

ZUR THEORETISCHEN DEUTUNG DER FREUNDLICH-SCHEN ADSORPTIONSISOTHERME.

Yos. Bun-ichi TAMAMUSHI.

Eingegangen am 28. Februar. 1933. Ausgegeben am 28. April. 1933.

Es sind bisher manche Versuche,¹⁰⁾ die Freundlichsche Adsorptionsisotherme:

theoretisch zu erklären. Einige von denen hatten Erfolg, obwohl sie noch nicht vollkommen befriedigend zu sein scheinen. Henry⁽²⁾ hat diese Isotherme aus der Gibbsschen Gleichung abgeleitet, wobei er die Änderung

(1) *J. Phys. Chem.*, **31** (1927), 251. Dort eine Übersicht.

(2) *Phil. Mag.*, 6, 44 (1922), 689.

der freien Oberflächenenergie des Adsorbens durch die monomolekulär adsorbierten Moleküle in Betracht gezogen hat. Nach ihm, bedeutet der Exponent $\frac{1}{n}$ das Verhältnis von der osmotischen Arbeit zur gesamten Arbeit bei der Adsorption von a Mol Adsorptivs. Später hat Bancroft⁽³⁾ eine analoge, aber noch einfachere Herleitung dieser Isotherme angegeben. Die Herleitung solcher Art, die allerdings berechtigt angesehen werden kann, soll im folgenden noch anderweitig und zwar deutlicher ausgeführt werden, indem man hierbei für die adsorbierte Phase zweidimensionale Zustandsgleichung anwendet.

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf die Grenzfläche fest-gasförmig, wo die Erscheinungen molekularkinetisch verhältnismässig leicht begreifbar sind. Die Anwendung der Gibbsschen Gleichung sowie der zweidimensionalen Zustandsgleichungen zur Grenzfläche fest-gasförmig soll aus jetzt vielfach erkannten Gründen erlaubt werden.

Man nimmt für die adsorbierte Schicht folgende Zustandsgleichung an:

$$(\sigma_0 - \sigma) \frac{1}{a} = iRT, \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

worin σ_0 die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels, σ die Oberflächenspannung der Lösung, a die adsorbierte Menge in Mol pro cm^2 der Oberfläche, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, und i eine Konstante, deren physikalische Deutung bald angegeben wird, bedeutet. Aus dieser Gleichung und der Gibbsschen Gleichung, nämlich:

$$a = -\frac{c}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

folgt eine Beziehung zwischen a und c (die Konzentration im homogenen Raum) :

$$a = kc^{\frac{1}{i}}, \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

worin k eine Integrationskonstante bedeutet. Diese letzte Beziehung stimmt formal mit der empirisch angestellten Adsorptionsisotherme (1) überein.

Es wird nun dem Exponent $\frac{1}{i}$ bzw. $\frac{1}{n}$ seine physikalische Deutung angegeben. Man hat zuerst⁽⁴⁾ den Koeffizient i etwa versuchsweise in

(3) *J. Phys. Chem.*, **31** (1927), 1501.

(4) Tamamushi, Dieses Bulletin, **1** (1926), 185.

Gleichung (2) eingeführt, der sich aber eigentlich auf der Abweichung des Zustandes der adsorbierten Schicht von dem Zustande idealer Schicht beziehen soll. Diese Abweichung hat den Grund im allgemeinen in zwei Faktoren, nämlich, die Flächenbedürfnisse der adsorbierten Moleküle einerseits und die Molekularkräfte zwischen den adsorbierten Moleküle anderseits. Man kann also in diesem Sinne eine andere Zustandsgleichung aufstellen, die inhaltlich mit Gleichung (2) identisch sein soll, und die in Analogie zu der van der Waalsschen Zustandsgleichung der Gase lautet:⁽⁵⁾

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{\varrho^2}\right)(\varrho - \beta) = RT, \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

worin π (gleich $\sigma_0 - \sigma$) den Flächendruck, ϱ (gleich $\frac{1}{a}$) die Oberfläche in cm^2 pro Mol des adsorbierten Stoffes, β das Flächenbedürfnis der adsorbierten Moleküle pro Mol und α eine Konstante, die sich auf Molekularkräfte bezieht, bedeutet.

