte von F aus Gl. 23 ein, so kann ν_a in Abhängigkeit von M berechnet werden. In Wirklichkeit sind wir umgekehrt vorgegangen. Aus den experimentell bestimmten Werten

von ν_a als Funktionen von σ und T haben wir F nach Gl. 24 berechnet und daraus M mit Hilfe von Gl. 23 erhalten. Diese Werte von M sind Funktionen von σ , aber nicht merklich von T abhängig, obgleich eine schwache Abhängigkeit doch durch Gl. 23 angezeigt wird.

Eine Prüfung dieser Theorie kann dadurch vorgenommen werden, daß man die aus ν_a erhaltenen Werte von M mit denen vergleicht, die man aus dem Kontaktpotential erhält, das seinerseits aus Messungen von ν_e bestimmt werden kann. Das Kontaktpotential V einer mit einem adsorbierten Film bedeckten Oberfläche, verglichen mit dem einer reinen Metallocberfläche, wird gegeben durch

$$V = 2\pi\sigma M \quad (25)$$

Ferner steht die Elektronenemission ν_e durch die Boltzmannsche Gleichung mit dem Kontaktpotential in der Beziehung

$$\nu_e/\nu_W = e(V_e/kT) \quad (26)$$

worin ν_W die Elektronenemission von reinem Wolfram bei derselben Temperatur ist. Die ausgezogene Kurve in Abb. 2 gibt die Werte für V, die nach Gl. 25 aus M, das aus ν_a bestimmt war, berechnet worden sind. Die kleinen Kreise stellen die Werte von V dar, die nach Gl. 26 aus ν_e erhalten wurden.

Die nach diesen beiden voneinander unabhängigen Methoden erhaltenen Werte von V stimmen fast vollkommen überein für $\Theta < 0,5$. Die Abweichungen bei höheren Werten von Θ scheinen darauf hinzudeuten, daß für hohe Werte von Θ die in kurzer Entfernung wirkenden Kräfte doch etwas größer sind als die durch den Faktor $1-\Theta$, den Nenner des ersten Gliedes in Gl. 23, gegebenen. Die Rechnungen zeigen, daß für einen Wert von $\Theta = 0,75$ der Teil der Ausbreitungskraft, der auf diesen in kurzer Entfernung wirkenden Kräften beruht, tatsächlich 45% größer ist als dem ersten Glied von Gl. 23 entspricht.

Man kann auch das Kontaktpotential aus ν_p , der Verdampfungsgeschwindigkeit der Ionen von der Oberfläche, berechnen. Die Werte von ν_a , ν_p und ν_e müssen in einer solchen Beziehung zueinander stehen, daß sie in dem Dampfraum in der Nähe des Drahtes Konzentrationen n von Atomen, Ionen und Elektronen ergeben, die mit der thermodynamischen Forderung nach Gleichgewicht zwischen diesen Partikeln im Einklang stehen. Wir können also

$$n_c n_p / n_a = K \quad (27)$$

setzen, worin K die Gleichgewichtskonstante ist, die aus dem Ionisationspotential in Übereinstimmung mit der Sahaschen Gleichung bestimmt werden kann. Ist das geschehen, und kombinieren wir mit der Boltzmannschen Gleichung und der Dushmanischen Gleichung für die Elektronenemission aus Wolfram, so erhalten wir

$$\ln(2\nu_p) = \ln\nu_a + (\Theta/kT)(V_W - V_i - V) \quad (28)$$

worin V_i das Ionisationspotential des Cäsiums und V_W die Verdampfungswärme der Elektronen aus Wolfram ist. Die auf diesem Wege aus ν_p berechneten Werte für das Kontaktpotential V sind in Abb. 2 durch Kreuze wiedergegeben. Diese Punkte liegen auf der aus ν_a erhaltenen Kurve.

Diese Übereinstimmung der nach diesen drei Methoden erhaltenen Werte von V zeigt, daß unsere Theorie die elektrischen und chemischen Eigenschaften ziemlich verdünnter adsorbierter Cäsiumfilme auf Wolfram vollkommen richtig wiedergibt. Es beweist auch, daß die Oberfläche dieser Wolframdrähte im wesentlichen homogen war, so daß die Wahrscheinlichkeit der Verdampfung eines Adatoms oder Adions unabhängig von der Lage der Atome auf der Oberfläche ist und nur durch den Wert von σ an diesem Punkt bestimmt wird.

