

Über die adsorptive Bindung von Methanol und Äthanol an die Oxyde des Siliciums, Titans, Zirkoniums und Thoriums.

Von G. F. Hüttig und G. Pietzka.

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

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

Wir haben eine Reihe von Adsorptions-Isothermen aufgenommen, bei welchen als Adsorptiv die Dämpfe von CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und gelegentlich auch CCl_4 und als Adsorbens SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und ThO_2 verwendet wurden. Hierbei wurde besonderer Wert auf eine weitgehende Reinigung und Trocknung der als Adsorptiva benützten Flüssigkeiten gelegt. Als Adsorbentien wurden verwendet: a) ein sehr reiner *Bergkristall*, der in einer Korundreibschale weitgehend zerrieben wurde, b) ein *Quarzglas*, welches in einem Stahlmörser gepulvert, dann in einem Platintiegel mit konzentrierter Salzsäure behandelt und nach der Filtration mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, c) ein *Rutil* und d) ein *Anatas*, welch beide letzteren Präparate sehr reine Erzeugnisse des „Vereins für chemische und metallurgische Produktion“, Prag, waren, und deren physikalische Einheitlichkeit von uns auf röntgenspektroskopischem Wege überprüft wurde, e) ZrO_2 war ein mit der Bezeichnung „reinst“ versehenes Präparat der Fa. *W. Franke*, Frankfurt a. M., das vor seiner Verwendung während 30 Minuten auf 1050° erhitzt wurde, und f) ThO_2 , ein mit der Bezeichnung „reinst“ versehenes Präparat von *E. Merck*, Darmstadt.

Die Messung der Adsorptionen erfolgte in einer Weise, wie sie grundsätzlich schon früher beschrieben wurde¹. Durch Schiefstellung des Manometerschenkels konnte eine Ablesungsgenauigkeit des Druckes p auf etwa 0,1 mm erreicht werden. Besonderes Augenmerk wurde auf die Vermeidung jedweder Berührung der Adsorptivdämpfe mit gefetteten Hähnen oder Schliffen gelegt. Bei allen im nachfolgenden mitgeteilten Ergebnissen handelt es sich um „Aufbau“-Isothermen, das heißt, dem Adsorbens wurde portionsweise der Adsorptivdampf zugeführt und die Einstellung auf

¹ G. F. Hüttig und T. Freitag, Z. anorg. Chem. 252, 97 (1943).

das Gleichgewicht erfolgte durch sinkenden Druck. Die gelegentlich im Anschluß an die Aufbau-Isothermen beobachteten Abbau-Isothermen (vgl. nachfolgend bei Anatas die bei 35,5° aufgenommene Isotherme) unterscheiden sich von den ersteren nur durch kleine; aber deutliche Abweichungen. Bei den Aufbau-Isothermen verringert sich im allgemeinen die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit steigendem n -Wert. Darüber lagert sich ein mit steigendem n -Wert periodisch einsetzender Wiederanstieg der Einstellgeschwindigkeit, der in naher ursächlicher Beziehung zu der Ausbildung aufeinanderliegender molekularer Adsorptionsschichten zu stehen scheint. Im allgemeinen ist die Einstellungsgeschwindigkeit bei C_2H_5OH nur etwa halb so groß wie bei CH_3OH und CCl_4 .

Im nachfolgenden sind die beobachteten Wertpaare der Adsorptions-Isothermen mitgeteilt. In den *ersten* Zeilen ist der Gleichgewichtsdruck = p (mm) angegeben und unmittelbar darunter der zugehörige Wert für n = (Anzahl Millimole des Adsorptivs pro ein Mol Adsorbens) vermerkt:

1. *Bergkristall* / CH_3OH bei 25,5°:

| | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 1,9$ | 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 |

2. *Bergkristall* / C_2H_5OH bei 25,5°:

| | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 2,5$ | 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 |

3. *Quarzglas* / CH_3OH bei 25,5°:

| | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 2,0$ | 3,6 | 5,0 | 7,1 | 13,1 | 23,5 | 35,0 | 45,2 |
| $n = 0,145$ | 0,174 | 0,198 | 0,221 | 0,252 | 0,297 | 0,327 | 0,352 |

