

Zur Auswertung der Adsorptions-Isothermen.

Von G. F. Hüttig.

Aus den Instituten für anorganische und physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 19. Juli 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Okt. 1946.)

Vor einiger Zeit hat *K. E. Zimens*¹ einen ausführlichen, zusammenfassenden Bericht zu der Frage gebracht, inwieweit aus den Adsorptions-Isothermen Rückschlüsse auf die Größe und die Qualität der Oberfläche des festen Adsorbens gezogen werden können. Insoweit das Adsorptiv im gas- oder dampfförmigen Zustand vorliegt, werden außer den grundlegenden Vorstellungen von *Langmuir* die Auswertungsverfahren von *S. Brunauer* und *P. H. Emmett*, *A. v. Itterbeek* und *W. Verleychen*, *K. Starke*, *G. F. Hüttig* und Mitarbeiter und anderen kritisch besprochen. Das sich hiebei ergebende Gesamtbild führt zu keinen untereinander übereinstimmenden Auswertungsregeln und ist nicht frei von Widersprüchen. Die *Hüttig* und Mitarbeiter vorgehaltenen Unzulänglichkeiten müssen von uns als zutreffend anerkannt werden, doch sind in der Zusammenfassung von *Zimens* unsere neueren Veröffentlichungen², welche sich um ein befriedigenderes Auswertungsverfahren bemühen, noch nicht berücksichtigt worden.

Im nachfolgenden wird die Gleichung der bekannten *Langmuirschen* Adsorptions-Isotherme, deren Gültigkeit sich auf die Gebiete kleiner Drucke beschränkt, in einer solchen Weise erweitert, daß ihre Anwendbarkeit bis heran an das Gebiet der Kapillarkondensation diskutierbar wird. Hierauf wird an einigen Beispielen die Leistungsfähigkeit dieser Gleichung in Beziehung auf die richtige Wiedergabe des Verlaufes von beobachteten Adsorptions-Isothermen untersucht. Dann wird an Hand von vorhandenem experimentellem Material geprüft, inwieweit die bei der Ableitung vorgenommenen Unterstellungen für die herangezogenen Beispiele als tatsächlich zutreffend angenommen werden dürfen. Damit wird

¹ *K. E. Zimens*, Handbuch der Katalyse, Bd. IV, S. 189–203, 233–241, Springer-Verlag, Wien 1943.

² *Z. B. G. F. Hüttig* und *T. Freitag*, Z. anorg. Chem. **252**, 95, 103–109 (1943).

schließlich auch ein Urteil gewonnen, das über die Zulässigkeit einer Identifizierung der Gleichungskonstanten mit den die Größe und die Qualität der Adsorbensoberfläche kennzeichnenden Werten entscheidet.

Für die *Langmuirsche* Gleichung der Adsorptions-Isotherme sind außer der ursprünglichen Ableitung³ später auch solche Ableitungen gegeben worden, welche die Bedingungen des Gleichgewichtszustandes als eine Gleichsetzung der Geschwindigkeit der Adsorption und derjenigen der Desorption in Ansatz bringen⁴. Stellt man die grundsätzlichen Bedenken, welche man gegen eine Ableitung statischer Zustände aus kinetischen Vorstellungen haben kann, zurück, so bietet diese Ableitungsart nennenswerte Vorteile. Sie ist von einer durchsichtigen Einfachheit, welche es gestattet, auch aus ganz andersartigen Voraussetzungen, als sie der *Langmuirschen* Relation eigen sind, die zugehörigen Gleichungen für die Adsorptions-Isotherme rasch aufzustellen und an der Beobachtung zu prüfen. Da ferner durch eine solche Betrachtungsweise nicht nur eine formale, sondern auch inhaltliche Analogie mit dem Massenwirkungsgesetz dargetan wird, wird auch eine Auswertung der Gleichungskonstanten im Sinne der Affinitätslehre auf gewohnten Wegen möglich.