Die Versuche zeigten indessen auch, daß dieser Schluß, obwohl er für 99% der Oberfläche zutrifft, doch nicht exakt gilt. Abweichungen bei sehr kleinen Werten von Θ zeigten, daß etwa 0,5% der Oberfläche aus sogenannten aktiven Stellen bestehen, die Cäsium viel stärker

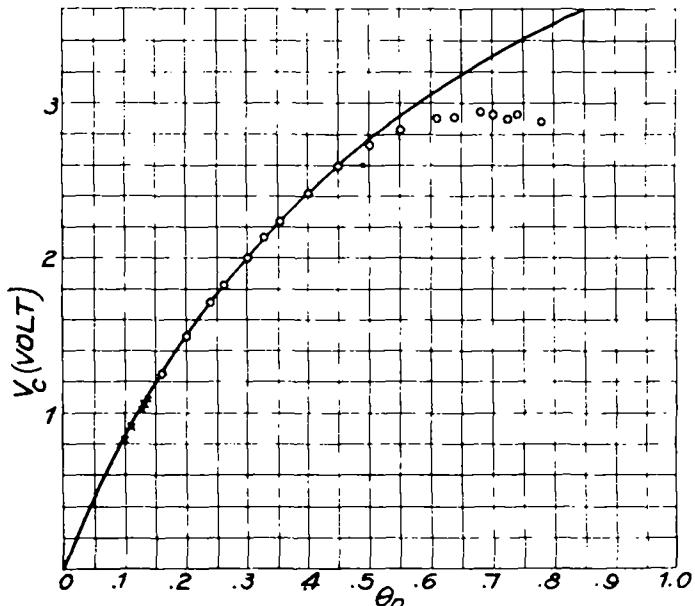


Abb. 2. Kontaktpotential von Cäsiumfilmen auf Wolfram gegen reines Wolfram.

adsorbieren als die übrige Oberfläche, so daß die Verdampfungswärme an diesen Stellen etwa 37% größer war als für die Atome an normalen Teilen der Oberfläche. Ferner ergaben die Versuche, daß die Adsorption an diesem Teil der Oberfläche von dem durch Gl. 17 dargestellten Typus, dem einfachen Typus der Adsorptionsisotherme, war. Das bedeutet, daß die an den aktiven Stellen adsorbierten Atome keine bemerkenswerten Kräfte aufeinander ausüben. Die aktiven Stellen bestehen augenscheinlich aus getrennten über die Oberfläche verteilten Elementarbereichen, die wahrscheinlich in der Nähe von Korngrenzen oder an Störungsstellen in den Kristallflächen gelegen sind.

Eine Änderung des Dipolmomentes M mit σ ergibt sich aus der depolarisierenden Wirkung der benachbarten Dipole. Die von diesen Dipolen herrührenden elektrischen Felder können durch einen Integrationsprozeß, ähnlich dem bei der Berechnung von F angewandten, berechnet werden und sind von der Größenordnung von $5 \times 10^7 \text{ V cm}^{-1}$.

Wenn ein Wolframdraht in Cäsiumdampf auf etwa 1100° geheizt wird und ein beschleunigendes Feld Ionen aus der Oberfläche herauszieht, können zwei Oberflächenphasen nebeneinander auftreten. Für eine von ihnen ist Θ etwa 0,15, während es auf der anderen nahezu 0 ist. Die Atome, die auf die weniger konzentrierte Phase auftreffen, verdampfen als Ionen, während die, die auf die konzentriertere auftreffen, als Atome verdampfen. Die Phasengrenze ist bei einer bestimmten Temperatur in Gegenwart eines gegebenen Cäsiumdampfdruckes vollkommen stabil und stationär. Wenn die Temperatur etwas erhöht wird, bewegt sich die Phasengrenze in Richtung der konzentrierteren Phase, so daß der ganze Draht allmählich leer wird; eine Erniedrigung der Temperatur bewirkt eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit der konzentrierten Phase. Eine genaue Analyse des Mechanismus an der Phasengrenze unter Berücksichtigung der Diffusion von einer Phase zur anderen ermöglicht, den Oberflächendiffusions-

koeffizienten D zu bestimmen. Nach den Ergebnissen ist

$$\log D = -0,70 - 3060/T.$$

Aus dem Temperaturkoeffizienten von D kann man berechnen, daß die zur Oberflächendiffusion nötige Aktivierungsenergie etwa 0,6 V beträgt. Das heißt, daß sich zwischen je zwei Elementarbereichen eine Potentialsschwelle von 0,6 V befindet, die die Adatome überschreiten müssen, um auf der Oberfläche zu wandern.