4. *Quarzglas* / C_2H_5OH bei 25,5°:

| | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 1,4$ | 3,0 | 7,0 | 14,8 | 23,7 | 38,7 | 51,6 | 57,2 | 79,7 |
| $n = 0,113$ | 0,150 | 0,206 | 0,244 | 0,269 | 0,348 | 0,443 | 0,509 | 0,586 |

5. *Rutil* (A = feinteilig) / CH_3OH bei 25,5°:

| | | | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 0,2$ | 0,5 | 1,9 | 5,4 | 11,7 | 24,1 | 30,5 | 39,1 | 47,3 |
| $n = 0,467$ | 1,033 | 1,915 | 2,638 | 3,168 | 3,467 | 3,594 | 3,720 | 3,845 |
| $p = 57,2$ | 66,9 | 78,2 | | | | | | |
| $n = 3,944$ | 4,090 | 4,260 | | | | | | |

6. *Rutil* (A) / C_2H_5OH bei 25,5°:

| | | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 0,3$ | 2,4 | 2,8 | 5,0 | 7,0 | 12,6 | 29,3 |
| $n = 0,696$ | 1,280 | 1,338 | 1,570 | 1,730 | 1,998 | 2,330 |

7. *Rutil* (A) / CCl_4 bei 25,5°:

| | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 4,5$ | 8,5 | 11,6 | 15,8 | 21,6 |
| $n = 0,346$ | 0,603 | 0,802 | 1,038 | 1,368 |

8. *Rutil* (B = weniger feinteilig) / CH₃OH bei 18°:

| | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,2 | 0,3 | 0,6 | 0,7 | 1,5 | 3,6 | 8,6 |
| <i>n</i> = 0,658 | 0,950 | 1,200 | 1,220 | 1,425 | 1,815 | 2,175 |

9. *Rutil* (B) / CH₃OH bei 28,0°:

| | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,2 | 0,3 | 0,4 | 1,8 | 2,1 | 2,4 | 3,7 | 4,7 | 5,9 |
| <i>n</i> = 0,730 | 0,857 | 0,965 | 1,268 | 1,290 | 1,387 | 1,550 | 1,699 | 1,778 |
| <i>p</i> = 9,2 | 13,7 | | | | | | | |
| <i>n</i> = 1,990 | 2,170 | | | | | | | |

10. *Rutil* (B) / CH₃OH bei 38,0°:

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,5 | 0,6 | 2,4 | 2,6 | 4,9 | 5,6 | 6,8 | 7,6 |
| <i>n</i> = 0,689 | 0,794 | 1,281 | 1,410 | 1,623 | 1,642 | 1,733 | 1,798 |

11. *Rutil* (B) / CH₃OH bei 48,0°:

| | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,4 | 0,5 | 0,8 | 1,4 | 2,4 | 3,2 | 5,0 | 5,2 | 7,7 |
| <i>n</i> = 0,687 | 0,709 | 0,801 | 0,963 | 1,163 | 1,282 | 1,459 | 1,474 | 1,653 |

12. *Anatas* / CH₃OH bei 25,5°:

| | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,15 | 0,2 | 1,8 | 5,9 | 12,0 | 18,8 |
| <i>n</i> = 1,062 | 1,462 | 2,288 | 3,015 | 3,537 | 3,843 |

13. *Anatas* / CH₃OH bei 35,5°:

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,1 | 0,6 | 2,8 | 7,8 | 15,1 | 21,7 | 26,1 | 32,7 |
| <i>n</i> = 0,518 | 1,640 | 2,330 | 2,747 | 3,180 | 3,468 | 3,620 | 3,723 |
| <i>p</i> = 41,4 | 51,0 | | | | | | |
| <i>n</i> = 3,886 | 3,986 | | | | | | |

anschließend Abbau:

| | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 24,9 | 20,7 | 18,3 | 14,7 | 10,6 | 6,9 | 5,0 | 3,4 |
| <i>n</i> = 3,597 | 3,490 | 3,445 | 3,314 | 3,183 | 2,985 | 2,783 | 2,660 |
| <i>p</i> = 2,3 | 1,2 | | | | | | |
| <i>n</i> = 2,530 | 2,230 | | | | | | |