Die Ableitung der *Langmuirschen* Gleichung erfolgt mit Hilfe kinetischer Vorstellungen so, daß die Geschwindigkeit ($= v_1'$), mit welcher die Moleküle eines gasförmigen Adsorptivs an der Oberfläche eines festen Adsorbens in unmittelbarer Berührung mit demselben angelagert werden, gleich ist

$$v_1' = k_1' p (\alpha - n_1) \quad (1)$$

dabei bedeutet k_1' einen Proportionalitätsfaktor (= Geschwindigkeitskonstante des Adsorptionsvorganges), p den Gasdruck des Adsorptivs, α die Anzahl der Moleküle des Adsorptivs, welche bei vollständigem monomolekularem Belag auf der Oberfläche Platz haben, und n_1 die Anzahl der Moleküle des Adsorptivs, welche im betrachteten Zeitpunkte bereits an der Oberfläche des Adsorbens festgehalten werden; man sieht, daß α proportional der Oberflächengröße des Adsorbens zu setzen ist.

Die Geschwindigkeit ($= v_1''$), mit welcher die von der starren Oberfläche festgehaltenen Gasmoleküle wieder an den Gasraum abgegeben werden, ist gleich

$$v_1'' = k_1'' \cdot n_1 \quad (2)$$

wobei hier der Proportionalitätsfaktor k_1'' die Geschwindigkeitskonstante des Desorptionsvorganges bedeutet.

Für den Gleichgewichtszustand gilt $v_1' = v_1''$, woraus sich also sofort die *Langmuirsche* Gleichung ergibt:

$$n_1 = \frac{\alpha K_1 p}{1 + K_1 p} \quad (3)$$

wobei $k_1'/k_1'' = K_1$ gesetzt wurde. Die Größe K_1 hat bei den nur zwischen Gasen stattfindenden Vorgängen ihr Analogon in der Konstante des

³ J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 (1918); **38**, 2221 (1916).

⁴ H. Dunken, Z. physik. Chem. (A) **187**, 105, 314 (1940). — G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. physik. Chem. (B) **1**, 385 (1929); Z. physik. Chem. (A) **187**, 313 (1940). — K. Fischbeck, H. Maas und H. Meisenheimer, Z. physik. Chem. (A) **171**, 385 (1935).

Massenwirkungsgesetzes (= Affinitätskonstante) und kann auch als Maß der Affinität zwischen den Molekülen des Adsorptivs und den Oberflächenmolekülen des Adsorbens angesehen werden oder, wie man auch sagt, als Maß für die Güte (Qualität) der adsorbierenden Stellen gegenüber einem bestimmten Adsorptiv. Durch die Kenntnis der Größe K_1 ergibt sich also für die Adsorptionsvorgänge (die sich ja meist zwischen Molekülen abspielen, von denen die eigentliche Chemie keine Wechselwirkungen kennt) die Möglichkeit, Affinitätsangaben analog denjenigen der klassischen Chemie zu machen und diese beiden Gebiete einer gemeinsamen Systematik einzugliedern.

Die Voraussetzungen, unter denen die obige Beziehung abgeleitet wurde, lassen eine Realisierung nur in den Gebieten kleiner Drucke erwarten. Dort allerdings pflegt die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung sehr befriedigend zu sein. Bei unseren zahlreichen Beobachtungen von Adsorptions-Isothermen, welche die Adsorption von Methanol dampf an Metalloxyden und gelegentlich auch an Metallen betreffen⁵, lassen sich die experimentellen Daten meist bis in ein etwas oberhalb $p = 5$ mm liegendes Gebiet sehr gut mit der einfachen *Langmuirschen* Gleichung erfassen. Es besteht kein Anlaß, an unseren diese Versuche betreffenden Auswertungen für die niederen Druckgebiete grundsätzlich etwas zu ändern. Übrigens können bei Stoffen, welche zur Ausbildung aktiver Zustände neigen, bei ganz kleinen Drucken Anomalien auftreten, deren Erklärung nicht nur in dem Hinweis auf die dort vorhandenen relativ großen Versuchsfehler zu liegen braucht. In der Abb. 1 gibt die mit n_1 bezeichnete Kurve den nach Gleichung (3) berechneten Verlauf wieder, wobei $\alpha = 0,123$ und $K_1 = 0,809$ gesetzt wurde. Die Zahlenwerte für die Konstanten sind in der vorliegenden Mitteilung stets so errechnet, daß p in Millimetern Quecksilber und n in Millimolen Adsorptiv pro 1 Mol Adsorbens ausgedrückt wurde.