Vergleicht man Gleichung (5) mit Gleichung (2), so bekommt man für den Koeffizient i folgenden Ausdruck:

$$i = 1 + \frac{\beta}{\varrho} - \frac{\alpha}{RT\varrho}, \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

indem man dabei den höheren Glied $\frac{\alpha\beta}{\varrho^2}$ vernachlässigt.

Der Exponent $\frac{1}{i}$ ist somit abhängig von ϱ ($\frac{1}{a}$) bzw. von der Dichte des Adsorptivs im homogenen Raum. Dieser Anspruch spricht aber der Erfahrung nicht wider, denn auch der Exponent $\frac{1}{n}$ in der Freundlich-schen Isotherme von Dichte nicht streng unabhängig ist.⁽⁶⁾

Für kleine Dichten, soweit β sowie α vernachlässigt werden können, wird i annähernd gleich 1 sein. Dementsprechend bekommt man aus der Zustandsgleichung der idealen Schicht:

$$\pi\varrho = RT \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

und der Gibbschen Gleichung folgende Beziehung

$$\alpha = kc, \quad \dots \dots \dots \quad (8)$$

die den Henryschen Satz darstellt und die für genügend kleine Dichten auch empirisch bestätigt worden ist.

(5) Vgl. Magnus, Z. anorg. u. allg. Chem., **158** (1926), 67.

(6) Vgl. Freundlich, „Kapillarchemie“ Bd. 1 (1930), 157.

Für grössere Dichten, hat man den Einfluss sowohl von β auch von α zu berücksichtigen. Der erste Einfluss wirkt immer derart, dass es den Wert von i grösser als 1 zu machen, aber der zweite wirkt verschieden, je nachdem α positiv oder negativ ausfällt. Die Zwischenmolekularkräfte könnten im Falle der adsorbierten Phase entweder anziehend oder abstossend sein, während sie sich im Falle der Gase stets anziehend wirkt.

Denkt man die Dipolmoleküle, deren elektrischer Dipol asymmetrisch im Molekül liegt, so werden sie an der Grenzfläche so orientiert, dass sie nicht nur miteinander parallel, sondern auch alle gleichgerichtet sind. Es ist klar, dass die Moleküle bei einer solchen Orientierung sich gegenseitig abstossen werden.⁽⁷⁾ In diesem Falle kommt i ohneweiteres grösser als 1 aus, da α negativ ausfällt.

Wenn aber die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche eine solche ist, dass sie zwischen ihnen ein Anziehungspotential bedingt, d. h. wenn der Wert von α positiv ausfällt, so wird i entweder grösser oder kleiner als 1 sein, je nachdem

$$\beta - \frac{\alpha}{RT} > 0, \quad \text{oder} \quad \beta - \frac{\alpha}{RT} < 0.$$

Bei mittleren oder hohen Temperaturen, dürfte im allgemeinen die erste Bedingung erfüllt werden und zwar stehen unsere meisten Beobachtungen (an der Grenzfläche fest-gasförmig) mit dieser Bedingung im Einklang. Erst bei genügend tiefen Temperaturen würde es folgen, dass der Einfluss der anziehenden Kräfte denjenigen der Raumversperrung übersteigt und somit die zweite Bedingung erfüllt wird. Die Realität solcher Verhältnisse müsste noch in bezug auf den „kritischen Zustand der adsorbierten Schicht“ diskutiert werden.⁽⁸⁾ Wenn aber, jedenfalls, solche Verhältnisse existierten, so müsste sich dies im Verlauf der Adsorptionsisotherme in der Weise äussern, dass sie bei grösseren Dichten nach der Dichte-Achse konvex sein werden, während sie anfänglich konkav nach dieser Achse oder eventuell linear verlaufen.

