

**SAMMLUNG VIEWEG**  
**TAGESFRAGEN AUS DEN GEBIETEN**  
**DER NATURWISSENSCHAFTEN**  
**UND DER TECHNIK**

**Heft 93**

**Otto Blüh und Nandor Stark**

**Die Adsorption**



**SPRINGER FACHMEDIEN WIESBADEN GMBH**



Die „Sammlung Vieweg“ hat sich die Aufgabe gestellt, Wissens- und Forschungsgebiete, Theorien, chemisch-technische Verfahren usw., die im Stadium der Entwicklung stehen, durch zusammenfassende Behandlung unter Beifügung der wichtigsten Literaturangaben weiteren Kreisen bekanntzumachen und ihren **augenblicklichen Entwicklungsstand zu beleuchten**. Sie will dadurch die Orientierung erleichtern und die Richtung zu zeigen suchen, welche die weitere Forschung einzuschlagen hat.

Als Herausgeber der einzelnen Gebiete, auf welche sich die Sammlung Vieweg zunächst erstreckt, sind tätig, und zwar für:

- Physik** (theoretische und praktische, und mathematische Probleme):  
Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr., Dr.-Ing. E. h. **Karl Scheel**, Physikal.-Techn. Reichsanstalt, Charlottenburg;
- Chemie** (Allgemeine, Organische und Anorganische Chemie, Physikal. Chemie, Elektrochemie, Technische Chemie, Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe, Photochemie, Metallurgie, Bergbau):  
Herr Prof. Dr. **Bernhard Neumann**, Techn. Hochschule Breslau;
- Technik** (Wasser-, Straßen- und Brückenbau, Maschinen- und Elektrotechnik, Schiffsbau, mechanische, physikalische und wirtschaftliche Probleme der Technik):  
Herr Prof. Dr.-Ing. E. h. **Fritz Emde**, Techn. Hochschule Stuttgart.

### *Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“*

- Heft 31. Dr. Heinrich Faßbender: *Die technischen Grundlagen der Elektromedizin*. Mit 77 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 32 33. Prof. Rudolf Richter: *Elektrische Maschinen mit Wicklungen aus Aluminium, Zink und Eisen*. Mit 51 Abbildungen. M. 6,—.
- Heft 34. Obering. Carl Beckmann: *Haus- und Geschäfts-Telephonanlagen*. Mit 78 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 35. Dr. Aloys Müller: *Theorie der Gezeitenkräfte*. Mit 17 Abb. M. 3,—.
- Heft 36. Prof. Dr. W. Kummer: *Die Wahl der Stromart für größere elektrische Bahnen*. Mit 7 Abbildungen. M. 2,50.
- Heft 37. Dr. Reinhold Rieke: *Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie*. 2. Aufl. Mit 4 Abbildungen. M. 3,50.
- Heft 38. Prof. Dr. Albert Einstein: *Über die spezielle und die allgemeine Relativitätstheorie. (Gemeinverständlich.)* 14. Auflage. (61. bis 65. Tausend.) Mit 4 Figuren. M. 3,—.
- Heft 39/40. Dr. Richard Grammel: *Die hydrodynamischen Grundlagen des Fluges*. Mit 83 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 41/42. Ingenieur Georg Duffing: *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz und ihre technische Bedeutung*. Mit 23 Abb. M. 4,75.
- Heft 43. Dr. Robert Schwarz: *Feuerfeste und hochfeuerfeste Stoffe*. 2. vermehrte Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 2,—.
- Heft 44. Dr. Iwan Döry: *Einphasenbahnmotoren*. Mit 75 Abbildungen. M. 3,—.

Fortsetzung siehe 3. und 4. Umschlagseite.

# Die Adsorption

Von

Otto Blüh und Nandor Stark



Mit 30 Abbildungen

---

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

ISBN 978-3-663-06062-8

ISBN 978-3-663-06975-1 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-663-06975-1

---

---

**Herausgeber dieses Heftes:**  
**Geh. Reg.-Rat Prof. Dr.-Ing. e. h. Karl Scheel, Berlin**

---

---

**Alle Rechte vorbehalten**

---

## Vorwort.

Zur Abfassung des vorliegenden Buches hat uns das zweifellos zunehmende Interesse weiter Kreise an den Adsorptionsphänomenen veranlaßt. Dazu kommt noch, daß eine allgemeine Darstellung dieses Erscheinungsgebietes bisher nicht vorliegt; denn in der Kapillarchemie von Freundlich werden in dem der Adsorption gewidmeten Kapitel Flüssigkeiten und Lösungen bevorzugt behandelt, während in dem jüngst erschienenen Buche von Hückel nur die Adsorption von Gasen und Dämpfen besprochen wird und dies ausschließlich in theoretischer Hinsicht. Uns erschien es wesentlich, eine solche Zusammenfassung zu geben, welche sowohl die Gas- als auch die Lösungsadsorption an festen Körpern und mit ihr verwandte Erscheinungen berücksichtigt. Die Kürze des zur Verfügung stehenden Raumes gestattete es jedoch nicht, alle Erscheinungsgebiete in gleichmäßiger Ausführlichkeit zu behandeln und wir haben daher eine Einteilung getroffen, welche die theoretisch besser fundierten Fragen in den Vordergrund stellt. In besonderen Abschnitten sind die Einflüsse der Gasadsorptionsphänomene, hauptsächlich auf physikalische Erscheinungen, behandelt worden; desgleichen die praktisch-physikalischen Anwendungen der Adsorption.

Berlin, 12. November 1928.

**O. Blüh. N. Stark.**

# Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
Erstes Kapitel: Die Adsorption von Gasen an festen Stoffen.	
A. Experimentelle Grundlagen.	
1. Isothermen . . . . .	4
2. Adsorptionswärme . . . . .	15
B. Die Theorien der Gasadsorption.	
1. Potentialtheorien.	
a) Die Theorie von Eucken . . . . .	23
b) Die Theorie von Polányi . . . . .	29
2. Die Theorie von Langmuir . . . . .	33
3. Elektrische Adsorptionskräfte . . . . .	40
4. Elektrische Deutung der molekularen Anziehungskräfte . . . . .	42
5. Die elektrostatische Bildtheorie von Lorenz und Landé . . . . .	47
6. Die Theorien von Henry, Williams, Iliin, Frenkel und Jaquet . . . . .	56
C. Experimentelle Methoden.	
1. Bestimmung der adsorbierten Menge und der Wärmetönung . . . . .	60
2. Die Bestimmung der Oberfläche poröser Adsorbentien . . . . .	67
D. Experimentelle Untersuchungen.	
1. Die Dicke der Adsorptionsschicht . . . . .	69
2. Die Adsorption an Kohle . . . . .	72
3. Die Adsorption an verschiedenen Adsorbentien außer Kohle . . . . .	80
4. Einfluß der Adsorption auf physikalische und chemische Erscheinungen . . . . .	86
5. Praktische Anwendungen der Adsorption . . . . .	90
Zweites Kapitel: Die Adsorption von gelösten Stoffen an festen Körpern.	
A. Moleküladsorption . . . . .	94
B. Ionenadsorption . . . . .	100
Drittes Kapitel: Thermodynamik der Adsorption.	
A. Adsorption und Oberflächenspannung . . . . .	103
B. Die Ableitung des Satzes von Gibbs über die Adsorption . . . . .	107
C. Die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase . . . . .	110
Literaturverzeichnis . . . . .	118
Namenregister . . . . .	133
Sachregister . . . . .	135

## Einleitung.

Unter Adsorption verstehen wir einen Vorgang, bei welchem ein Stoff — das Adsorptiv — an einer Substanz meist anderen Aggregatzustandes — dem Adsorbens — anhaftet. Gase, Flüssigkeiten und gelöste Stoffe werden von festen Substanzen, Gase an Flüssigkeitsoberflächen adsorbiert und auch gelöste Stoffe werden häufig an den Grenzflächen der Lösung gegen Gas angereichert. In jeder Hinsicht hat die Adsorption von Gasen an festen Stoffen die größte Bedeutung, danach die von gelösten Stoffen, oder einfach von Lösungen, da dabei das Lösungsmittel eine beachtenswerte Rolle spielt. Da man vielfach im unklaren darüber war, ob das „Adsorptiv“ wirklich nur an äußeren und inneren Oberflächen festgehalten wird, oder ob nicht auch in manchen Fällen eine molekulare Verteilung des „adsorbierten“ Stoffes stattfindet, ist für das gesamte Erscheinungsgebiet die Bezeichnung „Sorption“ vorgeschlagen worden. Dieser Name hat sich aber nie richtig eingebürgert und die Unterbezeichnungen „Adsorption“ für alle die Fälle, wo man eine Oberflächenverdichtung des „Sorptivs“ am „Sorbens“, „Absorption“, wo man eine Lösung im Innern des Sorbens vermutete, sind meist nebeneinander als Hauptbezeichnungen verwendet worden. Unter dem Einfluß der Theorien der Adsorption, die der Einfachheit wegen den Vorgang so betrachteten, als ob die Moleküle des Adsorptivs an ebenen Flächen des Adsorbens festgehalten werden und die im ganzen und großen auch die Erscheinungen an den porösen Adsorbentien recht gut wiedergaben, hat die Bezeichnung Adsorption mit Recht in der Literatur immer mehr Eingang gefunden. Für die Fälle, wo eine molekulare Verteilung eines Stoffes in einem anderen vorliegt, spricht man dann von Absorption, oder weniger mißverständlich vielleicht in manchen Fällen besser von innerer Lösung. Solange man die Adsorption nicht als eine chemische Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorptiv auffaßt, definiert man als

Chemosorption wohl am besten einen Vorgang, bei welchem anschließend an eine Adsorption eine chemische Reaktion zwischen Adsorbens und Adsorptiv stattfindet.

Welcher Art die Kräfte der Adsorption sind, ist das Hauptproblem des Erscheinungsgebietes, am meisten studiert an der Adsorption von Gasen an festen Körpern. Vom allgemeinen Standpunkt müssen wir sie als elektrische Kräfte betrachten, genau so, wie ja auch die chemischen Valenzkräfte aufzufassen sind. Aber es scheint doch vorläufig wenigstens, d. h. solange wir das Wesen der chemischen Valenzkräfte nicht kennen, besser zu sein, chemische und Adsorptionskräfte nicht miteinander zu identifizieren. Es sind theoretische Ansätze vorhanden, welche die Adsorptionskräfte als die elektrisch gedeuteten van der Waalsschen Kräfte der Physik betrachten. Vielleicht werden die Ansätze zu einer Theorie der homöopolaren Bindung von Heitler und London auf Grund der Wellenmechanik auch hier wertvoll sein. Daß es sich um die Wirkung von chemischen Hauptvalenzen bei der Adsorption nicht handelt, scheint ziemlich deutlich daraus hervorzugehen, daß auch die Edelgase adsorbiert werden. Es ist auch in keinem Falle gelungen, stöchiometrische Verhältnisse bei einem reinen Adsorptionsvorgang zu konstatieren. Die leichte Reversibilität der meisten Adsorptionsverbindungen, wie die meist kleine Wärmetönung im Verhältnis zu Wärmetönungen bei chemischen Reaktionen, sprechen nicht unbedingt gegen die chemische Auffassung; bei der Adsorption sehr kleiner Gasmengen an festen Adsorbentien sind z. B. sehr hohe Wärmeeffekte beobachtet worden.

Die Theorien haben das Wesen der Adsorptionskräfte also bisher nicht restlos aufzuklären vermocht. Von Bedeutung erscheinen jene Folgerungen, welche man experimentell zu prüfen versuchte. Nach den Potentialtheorien sollten mehrfachmolekulare Adsorptionsschichten möglich sein, nach den mehr chemischen Gesichtspunkten der Langmuirschen Theorie nur monomolekulare. Die neuesten Experimente scheinen dem zweiten Standpunkt recht zu geben; gedankliche Überlegungen lassen aber nach unserem Erachten aus beiden großen Theorieklassen beliebige Schlußfolgerungen ziehen. Eine allgemeine Theorie der Adsorption darf weder den Aufbau des Adsorbens, wie die elektrischen Potentialtheorien, noch den der Adsorptivmoleküle, wie die Langmuirsche Theorie, vernachlässigen; sie muß vielmehr beide berücksichtigen. Auch hierfür sind bescheidene Ansätze vorhanden (vgl. S. 42), ebenso für eine experimentelle Bestätigung des elektrischen Verhaltens der Adsorptionskräfte, die durch äußere elektrische Kräfte beeinflusst werden können.



Bei der Gasadsorption tritt uns unter gewöhnlichen Umständen nur die Adsorption von neutralen Molekülen entgegen. In Lösungen haben wir weiter die Ionenadsorption zu berücksichtigen, aber auch hier sind die Verhältnisse nicht völlig geklärt, trotz der sicheren Kenntnis von der elektrischen Natur des Ionenfeldes. Die gründlichere Bearbeitung der Gasadsorption, welche immerhin bedeutende Aufklärungen gegeben hat, führt manchmal zu einer unkritischen Übertragung nur hier geprüfter Gedankengänge auf das Gebiet der Adsorption von Lösungen, welche dem Wesen der Sache nach unberechtigt scheint.

Über die Einteilung des Buches ist so viel zu sagen, daß die Gasadsorption an festen Stoffen aus den oben genannten Gründen bevorzugt behandelt worden ist. Zuerst werden die Experimente besprochen, die sich in zwei Gruppen scheiden: Bestimmungen der Adsorptionsisothermen und Wärmetönung. In diesem Abschnitt sind aber nur solche Arbeiten erwähnt, welche in bezug auf die Theorien von Bedeutung waren. Nunmehr folgt eine Übersicht der Theorien der Gasadsorption, zum Teil in historischer Ordnung. Darauf werden die experimentellen Methoden der Gasadsorptionsmessungen besprochen und schließlich einzelne ausgewählte Kapitel der Gasadsorption behandelt. — Es schließt sich nunmehr eine Betrachtung über Adsorption aus Lösungen an; hier sind damit im Zusammenhang stehende Themen berücksichtigt worden. Am Schluß wird die Thermodynamik der Adsorption behandelt. So führt das Buch durch fast alle Gebiete, welche unter den Namen Adsorption fallen, wenn auch häufig mit der durch den Umfang des Buches bedingten Kürze; der Titel wird somit wohl berechtigt erscheinen.

Die Literatur ist am Schlusse des Buches in alphabetischer Ordnung nach den Autornamen zusammengestellt; Arbeiten zusammenfassenden Inhaltes oder größerer Bedeutung sind mit einem Sternchen (\*) gekennzeichnet. Da auch der Titel der Arbeit angegeben ist, erübrigt sich eine Numerierung und wird sich in den wenigen vorkommenden Fällen, wo mehrere Arbeiten eines Verfassers vorliegen, die im Text erwähnte Publikation identifizieren lassen. Eine Reihe von Arbeiten, welche im Text keine Erwähnung finden konnte, ist der Vollständigkeit halber in das Verzeichnis aufgenommen worden.

## Erstes Kapitel.

# Die Adsorption von Gasen an festen Stoffen.

## A. Experimentelle Grundlagen.

### 1. Isothermen.

Seit längerer Zeit schon war die Tatsache bekannt, daß poröse Stoffe, wie Holzkohle, Meerscham usw., imstande sind, ganz erhebliche Gasmengen aufzunehmen. Die ersten Beobachtungen stammen von de Saussure und von Scheele und Fontana, ihnen folgen in weiterem Abstand Angus Smith, Chappuis, Joulin, Kayser, Bunsen, Dewar, Baerwald, Mühlhart, Travers u. a. Die anfänglichen Arbeiten beschäftigen sich noch ganz allgemein mit der Feststellung der Tatsache einer Gasverdichtung, der Abnahme der Adsorption mit steigender Temperatur, des Auftretens einer Wärmetönung, auch auf die Bedeutung der Größe und Struktur der Oberfläche wird hingewiesen (Bunsen). Die letztgenannten Arbeiten verdienen mehr als ein historisches Interesse — besonders die von Dewar (vgl. D, 5) —, jedoch sind sie durch neuere Untersuchungen als überholt zu betrachten, und es soll daher auf sie nicht näher eingegangen werden.

Je nachdem wie man die Versuche anstellt, konstatiert man, sobald man ein festes Adsorbens mit einem Gas in Berührung bringt, daß das Gewicht des Adsorbens größer wird und der Gasdruck sich verkleinert, aber das eine wie das andere nicht sofort einen konstanten Wert annimmt. Die Adsorption eines Gases geht also nicht unendlich rasch vor sich, sondern benötigt eine gewisse, meist sehr gut bestimmbare Zeit. Die Gasmoleküle, welche sich in der Wirkungszone der Adsorptionskräfte — welcher Art diese sind, bleibe vorläufig dahingestellt — schon befinden, werden näher an die Oberfläche des Adsorbens herangezogen, so daß ein gasverarmter Raum entsteht, welcher erst durch Diffusion aus dem Gasraum aufgefüllt werden muß. Soweit es sich also um die Adsorption an einer ebenen Fläche handelt, wird der Adsorptionsprozeß nur sehr kurze Zeit beanspruchen; bei den porösen Adsorbentien findet aber noch eine Diffusion des Gases in das Innere statt, welche sehr langsam verläuft. Es kann daher oftmals ein

Endwert der adsorbierten Menge oder des Gasdruckes über dem Adsorbens erst nach Stunden erreicht werden, und bei allen Messungen ist daher eine entsprechende Zeit zu warten, bis die zu messenden Größen festgestellt werden können. Der annähernde Verlauf des zeitlichen Adsorptionsvorganges wird durch Abb. 1 wiedergegeben. Eine neuere Untersuchung von Seeliger zeigt, daß Wasserstoff, Kohlendioxyd und andere Gase eine sehr große Adsorptionsgeschwindigkeit in Chabasit haben, wogegen Äthylen und Stickoxyd und auch Stickstoff nur langsam aufgenommen werden (Abb. 1). Giesen hat die Adsorptionsgeschwindigkeit von Kohlendioxyd und Ammoniak, Bergter diejenige von Stickstoff und Luft an Kokosnußkohle gemessen. Bemerkenswert ist ein zuerst steiler Anstieg und das plötzliche, knickartige Umbiegen. Die mathematische Darstellung der Erscheinung gelingt nach Bergter durch die Summe zweier  $e$ -Funktionen. Von Blythwood und Allen ist bei der Adsorption von Luft an Holzkohle die Gleichung

$$\frac{dA}{dt} = k(S - A)$$

bestätigt worden.  $A$  ist die zur Zeit  $t$  adsorbierte Gasmenge,  $S$  die bei Sättigung adsorbierte Menge,  $k$  eine Konstante. Der Verlauf des Adsorptionsvorganges selbst ist nicht einfach wegen der Gasdiffusion, welche sich bei veränderlichem Druckgefälle vollzieht, wobei gleichzeitig variable Temperaturbedingungen vorliegen, die im Zusammenhang mit der Adsorptionswärme stehen. Die Erscheinung der langsamen Adsorptionsgeschwindigkeit hat zu der Annahme Veranlassung gegeben, daß überall dort, wo sie auftritt, nicht mehr eine reine Oberflächenverdichtung des Gases stattfindet, sondern eine innere Lösung, d. h. eine molekulare Verteilung des Gases im festen Körper vorliegt; von Mac Bain ist dafür die Bezeichnung „Sorption“ eingeführt worden. Firth hat bei der Untersuchung der Adsorption von Wasserstoff durch Holzkohle feststellen können, daß Gleichgewicht erst nach vielen Stunden eintritt, und erklärt dies wie Mac Bain. Die erste rasche

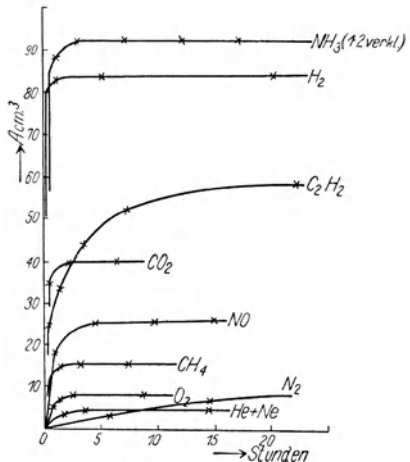


Abb. 1. (Seeliger.)

Verdichtung erfolgt auf der Oberfläche, dann setzt die langsam fortschreitende innere Lösung des Gases ein. Er glaubt so zwischen Adsorption und Absorption zu unterscheiden. Arrhenius war der Ansicht, daß, wenn bei den Sorptionserscheinungen zwei Faktoren in Betracht kommen sollten, der zweite Faktor, die Absorption oder innere Lösung, vielleicht mit Ausnahme bei Wasserstoff und Helium, zu vernachlässigen ist. In neuerer Zeit ist von Harned über die Adsorptionsgeschwindigkeit von Dämpfen berichtet worden.