Je höher der Druck ansteigt, desto mehr werden Ausbildungen von Molekülbelägen wahrscheinlich, welche sich als zweite und auch höhere Schicht *auf* die von der Adsorbensoberfläche unmittelbar gebundenen Adsorptiv-Moleküle anlagern. Um diesen Umständen Rechnung zu tragen, ist eine Erweiterung der einfachen *Langmuirschen* Relation erforderlich. In Analogie zu den Gleichungen (1) und (2) ergeben sich für die Anlagerung einer zweiten Molekülschicht die Beziehungen

$$v_2' = k_2' p (n_1 - n_2) \quad (4)$$

und

$$v_2'' = k_2'' \cdot n_2 \quad (5)$$

und für die Gleichgewichtsbedingung $v_2' = v_2''$ folgt

$$n_2 = n_1 \cdot \frac{K_2 p}{1 + K_2 p} = \alpha \cdot \frac{K_1 p}{1 + K_1 p} \cdot \frac{K_2 p}{1 + K_2 p} \quad (6)$$

⁵ Eine Zusammenstellung der älteren Ergebnisse ist mitgeteilt von *G. F. Hüttig* im Rahmen des von *G.-M. Schwab* herausgegebenen Handbuches der Katalyse, Bd. VI, S. 318–578, Springer-Verlag, Wien 1943.

wobei $k'_2/k''_2 = K_2$ gesetzt wurde. Dieses K_2 ist ein Maß für die Affinität zwischen den in einer Gasphase befindlichen Molekülen des Adsorptivs und den im Zustand der unmittelbaren Bindung an die Adsorbensoberfläche befindlichen Moleküle des Adsorptivs.

Hüttig und Freitag (loc. cit. S. 106) haben für die Adsorption von Methanoldampf durch ein Aluminiumpulver bei 20° die Beobachtungen bis etwa $p = 5$ mm durch die einfache Langmuirsche Beziehung (= obige Gleichung (3)) befriedigend wiedergeben können, wobei für $\alpha = 0,438$ und für $K_1 = 1,538$ zu setzen war. Soll aber nicht nur der beobachtete Verlauf in dem Gebiete niederer Drucke, sondern bis an das Gebiet der Kapillarkondensation heran (etwas oberhalb $p = 40$ mm) richtig wiedergegeben werden, dann muß eine zusätzliche Ausbildung einer adsorbierten zweiten Molekülschicht entsprechend Gleichung (6) angenommen werden, wobei gute Übereinstimmung erhalten wurde, wenn der neu hinzukommenden Konstanten K_2 der Wert = 0,00966 gegeben wurde. Man sieht, daß K_2 angenähert gleich ist $1/P$, wenn man mit P den Gleichgewichtsdruck des Methanoldampfes über der freien Flüssigkeitsoberfläche bei 20° bezeichnet; es ist $P = 96$ mm und also $1/P = 0,01042$.