14. *Anatas* / CH₃OH bei 45,5°:

| | | | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,3 | 1,2 | 3,7 | 8,8 | 15,2 | 21,3 | 28,8 | 35,7 | 42,8 |
| <i>n</i> = 0,725 | 1,378 | 2,005 | 2,420 | 2,777 | 3,005 | 3,196 | 3,279 | 3,313 |
| <i>p</i> = 50,7 | 60,8 | | | | | | | |
| <i>n</i> = 3,378 | 3,477 | | | | | | | |

15. *ZrO₂* (geglüht) / CH₃OH bei 25,5°:

| | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,6 | 3,3 | 10,8 | 18,7 | 27,4 | 35,4 | 45,4 |
| <i>n</i> = 0,837 | 2,264 | 2,662 | 2,840 | 3,079 | 3,193 | 3,240 |

16. *ZrO₂* (ungeglüht) / CH₃OH bei 25,5°:

| | | | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <i>p</i> = 0,3 | 0,8 | 1,6 | 3,4 | 7,1 | 14,2 | 24,3 |
| <i>n</i> = 0,522 | 1,303 | 2,337 | 3,328 | 3,654 | 4,400 | 4,940 |

17. ZrO_2 (ungeglüht) / C_2H_5OH bei $25,5^\circ$:

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p =$ | 0,8 | 1,4 | 2,1 | 3,9 | 7,9 | 15,1 | 19,8 | 27,5 | 30,1 |
| $n =$ | 1,052 | 2,075 | 2,580 | 3,222 | 3,688 | 4,223 | 4,591 | 5,249 | 5,498 |

18. ThO_2 / CH_3OH bei $25,5^\circ$:

| | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| $p =$ | 0,2 | 0,6 | 0,9 | 1,4 | 2,6 | 6,5 | 10,3 | 16,3 |
| $n =$ | 2,67 | 4,30 | 6,46 | 8,07 | 9,76 | 11,48 | 12,12 | 13,08 |

19. ThO_2 / C_2H_5OH bei $25,5^\circ$:

| | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $p =$ | 0,6 | 1,4 | 2,5 | 3,5 | 6,2 | 12,5 | 23,1 | 33,9 | 39,2 |
| $n =$ | 2,203 | 3,595 | 5,190 | 7,010 | 9,150 | 10,92 | 12,19 | 13,58 | 14,80 |

Die Auswertung der voranstehenden Beobachtungsreihen erfolgte auf der Grundlage einer erweiterten *Langmuirschen* Adsorptions-Isotherme von der Form

$$n = \frac{Kp}{(1 + Kp)} \left(1 + \frac{p}{P}\right)$$

wie sie bereits früher² begründet wurde. Hierin bedeutet α die Anzahl Milli-Mole-Adsorptiv, welche bei vollständigem molekularen Belag auf 1 Mol der Adsorbensoberfläche Platz haben, K bedeutet die die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens kennzeichnende Affinitäts-Konstante und P (mm) den Dampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs auf seiner freien ebenen Oberfläche bei der Temperatur t der Isotherme. Die Feststellung der uns als Material-Konstanten interessierenden Größen α und K erfolgte praktisch so, daß in Analogie zu dem einfachen *Langmuirschen* Diagramm auf der Abszisse die beobachteten p -Werte und auf der Ordinate die zugehörigen Werte $p(1 + p/P)/n$ aufgetragen wurden. Bei der Gültigkeit der obigen Gleichung müssen die so abgebildeten Werte auf eine Gerade zu liegen kommen, deren Tangente des Neigungswinkels $= 1/\alpha$ und deren Abschnitt auf der Ordinate $= 1/\alpha K$ ist. Den Abweichungen, welche die einzelnen Punktlagen allenfalls von einem geradlinigen Verlauf aufwiesen, wurde bei Festlegung der geradlinigen Resultierenden sorgfältigst Rechnung getragen. Den in dem Gebiet von etwa $p = 1$ bis 10 mm angestellten Beobachtungen wurden bei solchen Mittelwertsbildungen ein höheres Gewicht zugebilligt, da in den Gebieten ganz kleiner Drucke sich der Beobachtungsfehler stärker auswirkt und in dem Gebiet der hohen Drucke die durch den Korrektions-Faktor $(1 + p/P)$ herangetragenen Unsicherheiten verstärkt zur Auswirkung kommen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die auf diese Weise³ ermittelten Konstanten mitgeteilt, wobei überdies der bei der Berechnung mitverwendete P -Wert vermerkt wurde.