Der Adsorptionsvorgang hat viel Ähnlichkeit mit dem Löslichkeitsvorgang eines Gases in einer Flüssigkeit. Man erwartet daher, daß ein ähnlicher Zusammenhang, wie er bei letzterem zwischen Druck (Konzentration) des Gases  $p$  und gelöster Gasmenge  $A$  besteht, auch hier maßgebend ist. Das Henrysche Gesetz (1803) besagt nun, daß die aufgenommene Gasmenge dem Druck proportional ist, also

$$A = k \cdot p \dots \dots (1)$$

wobei  $k$  eine Konstante bedeutet. Bei Adsorptionsvorgängen ist eine derartige Gesetzmäßigkeit im allgemeinen nur bei sehr niedrigen Drucken erfüllt, findet aber Bestätigung bei der Adsorption von Wasserstoff an Holzkohle, wie aus Versuchen von Titoff hervorgeht. Die

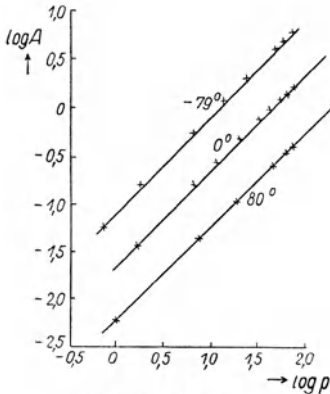


Abb. 2. (Titoff.)

Messungen erfolgten bei drei verschiedenen Temperaturen, und wie es das Henrysche Gesetz verlangt, sind die Isothermen gerade Linien. In Abb. 2 sind die Messungen im Logarithmendiagramm dargestellt (s. weiter unten).

Titoff hat sich in seiner Untersuchung die Aufgabe gestellt, eine allgemeinere Gleichung als (1) zu prüfen, von der schon bekannt war, daß sie den Adsorptionserscheinungen in Flüssigkeiten besser gerecht wird als die von Henry. Diese allgemeine Isothermengleichung ist von Freundlich angegeben worden und lautet

$$A = A_0 \cdot p^{1/n} \dots \dots \dots (2)$$

wo  $p$  den Gleichgewichtsdruck bedeutet. Graphisch dargestellt erhält man eine parabelähnliche Kurve. Die Konstante  $A_0$  wird Adsorptions-

wert bezeichnet und gibt die beim Druck 1 cm Quecksilber adsorbierte Menge an, welche für Adsorptiv wie Adsorbens charakteristisch ist. Die Größe  $1/n$  wird Adsorptionsexponent genannt.  $n$  ist immer größer als 1; wird es 1, so geht die Kurve in die Gerade über, d. h. es gilt die Henrysche Formel. Zur graphischen Darstellung eignet sich besonders gut die logarithmische Isothermengleichung

$$\log A = \log A_0 + 1/n \log p \dots \dots \dots (2')$$

weil man im  $\log A$ - $\log p$ -Diagramm gerade Linien erhält, sobald die Freundlichsche Formel gilt. Der Wert von  $1/n$  gibt, da  $1/n$  gleich dem Tangens des Neigungswinkels ist, die Neigung der Geraden an. Nun hat Titoff neben Wasserstoff noch Stickstoff, Kohlendioxyd und Ammoniakgas untersucht. Die Tabelle 1 zeigt die zusammengehörigen Werte für die Wasserstoff- und Stickstoffdrucke in Millimeter Quecksilber und die adsorbierten Mengen. Daneben sind die Werte für  $1/n$  eingetragen, und man sieht, daß dieselben für Wasserstoff den Wert 1 haben, also wie schon erwähnt, das Henrysche Gesetz gilt, für Stickstoff jedoch dies nur für die Isotherme bei  $+ 80^\circ$  annähernd zutrifft. Die  $1/n$ -Werte der beiden anderen Isothermen von Stickstoff zeigen aber weiter eine Inkonstanz, welche beweist, daß auch die Freundlichsche Isothermengleichung nicht erfüllt ist. Daher sind im Logarithmen-  
diagramm keine Geraden zu erwarten, und es stellt sich der Verlauf so dar, wie es Abb. 3 (vgl. auch Abb. 12) zeigt. Der Tabelle kann man entnehmen, daß mit zunehmenden Drucken und abnehmender Temperatur die  $1/n$ -Werte in immer stärkerem Maße kleiner als 1 werden.

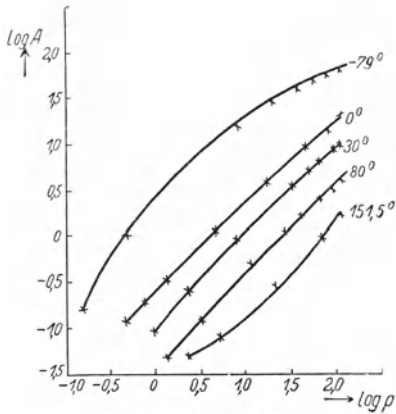


Abb. 3. (Titoff.)

Unter bestimmten Temperaturverhältnissen nimmt ein Adsorbens eine bestimmte Gasmenge auf, aber eine spezifische Adsorptionsmenge, d. h. die von 1 cm<sup>2</sup> Fläche des Adsorbens adsorbierte Gasmenge, welche für das Adsorbens charakteristisch wäre, ist nicht bekannt, bzw. kann nicht angegeben werden, weil die wirksame Oberfläche der meisten Adsorptionsmaterialien unbekannt ist. Man bezieht daher die adsorbierte Menge für gewöhnlich auf 1 g des Adsorbens.

Unter bestimmten Temperaturverhältnissen nimmt ein Adsorbens eine bestimmte Gasmenge auf, aber eine spezifische Adsorptionsmenge, d. h. die von 1 cm<sup>2</sup> Fläche des Adsorbens adsorbierte Gasmenge, welche für das Adsorbens charakteristisch wäre, ist nicht bekannt, bzw. kann nicht angegeben werden, weil die wirksame Oberfläche der meisten Adsorptionsmaterialien unbekannt ist. Man bezieht daher die adsorbierte Menge für gewöhnlich auf 1 g des Adsorbens.

Tabelle 1.

Wasserstoff			Stickstoff		
<i>p</i>	<i>A</i>	1/ <i>n</i>	<i>p</i>	<i>A</i>	1/ <i>n</i>
$t = + 80^{\circ}$ .					
10	0,0064	0,97	11,4	0,0452	1,11
35,3	0,0217	0,98	26,6	0,1154	1,07
73,9	0,0446	0,99	91,8	0,4330	0,95
183,1	0,1097	0,91	198,9	0,9021	0,94
310,8	0,1778	1,00	297,2	1,3170	0,92
454,0	0,2538	1,00	470,9	2,007	0,89
611,5	0,3413	0,93	622,7	2,572	1,00
727,3	0,4011		770,1	3,180	
$t = 0^{\circ}$ .					
17,4	0,0384	1,16	4,3	0,111	0,95
39,3	0,0983	0,78	12,1	0,298	1,02
66,9	0,1490	1,03	39,3	0,987	0,94
119,4	0,2704	0,93	129,8	3,043	0,90
206,9	0,4514	0,97	229,4	5,082	0,83
427,5	0,9139	0,94	340,1	6,047	0,76
642,1	1,3430		562,3	10,310	
$t = - 79^{\circ}$ .					
7,9	0,059	1,06	1,5	0,145	
19,0	0,148	1,01	4,6	0,894	
67,5	0,531	1,01	12,5	3,47	0,75
141,9	1,121	1,02	66,4	12,04	0,63
236,9	1,892	1,01	149,5	20,03	0,56
347,9	2,787	0,85	271,4	27,94	0,50
471,8	3,607	0,97	388,4	33,43	0,41
561,9	4,276	0,94	542,9	38,39	0,40
721,6	5,414		740,6	43,51	

Die Zunahme der Adsorption mit fallender Temperatur, welche schon aus Tabelle 1 ersichtlich ist, zeigen besonders deutlich die bei vielen verschiedenen Temperaturen vorgenommenen Messungen von Homfray. Die Verfasserin hat eine gasvolumetrische Methode angewendet, die Temperaturen zwischen  $83^{\circ}$  abs. und  $373^{\circ}$  abs. variiert und die Gase Argon, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Methan und Äthylene untersucht; das Adsorbens war Holzkohle. Die Messungen an Argon, einem Edelgas, sind darum interessant, weil hier das Adsorptiv, wie man weiß, keinerlei chemische Verwandtschaft besitzt, ja nicht einmal Assoziationsvermögen, und trotzdem eine bemerkenswerte Adsorption stattfindet. Die aufgenommenen Isothermen für Argon werden in Abb. 4 wiedergegeben, in Abb. 5 die Isothermen für Kohlendioxyd, welche mit denen für Argon völlige Ähnlichkeit zeigen. In den Abb. 6 und 7 sind zwei aus den Argonisoothermen abgeleitete Kurvenscharen, nämlich die Isobaren und Isosteren, abgebildet. Es ist also

einmal die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Temperatur gegeben (bei konstantem Druck), im zweiten Falle die Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur (gleiche adsorbierte Mengen als Parameter). (Diese Darstellungsweise kann manchmal illustrativ wirken; von Homfray ist sie z. B. angewendet worden, um eine

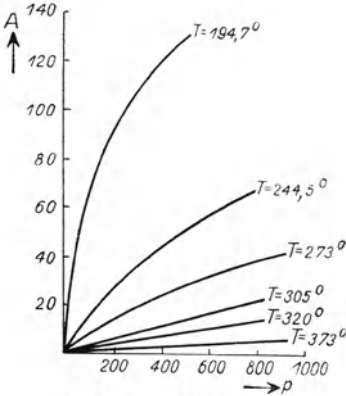


Abb. 4. (Homfray.)

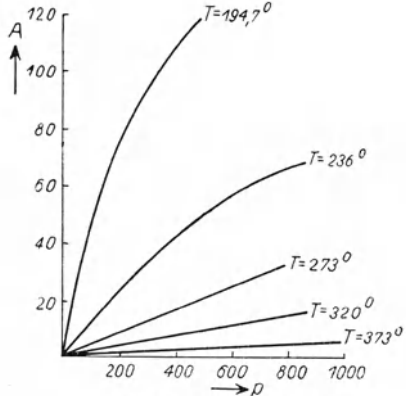


Abb. 5. (Homfray.)

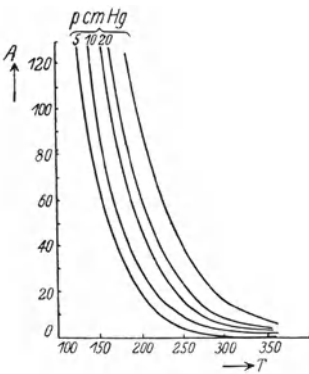


Abb. 6. (Homfray.)

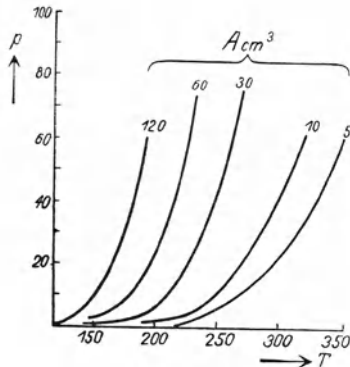


Abb. 7. (Homfray.)

Dampfdruckformel von Bertrand zu prüfen, der die Isosteren für alle Gase gehorchten.)

Die Untersuchungen von Homfray und Titoff sind sehr häufig zitiert worden, und die von ihnen gewonnenen Resultate, sowohl über den Verlauf der Adsorptionsisothermen als auch über die Adsorptionswärmen (vgl. A 2), oft bei Berechnungen herangezogen worden. Mehrere andere Arbeiten haben sich auch noch mit dem Vergleich ihrer Messungen

mit der Freundlichschen Isothermengleichung beschäftigt. Patrick hat zum ersten Male Silikagel als Adsorptionsmittel bei der Gasadsorption verwendet. Er untersuchte Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Ammoniak nach einer gasvolumetrischen Methode bei Temperaturen zwischen  $-75^{\circ}$  und  $+78^{\circ}$  C. In Abb. 8 sind seine Messungen von Schwefeldioxyd eingetragen. Dieses Gas hat seine kritische Temperatur bei  $+175^{\circ}$ , wäre also bei allen Versuchstemperaturen schon als Dampf zu bezeichnen, bleibt aber bei den kleinen angewendeten Drucken gasförmig. Nun zeigt aber die Figur, wie bei den beiden niedrigen Temperaturen  $0^{\circ}$  und  $+16^{\circ}$  C die Isotherme, die schon gegen die Sättigung umzubiegen scheint, nochmals ansteigt, d. h. es werden plötzlich wieder größere Mengen von Adsorptiv aufgenommen. Diese

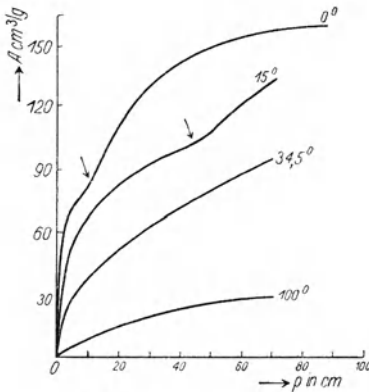


Abb. 8. (Patrick.)

Aufnahme ist aber nun keine gewöhnliche Adsorption, sondern eine Kondensation in den Poren des  $\text{SiO}_2$ -Gels, welche durch Kapillarkapillarkondensation zustande kommt. Auf die Erscheinungen der Kapillarkondensation gehen wir nicht näher ein, heben jedoch hervor, daß bei Dämpfen immer die Möglichkeit vorhanden ist, daß sie in porösen Adsorbentien zu Flüssigkeiten kondensieren. Auch andere Autoren haben diese Erscheinungen bei ihren Untersuchungen beobachten können. (Man vergleiche

das Buch von Hückel, in welchem die Kapillarkondensation ausführlich behandelt wird.) Von MacGavack und Patrick sind die Versuche Patricks ausgedehnt worden, besonders in der Richtung, welchen Einfluß der im Silikagel immer verbleibende Wasserrest auf die Adsorption von Gasen hat, worüber an anderer Stelle berichtet wird (S. 81). MacGavack und Patrick bezeichnen die Darstellung nach Gleichung (2) als einfachste und brauchbarste und haben, wie sie sagen, auf einen Vergleich mit der Langmuirschen Adsorptionsformel (s. weiter unten) verzichtet. An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, daß das verwendete Silikagel ein ähnlich chemisch träges Material unter den Adsorbentien vorstellt wie unter den Adsorptiven das Argon.

Auch Richardson hat zur Prüfung von Formel (2) die Adsorption von Kohlendioxyd und Ammoniak, und zwar an Kokosnußkohle untersucht.



Die Arbeit ist bemerkenswert, da er Drucke bis 300 cm Quecksilber verwendete und Isothermen bei etwa 20 verschiedenen Temperaturen zwischen  $-64^{\circ}$  und  $+200^{\circ}$  gemessen hat. Bei Drucken über 60 cm ist die Konstanz von  $1/n$  nicht mehr erfüllt; Gleichung (2) zeigt sich nur in sehr beschränktem Bereiche gültig. In jüngerer Zeit sind von Magnus und Cahn die Isothermen von Ammoniak und Kohlendioxyd (an Holzkohle) bestimmt worden (Näheres S. 77).

Zieht man aus den bisher besprochenen Messungen den Schluß, so muß man sagen, daß die Freundlichsche Isothermengleichung gerade so viel leistet, um den anfänglichen Verlauf der Isothermen etwas über das Henrysche Gebiet hinaus darzustellen. Die Gleichung ist in Anlehnung an experimentelle Resultate aufgestellt worden und entbehrt einer theoretischen Grundlage. Wie man aber aus fast allen Messungen sieht, geht die Adsorption mit zunehmendem Druck bei allen Temperaturen einer Sättigung entgegen; zum Teil ist diese freilich nur angedeutet, aber das nur darum, weil die Experimente nicht bis zu entsprechenden Drucken fortgeführt worden sind. Das Versagen von Gleichung (2) schon bei den bisher verwendeten Drucken zeigt uns, daß sie dem Sättigungscharakter der Isothermen keine Rechnung trägt, wie schon aus der Form der Gleichung hervorgeht<sup>1)</sup>. Von einer Isothermengleichung muß man daher erwarten, daß zwischen den Drucken und den adsorbierten Mengen ein solcher Zusammenhang besteht, daß für sehr hohe Drucke die adsorbierten Mengen konstante Werte annehmen und auch für  $p = \infty$  die adsorbierte Menge asymptotisch einem begrenzten Wert zustrebt. Es sind nun Isothermengleichungen aufgestellt worden, welche die obigen Bedingungen erfüllen, und zwar handelt es sich bei ihnen um theoretisch begründete Formeln. Auf die Berechnungen soll weiter unten besonders eingegangen werden.

Eine Adsorptionsformel, welche ihrer zu großen Unbestimmtheit wegen nur geringe Anwendung gefunden hat, ist von G. C. Schmidt angegeben worden. Sie lautet

$$p \cdot S = K \cdot A \cdot e^{\frac{A(S-A)}{K' S}},$$

wobei  $p$  der Gasdruck ist,  $S$  die adsorbierte Substanzmenge bei Sättigung,  $A$  die jeweils adsorbierte Gasmenge und  $K$  und  $K'$  konstante Größen, welche aus den Experimenten ermittelt werden müssen. Über den Weg,

---

<sup>1)</sup> Den Faktor  $1/n$  mit der adsorbierten Menge variieren zu lassen, wodurch man die Formel jeweils der Gestalt der Kurve anpassen könnte, erscheint unbefriedigend.

auf welchem man zu der Formel gelangt, sei nur so viel gesagt, daß Schmidt bei Betrachtung der Adsorption in Lösungen von der sehr richtigen, damals noch neuen Anschauung ausging, daß bei Zunahme der Konzentration eine Grenze der Adsorbierbarkeit, eine Sättigung, eintritt, und daß es sich bei der Adsorption um ein dynamisches Gleichgewicht handelt, bei welchem pro Sekunde genau soviel adsorbiert wird, wie wieder frei wird. Messungen über die Adsorption von Essigsäure an Kohle haben die Schmidtsche Formel bestätigt, und Schmidt hat sie auch auf Gase anwenden wollen. Er benutzte zuerst die experimentellen Resultate von Homfray und Titoff; in beiden Fällen mußte er zu den Werten für die Sättigung durch Extrapolation gelangen, da die Experimente der genannten Autoren nicht weit genug geführt worden sind, fand aber eine recht gute Bestätigung seiner Formel. Doch haben Schmidt und Hinteler, nachdem durch die Versuche über Adsorption in Lösungen von Dora Schmidt-Walter neue Einwände gegen die Schmidtsche Formel und deren Berechnung erhoben wurden, besondere Versuche über die Adsorption von Dämpfen, wie Benzol, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Wasser usw., durchgeführt, und zwar bis zur Sättigung. Die Schmidtsche Formel erwies sich als unbrauchbar, ja es zeigte sich in allen Fällen eine bessere Übereinstimmung mit der Freundlichschen Gleichung.

Von größter Bedeutung ist eine Isothermengleichung, welche von Langmuir auf Grund theoretischer Überlegungen gewonnen worden ist. Es sei schon hier kurz erwähnt, daß zu den Grundlagen der hier verwendeten Langmuirschen Betrachtungen die Anschauung gehört, die Adsorption als das Resultat eines kinetischen Gleichgewichts zwischen Kondensation und Verdampfung des Adsorptivs aufzufassen. Treffen Moleküle auf die Oberfläche eines Adsorbens, so werden sie eine gewisse Zeit von den Oberflächenkräften — Langmuir identifiziert sie mit chemischen Restvalenzen — festgehalten. Durch die in Kap. I, B2 angestellten Überlegungen gelangt man zu einer Isothermengleichung von der Form

$$A = \frac{a \cdot b \cdot p}{1 + b p} \dots \dots \dots (3)$$

wo  $p$  und  $A$  die gleiche Bedeutung wie früher haben,  $a$  und  $b$  sind Konstanten, deren Bedeutung a. a. O. bestimmt ist (vgl. S. 36).