Eine derartige Übereinstimmung wurde von uns in der Folgezeit auch an anderen Adsorptions-Isothermen festgestellt, und es ließ sich auch eine Deutung geben. Leitet man den sich über einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche einstellenden Gleichgewichtsdruck = P aus den gleichen kinetischen Vorstellungen ab, wie dies bei den vorangehenden Gleichungen (1) bis (6) der Fall ist, so erhält man

$$k' p o = k'' o \quad \text{oder} \quad p = k''/k' = 1/K \quad (7)$$

wobei die Größe der Flüssigkeitsoberfläche = o gesetzt wurde. Wenn es sich nun zeigt, daß K_2 und K einander angenähert gleich sind, so bedeutet dies, daß die Affinität, welche ein in der Gasphase befindliches Molekül des Adsorptivs zu einem an der Oberfläche des Adsorbens festgehaltenen Molekül des Adsorptivs hat, nicht sehr verschieden ist von der Affinität, welche das gleiche in der Gasphase befindliche Molekül des Adsorptivs zu den in der ebenen Oberfläche liegenden Molekülen seiner eigenen Flüssigkeit hat⁶. Oder man kann es auch so ausdrücken, daß es für die Affinitätsbetätigung eines in einer Oberfläche liegenden Moleküls keinen großen Unterschied bedeutet, ob es als Flüssigkeit von ausschließlich gleichartigen Molekülen umgeben ist oder ob es adsorptiv auf einer Unterlage festgehalten wird. Daß ein solcher Sachverhalt wohl nur für eine nicht aktivierte, lediglich auf van der Waalschen Kräften beruhende Adsorption zutreffen kann, ist wohl naheliegend.

Zieht man auch die dritte und die höheren Molekülanlagerungen in Betracht, so ergibt sich für die insgesamt adsorbierte Menge (= n) die Beziehung

⁶ Der zugehörige Gleichgewichtsdruck hängt natürlich außer von der Affinität auch von der Konzentration ab, welche für das auf der Oberfläche gebundene Adsorptiv in weiten Grenzen varierbar ist.

$$\begin{aligned}
 n &= n_1 + n_2 + n_3 + \dots \\
 &= \alpha \frac{K_1 p}{(1+K_1 p)} + \alpha \frac{K_1 p}{(1+K_2 p)} \cdot \frac{K_2 p}{(1+K_2 p)} + \\
 &\quad + \alpha \frac{K_1 p}{(1+K_1 p)} \cdot \frac{K_2 p}{(1+K_2 p)} \cdot \frac{K_3 p}{(1+K_3 p)} + \dots \quad (8)
 \end{aligned}$$

Wenn bereits für K_2 eine näherungsweise Gleichheit mit K besteht (tatsächlich muß K_2 ein wenig größer sein), so wird diese Annäherung der K_n -Werte um so weitgehender sein müssen, je höheren Gliedern sie angehören. Setzt man $K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = 1/P$,

so ergibt sich für (8) der folgende Ausdruck

$$n = \alpha \frac{K_1 p}{1+K_1 p} \left[1 + \frac{p/P}{1+p/P} + \left(\frac{p/P}{1+p/P} \right)^2 + \left(\frac{p/P}{1+p/P} \right)^3 + \dots \right] \quad (9)$$

oder

$$n = \alpha \frac{K_1 p}{1+K_1 p} \left[1 + \frac{p}{P} \right] \quad (10)$$

Wir wollen die vorangehend als Gleichung (10) aufgenommene Relation als erweiterte *Langmuirsche* Adsorptions-Isotherme bezeichnen. Diese unterscheidet sich von der einfachen Adsorptions-Isotherme lediglich durch das Hinzutreten des Faktors $(1+p/P)$. Durch die Erweiterung wird keine neue individuelle Konstante eingeführt, sondern der Faktor ist lediglich von einer wohl immer gut bekannten Naturkonstanten des Adsorptivs abhängig. Somit sollte es bei den zuständigen Sachverhalten immer möglich sein, neben der sich nur auf einen monomolekularen Belag beziehenden einfachen Gleichung auch die die Anlagerung von höheren Schichten berücksichtigende erweiterte Gleichung anzugeben.

Zur Beurteilung der Anwendbarkeit und der modellmäßigen Richtigkeit einer solchen Gleichung ist die Prüfung durch verschiedene Autoren an einem genügend umfangreichen Beobachtungsmaterial wohl unerlässlich. Als unseren vorläufigen Beitrag hiezu möchten wir die folgenden Beispiele vergegenwärtigen.