Die bei den Untersuchungen der Cäsiumfilme auf Wolfram angewandten experimentellen Methoden zeichnen sich durch sehr große Genauigkeit und Empfindlichkeit aus, so daß sie ein reiches Feld für ein eingehendes Studium der Adsorptionsphänomene bieten. Dr. Taylor und ich setzen die Arbeit auf diesem Gebiet fort. Wir beabsichtigen eine genaue vergleichende Untersuchung der Eigenschaften der Filme von adsorbiertem Cäsium, Rubidium und Kalium. Wir haben eine Methode zur Einführung bestimmter kleiner Sauerstoffmengen durch Diffusion durch ein erhitztes Silberrohr entwickelt. Auf diese Weise kann eine bekannte Zahl von Sauerstoffatomen auf den Wolframdraht aufgebracht werden, die negative Dipole bilden. Diese ziehen die positiven Cäsiumdipole an, die sich in der Umgebung der negativen Dipole anhäufen und eine Art zweidimensionaler kolloidalen Verteilung des Cäsiums bilden. Wir hoffen durch das eingehende Studium solcher Systeme nicht nur die Wirkung der abstoßenden, sondern auch die der anziehenden Kräfte zwischen den Adatomen kennenzulernen. Es sind auch Versuche zur Untersuchung der Adsorption von Cäsium an Wolframoberflächen, die eine bekannte Zahl von Thoriumatomen enthalten, im Gange.

Mit diesen Methoden und denen zur Ausbreitung von Ölfilmen auf Wasser wird es möglich, die Zustandsgleichungen zweidimensionaler Gase mit fast demselben Grad der Genauigkeit wie im Fall der dreidimensionalen zu bestimmen und mit dem weiteren Vorteil, daß die Bedingungen zur Bestimmung des Mechanismus aller damit verknüpften Prozesse besonders günstig sind.

Adsorptionstypen.

Die klassische kinetische Gastheorie, wie sie z. B. bei der Behandlung der Viscosität von Sutherland und des kontinuierlichen Übergangs vom Gas zur Flüssigkeit von *van der Waals* angewandt wurde, führte zu der Erkennung anziehender Kräfte zwischen Molekülen mit großem Abstand und starker abstoßender Kräfte bei kleinem Abstand. Dem Chemiker sind seit langem die außerordentlich großen anziehenden und abstoßenden Kräfte bekannt, die bei der chemischen Vereinigung benachbarter Atome eine Rolle spielen, und die er durch den Valenzstrich (Primärvalenz) darstellt; die schwächeren Kräfte, die er Sekundärvalenzkräfte nennt, entsprechen gewöhnlich anderen Typen von chemischen Verbindungen. Der Physiker hat die Kräfte zwischen geladenen Teilchen, wie Ionen und Dipolen, untersucht und neuerdings die Austauschkräfte entdeckt, die am besten durch die Quantenmechanik erklärt werden können.

In der Struktur der Materie kann zwischen chemischen und physikalischen Kräften kein fundamentaler Unterschied bestehen: es ist Brauch, eine Kraft chemisch zu nennen, wenn sie dem Chemiker vertrauter ist, und dieselbe Kraft physikalisch zu nennen, wenn der Physiker eine Erklärung dafür entdeckt. Es gibt auch gewöhnlich keine scharfe Trennungslinie zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften oder zwischen den verschiedenen Arten von Anziehungs- und Abstoßungskräften. Dennoch erweist sich die Erkenntnis verschiedener Typen von für die Stabilität der Ma-

terie verantwortlichen Kräften als nützlich zur Klassifizierung von Naturphänomenen. Qualitativ können wir die folgenden Typen von Kräften unterscheiden (29):

1. Coulombsche Kräfte zwischen Ionen oder Ionen und Elektronen, die sich mit $1/r^2$ ändern, wobei r der Abstand zwischen den Ionen ist. Die besten Beispiele für diese Kräfte haben wir in den salzartigen Substanzen.