Langmuir selbst hat seine Gleichung für freilich nur sehr geringe Drucke ( $10^{-2}$  mm Quecksilber) geprüft. Er hat die Adsorptionsmessungen an Materialien vorgenommen, bei welchen mit einer vollkommen ebenen Oberfläche gerechnet werden sollte, nämlich Glimmer- und Glasplättchen. Durch Verwendung einer großen Anzahl sehr dünner

Plättchen konnten ganz beträchtliche Oberflächen erzielt werden. Bei Glimmer betrug sie 5750 cm<sup>2</sup>, bei Glas nur 1966 cm<sup>2</sup>. Die Plättchen mußten ziemlich eng aneinander liegen, und Langmuir verwendet nur sehr niedrige Drucke, um eine Kapillarkondensation in den engen Zwischenräumen mit Gewißheit auszuschalten. Für die nähere Betrachtung von Gleichung (3) ist folgende Umformung brauchbar:

$$\frac{p}{A} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{a} \dots \dots \dots (3')$$

da man sie so als lineare Gleichung vor sich hat, in welcher  $1/a$  den Tangens des Neigungswinkels der Geraden angibt, welche man durch

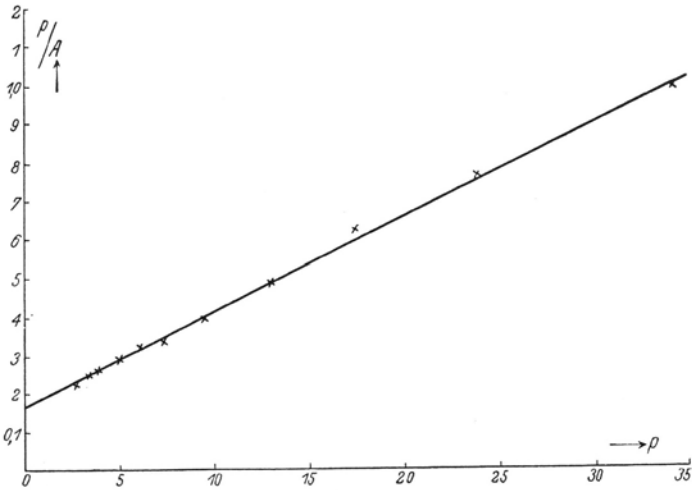


Abb. 9.

Auftragung der  $p/A$ -Werte als Ordinaten und  $p$ -Werte als Abszissen erhält;  $1/ab$  gibt den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate an. In Tabelle 2 sind die Drucke<sup>1)</sup> und die dazugehörigen adsorbierten Volumina von Stickstoff an Glimmer bei 90° abs. gegeben, und daneben die  $p/A$ -Werte eingetragen. Abb. 9 zeigt den geradlinigen Verlauf der Gleichung (3') bei Verwendung der Zahlen aus Tabelle 2.

Wie man aus der Figur sieht, schneidet die Gerade die Y-Achse annähernd bei  $0,16 = 1/ab$ . Daraus und aus dem Werte für die Neigung<sup>2)</sup> der Geraden  $1/a$  berechnet man die Konstanten:  $b = 0,156$  und  $a = 38,9$ . Setzt man diese in die Gleichung (3) ein und berechnet

<sup>1)</sup> Langmuir gibt die Drucke in Bar (Dyn/cm<sup>2</sup>) an. 1 Bar =  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mm Hg.

<sup>2)</sup> In Abb. 9. ist aus zeichnerischen Gründen die Ordinate gegenüber der Abszisse zwanzigfach vergrößert eingetragen.

Tabelle 2. Stickstoff an Glimmer (90° abs.).

$p$	$A$	$p/A$	$A'$	$p$	$A$	$p/A$	$A'$
34,0	33,0	1,03	32,8	6,1	19,0	0,32	19,0
23,8	30,8	0,77	30,8	5,0	17,0	0,29	17,0
17,3	28,2	0,63	28,2	4,0	15,1	0,26	15,1
13,0	25,5	0,49	25,5	3,4	13,4	0,25	13,4
9,5	23,9	0,4	23,9	2,8	12,0	0,23	12,0
7,4	21,6	0,34	21,6				

für die verwendeten Drucke die Volumina ( $A'$  in Tabelle 2), so erhält man eine Langmuirsche Isotherme, wie in Abb. 10 gezeigt wird. Die

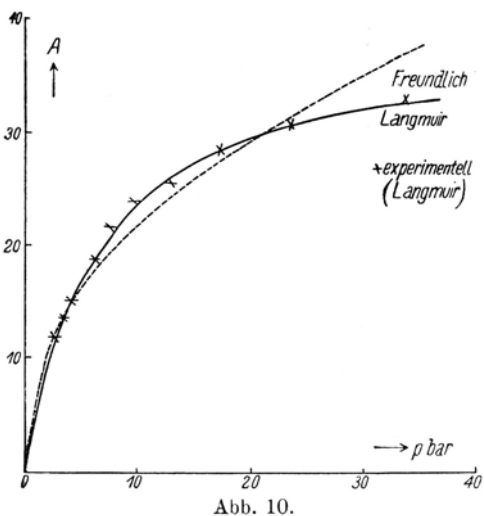


Abb. 10.

für die anderen von Langmuir untersuchten Gase, wie Methan, Kohlenoxyd usw., findet sich gute Übereinstimmung mit Gleichung (3). Wenn man  $p$  sehr klein werden läßt, geht (3) über in die Henrysche Gleichung

$$A = a b p.$$

Schreibt man (3) in der Form

$$A = \frac{a b}{\frac{1}{p} + b},$$

die man erhält, wenn man die linke Seite von (3) durch  $p$  dividiert, so sieht man, daß für sehr große  $p$

$$A = a$$

wird, d. h.  $a$  den Sättigungswert bedeutet.

experimentellen  $A$ -Werte sind auch eingetragen und liegen fast vollständig auf der Kurve. Mit den gleichen  $p$ - und  $A$ -Werten hat Langmuir die Messungen nach der Freundlichschen Formel (2) dargestellt; indem man  $A = 8,4 \cdot p^{0,417}$  setzt, erhält man eine Kurve, welche gleichfalls in Abb. 10 eingetragen ist, die jedoch nur im allerersten Stück, dem sie angepaßt ist, mit dem experimentellen Be-

Die Ergebnisse der Langmuirschen Abhandlung, welche im Zusammenhang mit der Größe der Oberflächenbesetzung bei der Adsorption stehen, gleichfalls einige Angaben über die Adsorbierbarkeit der untersuchten Gase, sind an anderer Stelle betrachtet worden (vgl. S. 70).

Eine weitere Isothermenformel sei noch erwähnt; wegen ihrer theoretischen Grundlage sei auf Kap. I, B 6 verwiesen. Williams-Henry erhalten eine Gleichung

$$A/p = K \cdot e^{-A_1 \cdot A} \quad \text{oder} \quad \log \frac{A}{p} = A_0 - A_1 \cdot A \quad \dots (4)$$

worin  $K$ ,  $A_0$  und  $A_1$  konstante Größen sind. Für kleine Werte von  $A$  geht, da der Exponentialausdruck gleich 1 wird, (4) in die Henrysche Formel (1) über. Die Beziehung (4) ist von Williams und Henry in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Homfray und anderen Autoren gefunden worden und von Williams auch an eigenen Untersuchungen über die Adsorption von Argon, Kohlendioxyd und anderen Gasen in der Nähe der kritischen Temperatur bestätigt worden. Rowe vergleicht seine Messungen gleichfalls mit (4) und beobachtet ihre Brauchbarkeit. Eine von Frenkel (vgl. S. 59) angegebene Isothermenformel wurde mit dem Experiment noch nicht verglichen.

## 2. Adsorptionswärme.

Neben den Messungen zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden Untersuchungen über die Wärmetönungen bei der Adsorption von Gasen vorgenommen. Nach dem Le Chatelierschen Prinzip muß, da wie beobachtet die Adsorption mit steigender Temperatur abnimmt, ein positiver Wärmeeffekt erwartet werden. Ein solcher ist schon sehr zeitlich entdeckt worden; neuere Messungen stammen von Titoff, Homfray, Lamb und Coolidge und von Magnus und seinen Schülern. In einfachster Weise untersucht man die Wärmetönung, welche bei der Adsorption von einer bestimmten Gasmenge an einem so gut als möglich entgasten Adsorbens ( $p = 0$ ) eintritt, bis ein bestimmter Druck über dem Adsorbens sich isotherm einstellt. Man spricht in diesem Falle von integraler Adsorptionswärme, bei welcher freilich die Anfangsbedingungen etwas unbestimmt gelassen werden. Entspricht diese Wärmetönung einer Lösungswärme, so könnte man analog zur Verdünnungswärme eine differentiale Adsorptionswärme bestimmen, bei welcher Anfangs- wie Endzustand des Adsorbens durch bestimmte adsorbierte Mengen gekennzeichnet wären. Weiter unterscheidet man noch zwei Fälle. Bei mittleren und höheren

Drucken, bei welchen sich der Druck kräftig, die adsorbierte Menge jedoch nur noch wenig ändert, wie man aus den Isothermen erkennt, wird auch bei Temperaturerhöhung die adsorbierte Menge konstant bleiben und sich nur der mit der adsorbierten Menge im Gleichgewicht stehende Gasdruck ändern. Eine unter solchen Verhältnissen auftretende Wärmetönung bezeichnet man als isosterische Adsorptionswärme (Analogon: Verdampfungswärme). Im Gebiet kleiner Drucke steigt die adsorbierte Menge so rasch, daß der Druck als fast konstant zu betrachten ist; ändert sich also nur die adsorbierte Menge bei Temperaturerhöhung ohne Druckveränderung, so spricht man von isobarischer Adsorptionswärme (analog einer Reaktionswärme in kondensierten Systemen).

In der schon oben erwähnten Arbeit hat Titoff im Anschluß an seine Isothermenbestimmungen die Adsorptionswärmen der Gase Stickstoff, Kohlendioxyd und Ammoniak bestimmt, und zwar die differentiale Adsorptionswärme in den Druckbereichen, welche er auch bei den Messungen der adsorbierten Mengen benutzte. Er verwendete ein Eiskalorimeter. In der Tabelle 4 sind die Meßresultate für Stickstoff an Holzkohle gegeben.  $q$  ist die entwickelte Wärmemenge für 1 cm<sup>8</sup> adsorbiertes Gas.

Tabelle 3.

$p$	$A$	$q$	Mittel
1,02	0,259	0,373	} 0,203
9,08	2,241	0,205	
17,73	4,198	0,182	
34,35	7,297	0,211	
53,12	10,127	0,203	
74,74	13,065	0,213	

Man erkennt, daß bei der Adsorption der ersten Gasmenge ein größerer Wärmeeffekt eintritt als bei den folgenden Zugaben, bei welchen er fast konstant bleibt. Als Mittel ergibt sich die Adsorptionswärme für Stickstoff zu 0,203, für Kohlendioxyd zu 0,290, für Ammoniak zu 0,3539 cal. Diese Werte werden nun in guter Übereinstimmung gefunden mit Zahlen, welche man für die isosterischen Adsorptionswärmen nach einem von Freundlich abgeleiteten thermodynamischen Ausdruck erhält. Wir betrachten diese Berechnungen, welche angenähert schon aus zwei Isothermen die Adsorptionswärme zu berechnen gestatten, auf S. 21. Die von Titoff berechneten Werte von  $q$  für die drei untersuchten Gase ergeben sich zu 0,173, 0,289 und 0,346 cal.

Der Mangel genauer Angaben über die Adsorptionswärmen der Gase — denn abgesehen von älteren Arbeiten und einigen orientierenden Experimenten von Homfray, kommt hier nur die Titoffsche Arbeit in Betracht — hat Magnus veranlaßt, zuerst mit Braner, dann mit Kälberer die Adsorption von Kohlendioxyd an Holzkohle bzw. Kieselsäure zu bestimmen. Über den experimentellen Teil unterrichtet C, 1. Bei Magnus und Braner waren die mittleren Meßtemperaturen 17°, 27° und 37° C. In Tabelle 5 sind die Mittel aus den Versuchsergebnissen angegeben.  $Q$  ist die aus den beobachteten Adsorptionswärmen, auf ein Mol adsorbiertes Kohlendioxyd bezogene, berechnete Wärmetönung. Das Verhältnis  $A/p$ , welches im Gebiet des Henryschen Gesetzes konstant bleiben sollte, ist hier nur als Mittelwert aus Serien vergleichbarer Messungen angegeben worden. Der Anfangsdruck ist gleich Null.

Tabelle 4.

Mitteltemperatur	$t^{\circ} \text{C}$	$p$ mm	$A$ $\text{cm}^3$	$A/p$	$Q$
17°	18,8	140	413,9	2,95	7795
	16,3	417	751,1	1,79	7514
27°	27,3	444	645,9	1,45	7440
37°	37,7	194	334,6	1,72	7662
	36,8	486	570,1	1,17	7328

Man erkennt erstens, daß mit steigendem Gleichgewichtsdruck  $p$  der Wert von  $A/p$  kleiner wird, das Henrysche Gesetz also für Kohlendioxyd nicht gilt, wie schon bekannt war. Bemerkenswert ist der auftretende Temperatureinfluß auf die Adsorptionswärme, welcher von Magnus und Braner zuerst beobachtet wurde, weil bis dahin bei den Versuchen keine Temperaturvariationen vorgenommen worden waren. Indem man in Tabelle 4 (und aus einigen von uns in der Tabelle nicht aufgenommenen Werten) für die drei mittleren Temperaturen die Mittel für die  $p$ - und  $Q$ -Werte nimmt, erhält man die folgende tabellarische Übersicht.

$p$ . . . . .	194	417	444
$Q$ bei 17° . . . . .	7740	7514	7487
$Q$ „ 27° . . . . .	—	—	7440
$Q$ „ 37° . . . . .	7662	7407	7376
$\Delta Q / \Delta t$ . . . . .	3,90	5,35	5,55

Berechnet man die Wärmetönungen unter Zuhilfenahme der Freundlichschen Adsorptionsformel in Verbindung mit der Clausius-

Clapeyronschen Gleichung (s. weiter unten), so erhält man Zahlenwerte, welche mit der Beobachtung nicht in Einklang zu bringen sind.

So wie die Langmuirsche Theorie einen Ausdruck für die Adsorptionsisotherme liefert (vgl. oben), gibt es andere Adsorptionstheorien, welche auch Formeln für die Adsorptionswärme ergeben. Dazu gehören die Euckensche und die ihr verwandte Lorenz-Landésche Theorie (s. Kap. I, B, 1 und 5).

Nach der Euckenschen Theorie ist die Adsorptionswärme im Geltungsgebiet der Henryschen Gleichung

$$Q = R \cdot C \dots \dots \dots (1)$$

wo  $C$  eine für das Adsorptiv charakteristische Konstante ist. Nach der Lorenz-Landéschen Theorie erhält man

$$Q = RC - RT \dots \dots \dots (2)$$

mit der gleichartigen Konstanten wie oben, welche eine Abnahme der Adsorption mit steigender Temperatur erwarten läßt. Magnus und Braner rechnen die  $Q$ -Werte für 17° und 37° auf den Druck Null um und kommen zu nachstehender Übersicht.

	$t$	17°	37°	Differenz
Lorenz-Landé . . . . .	$Q$	7937	7884	—
Eucken . . . . .	$C$	4289	4282	7 <sup>1)</sup>
	$C$	3999	3972	27.

Sie kommen zu dem Schluß, daß die Lorenz-Landésche Formel (2) besser erfüllt ist als die von Eucken und ziehen dieses Ergebnis zur Stütze der Lorenz-Landéschen Theorie heran. Man vergleiche in diesem Zusammenhang auch die Arbeit von Magnus über eine kinetische Theorie der Gasadsorption.

Zur weiteren Prüfung der Frage der Druckabhängigkeit der Adsorptionswärme sind die Versuche von Magnus und Kälberer mit verbesserten Hilfsmitteln (vgl. S. 66) fortgesetzt worden. Der Druckbereich war von rund 0,5 mm bis 500 mm ausgedehnt. Es zeigt sich nun bei Verwendung von Holzkohle als Adsorbens (Temp. 0° C) bei etwa 40 mm Gleichgewichtsdruck zu kleineren Drucken hin ein sehr rascher Anstieg der Adsorptionswärme, wie Abb. 11 zeigt. Um nur einen Wert zu nennen: es ist die molare Adsorptionswärme beim Druck 0,076 mm gleich 12462 cal gefunden worden. (Man vergleiche den

<sup>1)</sup> Neue Resultate ergeben für den Wert der Konstanten  $C$  nach Lorenz-Landé 3948 cal (aus Magnus und Kälberer).



gleichlautenden Befund von Keyes und Marshall, S. 80.) Dieser Wert liefert auch eine Bestätigung für eine von Magnus entwickelte Theorie der Adsorption (vgl. S. 78), wonach auf der aktiven Oberfläche Stellen besonders hohen Adsorptionspotentials vorhanden sind, welche bei kleinen Gleichgewichtsdrucken bei der Besetzung mit Gasmolekeln bevorzugt werden. Die Extrapolation des fast geraden Kurventeils auf den Druck Null ergibt für  $Q$  den Wert 7450 cal; der von Magnus und Braner gewonnene und auf  $0^{\circ}\text{C}$  bezogene ist 8000 cal.

Die Versuche wurden dann an Kieselsäure fortgesetzt. Bis zu 1400 Mikromolen, aber schon bei Drucken, welche außerhalb des normalen Henryschen Bereiches liegen, verläuft die Funktion: Adsorptionswärme—Adsorptionsmenge linear, von da ab weniger übersichtlich.

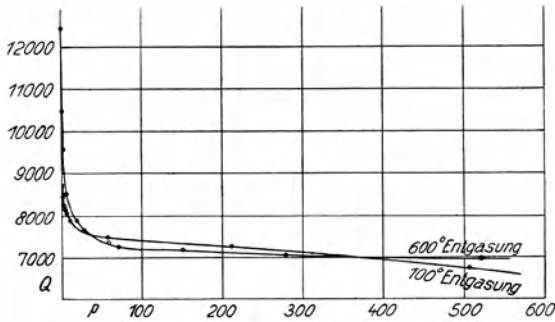


Abb. 11. (Magnus und Kälberer.)

Die Messung der Wärmetönung von mehreren organischen Dämpfen, darunter Äthyläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohole, bei der Adsorption an Holzkohle, haben Lamb und Coolidge bei  $0^{\circ}\text{C}$  vorgenommen. Die Drucke sind genügend klein gehalten worden, so daß bei dieser Temperatur noch keine Kondensation der Dämpfe stattfand. Die folgende Zusammenstellung für Methylalkohol (Tabelle 5) gibt die beobachteten Wärmemengen  $q$  für die voranstehenden adsorbierten Dampfmengen  $x$  an.

Tabelle 5.

$x \text{ cm}^3$	$q \text{ cal}$
21,67	13,39
47,42	27,64
75,27	42,76
103,27	57,44
127,40	70,08

Trägt man die Logarithmen der  $x$ - und  $q$ -Werte in einem Diagramm auf, so erhält man gerade Linien. Für jede einzelne gilt die Gleichung

$$\log q = a + b \cdot \log x$$

oder

$$q = m \cdot x^b \dots \dots \dots (3)$$

wobei  $m = 10^a$  ist. Für Methylalkohol lautet die Gleichung, wenn man die Zahlenwerte einsetzt,  $q = 0,742 \cdot x^{0,938}$ . Die Werte für  $b$  liegen für alle untersuchten Dämpfe nahe an 1. Formel (3) ist auch schon von älteren Autoren zur Darstellung ihrer Adsorptionswärmemessungen verwendet worden; sie ist analog mit Formel (2) des vorigen Abschnittes.

Eine eingehende Untersuchung nach einer neuen Methode (vgl. S. 64) haben Goldmann und Polányi über die Adsorption von Dämpfen an Kohle angestellt. Die dazugehörigen theoretischen Überlegungen werden im Zusammenhang mit der Polányischen Theorie Erwähnung finden. Es wurden Adsorptionsisothermen von Äthylchlorid, Äthyläther, Pentan und Schwefelkohlenstoff aufgenommen; sie zeigten keinen Anhaltspunkt dafür, daß Kapillarkondensation eingetreten wäre. Aus den Isothermen gewinnt man sogenannte „Affinitätskurven“, welche den Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge und der „Benetzungsaffinität“ darstellen. Die Benetzungsaffinität  $A_x$  bei der Belegung  $x$  ist die Energie, welche beim isothermen Übergang von flüssigem Adsorptiv auf das Adsorbens frei wird. Ist  $p_x$  der Gleichgewichtsdruck über dem Adsorbens bei der Belegung  $x$  und  $p_s$  der Sättigungsdruck, so ist

$$A_x = RT \cdot \log p_s/p_x,$$

und mit Hilfe dieser Gleichung werden die Affinitätskurven gewonnen. Durch weitere Überlegungen gewinnen die Autoren einen Ausdruck für die differentiale Benetzungswärme

$$U_x = A_x - T \left( \frac{\partial A_x}{\partial T} \right)_x = RT^2 \left( \frac{\partial \log p_x}{\partial T} \right)_x - RT^2 \frac{d \log p_s}{dT}.$$

Man kann aus zwei Isothermen oder Affinitätskurven von benachbarter Temperatur dann eine „Wärmekurve“ berechnen, in der  $U_x$  als Funktion von  $x$  dargestellt wird. Von Polányi und Welke sind die Messungen auf Schwefeldioxyd ausgedehnt und die den experimentell bestimmten Isothermen entsprechenden Wärmekurven berechnet worden (vgl. auch S. 32). Die Autoren gelangen dann zu einem Resultat, welches mit dem oben von Magnus und Kälberer gefundenen

— große Adsorptionswärmen bei kleinen adsorbierten Mengen — übereinstimmt. Auch hier ist bei der Adsorption von  $5 \cdot 10^{-3}$  der Höchstmenge, das Adsorptiv sehr stark gebunden, und es tritt eine Wärmetönung von 20 000 cal auf; wachsende adsorbierte Mengen sind nur noch mit etwa 6000 cal gebunden.