1. In der Abb. 1 ist die von *Hüttig* und *W. Sedlatschek*⁷ bei 20° beobachtete Adsorption von Methanoldampf an einem bei 700° vorerhitzten Fe_2O_3 -Präparat dargestellt. Das Beispiel mit dieser Vorerhitzungs-temperatur wird hier gewählt, weil eine solche Temperatur einerseits wohl ausreichend ist, um die hier unerwünschten Oberflächenaktivitäten im wesentlichen zu beseitigen, und sie anderseits nicht so hoch ist, daß in der Oberfläche teilweise Reduktion zu Fe_3O_4 zu befürchten wäre. Auf der Abszisse ist p (mm), auf der Ordinate n = Anzahl Millimole CH_3OH pro 1 Mol Fe_2O_3 aufgetragen. Die der Beobachtung entsprechenden Punkte sind in dem Diagramm geringelt eingezzeichnet. Die stark voll eingezzeichnete Kurve gibt den nach Gleichung (10) berechneten Verlauf, wobei $K_1 = 0,809$

⁷ S. 222, Tabelle 2, Kolonne 700° der Mitt. von *G. F. Hüttig* und Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. 237, 209 (1938).

und $\alpha = 1,234$ gesetzt ist; für P ist der Dampfdruck des flüssigen Methanols bei 20° , also 96 mm eingesetzt. Die so berechnete Kurve vermag die bis etwa $p = 45$ mm beobachteten Werte richtig wiederzugeben, während bei den höheren Drucken die von der Kapillarkondensation herrührenden Abweichungen in Erscheinung treten. In der Abb. 1 sind ferner gemäß der Gleichung (9) die den einzelnen Summanden n_1, n_2, n_3, \dots entsprechenden Kurven einzeln gezeichnet, ihre Summation ergibt die vorhin besprochene stark voll ausgezogene Resultierende. Während der α -Wert gegenüber Ver-

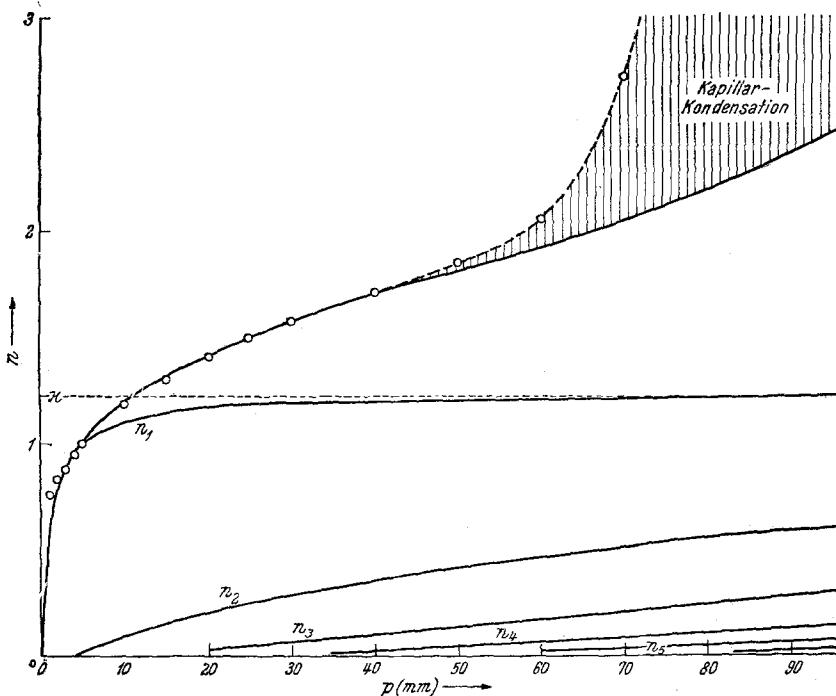


Abb. 1.

suchsfehlern wenig empfindlich ist, kann die Unsicherheit des K_1 -Wertes auf etwa $\pm 0,1$ veranschlagt werden, wobei der für $p = 1$ mm gemessene Wert mit seinem relativ hohen Fehler bei dieser Schätzung unberücksichtigt geblieben ist.