2. Kräfte zwischen Dipolen, die sich mit $1/r^4$ ändern und von der Orientierung der Dipole abhängen.

3. Valenzkräfte, geknüpft an die gemeinsamen Elektronen zwischen den Atomen.

4. Van der Waalssche Anziehungskräfte, die von der gegenseitigen Polarisierbarkeit der Moleküle abhängen. Diese Kräfte ändern sich im allgemeinen mit $1/r^7$.

5. Abstoßende Kräfte, die auf der gegenseitigen Undurchdringbarkeit vollständig besetzter Elektronenschalen beruhen. Vornehmlich sind es diese Kräfte, die den Stoßquerschnitt der Moleküle in der kinetischen Theorie bestimmen. Born und Mayer (33) finden, daß das Abstoßungspotential zwischen zwei vollständig besetzten Schalen gleich ist

$$A \cdot e^{(r_1 + r_2 - r)/r_0}$$

wobei r_1 und r_2 die wirklichen Radien der beiden Schalen und r_0 eine universelle Konstante, die gleich 0,435 Å ist, darstellen, während A eine andere universelle Konstante ist. Das bedeutet, daß dieser Typus einer abstoßenden Kraft als Funktion der Abstände zwischen den Oberflächen der Atome ausgedrückt werden kann; diese Funktion ist für nahezu alle Atome (oder Moleküle) mit abgeschlossenen Elektronenschalen die gleiche, ungeachtet ihrer elektrischen Ladung. Aus der Betrachtung einiger anderer Eigenschaften fester und flüssiger Körper hatte ich früher den ähnlichen Schluß gezogen (20 a), daß die abstoßenden Kräfte als Oberflächenkräfte angesehen werden sollten, die eher als Funktionen der Abstände zwischen den Oberflächen der Atome (festgelegt durch die Elektronenbahnen), als als Funktionen der Abstände zwischen den Mittelpunkten der Atome auszudrücken sind. Eine Betrachtung der van der Waalsschen Kräfte zeigte, daß für diese auch die Feldstärken in der Umgebung verschiedener nichtpolarer Moleküle praktisch identisch sind, wenn man sie als Oberflächenkräfte anspricht.

Die Tatsache, daß diese Abstoßungskräfte nach Born und Mayer auf den $1/e$ ten Wert abfallen, wenn der Abstand zwischen den Atomen um 0,435 Å zunimmt, zeigt, daß sie eine sehr kleine Reichweite haben.

6. Elektronendruck. Die Kraft, die der Coulombischen Anziehung der Elektronen und Ionen in den Alkalimetallen und wahrscheinlich auch in anderen Metallen das Gleichgewicht hält, führt von dem Druck des Fermischen Elektronengases her.

Da alle diese Kräfte sowohl an der Oberfläche als auch im Innern von Flüssigkeiten und festen Körpern wirksam sind, müssen sie auch bei den Adsorptionserscheinungen eine Rolle spielen. Entsprechend den verschiedenen Typen von Kräften, die die Atome oder Moleküle auf der Oberfläche festhalten, muß es also auch verschiedene Typen der Adsorption geben. Wir wollen einige Beispiele betrachten.

Cäsium auf Wolfram. Die Cäsiumionen werden durch Coulombsche Anziehungskräfte (hier eine modifizierte Bildkraft) an das darunterliegende Metall gebunden. Die entsprechenden Abstoßungskräfte, die das Ion in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche halten (und so das Dipolmoment M bestimmen), resultieren aus dem Druckgradienten des Fermischen Elektronengases, das sich zwischen den Wolframatomen

des Gitters und etwas außerhalb davon ausbreitet. Die Kräfte zwischen den Adatomen sind typische Dipol-abstoßungskräfte.