² Vgl. in der vorangehenden Mitt. die Gleichung (10).

³ In der vorangehenden Mitt. ist die Berechnung der Konstanten für die Isothermen 1 und 2 lediglich unter Berücksichtigung je zweier Wertpaare erfolgt, so daß dort die numerischen Ergebnisse mit denjenigem der vorliegenden Tabelle nicht identisch sind.

| Nr. | Adsorbens | Adsorptiv | t^0 | P | χ | K |
|-------|-------------------------------|----------------------------------|-------|-------|--------|-------|
| 1. | SiO ₂ Bergkristall | CH ₃ OH | 25,5 | 130 | 0,30 | 1,1 |
| 2. | SiO ₂ " | C ₂ H ₅ OH | 25,5 | 60,8 | 0,27 | 1,3 |
| 3. | SiO ₂ Quarzglas | CH ₃ OH | 25,5 | 130 | 0,25 | 0,6 |
| 4. | SiO ₂ " | C ₂ H ₅ OH | 25,5 | 60,8 | 0,21 | 0,9 |
| 5. | TiO ₂ Rutil A | CH ₃ OH | 25,5 | 130 | 3,2 | 0,7 |
| 6. | TiO ₂ " " | C ₂ H ₅ OH | 25,5 | 60,8 | 1,8 | 0,9 |
| 7. | TiO ₂ " " | CCl ₄ | 25,5 | 118,5 | 3,0 | 0,027 |
| 8. | TiO ₂ Rutil B | CH ₃ OH | 18,0 | 87 | 2,2 | 1,1 |
| 9. | TiO ₂ " " | CH ₃ OH | 28,0 | 146 | 2,1 | 0,8 |
| 10. | TiO ₂ " " | CH ₃ OH | 38,0 | 240 | 2,1 | 0,7 |
| 11. | TiO ₂ " " | CH ₃ OH | 48,0 | 377 | 2,0 | 0,6 |
| 12. | TiO ₂ Anatas | CH ₃ OH | 25,5 | 130 | 3,4 | 0,9 |
| 13a. | TiO ₂ " Aufbau | CH ₃ OH | 35,5 | 216,5 | 3,2 | 1,2 |
| 13 b. | TiO ₂ " Abbau | CH ₃ OH | 35,5 | 216,5 | 3,1 | 1,6 |
| 14. | TiO ₂ Anatas | CH ₃ OH | 45,5 | 340 | 2,7 | 0,9 |
| 15. | ZrO ₂ geeglüht | CH ₃ OH | 25,5 | 130 | 2,6 | 2,0 |
| 16. | ZrO ₂ ungeeglüht | CH ₃ OH | 25,5 | 130 | 4,4? | 0,5? |
| 17. | ZrO ₂ " | C ₂ H ₅ OH | 25,5 | 60,8 | 3,6 | 1,4? |
| 18. | ThO ₂ | CH ₃ OH | 25,5 | 130 | 12,0? | 1,7? |
| 19. | ThO ₂ | C ₂ H ₅ OH | 25,5 | 60,8 | 10? | 0,7? |