Wie schon oben erwähnt, läßt sich die Wärmetönung aus den Adsorptionsisothermen berechnen, ja angenähert schon aus Werten für zwei Isothermen. Man geht von der Clausius-Clapeyronschen Gleichung (für die Verdampfungswärme) aus, indem man annimmt, daß die adsorbierte Phase einen besonderen Aggregatzustand darstellt. Die differentiale Adsorptionswärme ist dann

$$q = T \cdot \frac{dp}{dT} (V - v) \dots \dots \dots (4)$$

wo  $V$  das spezifische Volum des freien Gases (Volum von 1 g) und  $v$  das spezifische Volum des adsorbierten Gases ist. Man kann  $v$  gegen  $V$  vernachlässigen und schreibt

$$q = T \cdot V \cdot \frac{dp}{dT} \dots \dots \dots (4')$$

Den Quotienten  $\frac{dp}{dT}$  berechnet man aus der Isothermenschar.

Wir legen zunächst die Freundlichsche Formel (2) des vorigen Abschnittes für die Adorpstionsisotherme zugrunde in der Form

$$v = v_0 \cdot p^{1/n} \quad \text{oder} \quad \lg p = n \cdot \lg \frac{v}{v_0} \dots \dots \dots (5)$$

wo  $v_0$  das bei  $p = 1$  adsorbierte Gasvolum ist; der Wert von  $1/n$  muß wenigstens für gewisse Intervalle der Isothermen konstant sein.

Aus (5) erhält man durch logarithmische Differentiation nach  $T$ :

$$\frac{d \lg \frac{v}{v_0}}{dT} = \frac{d \frac{1}{n}}{dT} \lg p + \frac{1}{n p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

Daraus resultiert

$$\frac{dp}{dT} = p \cdot n \left( \frac{d \lg \frac{v}{v_0}}{dT} - n \cdot \lg \frac{v}{v_0} \cdot \frac{d \frac{1}{n}}{dT} \right)$$

Für die Isosteren ist  $v = konst.$ , d. h.  $\frac{dv}{dT} = 0$  oder  $\frac{d \lg v}{dT} = 0$ ,  
so daß

$$\frac{dp}{dT} = -np \left( \frac{d \lg v_0}{dT} + n \cdot \lg \frac{v}{v_0} \cdot \frac{d \frac{1}{n}}{dT} \right) \dots \dots \dots (6)$$

Führt man (6) in (4') ein und berücksichtigt:  $pV = RT$ , so erhält man

$$q = -RT^2 n \left( \frac{d \lg v_0}{dT} + n \lg \frac{v}{v_0} \cdot \frac{d \frac{1}{n}}{dT} \right) \dots \dots \dots (7)$$

Um die integrale Adsorptionswärme  $Q$  zu erhalten, muß man das Mittel von  $q$  zwischen 0 und  $v$  bilden:

$$Q = \frac{1}{v} \int_0^v q \cdot dv = -nRT^2 \left\{ \frac{d \lg v_0}{dT} + n \left( \lg \frac{v}{v_0} - 1 \right) \frac{d \frac{1}{n}}{dT} \right\} \quad (8)$$

Zur Berechnung von  $Q$  muß man wenigstens bei zwei nahe beieinander liegenden Temperaturen die Werte für  $v_0$  und  $1/n$  kennen, um die auftretenden Differentialquotienten nach der Temperatur angenähert bestimmen zu können (Bildung der Differenzenquotienten). Diese Berechnungen hat Titoff vorgenommen und mit seinen gleichlaufenden Beobachtungen verglichen; er erhielt eine ziemliche Übereinstimmung, während von Magnus und Braner, gleichfalls unter Zugrundelegung der Freundlich'schen Isothermengleichung, eine solche nicht erzielt wurde.

Vergleichen wir noch die Adsorptionswärmen verschiedener Gase an einem Adsorbens, z. B. Holzkohle, so finden wir einen regelmäßigen Anstieg der Adsorptionswärmetonung  $U = Q + RT$  mit dem Siedepunkt nach einer der sogenannten Trouton'schen Regel ( $L/T_s \simeq 22$ ) ähnlichen Beziehung (Tabelle 6):

$$\frac{U}{\sqrt{T_s}} = Konst.,$$

wo  $T_s$  die absolute Siedetemperatur ist. Der Ausdruck zeigt den engen Zusammenhang, welcher zwischen Kondensation und Adsorption besteht; auch die letztere läßt sich daher auf die Wirkung von der Waal'scher Kräfte zurückführen. Vergleicht man die Adsorptionswärmen mit

den Verdampfungswärmen  $L_g$  (in Tabelle 6 sind einige Werte für  $L_g$  eingetragen), so sieht man, daß die ersteren größer sind.

Tabelle 6.

Gas	$U$	$T_g$	$U/\sqrt{T_g}$	$L_g$
He . . . . .	615	4	305	24
H <sub>2</sub> . . . . .	2 500	20,4	550	220
N <sub>2</sub> . . . . .	4 400	77,3	505	1 370
Ar . . . . .	4 200	87,2	450	1 500
CO . . . . .	4 800	83,1	530	1 400
CH <sub>4</sub> . . . . .	5 500	111,7	520	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	7 500	194,6	540	3 000
NH <sub>3</sub> . . . . .	8 700	240	560	—
H <sub>2</sub> O . . . . .	12 400	373	700	10 000

Man kann der Tabelle 6 auch noch entnehmen, daß die Adsorptionswärmen für die meisten Gase rund 5000 cal betragen. Berechnen wir daraus die Adsorptionsenergie für 1 Molekül in Erg, so erhalten wir

$$\frac{5000 \cdot 4,19 \cdot 10^7}{6,06 \cdot 10^{23}} = 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ Erg/Molekül}^1).$$

## B. Die Theorien der Gasadsorption.

Den Ausführungen des vorangegangenen Abschnittes konnte man entnehmen, daß die älteren Experimentatoren sich damit begnügten, ihre Resultate, sowohl in bezug auf Messung der Isothermen wie auf die der Adsorptionswärme, durch Formeln darzustellen, welche theoretisch nicht begründet waren. Das Versagen dieser Formeln und das immer größer werdende Interesse an der Erscheinung der Adsorption selbst, hat Veranlassung gegeben, sich theoretisch mit ihr zu beschäftigen. In manchen Fällen ist man zu Ausdrücken gelangt, wo die Übereinstimmung mit dem Experiment eine gute war. Bei allen Betrachtungen mußten Annahmen gemacht werden, die den Vorgang mehr oder weniger idealisierten. Die hauptsächlichsten Arbeiten sind hier im folgenden in historischer Reihenfolge besprochen, einmal jedoch unterbrochen von Betrachtungen allgemeiner Natur.

### 1. Potentialtheorien.

#### a) Die Theorie von Eucken.

Die Theorie von Eucken geht von der Annahme aus, daß die Gaspartikel von der adsorbierenden Oberfläche angezogen werden, und zwar um so stärker, je näher sie dieser Oberfläche sind. Das sich

<sup>1)</sup> Vgl. Fußnote auf S. 49.

einstellende Gleichgewicht wird von der Temperaturbewegung beeinflußt und schließlich wird sich ein dem Sedimentationsgleichgewicht ähnliches Gleichgewicht einstellen. Das Ziel der Theorie besteht darin, den experimentell bestimmten Verlauf der Adsorptionskurven verständlich zu machen und aus diesem Verlauf die Adsorptionskraft zu bestimmen. Man betrachtet nur kleine Drucke, so daß eine Wechselwirkung der Moleküle auch im adsorbierten Zustand nicht in Frage kommt.

Wir bezeichnen das Adsorptionspotential mit  $\varphi(x)$  und wollen darunter die Arbeit verstehen, welche gewonnen wird, wenn das Molekül aus dem Unendlichen in die Entfernung  $x$  von der Adsorptionsfläche gebracht wird. Es sei

$$\varphi = - \frac{a}{x^\alpha} \dots \dots \dots (1)$$

wo  $a$  und  $\alpha$  positive Konstanten bedeuten, die von der physikalischen Beschaffenheit des Adsorbens und Adsorptivs abhängen. Ferner sei  $c_\infty$  die Konzentration des Gases in sehr großer (exakt unendlich großer) Entfernung von der Oberfläche. Dann ist die Konzentration in der Entfernung  $x$  von der Oberfläche nach dem Boltzmannschen Satz

$$c_x = c_\infty \cdot e^{-\frac{\varphi}{kT}} \dots \dots \dots (2)$$

wo  $k = \frac{R}{N}$  die Boltzmannsche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur ist. Die Konzentrationszunahme  $dA$  in der Schicht zwischen  $x$  und  $x + dx$  ist

$$dA = O(c_x - c_\infty) dx \dots \dots \dots (3)$$

wobei  $O$  die (zunächst geometrische) Oberfläche des Adsorbens bedeutet. Die adsorbierte Menge  $A$  ist also

$$A = O \int_{x_0}^{\infty} (c_x - c_\infty) dx \dots \dots \dots (3')$$

$x_0$  bedeutet hier die Minimalentfernung, bis zu welcher sich der Mittelpunkt eines Adsorptivmoleküls der Oberfläche nähern kann (also etwa den Molekülradius).

Setzen wir nun (2) in (3') ein, so ist

$$A = O \cdot c_\infty \int_{x_0}^{\infty} (e^{\frac{a}{x^\alpha kT}} - 1) dx.$$

Nach der Substitution  $y = \frac{a}{x^\alpha k T}$  wird

$$A = \frac{O c_\infty}{\alpha} \sqrt[\alpha]{\frac{a}{k T}} \int_0^{y_0} (e^y - 1) \frac{dy}{y^{1+1/\alpha}} \dots \dots \dots (3'')$$

wobei  $y_0 = \frac{a}{x_0^\alpha k T} \gg 1$ . Wir entwickeln jetzt im Integral (3'')  $e^y$  in eine Reihe und erhalten nach einer elementaren Rechnung

$$A = \frac{O c_\infty x_0 e^{C/T}}{C} \dots \dots \dots (4)$$

$$\alpha \frac{C}{T} - b(\alpha)$$

hierin ist  $b(\alpha)$  eine angenähert angebbare Funktion und  $C = \frac{a}{x_0^\alpha k}$ . Wir werden  $b(\alpha)$  im folgenden, da es im allgemeinen klein gegen  $\alpha \frac{C}{T}$  ist, vernachlässigen, um den Ausdruck handlicher zu machen. Die Gleichung (4) lautet dann

$$A = \frac{c_\infty O x_0}{\alpha C} T e^{C/T} \dots \dots \dots (4')$$

Man sieht, daß man prinzipiell aus  $A/c_\infty$ , also aus der Neigung der Adsorptionsisothermen bei zwei verschiedenen Temperaturen und bei bekanntem  $O x_0$  die Werte von  $\alpha$  und  $C$  bestimmen kann. Die Konstanten  $O x_0$ ,  $\alpha$ ,  $C$  und  $b$  der Formel (4) bestimmt man, indem man sie so zu wählen versucht, daß die verschiedenen Isothermen möglichst genau dargestellt werden (siehe die von Eucken entworfene Tabelle 7).

Wenn wir noch in Formel (4) statt der Konzentration  $c_\infty$  den Druck  $p$  einführen:  $c_\infty = \frac{p}{RT}$ , so wird

$$A = A_0 p e^{C/T}, \text{ wo } A_0 = \frac{O c_\infty x_0}{\alpha R C} \dots \dots \dots (4'')$$

ist; oder

$$\log A = \log p + \frac{C}{T} + konst.$$

Um noch den Rissen und Zerklüftungen der Oberfläche Rechnung zu tragen, setzen wir in (3) statt  $O$

$$O' = O \frac{x_0^\varepsilon}{x^\varepsilon} \quad (\varepsilon \text{ eine positive Zahl}).$$

Die Bedeutung dieses Ansatzes ist unmittelbar klar; für  $x = x_0$  ist  $O' = O$ . Man macht sich ihn etwa folgendermaßen verständlich.

Bei einer stark zerklüfteten Oberfläche werden die Äquipotentialflächen bei zunehmendem Abstand von der Oberfläche immer kleiner und man kann in gewisser Annäherung so rechnen, als ob die Fläche noch immer eben, aber stark verkleinert wäre.  $O$  bedeutet dann die wirksame Oberfläche bei unmittelbarer Berührung der Moleküle mit der Oberfläche. Rechnet man mit obigem Ansatz, so erhält man für  $A$  eine ähnliche Formel wie (4), nur hängt  $b$  jetzt noch von  $\varepsilon$  ab.

Eucken ergänzt die Theorie noch, indem er neben der Anziehungskraft (1) noch eine Abstoßungskraft zwischen Adsorptiv und Adsorbens einführt. Die letztere tritt besonders in Wirksamkeit, wenn das Molekül der Adsorptionsfläche sehr nahe gekommen ist, in Analogie zu den van der Waalsschen Kräften. In diesem Falle lautet das Adsorptionspotential

$$\varphi_1 = -\frac{a}{x^\alpha} + \frac{a'}{x^\nu} \dots \dots \dots (1')$$

wo  $a'$  und  $\nu$  positive Zahlen bedeuten sollen. Die Moleküle werden sich in einer bestimmten Ruhelage anlagern, d. h. dort, wo Anziehungs- und Repulsionskraft gleich werden. Unser  $x_0$  stellt jetzt den Abstand der Ruhelage von der Oberfläche dar. Die Konstante  $a'$  läßt sich durch  $a$ ,  $x_0$ ,  $\alpha$  und  $\nu$  ausdrücken. In der Ruhelage muß

$$\left(\frac{d\varphi_1}{dx}\right)_{x=x_0} = \frac{\alpha a}{x_0^{\alpha+1}} - \frac{\nu a'}{x_0^{\nu+1}} = 0$$

sein oder

$$a' = \frac{\alpha}{\nu} \cdot \frac{a}{x_0^{\alpha-\nu}}$$

Somit hat man für

$$\varphi_1 = -a \left( \frac{1}{x^\alpha} - \frac{\alpha}{\nu x_0^{\alpha-\nu}} \cdot \frac{1}{x^\nu} \right) \dots \dots \dots (1'')$$

Geht man jetzt mit  $\varphi_1$  in Ausdruck (3') und führt die zu (4) führenden Rechenoperationen durch, so erhält man wieder Ausdruck (4) für  $A$ , mit dem Unterschied, daß  $C$  jetzt folgendes bedeutet:

$$C = \frac{a}{x_0^\alpha k} \left( 1 - \frac{\alpha}{\nu} \right) \dots \dots \dots (5)$$

und  $b$  eine Funktion von  $\alpha$  und  $\nu$  ist.

Dies kann man auch ohne Rechnung leicht einsehen.  $kC = \frac{\alpha}{x_0^\alpha}$  ist nämlich [siehe Formel (1) oder (1')] nichts anderes, als der Wert des Adsorptionspotentials im Punkte  $x_0$ . Hier ist

$$kC = \varphi_{1x=x_0} = a \left( \frac{1}{x^\alpha} - \frac{\alpha}{\nu x_0^{\alpha-\nu}} \cdot \frac{1}{x^\nu} \right)_{x=x_0} = \frac{a}{x_0^\alpha} \left( 1 - \frac{\alpha}{\nu} \right)$$



Durch Einführung einer Repulsionskraft wird die Anpassungsfähigkeit der Theorie an die Beobachtungen vergrößert, denn es wird neben  $\alpha$  noch eine zunächst nur empirisch zu bestimmende Konstante  $\nu$  eingeführt. Die ergänzte Theorie entspricht selbstverständlich den Beobachtungen besser (siehe weiter unten); man wird jedoch erkennen, daß der Einfluß des Adsorptionspotentials auf den Verlauf der Isotherme verhältnismäßig geringfügig ist, was auch aus molekular-theoretischen Gründen ziemlich nahegelegt wird.

Für die Euckensche Theorie ist nämlich charakteristisch (im Gegensatz zur Bildtheorie, siehe unten), daß das Adsorptionspotential von der Temperatur unabhängig ist, mit anderen Worten, die Konstante  $a$  ist temperaturunabhängig, d. h. richtungsunabhängig. Nach Euckens Meinung würde ein temperaturabhängiges  $a$  einen sehr großen Einfluß haben und müßte der Verlauf der Isotherme ein völlig anderer sein. Auf die spezielle Form (z. B. auf die Werte von  $\alpha$  und  $\nu$ ) des Kraftgesetzes kommt es nicht so sehr an. Auf diesen Punkt werden wir weiter unten bei der Besprechung der Bildtheorie noch zurückkommen (S. 47).

Berechnung der Adsorptionswärme. Wie wir gesehen haben, geht die Adsorption bei Wärmeabgabe vor sich. Die auftretende Wärmemenge pro Flächeneinheit berechnet sich nach der Euckenschen Theorie zu

$$Q = \int_{x_0}^{\infty} \varphi (c_{\infty} - c_x) dx \dots \dots \dots (6)$$

Wir rechnen hier mit  $\varphi$  statt mit  $\varphi_1$ , und zwar der Einfachheit halber; wir können dann in der Endformel für  $C$  den Ausdruck (5) schreiben und so der Repulsionskraft Rechnung tragen.

Führt man  $c_x$  aus (2) in (6) ein, so erhält man

$$Q = c_{\infty} \int_{x_0}^{\infty} \frac{a}{x^{\alpha}} \left( e^{\frac{a}{x^{\alpha} k T}} - 1 \right) dx \dots \dots \dots (6')$$

oder, wenn man wieder  $y = \frac{a}{x^{\alpha} k T}$  setzt,

$$Q = \frac{c_{\infty}}{\alpha} k T \sqrt{\frac{a}{k T}} \int_0^{y_0} (e^y - 1) \frac{dy}{y^{1/\alpha}} = \frac{c_{\infty}}{\alpha} k T \sqrt{\frac{a}{k T y_0}} e^{y_0} = \frac{c_{\infty}}{\alpha} k T x_0 e^{y_0}$$

mit denselben Vernachlässigungen wie früher.

Die Wärmemenge pro Mol adsorbierter Menge ist

$$q = \frac{QN}{A} = \frac{\frac{c_\infty}{\alpha} kT x_0 e^{y_0} \cdot N}{\frac{c_\infty x_0 e^{y_0}}{\alpha y_0}} = kT N y_0 = RC \dots (7)$$

wo  $N$  die Loschmidtsche Zahl ist. Dieses Resultat wurde erhalten, indem man bei der Auswertung des obigen Integrals (6') ziemliche Vernachlässigungen macht. Rechnet man etwas strenger, also mit Formel (4), indem man  $b(\alpha)$  berücksichtigt, so erhält man

$$q = RC - RT \frac{b(\alpha)}{\alpha} \dots \dots \dots (7')$$

Man sieht, daß wenn man mit größerer Näherung rechnet,  $q$  temperaturabhängig wird, und zwar linear. Aus der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung

$$q - u = T \frac{\partial q}{\partial T},$$

wo  $u$  die Wärmetönung ist, folgt

$$u = RC.$$

Da  $b(\alpha)$ , wie man aus der Auswertung des bestimmten Integrals (3''') sieht, nicht sehr von  $\alpha$  abweichen kann, setzen wir zunächst  $b(\alpha) \sim \alpha$ , dann haben wir  $q = R(C - T)$ ; wie man sieht, verschwindet  $q$  für  $T = C$ . Dies hat eine recht anschauliche Bedeutung, denn  $C$  ist, wie aus der Tabelle von S. 18 ersichtlich, eine im allgemeinen recht hohe

Tabelle 7.

$T$	$\log A/c_\infty$ beob.	$\log A/c_\infty$ ber. I	$\log A/c_\infty$ ber. II	$\log A/c_\infty$ ber. III
373	0,391	0,380	0,384	0,39
381	0,526	0,513	0,507	0,53
320	0,695	0,739	0,74	0,745
306,5	0,851	0,854	0,8555	0,86
282,3	1,111	1,088	1,088	1,09
273	1,199	1,190	1,187	1,19
244,5	1,551	1,571	1,549	1,54

I. ist nach (4) ber. mit  $C = 2300$ ,  $\alpha = 4$ ,  $b = 5,7$ ,  $\log O \cdot x_0 = -1,02$ , —.

II. " " " " "  $C = 2200$ ,  $\alpha = 4$ ,  $b = 0,0$ ,  $\log O \cdot x_0 = -0,8$ , —.

III. " " " " "  $C = 1980$ ,  $\alpha = 4$ ,  $b = 0,0$ ,  $\log O \cdot x_0 = -2,31$ ,  $\nu = 6$ .

Temperatur und hat dieselben Eigenschaften, wie die kritische Temperatur. Magnus ist der Meinung, daß dies die Ursache dafür sein könnte, daß die sprunghafte Änderung der Adsorptionserscheinungen ausbleibt, wenn man von einer Adsorptionsisotherme unterhalb der kritischen Temperatur zu einer oberhalb derselben liegenden übergeht.