Sauerstoff auf Wolfram oder Kohle. Die Anziehungskräfte sind wahrscheinlich typische Valenzkräfte. Daß sie keine gewöhnlichen Coulombkräfte sind, wie die bei der Cäsiumadsorption herrschenden, geht aus einer Betrachtung der Beziehung zwischen Kontaktpotential und Verdampfungswärme der Adatome hervor. Ein Cäsiumfilm, der den maximalen Effekt auf die Elektronenemission hat ($\Theta = 0,67$), hat gegen Wolfram ein Kontaktpotential von +3,0 V, während die Verdampfungswärme der Adatome 1,9 eVolt entspricht. Bei einem Sauerstofffilm, der auf einem Wolframdraht in Gegenwart von Sauerstoff bei niedrigem Druck bei 1600° gebildet ist, beträgt das Kontaktpotential gegen Wolfram bei 1600° — 1,6 V, aber die Verdampfungswärme etwa 7 V.

Die Adsorption von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd an Platin (36) bilden weitere Beispiele einer auf Primärvalenzkräften beruhenden Adsorption.

Ölfilme auf Wasser. In diesen Fällen sind die Anziehungskräfte, die die Ausbreitung der aktiven Enden über die Oberfläche bewirken, im wesentlichen Dipolkräfte zwischen den Enden und den Wassermolekülen, außerdem sind *van der Waalssche* Kräfte beteiligt. Über den Enden besteht eine Kohlenwasserstoffphase, in der *van der Waalssche* und abstoßende Kräfte zwischen abgeschlossenen Elektronenschalen vorherrschen.

Nichtpolare Gase auf Glas. Die Adsorption von Gasen, wie Stickstoff, Argon usw., an Glas oder Glimmer wird bei niedrigen Temperaturen von typischen *van der Waalsschen* Kräften bestimmt (24).

Aktivierte Adsorption.

Infolge der verschiedenen Adsorptionstypen kann ein und dasselbe Gas an einer gegebenen Oberfläche in verschiedener Weise adsorbiert werden. Bei hinreichend niedrigen Temperaturen können *van der Waalssche* Kräfte allein Adsorption bewirken (*van der Waalssche* Adsorption). Bei höheren Temperaturen können die Moleküle auf der Oberfläche eine chemische Reaktion eingehen und somit durch Valenzkräfte gebunden werden. Die Adsorptionswärme ist dabei viel größer als bei der *van der Waalsschen* Adsorption. Der einzige Grund dafür, daß diese Adsorption nicht bei tiefen Temperaturen eintritt, ist der, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Da mit einer solchen Reaktion eine Aktivierungsenergie verknüpft ist, hat H. S. Taylor (34) für solche Adsorptionen die Bezeichnung „aktivierte Adsorption“ vorgeschlagen.

In einigen Fällen, wie z. B. bei der Adsorption von Cäsiumatomen auf Wolfram, ist die Adsorption nur an den Übergang eines Elektrons gebunden und kann also bei sehr tiefen Temperaturen stattfinden, so daß keine Aktivierung nötig ist und dabei nur ein Adsorptionstypus beobachtet wird.

Der Unterschied zwischen *van der Waalsscher* Adsorption und aktivierte Adsorption wurde von dem Autor 1918 aufgezeigt und an der Adsorption von Kohlenoxyd und Sauerstoff an Platin näher erläutert. Bei einer reinen Platinoberfläche in Gegenwart von Kohlenoxyd bei einem Druck von 16 bar betrug die Oberflächenkonzentration σ des adsorbierten Kohlenoxyds bei der Temperatur der flüssigen Luft $3,9 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-2} ; wurde aber die Temperatur des Platins allmählich auf 20° erhöht, so fiel σ auf $1,4 \times 10^{14}$ ab, stieg dann wieder auf $3,9 \times 10^{14}$ und blieb nahezu konstant, bis eine Temperatur von 200° erreicht war. Wurde Sauerstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft mit Platin in Berührung

gebracht, so wurden sofort $1,5 \times 10^{14}$ Moleküle cm^{-2} adsorbiert. Bei Erhöhung der Temperatur auf 20° stieg σ sehr langsam (in 18 Stunden) auf $3,0 \times 10^{14}$. Bei 360° C stieg σ auf $4,8 \times 10^{14}$. Daraus wurde geschlossen, daß Platin bei der Temperatur der flüssigen Luft Kohlenoxyd in derselben Weise adsorbiert wie Glas, d. h. durch Sekundärvalenzkräfte. Bei gelindem Temperaturanstieg wird das Gas frei, aber in der Nähe von Zimmertemperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug, damit das Platin mit dem Kohlenoxyd unter Bildung eines stabileren adsorbierten Films reagieren kann (Primärvalenz).