Die Wiedergabe der Beobachtungen durch die obige erweiterte *Langmuirsche* Gleichung ist dort in befriedigender Weise gewährleistet, wo von vornherein wesentliche Inhomogenitäten der Oberfläche oder das Auftreten umfangreicherer Kapillarsysteme nicht zu erwarten waren. Dies sind also die durch mechanisches Zerpulvern von Bergkristall und Quarzglas entstandenen Adsorbentien (Nr. der Adsorptions-Isothermen 1 bis 4, vgl. auch die Abb. 2 der vorangehenden Mitteilung). Aber vielleicht läßt sich sogar schon hier erkennen, daß die der obigen erweiterten *Langmuirschen* Gleichung zugrunde liegende Gleichsetzung von $K_2 = 1/P$ den Charakter einer Näherung zweiter Ordnung hat, indem K_2 tatsächlich ein wenig größer ist. Das läßt sich so deuten, daß die Affinität eines gasförmigen Adsorptiv-Moleküls zu einem bereits adsorbierten Molekül denn doch noch ein klein wenig größer ist als zu einem in der ebenen flüssigen Oberfläche liegenden Adsorptiv-Molekül, oder — was keinen Gegensatz hiezu bedeutet — daß in der obigen Beziehung das P etwas kleiner einzusetzen ist, also mit einem Wert, wie er nicht dem Dampfdruck der ebenen, sondern einer kapillar gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche zukommt.

Bei den durch Ausfällung oder chemische Zersetzung entstandenen Adsorbentien (Nr. 5 bis 19) muß mit kleineren oder größeren Ungleichartigkeiten der Oberfläche gerechnet werden. Bei nahezu allen unseren TiO₂-Präparaten und dem geeglühten ZrO₂ werden die ersten ihnen zugeführten Adsorptivanteile mit einer größeren Festigkeit gebunden, als sie den in der obigen Tabelle angegebenen K -Werten entsprechen. Das wäre durch eine gesteigerte Aktivität infolge des Auftretens von Leer-

stellen, Fehlordnungen, Kanten, Rissen usw. gut erklärbar. Insolang, als die Effekte dieser Erscheinungen im Vergleich zu den übrigen (den „normalen“) gering sind, beeinträchtigen sie zwar die Genauigkeit der normalen Auswertung, ohne jedoch deren Ergebnisse illusorisch zu machen.

Berechtigte Zweifel bezüglich einer sinnvollen Auswertungsmöglichkeit unserer Ergebnisse ergeben sich bei den ungeglühten ZrO_2 -Präparaten (Nr. 16 und 17) und den ThO_2 -Präparaten (Nr. 18 und 19). Bereits der Vergleich der im Aufbau und Abbau der im Anatas gewonnenen Isotherme (Nr. 13 a und 13 b) zeigt, daß in der zwischen beiden Versuchen liegenden Zeit eine Verfestigung der adsorptiven Bindung eingetreten ist (Anstieg des K -Wertes von 1,2 auf 1,6), also daß hier eine Nachwirkungsscheinung vorliegt, welche unter den von *H. S. Taylor* geprägten Begriff der „aktivierten Adsorption“ einzuordnen ist. Abgesehen davon, daß die Vorstellungskreise, welche zu einer Ableitung der *Langmuirschen* Gleichung unter Voraussetzung *van der Waalscher* Adsorptionskräfte führen, nicht auch auf den Fall der aktivierten Adsorption anwendbar sein müssen, wird der allmählich fortschreitende Übergang von der *van der Waalschen* zur aktivierten Adsorption schwer entwirrbare Mannigfaltigkeiten verschiedener Bindungsfestigkeiten bewirken. Zustände dieser Art scheinen insbesondere schon die an dem ThO_2 beobachteten Isothermen angetroffen zu haben, so daß wir die diesbezüglichen in der Tabelle aufgenommenen Konstanten mit einem Fragezeichen versehen mußten.