In Tabelle 7 sind die von Frl. Homfray beobachteten adsorbierten Mengen von Stickstoff an Kohle, mit denen aus der Euckenschen Formel für verschiedene Fälle berechneten zusammengestellt. Die adsorbierten Mengen beziehen sich auf 1 g Kohle.

Will man die Euckenschen Untersuchungen zusammenfassen, so kann man sagen, daß die Adsorptionskräfte mit den van der Waals'schen Kräften wesensgleich sind, und daß diese Kräfte temperaturunabhängig sind. Ihre Reichweite ist etwa von der Größenordnung der Molekulardimensionen ( $10^{-8}$  cm). Neben der Anziehungskraft muß die Repulsionskraft berücksichtigt werden.

### b) Die Theorie von Polányi.

Ebenso wie Eucken nimmt Polányi ein temperaturunabhängiges Adsorptionspotential an. Den Raum über dem Adsorbens, wo das Adsorptionspotential  $\varepsilon$  einen von Null verschiedenen Wert hat, nennt Polányi den Adsorptionsraum. Auch in diesem Raume sollen die gewöhnlichen Zustandsgleichungen des Adsorptivs Gültigkeit haben. Die freie Energie des Adsorptivs im Adsorptionsraum soll bei gegebener Temperatur nur von der Dichte an der fraglichen Stelle, nicht aber vom Dichtegefälle abhängen. Weiterhin wird angenommen, daß das Gefälle des Adsorptionspotentials sich auch noch über Entfernungen von der Adsorptionsfläche erstreckt, die gegenüber den Moleküldimensionen groß sind.

In einem Gefäß von der Höhe  $h$ , dessen Grundfläche als Adsorptionsfläche von der Größe  $O$  gedacht ist, seien  $N_0$  Mole eines Gases eingeschlossen. Die freie Energie eines Mols des Adsorptivs in der Entfernung  $x$  von der Grundfläche ist

$$f_1 = f - \varepsilon(x) \dots \dots \dots (1)$$

wenn  $f$  die freie Energie des Gases in Abwesenheit der Adsorptionskräfte bedeutet und  $\varepsilon(x)$  das Adsorptionspotential in der Entfernung  $x$  ist.

Ausführlicher geschrieben lautet Formel (1)

$$f_1 = f[n(x), T] - \varepsilon(x) \dots \dots \dots (1')$$

wo  $n(x)$  die Dichteverteilung in Molen beim Gleichgewicht vorstellt. Die freie Energie  $F$  des ganzen Gases ist

$$F = O \int_0^h f_1 [n(x), T] n(x) dx$$

und

$$O \int_0^h n(x) dx = N_0 \dots \dots \dots (2)$$

Wie die Thermodynamik lehrt, ist die freie Energie im Gleichgewicht ein Minimum. Nimmt man  $O$ ,  $h$  und  $T$  als konstant an, so ergibt sich dieses Minimum unter der Nebenbedingung (2), wie eine einfache Rechnung zeigt, zu

$$\begin{aligned} f [n(x), T] + n(x) \left\{ \frac{\partial f [n(x), T]}{\partial n(x)} \right\}_T - \varepsilon(x) \\ = f(n, T) + n \cdot \left\{ \frac{\partial f(n, T)}{\partial n} \right\}_T \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

wo  $n$  ohne Argument den Wert von  $n(x)$  bedeuten soll, wenn  $\varepsilon(x)$  verschwindet, d. h. die gewöhnliche Gasdichte herrscht. Wäre  $\varepsilon(x)$  bekannt, würde man auch die freie Energie im Adsorptionsraum kennen, und aus dieser würde sich die Dichteverteilung  $n(x)$  ermitteln lassen. Aus letzterer bestimmt sich die adsorbierte Menge wie bei Eucken zu:

$$A = O \int_0^\infty [n(x) - n] dx \dots \dots \dots (4)$$

In der Tat ist aber der Verlauf des Adsorptionspotentials nicht bekannt. Es läßt sich aber, wie Polányi gezeigt hat,  $\varepsilon(x)$  aus einer einzigen, unterhalb der kritischen Temperatur des Adsorptivs experimentell bestimmten Adsorptionsisotherme, ermitteln. Zur Berechnung führen wir das „thermodynamische Potential“ ein:

$$\xi = f + pv \dots \dots \dots (5)$$

Mit Hilfe dieses  $\xi$ -Potentials läßt sich die Gleichgewichtsbedingung (3) in folgender Gestalt schreiben

$$\xi [p(x), T] - \varepsilon(x) = \xi(p, T) \dots \dots \dots (6)$$

worin  $p$  den Gasdruck bedeutet, und daraus folgt, da  $\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_T = v$  ist,

$$\varepsilon(x) = \int_p^{p(x)} v dp \dots \dots \dots (7)$$

Unterhalb der kritischen Temperatur kann es vorkommen, daß bei einem gegebenen Außendruck für einen bestimmten Wert von  $\epsilon$ , welchen wir mit  $\epsilon_0$  bezeichnen wollen, die Gleichung (7) beim Dampfdruck  $p_D$  erfüllt ist, so daß zu  $\epsilon_0$  zwei Werte der Dichte gehören. Für  $\epsilon > \epsilon_0$  ist  $p(x) > p_D$  und für  $\epsilon < \epsilon_0$  ist  $p(x) < p_D$ . Der Adsorptionsraum wird daher bis zur Entfernung  $x_0$  von der Adsorptionsfläche [ $\epsilon(x_0) = \epsilon_0$ ] mit Flüssigkeit ausgefüllt sein, oberhalb  $x_0$  wird sich Dampf befinden. Die Grenze in der Entfernung  $x_0$  zwischen Flüssigkeit und Dampf hängt von Außendruck und Temperatur ab.

Führen wir die ideale Gasgleichung

$$v = \frac{RT}{p}$$

in die Gleichung (7) ein und integrieren von  $p$  bis  $p_D$ , so erhält man

$$\epsilon_0 = \int_p^{p_D} v dp = RT \log \frac{p_D}{p} \dots \dots \dots (8)$$

Das zu  $\epsilon_0$  gehörige  $x_0$  bestimmt man nun auf folgende Weise aus der experimentell ermittelten Isotherme für eine unterhalb der kritischen liegende Temperatur. Der Adsorptionsraum enthält, scharf getrennt, sowohl Flüssigkeit wie Dampf. Bestimmen wir die adsorbierte Menge, so können wir, da die Dichte des Dampfes viel kleiner ist als die der Flüssigkeit  $n_n$ , die Dampfmenge vernachlässigen und erhalten

$$A = x_0 \cdot n_n \dots \dots \dots (9)$$

für die adsorbierte Menge pro  $\text{cm}^2$ . Da  $A$  eine aus der Isotherme bekannte Funktion von  $p$  ist, ist auch die Funktion von  $x_0(p)$  bekannt und auch selbstverständlich  $p(x_0)$ . Vermittels Gleichung (8) erhält man  $\epsilon(x)$ . Setzt man  $\epsilon(x)$  in Gleichung (3), so erhält man die Funktion von  $n(x, T)$ , da die Dichte  $n$  für jede Temperatur aus der Zustandsgleichung bestimmbar ist. Aus der nunmehr bei verschiedenen Temperaturen bekannten Dichteverteilung  $n(x, T)$  läßt sich gemäß Gleichung (4) die adsorbierte Menge bestimmen:

$$A = \int_0^\infty [n(x, T) - n] dx.$$

Verwendet man an Stelle der idealen Gasgleichung die van der Waalssche, so erhält man

$$\epsilon_0 = RT \left\{ \lg \frac{RT}{p \left( \frac{1}{n} - b \right)} - \frac{2an}{RT} - 1 \right\};$$

$a$  und  $b$  sind die van der Waalsschen Konstanten.

Wenn die Oberfläche des Adsorbens nicht bekannt ist, wie bei den meisten guten Adsorbentien, so kann das Adsorptionspotential  $\varepsilon$  nicht nur als Funktion von  $x$  betrachtet werden. Bezeichnet man die Oberfläche für 1 g des Adsorbens mit  $\omega$ , so nimmt Polányi an, daß  $\varepsilon$  eine Funktion von  $X = x \cdot \omega$  ist. Dann erhält man für die adsorbierte Menge

$$A = \int_0^{\infty} [n(X, T) - n] dX.$$

Berényi hat ein Rechenverfahren angegeben, nach welchem man aus einer Isotherme oberhalb der kritischen Temperatur andere Isothermen berechnen kann.

Wir wollen nun ein Beispiel für die Berechnung von Isothermen aus einer bekannten Isotherme anführen. Die Beziehung zwischen  $\varepsilon$  und  $x$  ist gegeben durch die „charakteristische Funktion“  $\varepsilon = \varphi(x)$ .  $\varepsilon$  berechnet sich nach Gleichung (8) und  $x$  aus Gleichung (9). Für den Fall der Kohlensäureadsorption betrachten wir die Messungen von Titoff. Als Ausgangsisotherme wird die von  $T = 273^\circ$  verwendet. Für diese Temperatur berechnen wir nach (8) für diejenigen Drucke, für welche die adsorbierten Mengen  $A$  bekannt sind, die Werte von  $\varepsilon$ . Aus den adsorbierten Mengen  $A$  berechnet man nach (9) das  $x$ . So gelangt man zur Kenntnis der Funktion von  $\varepsilon$  und  $x$ , welche in der folgenden Zusammenstellung angegeben ist. Nun kann man auch für andere Temperaturen für vorgegebene Drucke  $p$  die adsorbierten Mengen  $A$  bestimmen. Wie die Abb. 12 erkennen läßt, ist bei Kohlendioxyd der Vergleich mit den Titoffschen Messungen befriedigend. In vielen anderen Fällen ist die Übereinstimmung weniger gut.

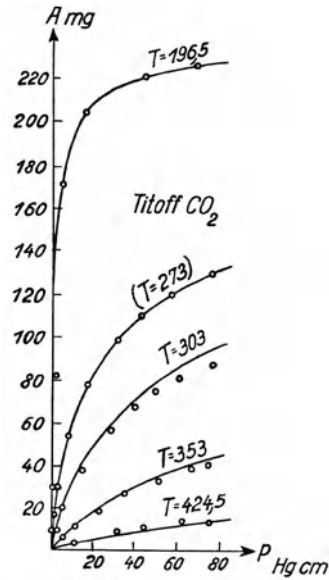


Abb. 12. (Berényi.)

Temperatur berechnen wir nach (8) für diejenigen Drucke, für welche die adsorbierten Mengen  $A$  bekannt sind, die Werte von  $\varepsilon$ . Aus den adsorbierten Mengen  $A$  berechnet man nach (9) das  $x$ . So gelangt man zur Kenntnis der Funktion von  $\varepsilon$  und  $x$ , welche in der folgenden Zusammenstellung angegeben ist. Nun kann man auch für andere Temperaturen für vorgegebene Drucke  $p$  die adsorbierten Mengen  $A$  bestimmen. Wie die Abb. 12 erkennen läßt, ist bei Kohlendioxyd der Vergleich mit den Titoffschen Messungen befriedigend. In vielen anderen Fällen ist die Übereinstimmung weniger gut.

$\varepsilon$ in cal. . . . .	6260	4920	4380	3705	2950	2050	1060	0
$x$ in cm . . . . .	0	5	10	25	50	100	150	183

In einer Arbeit von Goldmann und Polányi, welche schon an anderer Stelle Erwähnung gefunden hat, wird versucht, die Theorie für einen besonderen Fall (Adsorption von Dämpfen an Kohle) zu spezialisieren. Die Autoren wollen nämlich die Polányische Theorie mit der

Annahme monomolekularer Adsorptionsschichten verbinden und geben für den Zustand der adsorbierten Dämpfe das folgende Bild. Es sollen zuerst monomolekulare Flüssigkeitsinseln entstehen, welche bei zunehmender adsorbierter Menge sich zu einer vollständigen Molekülschicht ausbreiten. An den Stellen größten Adsorptionspotentials wird die Kondensation zuerst stattfinden. Man sieht, daß sich diese Anschauung der Ansicht von Magnus anschließt, welche bei Kohle Stellen verschieden hohen Adsorptionspotentials annimmt.

## 2. Die Theorie von Langmuir.

Man ist durch die fundamentalen Kristallstrukturuntersuchungen von v. Laue, Bragg (Vater und Sohn), Debye und Scherrer u. a. mittels Röntgenstrahlen zu der Auffassung geführt worden, daß die Atome bzw. Ionen, aus welchen der Kristall besteht, regelmäßig angeordnet sind, entsprechend der geometrischen Struktur desselben. Zum Beispiel sitzen in einem Steinsalzkrystall die Na- bzw. Cl-Ionen abwechselnd in den Ecken eines Würfels; jedes Cl-Ion ist von sechs Na-Ionen umgeben und umgekehrt. Das steht bekanntlich auch mit der kristallographischen Erfahrung in bester Übereinstimmung, denn NaCl kristallisiert kubisch. Es gibt aber auch Kristalle, welche aus einem Gitter von ungeladenen Teilchen (Atomen, Molekülen) bestehen, und nun nimmt Langmuir an, daß zwischen diesen Bausteinen Valenzkräfte tätig sind, welche das Kristallgitter zusammenhalten. Es folgt daraus, daß die Atom- oder Molekülschicht, welche die Oberfläche des festen Körpers bildet, nach außen unabgesättigte, unausgeglichene Valenzen (Restvalenzen) haben muß<sup>1)</sup>. (Aus der Thermodynamik weiß man, daß die Oberflächenpartikel eines festen Körpers bestrebt sind, sich so anzuordnen, daß ihre Gesamtenergie ein Minimum wird, in vollkommener Analogie zur Oberflächenspannung der Flüssigkeiten. Von diesem Gesichtspunkt aus kann man zwischen „chemischen“ und physikalischen Kräften nicht unterscheiden, denn die Kräfte, die die Oberflächenspannung bedingen, sind ja wesensgleich mit denen, die die Materie zusammenhalten, also mit den Kohäsionskräften.) Das Vorhandensein dieses Kraftfeldes an einer Oberfläche kann zur Erklärung von Erscheinungen dienen, die sich an der Oberfläche eines festen Körpers

---

<sup>1)</sup> Nach den allgemeinen Vorstellungen sind die Kräfte in Ionengittern elektrostatischer Natur. Die Langmuirschen Anschauungen beziehen sich daher nur auf Atomgitter, bei welchen die Gitterkräfte noch ungeklärt sind und den Charakter einer „homöopolaren“ Bindung haben (vgl. S. 41). Qualitativ ist diese Betrachtungsweise auch von Haber vertreten worden.

abspielen, wie z. B. der Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten. Da der Wirkungsbereich dieser Kraft von der Größenordnung  $10^{-8}$  cm ist, kommt im allgemeinen für die Adsorption nur die oberste Atom- bzw. Ionenschicht in Betracht. Sind alle Valenzen besetzt oder ab- gesättigt, so ist eine weitere Bindung ausgeschlossen.

Die Zahl der Oberflächenvalenzen muß mit der Zahl der Atome in der Oberfläche nicht übereinstimmen. Man kann den Kristall in kongruente Parallelepipede teilen, in sogenannte Elementarbereiche; ein solcher kann ein oder mehrere „chemische“ Moleküle enthalten, kann aber als einziges Molekül aufgefaßt werden, da sich der Kristall aus diesen gleichartigen Bausteinen aufbaut. Es läßt sich nun annehmen, daß von jedem Elementarbereich eine „Valenz“ ausgeht.

Langmuir geht von der Anschauung aus, daß die Gasmoleküle an der Oberfläche der festen und flüssigen Körper „kondensieren“ und von Kräften festgehalten werden, die von den in der Oberfläche des Adsorbens befindlichen Restvalenzen herrühren. Die Gasmoleküle sollen nach dem Festkleben wieder „verdampfen“. Die Zeit, die zwischen dem Anhaften und dem Verdampfen verstreicht, ist ein Maß für die Stärke der Adsorptionskräfte. Sind diese sehr stark, so wird die Verdampfung verschwindend klein und die Oberfläche wird mit einer Molekülschicht bedeckt. Im Falle reiner Adsorption sollte diese Adsorptionsschicht monomolekular sein, weil dann ja die Oberflächenvalenzen, die nach dieser Auffassung für die Adsorption verantwortlich gemacht werden, gesättigt sind. Sind dagegen die Adsorptionskräfte schwach, so erfolgt die Verdampfung nach dem Anhaften so rasch, daß nur ein geringer Teil der Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht bedeckt ist. Langmuir nimmt gemäß dem chemischen Charakter der Adsorptionskräfte den Wirkungsbereich der Valenzkräfte mit  $10^{-8}$  cm an (vgl. jedoch die Betrachtungen im folgenden Abschnitt B, 3).

Wir wollen nun die Langmuirsche Theorie quantitativ entwickeln und dabei mehrere Fälle auseinanderhalten.

a) Einfache Adsorption. Darunter wollen wir die Adsorption an einer solchen Fläche verstehen, die nur Restvalenzen einer Art hat; jede Restvalenz soll nur ein Molekül festzuhalten vermögen. Die Gasmenge, die mit der Flächeneinheit des Adsorbens in der Zeiteinheit in Berührung kommt, kann man folgendermaßen berechnen. Bezeichnen wir die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle mit  $v$ , dann ist die mittlere Geschwindigkeit in einer beliebigen Richtung  $\frac{1}{2}v$ . Die Dichte des Gases sei  $\rho$ , die Dichte der sich zur Oberfläche hin be-



wegenden Moleküle  $\frac{1}{2} \varrho$ . Die Menge, die in der Zeiteinheit die Oberfläche trifft, ist

$$m = \frac{1}{2} \varrho \cdot \frac{1}{2} v = \frac{\varrho v}{4}.$$

Ferner ist  $\varrho = \frac{pM}{RT}$ , wo  $p, R, T$  die übliche Bedeutung haben,

$M$  ist das Molekulargewicht ( $\frac{M}{\varrho} = V$ ).

Die mittlere Geschwindigkeit bestimmt sich aus  $p = \frac{\pi}{8} \varrho v^2$ .

Man hat also für  $m$

$$m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p.$$

Wir können  $m$  auch in Molen ausdrücken und erhalten

$$\gamma = \frac{m}{M} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \dots \dots \dots (1)$$

Von diesen, die Oberfläche treffenden Molekülen wird ein Bruchteil  $\alpha$  ( $\alpha < 1$ ) auf die von Molekülen unbedeckten Stellen aufprallen, kondensiert hier und wird so lange von den Adsorptionskräften festgehalten, bis wieder die Verdampfung erfolgt.  $(1 - \alpha)\gamma$ -Moleküle werden reflektiert.

Bezeichnen wir mit  $N_0$  die Valenzen pro Flächeneinheit; so werden unseren Annahmen zufolge in der ersten Schicht nicht mehr als  $N_0$ -Moleküle adsorbiert werden können. Es könnte sich freilich eventuell eine zweite Schicht auf die erste lagern. Die Kräfte zwischen der ersten und zweiten Schicht sind aber nach Langmuirs Ansicht viel kleiner, als zwischen der ersten Schicht und der Oberfläche, so daß auch die oben erwähnte Haftzeit viel kleiner ist, als die in der ersten Schicht. Man kann quasi von einer Reflexion an der ersten Schicht sprechen, und es wird praktisch kaum eine zweite Schicht sich ausbilden können. Ist nun  $\vartheta_1$  der von den Molekülen unbedeckte Teil der Oberflächeinheit,  $\vartheta_2$  der bereits bedeckte,  $\beta$  die Anzahl der Moleküle, die in der Zeiteinheit wieder verdampfen, so ist die in der Zeiteinheit kondensierte Menge  $\alpha\gamma\vartheta_1$ , die verdampfte  $\beta\vartheta_2$ . Im Gleichgewicht muß ebensoviel verdampfen wie kondensieren; es muß also

$$\alpha\gamma\vartheta_1 = \beta\vartheta_2 \dots \dots \dots (2)$$

sein. Ferner ist

$$\vartheta_1 + \vartheta_2 = 1.$$

Aus den beiden Gleichungen folgt

$$\vartheta_2 = \frac{\alpha \gamma}{\beta + \alpha \gamma} = \frac{\sigma_1 \gamma}{1 + \sigma_1 \gamma}; \quad \sigma_1 = \frac{\alpha}{\beta} \dots \dots \dots (3)$$

Ist  $A$  die adsorbierte Menge in Molen pro Flächeneinheit, so wird

$$\frac{N}{N_0} A = \vartheta_2 = \frac{\sigma_1 \gamma}{1 + \sigma_1 \gamma} \dots \dots \dots (4)$$

$\sigma_1$  wollen wir die „relative Lebensdauer“ nennen. Schreibt man

$$A = \frac{N_0}{N} \cdot \vartheta_2,$$

so erhält man durch Einführen von  $\vartheta_2$  über die Gleichungen (1) und (3) die Isothermengleichung (vgl. S. 12)

$$A = \frac{a b p}{1 + b p} \dots \dots \dots (5)$$

worin die Konstanten folgende Bedeutung haben:

$$a = \frac{N_0}{N}; \quad b = \frac{\sigma_1}{\sqrt{2 \pi M R T}}.$$

Dividiert man (5) durch  $a$  und vergleicht mit der Beziehung (4), indem  $b p$  bzw.  $\sigma_1 \gamma$  neben Eins vernachlässigt wird, so findet man

$$\sigma_1 \cdot \gamma = b \cdot p \text{ und } N_0 \eta = a A N.$$

Nun ist  $\eta$  die Menge des adsorbierten Gases auf der Oberfläche  $s$ , proportional  $A$ , der entsprechenden Zahl von Molen pro Quadratcentimeter. Da  $1 \text{ mm}^3$  bei Normalbedingungen gleich ist  $4,16 \cdot 10^{-8}$  Mol, so haben wir

$$A = \frac{4,16 \cdot 10^{-8} \eta}{s}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in  $N_0 \eta = a A N$  ein und für  $N$  seinen Wert  $6,06 \cdot 10^{23}$ , so bekommt man

$$N_0 = \frac{25,2 \cdot 10^{-16} a}{s}.$$

Dividiert man  $\sigma_1 \gamma = b p$  durch Gleichung (1), für die man auch schreiben kann:  $43,75 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{p}{\sqrt{M T}}$ , so erhält man

$$\sigma_1 = 22860 \cdot b \sqrt{M T}.$$

Die von Langmuir berechneten Werte von  $\sigma_1$  und  $N_0$  sind in den Tabellen 8 und 9 für die untersuchten Gase zusammengestellt.