Bei einer Diskussion des Mechanismus der Dissoziation von Wasserstoff an Wolframdrähten im Jahre 1916 erwog der Autor die Möglichkeit (7), daß der adsorbierte Wasserstoff auf der Oberfläche in zwei Formen existiert, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen diesen beiden Formen die Geschwindigkeit der Bildung von atomarem Wasserstoff bestimmen kann. Die mathematische Formulierung, die gegeben wurde, ist auf viele Fälle aktiverter Adsorption anwendbar.

In den letzten Jahren haben H. S. Taylor (34) und seine Mitarbeiter viele Fälle aktiverter Adsorption entdeckt und ihre Bedeutung für das Verständnis der Kontaktkatalyse erwiesen. Die Geschwindigkeit der aktivierte Reaktion, die oft selbst bei einer Temperatur von einigen hundert Grad gering ist, wurde gemessen und die Aktivierungsenergie berechnet. Andere Forscher haben diese langsamen Oberflächenreaktionen durch Annahme von Lösung des adsorbierten Gases in der darunterliegenden Schicht oder durch langsames Eindringen in Poren oder Capillarräume zu erklären versucht.

Daß dies keine allgemein gültige Erklärung sein kann, haben einige Versuche (35) gezeigt, die Dr. Blodgett und ich bezüglich des thermischen Akkomodationskoeffizienten von Wasserstoff im Kontakt mit Wolfram ausgeführt haben. Bei Temperaturen zwischen 200 und 600° absolut wird ein beständiger adsorbierte Wasserstofffilm auf Wolfram gebildet, der einen Akkomodationskoeffizienten α von etwa 0,22 liefert. Bei Temperaturerhöhung geht der Film langsam in einen viel stabileren über, der durch einen Wert von $\alpha = 0,14$ charakterisiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist derart, daß die Bildung des stabilen Films bei 600° absolut, einige Minuten dauert und bei 900° einen geringen Bruchteil einer Sekunde, was darauf hinweist, daß die Aktivierungsenergie von der Größenordnung von mindestens 20 kcal pro Molekül ist. Da der Akkomodationskoeffizient eine reine Oberflächeneigenschaft ist, beweisen diese Versuche, daß diese beiden Arten von Wasserstofffilmen monoatomare Filme sind, die wahrscheinlich zwei Arten chemischer Bindung durch Valenzkräfte darstellen. Bei Temperaturen unterhalb der von flüssiger Luft würde eine reine Wolframoberfläche zweifellos auch *van der Waalssche* Adsorption von Wasserstoff zeigen. Das würde dann eine dritte Art adsorbierte Wasserstofffilm auf Wolfram sein.

Katalytische Wirkung von Oberflächen.

Ein monoatomarer Film von Sauerstoff auf Wolfram wirkt bei 1500° wie ein Katalysator für fast alle Reaktionen, die sonst in Gegenwart von Wolfram stattfinden (15). So werden die Dissoziation von Wasserstoff in Atome, die Zersetzung von Ammoniak, Methan und Cyan bei 1500° absolut gehemmt. Der Sauerstoff bedeckt die Oberfläche, so daß die anderen Gase keinen Kontakt mit dem Wolfram haben können.

Ähnlich wirken Wasserstoff und Kohlenoxyd als Katalysatorgifte auf Platinoberflächen (36). Die Geschwindigkeit, mit der sich Kohlenoxyd und Sauerstoff in

Gegenwart von Platin verbinden, ist proportional dem Sauerstoffdruck und umgekehrt proportional dem Kohlenoxydruck. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Größe des Teils der Oberfläche ab, der nicht mit adsorbierten Kohlenoxydmolekülen bedeckt ist. Die Sauerstoffmoleküle, die an diesen freien Stellen auf der Platinoberfläche adsorbiert werden können, können mit benachbarten adsorbierten Kohlenoxydmolekülen reagieren.