(7) Eine Abstossungskraft solcher Art ist von Magnus (loc. cit.) für Kohlendioxyd an Kohle angenommen worden.

(8) Hückel, „Adsorption u. Kapillarkondensation“ (1928), 195.

Nach der Potentialtheorie von Polanyi⁽⁹⁾ könnte solcher Verlauf, der zur Kondensationserscheinung entspricht, schon im Gebiete der mittleren Dichten realisiert werden. Ein einziger solcher Fall (Adsorption von Schwefeldioxyd an technischer Kohle) ist von Polanyi und Welcke⁽¹⁰⁾ beobachtet worden.

In meisten Fällen, ist es aber sehr wahrscheinlich, dass an der Grenzfläche fest- gasförmig der Einfluss der Raumversperrung denjenigen der anziehenden Kräfte übersteigt, denn die stärkeren aktiven Stellen der Oberfläche stufenweise abgesättigt werden. Es wird dann aus Gleichung (6) folgen, dass der Exponent $\frac{1}{i}$ bzw. $\frac{1}{n}$ kleiner als 1 ausfällt.

Diese Folgerung ist aber natürlich kein Beweis für die Erfahrungen, sondern etwa ein Vorbild, in dem man den wirklichen Verlauf der Adsorptionsisotherme einsehen könnte.

In Fällen, wo die aktiven Stellen der Oberfläche miteinander so weit entfernt sind, dass die Zwischenmolekularkräfte vernachlässigt werden, stellt man eine Zustandsgleichung auf, die lautet

$$\pi(\varrho - \beta) = RT. \quad \dots \quad (9)$$

Aus dieser Gleichung und der Gibbsschen Gleichung wird die bekannte Isotherme von Langmuir:⁽¹¹⁾

$$c = \frac{Ka}{1 - \beta a} \quad \dots \quad (10)$$

hergeleitet, worin K eine Integrationskonstante bedeutet.

Man sieht weiter, dass sich der Exponent $\frac{1}{i}$ bzw. $\frac{1}{n}$ bei genügend hohen Temperaturen, wo sowohl β auch α vernachlässigt werden können, gegen 1 annähert. Solche Verhältnisse sind auch empirisch erkannt worden.⁽¹²⁾

In bezug auf die Konstante k in Gleichung (4) bzw. α in der Freundlichischen Isotherme (1) wird hier nur kurz bemerkt, dass sie analog wie die Konstante K in der Langmuirschen Isotherme (10) statistisch berechnet werden könnte,⁽¹³⁾ denn die beiden Isothermen aus der Gibbsschen

(9) *Verh. Deutsch. physik. Ges.*, **18** (1916), 55; *Trans. Faraday Soc.*, **28** (1932), 330.

(10) *Z. physik. Chem.*, **132** (1928), 321.

(11) Volmer, *Z. physik. Chem.*, **115** (1925), 253; auch Tamamushi, loc. cit.

(12) Vgl. Freundlich, loc. cit. s. 159.

(13) Kar, *Physik. Z.*, **26** (1925), 614.

Gleichung in ganz analoger Weise hergeleitet wurden und die beiden Konstanten k und K dabei eine Integrationskonstante bedeuteten.

Die Überlegungen, die oben angegeben worden sind, nehmen keine Rücksicht auf die Wirkung der in der ersten Schicht adsorbierten Moleküle auf die weiter von der Oberfläche entfernten. Es musste auch dabei abgesehen werden in Fällen, wo es sich um Kapillarkondensation handelt, wo der Verlauf der Isotherme ganz in anderer Weise zu deuten ist.

*Chemisches Laboratorium,
Musashi Hochschule, Nakaarai, Tokio.*