Tabelle 8.  
Adsorption an Glimmer  
bei 90° abs.

Gas	$\sigma_1$ Sek.	$N_0$ Moleküle pro cm <sup>2</sup>
N <sub>2</sub> . . . . .	178 000	0,17 · 10 <sup>15</sup>
CH <sub>4</sub> . . . . .	145 000	0,54
CO . . . . .	740 000	0,15
Ar . . . . .	88 000	0,13
O <sub>2</sub> . . . . .	97 000	0,08

Tabelle 9.  
Adsorption an Glas  
bei 90° abs.

Gas	$\sigma_1$ Sek.	$N_0$ Moleküle pro cm <sup>2</sup>
CO . . . . .	95 000	0,085 · 10 <sup>15</sup>
Ar . . . . .	70 000	0,151
O <sub>2</sub> . . . . .	97 000	0,108
CH <sub>4</sub> . . . . .	55 000	0,288
N <sub>2</sub> . . . . .	101 000	0,174

Die Größenordnung von  $N_0$  ist in guter Übereinstimmung mit der Zahl der Elementarräume auf der Oberfläche fester Körper. Die Werte von  $N_0$  sind zu den Berechnungen über die Dicke der Adsorptionsschicht verwendet worden; näheres darüber s. S. 70.

Die mittlere Lebensdauer wird mit steigender Temperatur kleiner, was auch nach den obigen Überlegungen ganz einleuchtend ist. In ähnlicher Weise kann man die mittlere Lebensdauer bei der Verdampfung von Sauerstoff bei beliebiger Temperatur aus dem Dampfdruck berechnen. Vergleicht man die letzteren mit den aus der Adsorption bestimmten, so findet man, daß diese 10<sup>4</sup>- bis 10<sup>6</sup>mal größer sind. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Kräfte, die die Adsorption bewirken, viel größer sind, als diejenigen, die die Flüssigkeiten zusammenhalten.

Greifen wir nun auf Gleichung (4) zurück. Die Größe  $\frac{N_0 \alpha}{N \beta} = \tau$  bezeichnet Langmuir als „mittlere Lebensdauer“ der die Oberfläche überhaupt treffenden Moleküle.

$$\frac{N_0}{N} \frac{\alpha}{\beta} = \frac{N_0}{N} \sigma_1 = \tau.$$

Führt man statt  $\sigma$  in Gleichung (4)  $\tau$  ein, so erhält man

$$A = \frac{\tau \gamma}{1 + \sigma_1 \gamma}.$$

Bei hohen Drucken ist  $\gamma$  sehr groß und wir erhalten dann

$$A = \frac{\tau}{\sigma} = \frac{N_0}{N} = a,$$

in Übereinstimmung mit unserer Annahme, daß jede Restvalenz nur ein Molekül festhalten kann.

Selbstverständlich hängt die Zeit, in welcher sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellt, von der mittleren Lebensdauer des kondensierten Moleküls ab.

Den zeitlichen Verlauf der Adsorption bestimmt folgende Differentialgleichung

$$\frac{N_0}{N} \cdot \frac{d\Theta_2}{dt} = \alpha\gamma(1 - \Theta_2) - \beta\Theta_2 = \alpha\gamma - (\beta + \alpha\gamma)\Theta_2,$$

wo  $\Theta_2$  der zeitliche Momentwert von  $\vartheta_2$  ist. Nach Integration erhält man

$$t = \frac{N_0}{N} \frac{\log [\alpha\gamma - (\beta + \alpha\gamma)\Theta_2]}{\beta + \alpha\gamma} + \log k$$

$k$  Integrationskonstante); für  $t = 0$  ist

$$\log k = \frac{N_0}{N} \frac{\log \alpha\gamma}{\beta + \alpha\gamma},$$

so daß

$$t = \frac{N_0}{N} \frac{1}{\beta + \alpha\gamma} \log \frac{\alpha\gamma}{\alpha\gamma - (\beta + \alpha\gamma)\Theta_1} = \frac{N}{N_0\beta(1 + \sigma_1\gamma)} \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_2 - \Theta_2}.$$

Diese Gleichung ergibt für  $\Theta_2 = \vartheta_2 : t = \infty$ , kann also zur Bestimmung der Zeit, in welcher sich das Gleichgewicht einstellt, nicht herangezogen werden. Wir berechnen vielmehr die Halbzzeit  $t_{1/2}$  für  $\Theta_2 = \frac{1}{2}\vartheta_2$ .

$$t_{1/2} = \frac{\tau \log 2}{\alpha(1 + \sigma_1\gamma)} \quad \text{oder angenähert} \quad t = 2t_{1/2} = \frac{2\tau \log 2}{\alpha(1 + \sigma_1\gamma)}.$$

Da  $\alpha$  an 1 sehr nahe heranrückt, so ist im allgemeinen  $t_{1/2}$  kleiner als  $\tau$ , als die mittlere Lebensdauer der adsorbierten Schicht, d. h. die „Kondensations“geschwindigkeit ist kleiner als die „Verdampfungs“geschwindigkeit.

b) Adsorption bei Anwesenheit mehrerer Restvalenzen. Wir können uns hier ziemlich kurz fassen. Es sei  $\eta_k$  derjenige Teil der Oberflächeneinheit, der der  $k$ -ten Valenz zur Verfügung steht. Also

$$\eta_1 + \eta_2 + \dots + \eta_k + \dots + \eta_n = 1.$$

Die adsorbierte Menge ist

$$A = \frac{N_0}{N} \left( \frac{\eta_1 \sigma_1}{1 + \sigma_1\gamma} + \frac{\eta_2 \sigma_2}{1 + \sigma_2\gamma} + \dots + \frac{\eta_n \sigma_n}{1 + \sigma_n\gamma} \right) \gamma$$

oder

$$A = p \left( \frac{a_1 b_1}{1 + b_1 p} + \frac{a_2 b_2}{1 + b_2 p} + \dots \right) \cdot \dots \cdot \dots \quad (6)$$

wo  $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_n$  die relativen Lebensdauern sind, die zu den einzelnen Restvalenzen gehören. Sind diese stark voneinander verschieden, so erfolgt die Adsorption in bestimmten Sprüngen, d. h. die Gesamt-

isotherme hat keinen einheitlichen Verlauf, sondern setzt sich aus einzelnen Teilisothermen zusammen (vgl. S. 84). Ist z. B.  $\sigma_1$  viel größer als  $\sigma_2$ , so erreicht der erste Term schon den Sättigungswert  $\eta_1$ , der zweite noch nicht.

c) Adsorption an amorphen Oberflächen. An Kristallflächen hat man nur mit wenigen Restvalenzen verschiedener Art zu tun, an amorphen Oberflächen hat man alle Restvalenzen als verschieden anzusehen. Wir nehmen an, daß die Restvalenzen kontinuierlich auf der Fläche verteilt sind. Die auf dem Oberflächenelement  $do$  ( $\sigma_1$  eine Funktion des Ortes) adsorbierte Menge  $dA$  ist:

$$dA = \frac{N_0}{N} \cdot \frac{\sigma_1 \gamma do}{1 + \sigma_1 \gamma}.$$

Daraus folgt durch Integration

$$A = \frac{N_0}{N} \gamma \int_0^1 \frac{\sigma_1 do}{1 + \sigma_1 \gamma}.$$

Die Funktion  $\sigma_1$  könnte man nur durch eine sehr eingehende Kenntnis der Oberfläche bestimmen. Diese Kenntnis besitzt man jedoch nicht, und daher ist die Formel vorläufig ohne praktische Bedeutung.

d) Eine Restvalenz bindet mehr als ein Molekül. Es bedeutet  $\vartheta_1$  denjenigen Teil der Oberflächeneinheit, an welchem Moleküle gebunden sind; die dazu gehörige „Verdampfungszahl“ sei  $\beta$ , die „Kondensationszahl“  $\alpha$ . Es gelten dann folgende Gleichungen

$$\sum \vartheta_n = 1, \quad \sum n \vartheta_n = \frac{N}{N_0} A.$$

Im Gleichgewicht muß sein

$$\alpha_1 \gamma \vartheta_0 = \beta_1 \vartheta_1, \quad \alpha_2 \gamma \vartheta_1 = \beta_2 \vartheta_2, \quad \dots$$

Aus diesen Gleichungen kann man durch ein einziges  $\vartheta$ , z. B. durch  $\vartheta_1$ , alle  $\vartheta$ -Werte ausdrücken und in  $\sum \vartheta_n = 1$  einsetzen; dadurch bestimmt sich auch  $\vartheta_1$ . Für  $A$  hat man, wie leicht zu sehen ist,

$$A = \frac{\sigma_1 \gamma + 2 \sigma_1 \sigma_2 \gamma^2 + 3 \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \gamma^3 + \dots}{1 + \sigma_1 \gamma + \sigma_1 \sigma_2 \gamma^2 + \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \gamma^3 + \dots}.$$

e) Adsorption eines Gasgemisches. Wir wollen nun noch die Adsorption eines Gasgemisches betrachten, und zwar der Einfachheit halber die eines binären Gemisches, da der Fall mehrerer Komponenten sich analog behandeln läßt.

Bezeichnen wir mit  $\vartheta'_2$  und  $\vartheta''_2$  den von den einzelnen Komponenten bedeckten Teil der Oberflächeneinheit, wenn man die Kompo-

nenten gesondert zur Adsorption bringt.  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  seien die entsprechenden Größen bei gleichzeitiger Adsorption. Die vom ersten Gas freie Fläche ist dann

$$1 - \Theta_1,$$

und lassen wir jetzt das zweite Gas adsorbieren, so ist dies der ihm zur Verfügung stehende Teil der Oberflächeneinheit. Die vom zweiten Gas bedeckte Fläche ist

$$(1 - \Theta_1) \vartheta'_2$$

und die vom zweiten Gas freie  $1 - (1 - \Theta_1) \vartheta'_2$ . Dann ist vom ersten Gas bedeckt

$$[1 - (1 - \Theta_1) \vartheta'_2] \vartheta'_2 = \Theta_1, \quad \Theta_1 = \frac{\vartheta'_2 (1 - \vartheta''_2)}{1 - \vartheta'_2 \vartheta''_2}.$$

Vertauschen wir  $\vartheta'_2$  mit  $\vartheta''_2$ , so erhalten wir

$$\Theta_2 = \frac{\vartheta''_2 (1 - \vartheta'_2)}{1 - \vartheta'_2 \vartheta''_2}.$$

Für  $\vartheta'_2$  und  $\vartheta''_2$  ist jetzt zu setzen

$$\vartheta'_2 = \frac{b_1 p_1}{1 + b_1 p_1} \quad \vartheta''_2 = \frac{b_2 p_2}{1 + b_2 p_2},$$

wo  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrucke sind. Nach Gleichung (4), wo  $\vartheta_2$  zu ersetzen ist durch obiges  $\Theta_2$ , erhält man die adsorbierten Mengen  $A$ .

### 3. Elektrische Adsorptionskräfte.

Man hat oben gesehen, daß Langmuir die Adsorptionskräfte mit nicht näher benannten Valenzkräften, welche aus einer Oberfläche herausragen, gleichsetzt. Wir müssen feststellen, daß eine Erklärung der Bindung an Atomgittern vorläufig nicht möglich ist und erst dann möglich sein wird, bis wir eine Theorie der homöopolaren Bindung, um die es sich hier handelt, besitzen werden<sup>1)</sup>. Anders ist es bei Ionengittern, weil wir Kenntnis davon haben, daß die Coulombsche Anziehung bei ihnen wirksam ist. An der Oberfläche eines Ionengitters wird daher ein elektrisches Feld vorhanden sein, welches von den Ladungen der Oberfläche herrührt. Da die Ionengitterflächen meist die gleiche Anzahl von positiven und negativen Ladungen tragen, wird das Feld der beiden Ionenarten sich in einiger Entfernung schon völlig überdecken, aber in unmittelbarer Nähe eines Ions wird das

<sup>1)</sup> In dieser Beziehung sei auf die vor kurzem erschienene Arbeit von London (Zeitschr. f. Phys. 46, 455, 1928) hingewiesen, welche das Problem auf Grund der Schrödingerschen Wellenmechanik zu lösen sucht.

Feld sehr stark sein; die Reichweite des Feldes wird von den Gitterdimensionen abhängen. Kommt ein neutrales Atom oder Molekül in das Feld der Ionen, so kann es polarisiert werden und haften bleiben. Ist das Molekül schon ein permanenter Dipol, so wird es im elektrischen Feld ausgerichtet. Es fragt sich nun, wie stark die Felder über Ionengitterflächen sind. Diese Frage ist von den Verfassern näher diskutiert worden, und zwar untersuchten sie das Potential über einer einfach besetzten Punktreihe, über einem einfachen quadratischen Flächengitter („einfach“ heißt Ionenladung von nur einem Vorzeichen), über einem gemischten Flächengitter und an der Oberfläche eines Kristalls, der sich abwechselnd aus positiven und negativen Netzebenen zusammensetzt. Auch

der letztere Fall ist in der Natur nicht realisiert, kommt aber dem Aufbau eines Kristalls nahe. Der Gitter- und Netzebenenabstand wurde mit  $2 \cdot 10^{-8}$  cm angenommen. Im Abstand  $10^{-8}$  cm über einem Ion ergab sich eine Feldstärke von  $1,3 \cdot 10^9$  Volt/cm, die groß genug ist, in einem Molekül ein Dipolmoment von  $10^{-18}$  zu induzieren und jedenfalls

stark genug ist, um ein Dipolmolekül starr zu binden. Ist das der Fall, so üben die nicht gebundenen Ladungen der Dipolmoleküle nach außen eine genau solche Wirkung aus wie die ursprüngliche Gitterfläche, so daß es hier sehr gut zur Ausbildung einer neuen Adsorptionsschicht kommen kann. Mehr als monomolekulare Schichten wären daher recht gut unter gewissen Verhältnissen denkbar. Überhaupt läßt sich das zuletzt Gesagte auch auf die Bindung an Atomgittern anwenden. Nimmt man an, daß Restvalenzkräfte aus der Oberfläche des Gitters herausragen und diese von einer Restvalenz der Adsorptivmoleküle abgesättigt werden, so könnten dem Adsorptivmolekül immer noch Restvalenzen übrigbleiben, um gegen den freien Gasraum hin bindend zu wirken. Es ist daher wenig zutreffend, wenn man häufig hört, daß aus theoretischen Überlegungen auf monomolekulare Adsorptionsschichten geschlossen werden müsse; eher scheinen die Experimente für monomolekulare Schichten zu sprechen, wie die Betrachtungen des Abschnittes D 1 zeigen.

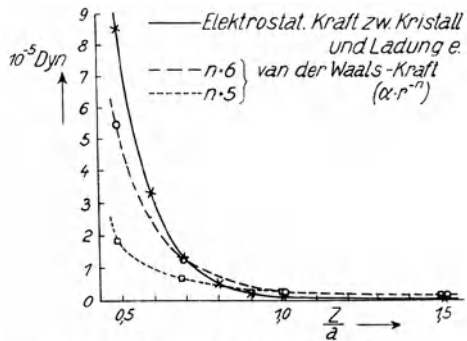


Abb. 13. Lennard-Jones und Dent.

Ähnliche Überlegungen wie Blüh und Stark haben Lennard-Jones und Dent angestellt, die das Feld über der Oberfläche von Kristallen und dessen Wechselwirkung mit Ionen und Dipolen untersuchten. Diese Autoren haben auch die Wirkung von van der Waalsschen Kräften eines Kristalls auf ein Molekül betrachtet. In Abb. 13 geben wir ein Resultat ihrer Arbeit wieder. Als Abszisse ist das Verhältnis der Entfernung von der Fläche  $z$  zum Gitterabstand  $a$  aufgetragen, als Ordinate die Kraft in Dyn. — Man vergleiche auch die Theorie von Iliin, welche von einem nicht näher definierten elektrischen Felde ausgeht, das adsorbierend wirken soll.

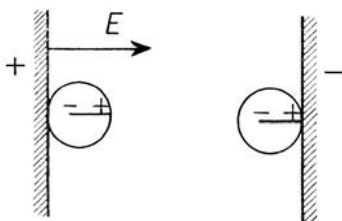


Abb. 14.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die Adsorptionskräfte elektrischer Natur sind. Daher ist die Frage erlaubt, ob man sie durch äußere elektrische Felder beeinflussen kann. Von den Verfassern ist eine derartige Berechnung durchgeführt worden; sie schließt sich an die Theorie von Lorenz und Landé an und hat daher in Kap. B 5 Erwähnung gefunden. Qualitative Überlegungen können schon zeigen, daß bei Molekülen, in welchen der elektrische Dipol etwas asymmetrisch gelagert ist, die Adsorption an elektrisch geladenen Adsorbentien polar erfolgen kann, d. h. an einem Pol eine stärkere Bindung und damit eine größere adsorbierte Menge vorhanden sein wird als am anderen Pol, was aus Abb. 14 sofort zu entnehmen ist. Von Gicklhorn, Fürth und Blüh ist eine derartige „polare“ Adsorption von gasförmigem Ammoniak beobachtet worden; ob bei diesem die gegebene Erklärung richtig ist, muß dahingestellt bleiben.

#### 4. Elektrische Deutung der molekularen Anziehungskräfte.

Bekanntlich beruht die Ableitung der van der Waalsschen Zustandsgleichung  $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$  auch auf der Annahme, daß zwischen den Molekülen anziehende Kräfte wirksam sind, wofür im besonderen die Konstante  $a$  maßgebend ist. Diese Anziehungskräfte sind bei jeder Substanz vorhanden und also eine allgemeine Eigenschaft der Materie und wie wir oben (S. 23, 29) sahen, werden die Adsorptionskräfte mit ihnen identifiziert. Nach den modernen Anschauungen besteht das Atom oder Molekül aus positiven und nega-



tiven Ladungen, deren Absolutbetrag gleich ist, so daß das Molekül nach außen hin neutral erscheint. Fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen nicht zusammen, so hat man es mit einem Dipol zu tun; fallen die Schwerpunkte zusammen, so kann das Molekül als Vierpol betrachtet werden. Im allgemeinen läßt sich ein Molekül in gewisser Annäherung durch einen Multipol darstellen. Debye und Keesom gebührt das Verdienst, gezeigt zu haben, daß diese allgemeinen Annahmen über die elektrische Struktur der Moleküle schon hinreichen, um die van der Waalsschen Kohäsionskräfte zu erklären.

Keesom macht für die Anziehung der Moleküle den sogenannten Richtungseffekt verantwortlich, Debye hingegen führt sie auf den Induktionseffekt zurück. Wir wollen uns zunächst kurz mit dem ersten befassen. Will man die Anziehung der Moleküle auf ihre gegenseitige Orientierung zurückführen, so muß man annehmen, daß die Lagen, in welchen Anziehung erfolgt, häufiger vorkommen als diejenigen, in welchen Abstoßung erfolgt. Haben zwei Moleküle die potentielle Energie  $\psi$ , dann ist nach dem Boltzmannschen Prinzip

deren Anzahl  $e^{-\frac{\psi}{kT}}$  proportional. Im Falle der Anziehung ist  $\psi$  negativ, bei Abstoßung positiv; also werden tatsächlich häufiger die Lagen mit Anziehung auftreten. Der Überschuß der Anziehung nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet für  $T = \infty$ . Bei  $T = 0$  würden alle Moleküle ausgerichtet sein.