In zahlreichen untersuchten Fällen beruht die katalytische Wirkung einer Oberfläche auf einer Gasreaktion gerade auf solcher Wechselwirkung zwischen in benachbarten Elementarbereichen adsorbierten Molekülen. Auf dieser Grundlage ist es möglich, ein „Massenwirkungsgesetz“ für Oberflächenreaktionen zu entwickeln (7, 13, 36), durch das die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten quantitativ erklärt werden können. Es ist gezeigt worden (15), daß Reaktionen dieser Art außergewöhnlich stark von den tatsächlichen Abständen zwischen den Atomen auf der Katalysatoroberfläche abhängig sind. Auf vielen Oberflächen gibt es nur einen relativ kleinen Bruchteil, auf dem die Reaktion mit außergewöhnlicher Geschwindigkeit stattfinden kann, während sie auf dem größeren Teil der Oberfläche mit einer zu vernachlässigenden Geschwindigkeit vor sich geht. Eine quantentheoretische Erklärung der Bedeutung der Atomabstände auf dem Katalysator ist neuerdings von Sherman und Eyring (37) gegeben worden.

Das Vorhandensein einer zweiten Schicht adsorbierter Atome oder Moleküle ist, wenn diese auch nur einen kleinen Teil der Oberfläche einnehmen können, oft von großer Bedeutung für den Mechanismus der Gasreaktionen, die durch einen Katalysator herbeigeführt werden.

Bei der Oxydation von in Sauerstoff bei niederen Drucken erhitzten Wolframdrähten, bei der WO_3 entsteht, kondensieren sich die auf eine fast vollständig von einem monoatomaren Film von Sauerstoffatomen bedeckte Oberfläche auftreffenden Sauerstoffmoleküle und existieren vorübergehend in einer zweiten adsorbierten Schicht (29a). Obgleich die Verdampfungsgeschwindigkeit aus dieser zweiten Schicht so groß ist, daß die Oberflächenkonzentration sehr niedrig ist, bewegen sich die adsorbierten Atome oder Moleküle frei über die Oberfläche und füllen die durch Verdampfen des gebildeten WO_3 entstandenen Löcher in der ersten Schicht viel schneller, als es sonst möglich wäre. Diese Atome in der zweiten Schicht können auch mit denen in der ersten Schicht und mit dem darunterliegenden Wolfram unter Bildung von WO_3 -Molekülen reagieren, die von der Oberfläche entweichen.

Literaturverzeichnis.

(Die Arbeiten sind, wenn nichts anderes angegeben, von I. Langmuir.)

1. Ind. Engin. Chem. 20, 332 [1928]. Die Mitteilung stellt einen Bericht über die frühere Arbeit des Autors über Gase in Lampen dar. — 2. Journ. Amer. chem. Soc. 37, 1139—1167