Den in der Tabelle verzeichneten Konstanten entnehmen wir folgendes:

1. Dort, wo sich zwei oder mehrere Isothermen lediglich durch die Temperatur unterscheiden, sind sie durch den gleichen κ -Wert gekennzeichnet (vgl. Nr. 8, 9, 10, 11). Ein kleines und gelegentlich auch deutlicheres (vgl. Nr. 12, 13a, 13b, 14) Absinken der κ -Werte mit steigender Temperatur würde bedeuten, daß der Oberflächenbedarf der adsorbierten Moleküle mit steigender Temperatur rascher zunimmt, als es der thermischen Ausdehnung der Adsorbensoberfläche entsprechen würde. Eine solche raschere Zunahme kann auch auf eine gesteigerte Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle in der Oberfläche, also auf eine mit der Temperatur anwachsende Oberflächen-Fremd-Diffusion zurückgeführt werden.

2. Dort, wo sich zwei Isothermen lediglich dadurch unterscheiden, daß in dem einen Fall als Adsorptiv CH_3OH , in dem anderen C_2H_5OH gewählt wurde, resultiert im ersten Fall ein höherer κ -Wert als im letzteren Fall, entsprechend dem geringeren Oberflächenbedarf des CH_3OH . In den komplikationsfreien Fällen verhält sich $\kappa (CH_3OH) : \kappa (C_2H_5OH) = 1,11$ (bei Nr. 1 und 2) bzw. = 1,19 (bei Nr. 3 und 4).

3. Dort, wo sich mehrere Isothermen lediglich durch die Adsorptiv unterscheiden, ist die Bindungsfestigkeit am größten bei dem C_2H_5OH , etwas kleiner bei CH_3OH und viel kleiner bei CCl_4 (vgl. Nr. 1 und 2, ferner 3 und 4 und weiters 5, 6 und 7). Der K -Wert für die Versuche mit C_2H_5OH wurde 1,2 bis 1,5mal höher festgestellt als für die entsprechenden Versuche mit CH_3OH und 33mal so hoch als bei den

entsprechenden Versuchen mit CCl_4 . Man sieht, daß für die Affinität der Adsorptionskräfte die Moleküle des Adsorptivs und wohl insbesondere deren Dipolmoment von beherrschendem Einfluß sind.

4. Dort, wo sich mehrere Isothermen lediglich durch ihre Temperatur unterscheiden, sinkt in komplikationsfreien Fällen die Affinität der Adsorption mit wachsender Temperatur. So zeigt der Vergleich von Nr. 8, 9, 10 und 11, daß der der Isotherme von 18° zukommende K -Wert = 1,1 bei dem Übergang auf 48° auf den K -Wert = 0,6, also etwa auf die Hälfte absinkt. Bei der eben genannten Isothermenreihe läßt sich die Abhängigkeit der K -Werte von der absoluten Temperatur T leidlich ausreichend durch die Gleichung $-\ln K = -4100 / 1,985 T + 7,08$ wiedergeben. Angesichts der großen Empfindlichkeit, welche die K -Werte gegenüber Unregelmäßigkeiten und Versuchsfehlern haben, halten wir aber etwaige Bemühungen um eine Sinngebung dieser Gleichung für nicht angebracht. Insbesondere muß darauf hingewiesen werden, daß eine gesteigerte Temperatur nicht nur eine Verminderung der *van der Waalschen* Affinitätskräfte zu bewirken braucht, sondern auch gleichzeitig die Ursache des Zustandekommens von aktivierten Adsorptionen sein kann (vgl. 12, 13 a, b, 14).

5. Einen nennenswerten Einfluß auf die Größe der Adsorptions-Affinität kann auch bei sonst identischer chemischer Zusammensetzung der Zustand der Adsorbensoberfläche haben. Das einwandfreieste Beispiel stellt wohl der Vergleich von Bergkristall und Quarzglas dar (Nr. 1 und 3, ferner 2 und 4), welcher lehrt, daß an dem Bergkristall die durch den K -Wert ausgedrückte Adsorptions-Affinität gegenüber CH_3OH etwa 1,8mal, gegenüber $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ etwa 1,4mal so groß als an dem Quarzglas ist. Im allgemeinen scheint allerdings der von dem Zustand herührende Einfluß nur mäßig zu sein (vgl. z. B. Rutil/Anatas), so daß sich hier kaum eine sehr charakteristische Größe für den Zustand ergibt. Umsomehr sind aber bei der Beurteilung des starren Oberflächenzustandes Art und Ausmaß der Abweichungen von der erweiterten *Langmuirschen* Gleichung charakteristisch. Insoweit solche Anomalien von aktivierten Adsorptionen herühren, ist zu bedenken, daß diese Effekte auch von der Berührungsduer zwischen Adsorptiv und Adsorbens abhängen.