Die analoge Sachlage wie die vorangehende haben wir auch bei den in dieser Hinsicht untersuchten übrigen Adsorptions-Isothermen mit einem Metalloxyd als Adsorbens und Methanol als Adsorptiv angetroffen.

2. Falls das Adsorbens von keiner Kapillaren durchzogen ist, so würde damit eine Sachlage gegeben sein, welche für die Zuständigkeit der Gleichung (10) in dem ganzen Adsorptionsbereiche von $p = \text{Null}$ bis $p = P$ (also bis zu dem Druck, bei welchem die Verflüssigung über der planen Oberfläche

erfolgt) eine Voraussetzung ist. Aber auch die Beziehung des P -Wertes auf die ebene (und nicht gekrümmte) Flüssigkeitsoberfläche dürfte einem solchen Fall angepaßter sein. Eine solche Vorbedingung darf an einem zerriebenen Kristallpulver zumindest als näherungsweise zutreffend angenommen werden. Mein Mitarbeiter *G. Piezka*⁸ hat einen sehr reinen Bergkristall in einer Korundreibschale weitgehend zerrieben und bei 25,5° bei ansteigendem Druck (= p mm) die adsorbierte Menge des Adsorptivs (= n Millimole/1 Mol SiO_2) bestimmt. Als Adsorptiv wurde CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewählt. Es wurde beobachtet

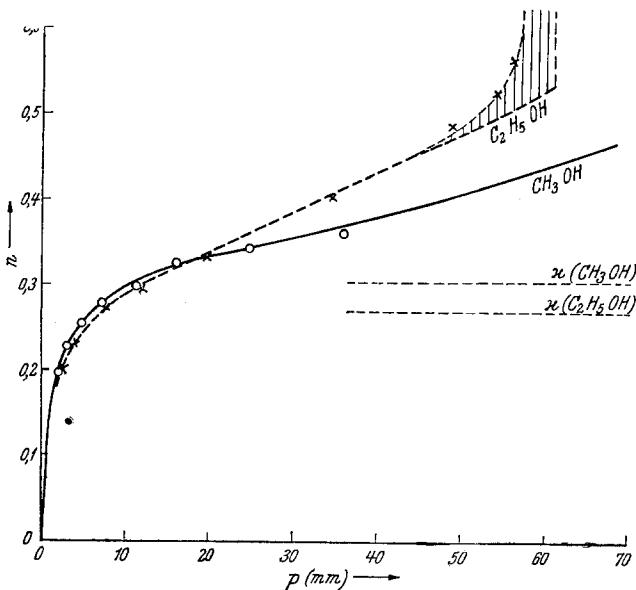


Abb. 2.

für CH_3OH :

$p = 1,9$	$3,0^*$	$5,0$	$7,3$	$11,3^*$	$16,3$	$24,7$	$35,9$
$n = 0,198$	$0,227$	$0,255$	$0,278$	$0,300$	$0,328$	$0,344$	$0,363$

und für $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

$p = 2,5$	$4,0^*$	$7,7$	$12,1^*$	$19,4$	$34,7$	$48,7$	$54,3$	$56,1$
$n = 0,203$	$0,233$	$0,276$	$0,300$	$0,336$	$0,403$	$0,487$	$0,524$	$0,565$

In der Abb. 2 sind die in bezug auf das CH_3OH beobachteten Werte geringelt, die auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bezüglichen Werte durch ein Kreuzchen bezeichnet. Die nach Gleichung (10) sich berechnenden Werte sind, insoweit sie das CH_3OH betreffen, als stark volle, insoweit sie das $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ betreffen, als stark gestrichelte Kurven eingetragen. Hierbei ist für CH_3OH $K_1 = 0,8 \pm 8$