Das Zustandsintegral und dadurch die freie Energie bestimmt sich, wie folgt: die Energie zweier Moleküle, die von der gegenseitigen Orientierung abhängt, sei wie früher  $\psi$ . Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Orientierung ist  $\sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\chi_1 d\chi_2$  proportional, wo  $\vartheta_1, \vartheta_2, \chi_1, \chi_2$  die Lagen der einzelnen Moleküle bezüglich ihrer Mittelpunktslinie festlegen. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Abstand der Molekülmittelpunkte zwischen  $r$  und  $r + dr$  zu liegen kommt, ist

$4\pi r^2 dr$  proportional. Diese Wahrscheinlichkeiten sind noch mit  $e^{-\frac{\psi}{kT}}$  zu multiplizieren. (Bezüglich Einzelheiten sei auf den vortrefflichen Artikel von K. F. Herzfeld im Handb. d. Physik, Bd. 22 und auf sein Buch Kinetische Theorie der Wärme, Braunschweig 1925, verwiesen.) Man hat schließlich

$$e^{-\frac{f}{kT}} = V \int e^{-\frac{\psi}{kT}} \cdot 4\pi r^2 dr \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 d\chi_1 d\chi_2,$$

wo  $f$  die freie Energie und  $V$  das Volumen des Gases bedeutet. Daraus läßt sich die mittlere Energie für eine bestimmte Polordnung berechnen

und mittels thermodynamischer Beziehungen die van der Waalsschen Konstanten bzw. den ersten Virialkoeffizienten  $B$  der Zustandsgleichung

$$p v = R T + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \frac{E}{v^4} + \frac{F}{v^5}.$$

Bevor wir zum Induktionseffekt übergehen, wollen wir uns etwas eingehender mit der Kraftwirkung zwischen zwei Molekülen beschäftigen. Wir nehmen an, daß diese Kraft aus einem elektrostatischen Potential ableitbar ist, welches sich additiv aus den Potentialen der im Molekül befindlichen Einzelladungen zusammensetzt. (Da die Lagen der Ladungen mit der Zeit sich ändern, sollen die Geschwindigkeiten und Beschleunigungen so klein sein, daß die dadurch hervorgerufenen magnetischen und Strahlungsfelder vernachlässigbar sind.) Wir entwickeln das Potential  $\varphi$  eines Moleküls in die Taylorreihe nach der Entfernung eines Mittelpunktes vom Aufpunkt  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ,  $\xi_i, \eta_i, \zeta_i$  seien die Koordinaten der  $i$ -ten Einzelladung von der Stärke  $e_i$  in bezug auf den Mittelpunkt:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{r} \sum e_i + \frac{1}{r^2} \left[ \frac{x}{r} \sum e_i \xi_i + \frac{y}{r} \sum e_i \eta_i + \frac{z}{r} \sum e_i \zeta_i \right] \\ &+ \frac{1}{r^3} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{3x^2}{r^2} - 1 \right) \sum e_i \xi_i^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{3y^2}{r^2} - 1 \right) \sum e_i \eta_i^2 + (\dots) \right. \\ &\left. + \frac{3xy}{r^2} \sum e_i \xi_i \eta_i + (\dots) + (\dots) \right] + \frac{1}{r^4} [\dots] + \dots \dots \dots (1) \end{aligned}$$

Da das Molekül ebensoviel positive wie negative Ladungen hat, ist  $\sum_i e_i = 0$ . Die einzelnen Summenausdrücke nennt man die Momente der Pole verschiedener Ordnung: so ist z. B.  $\mu_{abc} = \sum_i e_i \xi_i^a \eta_i^b \zeta_i^c$  das Moment des Poles  $a + b + c$ -ter Ordnung.

Ist  $\sum_i e_i \xi_i, \sum_i e_i \eta_i, \sum_i e_i \zeta_i$  von Null verschieden, so haben wir einen Dipol vor uns, die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen fallen nicht zusammen.  $\sum_i e_i \xi_i$  usw. sind die Komponenten des Dipolmoments. Verschwinden aber diese Ausdrücke und sind die in  $\xi, \eta, \zeta$  quadratischen Ausdrücke aus (1) nicht alle Null, so haben wir einen Quadrupol. Die obigen Summen nennt man in Analogie zur Mechanik der Massenpunkte die elektrischen Trägheitsmomente.  $\sum_i e_i \xi_i^2, \sum_i e_i \eta_i^2, \sum_i e_i \zeta_i^2$  sind die Hauptträgheitsmomente, die übrigen lassen sich durch passende Transformation zum Verschwinden bringen. In ganz ähnlicher Weise läßt sich der Fall des Tetraederpols, Würfelpols usw. diskutieren. — Das oben erwähnte gegenseitige Potential  $\psi$

zweier Moleküle läßt sich aus den  $\varphi$ -Werten für die angenommenen Polordnungen bestimmen.

Wir haben bei diesen Betrachtungen nur das erste, nicht verschwindende Glied der Entwicklung berücksichtigt. Dies ist berechtigt, denn in großen Entfernungen und im allgemeinen auch in kleinen, überwiegt das erste nicht verschwindende Glied die übrigen ganz erheblich. Will man ohne Rechnung wissen, welches das erste Glied mit nicht verschwindenden Koeffizienten ist, d. h. von welcher Ordnung der Pol ist, so muß man die Symmetrie der Ladungsverteilung betrachten.

Betrachten wir nun den Induktionseffekt selbst. Man kann aus (1) sehen, daß die von einem gleichmäßig rotierenden Molekül ausgeübte Kraft im Mittel Null ist. Dies kann man sich folgendermaßen leicht klar machen: Betrachtet man das Potential in einem entfernten Punkt, so ist es dem von einer Reihe konzentrischer, mit konstanter Dichte belegten Kugeln gleich; denn das Molekül nimmt alle möglichen Orientierungen an und jede Ladung kommt bei der Mittelung gleich oft vor. Konzentrische Kugeln aber wirken so, als wäre die Ladung im Mittelpunkt vereinigt und da die Gesamtladung Null ist, verschwindet auch die Wirkung. In der Tat verhält sich die Sache ganz anders. Die Ladungen eines Moleküls werden durch diejenigen des vorbeilaufenden Moleküls durch Induktion verzerrt, und zwar so, daß die gleichnamigen Ladungen abgestoßen, die entgegengesetzten genähert werden. Es wird also immer eine Anziehung herauskommen. Durch die Ladungsverzerrung entsteht ein induzierter Dipol, dessen Moment  $m$  der störenden Feldstärke  $e$  proportional ist

$$m = \alpha e.$$

$\alpha$  bedeutet hier die Polarisationskonstante, die man mit Hilfe der Molekularrefraktion  $P$  aus der Relation

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} \alpha N$$

erhält;  $n$  ist der Grenzwert des Brechungsindex für unendlich lange Wellen,  $M$  ist das Molekulargewicht,  $\varrho$  die Dichte.

Die Polarisationsenergie  $u$  ist dann

$$u = \frac{\alpha}{2} e^2$$

oder, da nur die Mittelwerte maßgebend sind,

$$u = \frac{\alpha}{2} \bar{e}^2,$$

wobei der Strich das Mittel über alle Orientierungen bedeutet;  $\bar{e} = \text{grad } \varphi$  und  $\varphi$  ist durch die Gleichung (1) gegeben.

Für einen Dipol findet Falkenhagen

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{4 \mu^2}{r^6}; \quad \mu \text{ das Dipolmoment.}$$

Für einen Quadrupol ist nach den Rechnungen von Debye

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{3 \tau^2}{r^8}.$$

Hier bedeutet  $\tau$  das sogenannte mittlere elektrische Trägheitsmoment, d. h.  $\tau^2 = \Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2 - (\Theta_1 \Theta_2 + \Theta_2 \Theta_3 + \Theta_1 \Theta_3)$ .  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$  sind die Hauptträgheitsmomente.

Im allgemeinen können wir schreiben

$$U = \frac{A}{r^m},$$

wo  $A$  von der Größe der Momente,  $m$  von der Polordnung abhängt.

Die Anzahl der Atome pro Kubikzentimeter sei  $n$ , dann ist für irgend einen Punkt des Gases die Energie

$$U = 4 \pi n \int_d^\infty \frac{A dr}{r^{m-2}} = - \frac{4 \pi n A}{(m-3) d^{m-3}};$$

$d$  ist der Moleküldurchmesser, d. h. der Abstand, bis auf welchen sich zwei Moleküle nähern können. Bringt man ein Molekül in das Feld der anderen, so wird es von diesem polarisiert, ruft aber auch seinerseits eine Polarisation in den übrigen Molekülen hervor und die geleistete Arbeit wird doppelt so groß, als eben angegeben. Bringt man zu den vorhandenen  $n$  Molekülen  $d n$  Moleküle hinzu, so ist

$$dU = - \frac{8 \pi A n d n}{(m-3) d^{m-3} V}.$$

Durch Integration wird die innere Energie des Gases erhalten:

$$\overline{U} = - \frac{4 \pi A N^2}{(m-3) d^{m-3} V}.$$

Andererseits ist die innere Energie eines van der Waalsschen Gases

$$\overline{U} = - \frac{a}{V}.$$

Somit ist im allgemeinen die van der Waalssche Attraktionskonstante

$$a = \frac{4 \pi A N^2}{(m-3) d^{m-3}},$$

d. h.  $A$  und somit die Momente lassen sich mit Hilfe der Attraktionskonstanten berechnen <sup>1)</sup>.

Wir wollen noch bemerken, daß sich nach der Debyeschen Theorie die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bestimmen läßt; am einfachsten für den absoluten Nullpunkt. Debye berechnete auch die im Eötvösschen Gesetz

$$\sigma^{2/3} = \alpha(T_k - T); \quad T_k \text{ kritische Temperatur,}$$

vorkommende Konstante  $\alpha$ . Der experimentelle Wert ist 2,1; die Rechnung ergibt für Dipole 2,57, für Quadrupole 2,06.

Besonders fruchtbar hat sich die Dipolvorstellung nach Debye bei der Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einer Reihe gasförmiger und flüssiger Substanzen erwiesen. (Vgl. O. Blüh.)

## 5. Die elektrostatische Bildtheorie von Lorenz und Landé.

Jede Adsorptionstheorie muß Annahmen machen über die Kräfte, mit welchen das Adsorptiv und das Adsorbens sich gegenseitig anziehen. Langmuir hat die Adsorptionskräfte, wie wir oben sahen, mit chemischen Valenzkräften identifiziert und über die Oberfläche des Adsorbens gewisse Annahmen entwickelt, hingegen über den Aufbau des Adsorbensmoleküls keine weitere Annahme gemacht, als daß es auch irgendwelche unabgesättigte Valenzen hat, um mit den Restvalenzen des Adsorbens eine Bindung eingehen zu können. Die Theorien von Eucken und Polányi sprechen von einem nicht näher definierten Adsorptionspotential, welches auf die Wirkung van der Waalsscher Kräfte zurückgeführt werden kann. Die vorliegende Theorie schließt sich an die letztgenannten an, indem sie versucht, das Adsorptionspotential elektrisch zu deuten. Das geschieht nun in einer Weise, welche in gewisser Beziehung zu den Langmuirschen Betrachtungen im Gegensatz steht, da die Oberfläche des Adsorbens weitgehend idealisiert wird und man dafür den Molekülen des Adsorptivs besondere Eigenschaften zuschreibt, welche für die Adsorption verantwortlich gemacht werden.

Adsorption eines Dipolgases. Nach den Vorstellungen von Lorenz und Landé (ähnliche Betrachtungen stellte auf Veranlassung von Debye etwas später Jaquet an) betrachtet man ein Adsorptiv-

---

<sup>1)</sup> Die Debyesche Theorie führt zur van der Waalsschen Gleichung (Konstante  $a$ ). Wie bekannt, ist diese Zustandsgleichung nicht exakt erfüllt. Vgl. Debye, Handb. d. Radiologie **6**, 635, Fußnote.

molekül als elektrischen Dipol. Im vorangehenden Abschnitt haben wir gesehen, daß die Dipolvorstellung zur Erklärung der van der Waalsschen Attraktionskraft herangezogen wurde und erwähnt, daß die Annahme permanenter elektrischer Dipole in den Molekülen gewisser Substanzen auch gewisse Erscheinungen auf dem Gebiet der Dielektrizitätskonstante mit großem Erfolg zu erklären vermochte. Mit Hilfe von DEK-messungen kann man feststellen, ob ein Molekül einen elektrischen Dipol vorstellt; in vielen Fällen ist das freilich nicht der Fall, man kann dann aber dem Molekül einen elektrischen Quadrupol zuordnen. Lorenz und Landé betrachten nur die Dipolstruktur der Adsorptionsmoleküle, während Quadrupolfiguration von Jaquet und von den Verfassern betrachtet wurde. Bei allen diesen Überlegungen muß das Absorbens als metallischer Leiter gedacht werden, in welchem vom Dipol elektrische Ladungen induziert werden. Nach den Lehren der Elektrostatik wird ein Dipol von einer leitenden Fläche so angezogen, als ob die Anziehung von einem an der Oberfläche gespiegelten Dipol herrühren würde; und zwar soll die positive Ladung des Dipols als negative des Dipolbildes und die negative des Dipols als positive des Bildes gespiegelt sein. Der Dipol wird sich so einstellen, daß das Adsorptionspotential möglichst groß wird, also senkrecht zur Fläche. Dieser Einstellung wirkt die thermische Bewegung der Moleküle entgegen und den Dipolen wird es um so schwerer fallen sich einzustellen, je höher die Temperatur ist. Die Wahrscheinlichkeit der Einstellung läßt sich nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip statistisch berechnen und wird selbstredend von der Temperatur abhängen. Hierdurch ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit des Adsorptionspotentials, im Gegensatz zur Euckenschen Theorie ( $a$  ist dort konstant). Eucken und Polányi lehnen die Temperaturabhängigkeit des Adsorptionspotentials, wie oben hervorgehoben, aus dem Grunde ab, weil sie ihrer Meinung nach sehr stark ins Gewicht fallen würde. Wie wir gleich sehen werden, liegt der Grund der scheinbaren Temperaturunabhängigkeit darin, daß an der Oberfläche die Adsorptionsenergie die thermische Energie beträchtlich überwiegt und die senkrechte Einstellung der Dipole auf die Adsorptionsebene sehr stark bevorzugt wird. Die vorliegende Theorie der Dipolkräfte ist auch deshalb interessant, weil sie aus den Adsorptionserscheinungen die Momente der Dipole zu berechnen ermöglicht.

Die Lorenz-Landésche Theorie liefert Ausdrücke für die adsorbierte Menge und die Adsorptionswärme. Die Adsorptionsenergie ist, wie oben angedeutet, der Spiegelungsenergie gleichzusetzen. In

Abb. 15 bedeutet  $O$  die Oberfläche des metallisch gedachten Absorbens,  $+e$  und  $-e$  sind die Polladungen des Dipols von der Länge  $l$ . Die Entfernung der Mittelpunkte ( $P$  und  $P'$ ) von Dipol und Dipolbild sei  $h$  und der Winkel, welchen  $h$  mit der Dipolachse einschließt,  $\vartheta$ . Das Moment des Dipols ist

$$\mu = e.l . . . . . (1)$$

und das Potential im Punkte  $P$

$$\varphi' = \frac{\mu}{h^2} \cos \vartheta . . . (2)$$

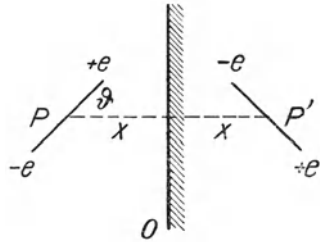


Abb. 15.

Die potentielle Energie des Dipols und seines Spiegelbildes ist (vgl. Jaquet, S. 50)

$$\varphi = - \frac{\mu^2}{h^3} (1 + \cos^2 \vartheta)^1) . . . . . (3)$$

$x = \frac{1}{2} h$  ist die Entfernung des Mittelpunktes von der Fläche.

Die Konzentration in großer Entfernung von der Fläche sei wieder mit  $c_\infty$  bezeichnet. Die Anzahl der Dipole in der Höhe  $x$ , die mit der Normalen einen Winkel zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  einschließen, ist

$$c_x(\vartheta) d\Omega = c_\infty e^{\frac{\mu^2}{h^3 k T} (1 + \cos^2 \vartheta)} d\Omega.$$

$\Omega$  bedeutet den Raumwinkel  $d\Omega = - 2 \pi d \cos \vartheta$ ,  $k$  und  $T$  haben die übliche Bedeutung.

Die Konzentration in der Höhe  $x$  ist

$$c_x = \frac{\int c_x(\vartheta) d\Omega}{4 \pi} = \frac{c_\infty}{2} \int_{-1}^{+1} e^{y(1+\gamma^2)} d\gamma = c_\infty e^y \int_0^1 2^{\gamma^2} d\gamma .$$

Es wurde zur Abkürzung  $\cos \vartheta = \gamma$  und  $y = \frac{\mu^2}{h^3 k T}$  gesetzt.

Führt man statt  $\sqrt{y} \cdot \gamma = z$  ein, so ist

$$c_x = c_\infty \frac{e^y}{\sqrt{y}} \int_0^{\sqrt{y}} e^{z^2} dz . . . . . (4)$$

1) Das heißt, die Adsorptionsenergie ist proportional dem Quadrat des Dipolmoments; dieses ist, wie oben gezeigt wurde (S. 46), der van der Waalschen Anziehungskonstante proportional. Setzt man  $\mu \sim 10^{-18}$  und  $h \sim 10^{-8}$ , so erhält man für die Adsorptionsenergie pro Molekül  $\sim 10^{-12}$ , in Übereinstimmung mit dem Wert von S. 23.

Das Integral läßt sich für  $y \gg 1$  leicht berechnen. Nach der Reihenentwicklung der  $e$ -Potenz integriert man gliedweise, dann ist

$$\int_0^{\sqrt{y}} e^{z^2} dz = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{2n+1}}{n!(2n+1)} \Big|_0^{\sqrt{y}} = \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{2(n+1)}}{2 \cdot (n+1)!} \Big|_0^{\sqrt{y}} = \frac{e^y}{2\sqrt{y}},$$

$$e^{z^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{2n}}{n!}$$

indem man  $2(n+1)$  statt  $2n+1$  schreibt. Man erhält

$$c_x = c_{\infty} \frac{e^{2y}}{2y}.$$

Für die Adsorption kommen hauptsächlich kleine  $x$ , also große  $y$  in Betracht; die Konzentration fällt sehr stark mit zunehmendem  $x$ , so daß wir auch hier im wesentlichen mit einer monomolekularen Schicht zu tun haben.  $y = \frac{\mu^2}{h^3 k T} \gg 1$  ist bei normalen Temperaturen und für kleine  $x$  stets erfüllt, d. h. nur die Moleküle, die der Fläche nahe kommen, werden adsorbiert.

Die adsorbierte Menge in Molen pro Quadratcentimeter ist, wenn wir den Minimalabstand der Dipole von der Fläche mit  $x_0$  bezeichnen,

$$A = \int_{x^2}^{\infty} (c_x - c_{\infty}) dx = \frac{c_{\infty}}{12} \sqrt[3]{\frac{\mu^2}{k T}} \int_0^{y_0} \left( \frac{e^{2y}}{y} - 1 \right) \frac{dy}{y^{1+1/3}}$$

wo 
$$y_0 = \frac{\mu^2}{8 x_0^3 k T}.$$

Das Integral kann man für große  $y_0$  angenähert leicht angeben. Nach einer einfachen Rechnung findet man

$$A = \frac{c_{\infty} x_0}{3} \frac{e^{2y_0}}{(2y_0)^3} \dots \dots \dots (5)$$

Setzt man

$$2y_0 = \frac{C}{T}, \quad \text{wo } C = \frac{\mu^2}{4 x_0^3 k}$$

( $C$  ist eine „charakteristische“ Temperatur) und betrachtet man ein ideales Gas ( $p_{\infty} = c_{\infty} R T$ ), dann ist für dieses

$$A = \frac{p_{\infty} x_0}{3 R C} \cdot \frac{e^{\frac{C}{T}}}{\frac{C}{T}} \dots \dots \dots (6)$$



Die Euckensche Theorie hat die Formel geliefert

$$A = \frac{p_{\infty} x_0}{\alpha R C} e^{\frac{C}{T}} \dots \dots \dots (6')$$

wo  $\alpha$  zunächst eine noch unbestimmte Konstante war, die sich nunmehr nach der Lorenz-Landéschen Theorie für Dipole gleich 3 ergibt. Man sieht, daß der stark temperaturabhängige Faktor  $e^{\frac{C}{T}}$  sich nicht ändert, und daß nur ein verhältnismäßig schwach temperaturabhängiger Faktor  $C/T$  hinzukommt. Der letztere kommt aber kaum in Betracht, höchstens, wenn von sehr großen Temperaturintervallen die Rede ist. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sowohl hohe, wie auch tiefe Temperaturen zur Prüfung unserer Formel nicht herangezogen werden können, denn bei ersteren ist  $C/T$  nicht mehr sehr groß gegen 1 und die obige Auswertung des Integrals wird hinfällig, bei letzteren darum nicht, weil hier die idealen Gasgesetze nicht mehr gelten. Das Henrysche Gesetz ist in beiden Theorien erfüllt. Die absolute Bestimmung von  $A$  könnte zur Entscheidung des Faktors nur dann beitragen, wenn die Minimalentfernung, ferner die absorbierende Oberfläche genau bekannt wäre. Die Größe  $C$  berechnet sich aus der Temperaturabhängigkeit von  $A$ , das Lorenz-Landésche  $C$  weicht vom Euckenschen  $C$  kaum ab. Man kann  $C$  auch im Henryschen Gebiet aus der Wärmetönung bestimmen und daraus bei bekannten  $x_0$  das Moment  $\mu$  berechnen.