- [1915]. „Chemical Reactions at Low Pressures.“ — 2 a. Ebenda 37, 1154 [1915]. — 3. Ebenda 34, 1310—1325 [1912]. „A Chemically Active Modification of Hydrogen.“ — 4. Ebenda 34, 860 bis 877 [1912]. „The Dissociation of Hydrogen into Atoms.“ — 5. I. Langmuir u. G. M. J. Mackay, ebenda 36, 1708—1722 [1914]. — 6. Ebenda 37, 417—458 [1915]. — 7. Ebenda 38, 1145—1156 [1919]. Diese drei Arbeiten beschreiben Bestimmungen des Dissoziationsgrades von Wasserstoff bei hohen Temperaturen. — 8. Gen. Electric Rev. 29, 153 [1926]. „Flames of Atomic Hydrogen“ und eine neue Berechnung des Dissoziationsgrades. — 9. Trans. Amer. electrochem. Soc. 29, 294 bis 295 [1916], und Gen. Electric Rev. 16, 962 [1913]. — 10. A. E. Freeman, Journ. Amer. chem. Soc. 35, 927 [1913]. — 11. Ebenda 35, 105 [1913]. „The Clean-Up of Oxygen in a Tungsten Lamp.“ — 12. I. Langmuir u. D. S. Villars, ebenda 53, 495 [1931]. — 13. Ebenda 38, 2221—2295 [1916]. „Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I.“ — 13 a. Ebenda 38, 2271 [1916]. — 14. Trans. Amer. electrochem. Soc. 29, 262 [1916]. — 15. Trans. Faraday Soc. 17, 607 [1921]. „Chemical Reactions on Surfaces.“ — 15 a. Ebenda 17, 608 [1921]. — 16. Physical Rev. [2] 22, 357 [1923]. „Electron Emission from Thoriated Tungsten Filaments.“ — 17. Met. Chem. Eng. 15, 468 [1916]. — 18. Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1848—1906 [1917]. „Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part II.“ — 19. I. Langmuir, Third Colloid Symposium Monograph (1925), S. 48 (Chemical Catalog Co., N. Y.). „The Distribution and Orientation of Molecules.“ — 20. Artikel von Langmuir, betitelt „The Effects of Molecular Disymmetry on Properties of Matter“ in Jerome Alexanders Buch Colloid Chemistry, Vol. I (1926), S. 525—546. — 20 a. Vgl. I. c. 20, S. 529—531. — 21. Proceed. National Acad. Sciences, Washington 3, 251—257 [1917]. „The Shapes of Molecules Forming the Surfaces of Liquids.“ — 22. Eine Serie von Arbeiten von N. K. Adam in Proceed. Roy. Soc. London. Vgl. das Buch Physics and Chemistry of Surfaces, N. K. Adam. Clarendon Press, Oxford 1930. — 23. I. Traube, Ann. Physik 265, 27—55 [1891]. — 24. Journ. Amer. chem. Soc. 40, 1361—1403 [1918]. „The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum.“ — 25. Physical Rev. 40, 463 [1932]. „The Mobility of Caesium Atoms Adsorbed on Tungsten.“ — 26. Ebenda [2] 8, 149—176 [1916]. „Evaporation, Condensation and Adsorption.“ — 27. Proceed. National Acad. Sciences, Washington 3, 141—147 [1917]. „The Condensation and Evaporation of Gas Molecules.“ — 28. Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2798 [1932]. „Vapor Pressures, Evaporation, Condensation and Adsorption.“ — 28 a. Ebenda 54, 2811, 2815 [1932]. — 29. Chem. Reviews 6, 451—477 [1929]. „Forces Near the Surfaces of Molecules.“ — 29 a. Ebenda 6, 473 [1929]. — 30. „The Rates of Evaporation of Atoms, Ions and Electrons from Caesium Films on Tungsten“, eine Arbeit von Langmuir und J. B. Taylor, die demnächst in Physical Rev. erscheinen wird. — 31. Science 57, 58 [1923]. — 32. Langmuir u. K. H. Kingdom, Proceed. Roy. Soc., London (A) 107, 61 [1925]. „Thermionic Effects Caused by Vapors of Alkali Metals.“ — 33. M. Born u. J. E. Mayer, Ztschr. Physik 75, 1 [1932]. — 34. H. S. Taylor, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 578 [1931]. — 35. K. B. Blodgett u. I. Langmuir, Physical Rev. [2] 40, 78—104 [1932]. „Accommodation Coefficients and Surface Films.“ — 36. Trans. Faraday Soc. 17, 621 [1921]. „Catalytic Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide by Platinum.“ — 37. A. Sherman u. H. Eyring, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2661—2675 [1932]. „Quantum Mechanics of Activated Adsorption.“

[A. 99.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

9. Deutscher Physiker- und Mathematikertag. Würzburg, 17. bis 22. September 1933.

Mit Beteiligung der Heinrich-Hertz-Gesellschaft zur Förderung des Funkwesens.

Der 1. Vorsitzende der Deutschen Gesellschaft für technische Physik, Direktor Dr. K. Mey, eröffnete die Tagung mit einer Begrüßungsansprache, in der er auf die Aufgaben hinwies, die die Physik zum Nutzen des Vaterlandes zu erfüllen hat. Zur Überwindung der Krise müssen die Physiker bemüht sein, durch Herstellung äußerst komplizierter und kunstfertiger

Erzeugnisse den Weltmarkt zu erobern und dadurch für die deutschen Physiker und Arbeiter Arbeit und Brot zu schaffen. — Prof. Dr. M. von Laue, der 1. Vorsitzende der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, wies auf die historische Bedeutung Würzburgs in der Physik hin. Hier entdeckte im Jahre 1895 Röntgen die nach ihm benannten Strahlen, hier führte W. Wien seine großen Arbeiten über Kanalstrahlen aus. Von großer Bedeutung war das Würzburger Physikalische Institut während des Weltkrieges für den Nachrichtendienst des Heeres.

In der ordentlichen Geschäftsversammlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft wurde für die nächste Amtsperiode Direktor Dr. K. Mey zum 1. Vorsitzenden der Gesellschaft gewählt.