⁸ Hier erstmalig mitgeteilte Versuchsergebnisse.

und $\alpha = 0,306$ gesetzt, ferner ist P der Sättigungsdruck des flüssigen CH_3OH über der ebenen Oberfläche bei $25,5^\circ$, das ist 130 mm; bei der Berechnung der auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bezüglichen Kurve wurde $K_1 = 1,080$ und $\alpha = 0,269$ gesetzt, ferner ist hier P durch den Wert 60,78 gegeben. Die zur Berechnung der α - und K -Werte verwendeten Wertpaare sind in der obigen Zusammenstellung der Meßergebnisse durch ein * bezeichnet. Wir stellen fest, daß sich *sämtliche* beobachteten Werte durch diese Gleichungen erfassen lassen; ausgenommen hiervon sind lediglich die bei $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in dem Bereich oberhalb $p = 48$ mm beobachteten Werte, wo relativ schwache Kapillaritätseffekte mitspielen. Daß das α für CH_3OH etwas größer ist als das α für $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ist ohne weiteres dadurch verständlich, daß auf der gleichen Oberfläche eine größere Anzahl der kleineren CH_3OH -Moleküle als der größeren $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Moleküle Platz hat. Aber auch das beobachtete Verhältnis der beiden α -Werte, nämlich $0,306 : 0,269 = 1,14$, ist großenordnungsmäßig verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß bei den Flüssigkeiten das Verhältnis des Oberflächenbedarfs für die gleiche Molekülezahl $= (46,07/0,7894)^{2/3} : (32,04/0,7915)^{2/3} = 1,28$ veranschlagt werden kann; hiebei sind in jedem Ausdruck im Zähler die Molekulargewichte, im Nenner die zugehörigen Dichten der beiden Flüssigkeiten gesetzt, so daß hier das Verhältnis der Oberfläche betrachtet wird, welche ein aus *ein* Mol Flüssigkeit bestehender Würfel hat.

Wir halten die im vorliegenden dargelegte Auswertungsart, welche die Anlagerung zweier oder mehrerer Molekülschichten mit verschiedener Bindungsstärke, zumindest bei der ersten und zweiten Schichte, in Ansatz bringt, für sinnvoller als die in unseren älteren Arbeiten vorgenommene Unterstellung über die Anwesenheit von mindestens zwei durch ihre Bindekräft sich unterscheidenden Arten von Adsorptionsstellen. Für die Festlegung der α - und der den Chemiker vor allem interessierenden K_1 -Werte leisten beide Betrachtungsweisen prinzipiell das gleiche, indem sie beide in dieser Beziehung auf der einfachen *Langmuirschen* Gleichung fußen. Während also die Aussagen unserer älteren Arbeiten über die „besser“ adsorbierenden Stellen grundsätzlich unverändert belassen werden können, sind die einer strengerer Kritik nicht standhaltenden Ausdeutungen über die „schlechter“ adsorbierenden Stellen zu streichen und allenfalls durch die Vorstellung einer adsorptiven Anlagerung von zweiten und höheren Molekülschichten zu ersetzen.

Die K_1 -Werte stellen das eigentliche Maß für die chemische Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens dar. Das Interesse an ihnen ist dann besonders groß, wenn nicht der auf *van der Waalsschen* Kräften beruhende Zwischenzustand, sondern der thermodynamisch endgültige, auf spezifisch chemischen Kräften beruhende und als „aktivierte Adsorption“ bezeichnete Zustand vorliegt. Es liegen von *G. Pietzka* Versuchsreihen über die Adsorptions-Isothermen von CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und CCl_4 an SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und ThO_2 (sowie von *G. H. Neumayr* an SnO_2) von verschiedener Vorgeschichte und bei verschiedenen Versuchstemperaturen vor. Eine kurze Mitteilung dieser Ergebnisse wird in der nachfolgenden Arbeit gegeben.