6. Innerhalb der Reihe SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und ThO_2 waren die Unterschiede der Adsorptions-Affinität gegenüber dem gleichen Adsorptiv kaum größer, als sie auch infolge von Zustandsverschiedenheiten bei dem chemisch identischen Stoff beobachtet werden. Unzweifelhaft können ZrO_2 und ThO_2 gegenüber CH_3OH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ deutlich größere Adsorptions-Affinitäten betätigen als das SiO_2 und TiO_2 . Das würde auch im Einklang mit der größeren Affinität stehen, welche das H_2O , als das erste Glied dieser homologen Reihe, gegenüber ZrO_2 und ThO_2 im Vergleich zu SiO_2 und TiO_2 hat⁴.

⁴ Vgl. R. Fricke und G. F. Hüttig, „Hydroxyde und Oxyhydrate“, Akad. Verlagsges. Leipzig 1937, S. 574 f. (Affinitätstabellen).

In dem Maße, als die Affinität in der Richtung $(\text{SiO}_2, \text{TiO}_2) \rightarrow \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ThO}_2$ gegenüber H_2O bzw. CH_3OH bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zunimmt, steigert sich auch die Tendenz zu der die endgültigen Gleichgewichte anstrebenden aktivierte Adsorption. Diese, die eigentlichen chemischen individuellen Wechselwirkungen in der Oberfläche betreffenden Vorgänge und Zustände sind es, welche den Chemiker besonders interessieren und zu deren Systematik noch sehr wenig Beobachtungsmaterial vorliegt. Bei den von uns zur Untersuchung herangezogenen Stoffsystmenen läßt sich aus thermodynamischen Gründen voraussehen, daß eine immer fortschreitende aktivierte Adsorption beispielsweise bei dem CH_3OH in einem Zerfall von CO und 2H_2 und eine Abdissoziation dieser Gase in den Gasraum bis zu sehr hohen Gleichgewichtsdrucken münden muß. Das Adsorbens würde also immer mehr den Charakter eines Katalysators annehmen⁵, bis praktisch nur die gasförmigen Zersetzungprodukte in der Gasphase enthalten sind. Zu einer aktivierte Adsorption als dem endgültigen Ziele des Geschehens könnten allenfalls die mit CCl_4 als Adsorptiv ausgeführten Versuche führen. Doch erscheint es hier wiederum nicht sichergestellt, ob die aktivierte Adsorption nicht einen Zwischenzustand auf dem Wege zu einem weiteren Vorgang darstellt (beispielsweise dem Vorgang $\text{ThO}_2 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{ThCl}_4 + \text{CO}_2$ oder Karbiddbildung und ähnliches), an welchem sich das Adsorbens nicht nur mit seiner Oberfläche, sondern als echter chemischer Partner beteiligt.

Außer den vorangehend besprochenen Versuchsreihen hat *G. H. Neumayr*⁶ in sehr verschiedenartiger Weise SnO_2 -Präparate hergestellt und die Adsorptions-Isothermen gegenüber CH_3OH -Dämpfen bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Eine kurze Mitteilung dieser Ergebnisse muß einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleiben.

⁵ Vgl. hiezu in: „Handbuch der Katalyse“, Bd. VI, Springer-Verlag, Wien 1943, den Abschnitt von *G. F. Hüttig*, „Chemische Affinität“ und „Katalytische Affinität“, S. 334 ff.

⁶ *G. H. Neumayr*, „Über die Adsorption von Methanol an Zinndioxyd“, Diplomarbeit, Deutsche Techn. Hochschule Prag 1945.