Die Wärmetönung pro Mol adsorbierter Menge ist

$$Q = \frac{\int_{x_0}^{\infty} (c_x - c_{\infty}) \varphi dx}{\int_{x_0}^{\infty} (c_x - c_{\infty}) dx} = \frac{\frac{1}{3} R T c_{\infty} x_0 \frac{e^{C/T}}{C/T}}{\frac{1}{3} c_{\infty} x_0 \frac{e^{C/T}}{(C/T)^2}} = R C.$$

In dieser Näherung erhält man dasselbe, wie bei Eucken für  $b(\alpha) = 0$ . Bestimmt man die obigen Integrale mit größerer Genauigkeit, wie oben, so erhält man

$$Q = R C - \varrho R T \dots \dots \dots (7)$$

wo  $\varrho$  eine von der getroffenen Näherung abhängige Konstante bedeutet, welche wir gleich 1 setzen. Man kann auch auf einem anderen Wege die Adsorptionswärme berechnen, indem man in Formel (8) auf S. 22

$$Q = - n R T^2 \left\{ (\log p - n) \frac{d 1/n}{dT} + \frac{d \log v_0}{dT} \right\}$$

den Ausdruck (6) für  $A$  einführt. Bei Ableitung dieses Ausdrucks wurde die Freundlichsche Isotherme benutzt. Jetzt haben wir  $n = 1$  und  $v_0 = \text{konst.} \frac{e^{C/T}}{C/T}$  zu setzen. Dann ist

$$\frac{d1/n}{dT} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d \log v_0}{dT} = -\frac{C}{T^2} + \frac{1}{T}.$$

Infolgedessen ergibt sich

$$Q = RC - RT \dots \dots \dots (7')$$

Rechnet man die Adsorptionswärme mit Hilfe der Euckenschen Isotherme für  $b(\alpha) = 0$  (in diesem Falle ist die Euckensche und Lorenz-Landésche Isotherme in derselben Näherung berechnet), so ergibt sich

$$Q = RC \dots \dots \dots (7'')$$

Die Messungen von Magnus und Braner haben tatsächlich eine Abnahme der Adsorptionswärme mit steigender Temperatur ergeben, wie oben bereits auseinandergesetzt. Die nach Formeln (7') und (7'') berechneten Werte für  $C$  weichen jedoch nur wenig voneinander ab (vgl. S. 18). Wegen der Kleinheit der Unterschiede ließ sich die Frage, ob (7') oder (7'') richtig ist, experimentell bisher nicht entscheiden.

$Q$  verschwindet für  $T = C$ , und man sieht, daß  $C$  die Rolle der kritischen Temperatur bei der Adsorption spielt, denn bei der Temperatur  $C$  verschwindet die Wärmetönung. Magnus ist der Ansicht, daß nicht  $C$ , sondern  $\frac{2}{3}C$  als kritische Temperatur zu bezeichnen ist. Es soll aber auf diese Überlegungen hier nicht eingegangen werden. Näheres findet man in der Originalabhandlung von Magnus.

Aus  $C$  ist das Dipolmoment berechenbar, falls der Minimalabstand  $x_0$  bekannt ist, da

$$\mu = \sqrt{2 x_0^3 k C} \dots \dots \dots (8)$$

Man sieht, daß  $\mu$  gegen kleine Änderungen von  $x_0$  ziemlich empfindlich ist.

Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Adsorption wurde von den Verfassern untersucht. Ein elektrisches Feld ist bemüht, die Dipole in seiner Richtung auszurichten. Ein zur Oberfläche senkrechtes Feld macht es den Dipolen etwas leichter, sich senkrecht zur Oberfläche einzustellen, dadurch wird die adsorbierte Menge vermehrt. Die Rechnung ergibt

$$A' = A \cosh \frac{\mu E}{k T}$$

( $E$  elektrische Feldstärke), wo  $A'$  die absorbierte Menge im Felde ist. Die prozentuelle Zunahme ist bei  $3 \cdot 10^5$  Volt/cm 3 %, bei  $5 \cdot 10^5$  9 %, bei  $8 \cdot 10^5$  23 %. Man vergleiche Abb. 16, wo die prozentuelle Zunahme der adsorbierten Menge mit der angewendeten Feldstärke aufgetragen ist.

Berücksichtigung der Polarisierbarkeit. Wir wollen ferner annehmen, daß die Ladungen im Dipol verzerrt werden. Der Dipol und sein Spiegelbild induzieren ineinander gegenseitig ein Moment; dadurch wird das permanente Moment vergrößert und die Adsorption größer. Die Vermehrung der Adsorptionsenergie infolge der Polarisation beträgt nach Jaquet bei sehr tiefen Temperaturen

$$\frac{u}{u_0} = 1,333,$$

wobei  $u_0$  die Adsorptionsenergie ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit bedeutet. Es versteht sich von selbst, daß der Einfluß bei hoher Temperatur viel geringer ist, so daß er neben den bei der Auswertung der Integrale gemachten Vernachlässigungen sicher nicht in Frage kommt.

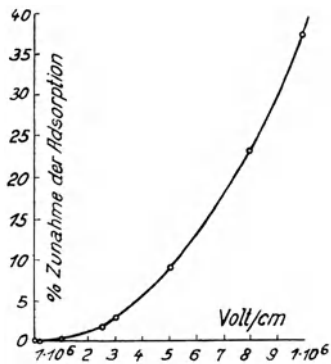


Abb. 16.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit gibt Palmer der Meinung Ausdruck, daß die Formel von Lorenz-Landé auch Gültigkeit haben kann für Moleküle mit keinem oder sehr kleinem permanentem Dipolmoment. Ein solches kann für die Adsorption nicht verantwortlich gemacht werden. Erfahren aber Moleküle kurz vor der Adsorption einen starken thermischen Zusammenstoß durch die anderen, so können Momente von beträchtlicher Größe für sehr kurze Zeit entstehen. Erfolgt diese „Stoßaktivierung“ sehr nahe an der Adsorptionsfläche, so kann die Lebensdauer dieses „Momentan“-Dipols durch die Spiegelungskräfte vergrößert werden und schließlich mit dem aktivierten Moment adsorbiert werden. Wir möchten nicht näher auf diese Überlegungen eingehen, aber doch noch erwähnen, daß die Aktivierung mit steigender Temperatur zunehmen müßte, erstens weil die Stöße stärker werden, zweitens die Stoßzahl sich vergrößert. Ob dann mit steigender Temperatur die Adsorption abnehmen würde, ist fraglich, und kann ohne detaillierte Annahmen über die Stoßaktivierung nicht beantwortet werden.

Adsorption eines Quadrupolgases nach der Bildtheorie. Fallen in einem Molekül (oder Atom) die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen zusammen, so ist das Molekül in bezug auf viele seiner Eigenschaften durch einen Vierpol darstellbar. Fallen die vier Pole in eine Gerade und fallen noch etwa die positiven Pole ineinander, so haben wir es mit einem Stangenquadrupol zu tun. Unter dem elektrischen Trägheitsmoment versteht man die Größe  $\tau = -2el^2$ , hier ist  $e$  wieder die Polladung und  $l$  die halbe Stangenquadrupollänge. Ist  $\vartheta$  der Winkel zwischen Quadrupolachse und Flächennormale, so ist die Energie des Quadrupols und seines im metallisch gedachten Adsorbens entstandenen Spiegelbildes (vgl. Jaquet, S. 24):

$$\varphi = -\frac{9}{128} \frac{\tau^2}{x^5} (1 + \frac{2}{3} \cos^2 \vartheta + \cos^4 \vartheta) \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (9)$$

wobei  $x$  der Abstand des Quadrupolmittelpunktes von der Fläche sein soll. Ist die Konzentration in der Höhe  $x$  von der Adsorptionsfläche  $c_x$  und in sehr großer Entfernung  $c_\infty$ , dann wird

$$c_x = c_\infty \int_0^1 e^{-\frac{\varphi}{kT}} d \cos \vartheta = c_\infty \int_0^1 e^{y(1 + \frac{2}{3} \gamma^2 + \gamma^4)} d \gamma,$$

wo folgende Abkürzungen benutzt wurden:

$$y = \frac{9 \tau^2}{128 x^5 kT} = \frac{C}{T} \quad \text{und} \quad \cos \vartheta = \gamma.$$

Setzen wir noch  $\gamma^2 = z$ , so geht das Integral über in

$$c_x = \frac{c_\infty e^y}{2} \int_0^1 \frac{e^{y z (\frac{2}{3} + z)}}{\sqrt{z}} dz.$$

Die folgende Entwicklung gilt nur für große  $y$  [für normale Temperatur (300° abs.),  $x \sim 10^{-8}$ ,  $\tau^2 \sim 10^{-26}$ ; dann ist  $y$  von der Größenordnung 10]. Nach Reihenentwicklung der  $e$ -Potenz und nach Vertauschung der Summation mit der Integration erhält man

$$c_x = \frac{c_\infty e^y}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^1 \frac{y^n z^n (\frac{2}{3} + z)^n}{\sqrt{z} n!} dz = \frac{c_\infty e^y}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^1 \frac{1}{n!} y^n \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \left(\frac{2}{3}\right)^k z^{2n-k-1/2} dz.$$

Nach Ausführung der Summation bzw. Integration erhält man angenähert

$$c_x = c_\infty \frac{1}{2\sqrt{6}} \cdot \frac{e^{y(\sqrt{3/2} + 1)}}{y}$$

Die pro Quadratcentimeter adsorbierte Menge ist dann

$$A = \int_{x_0}^{\infty} (c_x - c_{\infty}) dx = \frac{c_{\infty}}{5} \sqrt[5]{\frac{9 \tau^2}{128 k T}} \int_0^{y_0} \left( \frac{e^{2,6 y}}{2 \sqrt[6]{y}} - 1 \right) \frac{dy}{y^{1 + 1/5}},$$

wobei  $y_0 = \frac{9 \tau^2}{128 x_0^5 k T}$  ist;  $x_0$  ist wieder die Minimalentfernung des Quadrupolmittelpunktes von der Fläche. Dieses Integral rechnen wir wieder näherungsweise aus (ähnlich, wie das entsprechende Integral beim Dipolgas), und erhalten

$$A = \frac{c_{\infty}}{10 \cdot \sqrt[6]{6}} \sqrt[5]{\frac{9 \tau^2}{128 k T y_0}} \cdot \frac{e^{2,6 y}}{(2,6 y)^2} = \frac{c_{\infty} x_0}{10 \cdot \sqrt[6]{6}} \cdot \frac{e^{\frac{2,6 C}{T}}}{\left(2,6 \frac{C}{T}\right)^2}$$

mit

$$C = \frac{9 \tau^2}{128 x_0^5 k}.$$

Drückt man  $c_{\infty}$  durch  $\frac{p}{RT}$  aus, so hat man

$$A = \frac{x_0 p}{10 \cdot \sqrt[6]{6} \cdot 2,6 CR} \cdot \frac{e^{\frac{2,6 C}{T}}}{2,6 \frac{C}{T}} = A_0 \frac{e^{\frac{2,6 C}{T}}}{2,6 \frac{C}{T}} p \dots \dots (10)$$

Die Adsorptionswärme pro Mol adsorbierter Substanz ist

$$q = \frac{N}{A} \int_{x_0}^{\infty} \varphi (c_{\infty} - c_x) dx.$$

Wir wollen uns mit der Berechnung dieses Integrals hier nicht befassen, sondern berechnen die Adsorptionswärme mittels der Adsorptionsgleichung (2) aus der Clausius-Clapeyronschen Formel (vgl. Kap. I, A 2). Die Rechnung ergibt

$$q = 2,6 RC - RT \dots \dots \dots (11)$$

Aus der Wärmetönung erhält man  $C$  und da  $C = \frac{9 \tau^2}{128 x_0^5 k}$ , kann man  $\tau$ , wenn die Minimalentfernung  $x_0$  bekannt ist, berechnen,

$$\tau = \frac{8}{3} \sqrt[5]{2 x_0^5 k C} \dots \dots \dots (12)$$

Man beachte auch hier die Empfindlichkeit von  $\tau$  gegenüber  $x_0$ . Ein Vergleich der so bestimmten elektrischen Momente ( $\mu$ ,  $\tau$ ) mit denen aus der Debyeschen Theorie der van der Waalsschen Gas-konstanten ist möglich. Dazu sind aber (zurzeit noch fehlende) exakte Adsorptionswärmemessungen und genaue  $x_0$ -Werte nötig.

Magnus hat aus den Adsorptionswärmemessungen von Kohlensäure an Kohle (Magnus und Braner, vgl. S. 17) nach Formel (8) das Dipolmoment des Kohlendioxydmoleküls berechnen wollen unter der Annahme, daß dieses Molekül ein Dipolmoment besitzt. Er setzt  $C = 4285$  und  $x_0 = 1,2 \cdot 10^{-8}$  cm und erhält für  $\mu$  den Wert  $2 \cdot 10^{-18}$ . Dieses Moment schien unbedingt zu groß zu sein, da aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten höchstens Werte von  $0,1 \cdot 10^{-18}$  gefolgert, von manchen Autoren aber überhaupt jedes Dipolmoment des Kohlendioxydmoleküls gelehnet wurde. Ganz neue Veröffentlichungen von Stuart<sup>1)</sup> und von Wolff<sup>2)</sup> haben die letztere Ansicht bestätigt. Magnus versuchte das von ihm berechnete Moment als induziertes Moment zu erklären, was aber auch nicht befriedigend ist, da induzierte Momente um wenigstens eine Größenordnung kleiner zu sein pflegen. Die Verfasser haben daher versucht, das Kohlendioxydmolekül als elektrischen Stangenquadrupol aufzufassen und das elektrische Trägheitsmoment zu berechnen. Unter den gleichen Annahmen für  $C$  und  $x_0$ , wie oben, ergibt sich nach Formel (12) für  $\tau$  der Wert  $3,7 \cdot 10^{-26}$ , der in guter Übereinstimmung mit dem aus der Debye'schen Theorie der van der Waalsschen Kräfte ist ( $3,9 \cdot 10^{-26}$ ).

## 6. Die Theorien von Henry, Williams, Iliin, Frenkel und Jaquet.

Die Langmuirsche Theorie der Adsorption ist zum Ausgangspunkt mehrerer anderer theoretischer Untersuchungen geworden. In einer Arbeit von Henry werden die Langmuirschen Anschauungen etwas vertieft, indem auf den „Verdampfungsprozeß“ näher eingegangen wird. Gleichzeitig behandelt Henry den allgemeinen Fall der Adsorption eines Gasgemisches von  $n$  Komponenten. Es sei  $\vartheta_0$  der freie Teil der Oberflächeneinheit,  $\vartheta_1$  bis  $\vartheta_n$  der von den  $n$  einzelnen Komponenten besetzte Teil; dann ist  $\vartheta_0 + \vartheta_1 + \dots + \vartheta_n = 1$ .  $N_0$  sei die Zahl der Restvalenzen,  $a_1$  bis  $a_n$  die Zahl der Anziehungszentren für die einzelnen Komponenten, so daß, falls (was aber nicht unbedingt notwendig ist) jedes Zentrum nur ein Molekül des Adsorptivs zu binden imstande ist,  $a_1 + a_2 + \dots + a_n = N_0$ . Die adsorbierte Menge in Mol für die  $r$ -te Komponente ist

$$A_r = \frac{\vartheta_r N_0}{a_r N}$$

Ist  $\lambda_r$  die „innere“ Verdampfungswärme für die  $r$ -te Komponente, die von der Stärke der Adsorptionskräfte abhängig ist (sowie auch die im

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Phys. **47**, 457, 1928.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **131**, 90, 1927.

folgenden verwendete Konstante  $B_r$ ), so ist die pro Zeiteinheit verdampfte Menge

$$A_r B_r \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{\lambda_r}{RT}}$$

Die folgenden Überlegungen sind den Langmuirschen in bezug auf die Betrachtung des Gleichgewichts von Kondensation und Verdampfung völlig analog und man erhält für die adsorbierte Menge entsprechend Gleichung (6) auf S. 38

$$A_r = \xi_r p_r (1 - \vartheta_1 - \vartheta_2 - \dots - \vartheta_n)^{a_r},$$

wo

$$\xi_r = \frac{1}{B_r} \sqrt{\frac{1}{2\pi R m_r}} \cdot \frac{1}{T} \cdot e^{\frac{\lambda_r}{RT}}$$

und  $p_r$  der Partialdruck,  $m_r$  das Molekulargewicht der  $r$ -ten Komponente bedeuten. Für ein einzelnes Gas erhält man

$$A = \xi p (1 - \vartheta)^a$$

und bei Einführung von  $\vartheta = \frac{A a N}{N_0}$

$$A = \xi p \cdot \left(1 - \frac{a A N}{N_0}\right)^a.$$

Logarithmiert bekommt man

$$\begin{aligned} \log A &= \log \xi + \log p + a \cdot \log \left(1 - \frac{a A N}{N_0}\right) \\ &= \log \xi + \log p + a \left(-\frac{a A N}{N_0} + \frac{1}{2} \frac{a^2 A^2 N^2}{N_0^2} + \dots\right). \end{aligned}$$

Für kleine adsorbierte Mengen (kleine Drucke  $p$ ) kann man das Glied mit  $A^2$  gegenüber dem ersten Ausdruck vernachlässigen und erhält so angenähert

$$\log \frac{A}{p} = \log \xi - \frac{a^2 A N}{N_0}.$$

Diese Formel ist mit der von Williams auf anderem Wege abgeleiteten Formel identisch; es kann daher ein näheres Eingehen auf die Williams'sche Arbeit vermieden werden.

Iliin will die Adsorbierbarkeit mit der Dielektrizitätskonstanten (DEK) des Adsorptivs in Zusammenhang bringen. Das Adsorbens besitzt eine bestimmte Oberflächenenergie, welche nach den heutigen

Vorstellungen elektrischer Natur ist. Die elektrische Oberflächenenergie beträgt gegenüber dem Vakuum

$$U_1 = O \int_0^{x_0} \frac{E_0^2}{8\pi} dx$$

und gegenüber einem Adsorptiv mit der DEK  $\epsilon$

$$U_2 = O \int_0^{x_0} \frac{\epsilon E_0^2}{8\pi} dx,$$

worin  $O$  die Oberfläche,  $x_0$  die Dicke der Adsorptionsschicht und  $E_0$  die elektrische Feldstärke ist. Die Änderung der Oberflächenenergie bei der Adsorption, d. h. die Adsorptionswärme, ist

$$Q = U_1 - U_2 = O \int_0^{x_0} \frac{E_0^2}{8\pi} (1 - \epsilon) \cdot dx.$$

Durch das elektrische Feld der Oberfläche sollen die Moleküle des Adsorptivs polarisiert und dadurch an die Fläche gezogen werden. Permanente elektrische Momente werden von Iliin nicht in Betracht genommen. Ist das induzierte Moment  $\mu$ , so ist die neue Feldstärke im Adsorptionsraum:  $E = E_0 - 4\pi\mu N$ , wo  $N$  die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter ist ( $\mu = e \cdot l$ ). Daraus folgt, da  $E = \epsilon E_0$  ist, für

$$\mu = \frac{E_0}{4\pi N} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon}.$$

Nehmen wir noch an, daß  $E_0$  mit der  $k$ -ten Potenz der Entfernung von der Oberfläche abnimmt,  $E_0 = \alpha/x^k$ , wo  $\alpha$  eine Konstante ist. Die auf den induzierten Dipol wirkende Kraft ist dann

$$K = \alpha \cdot e \left( \frac{1}{x^k} - \frac{1}{(x+l)^k} \right) = \frac{\alpha k \mu}{x^{k+1}} = \frac{\alpha^2 k}{4\pi N x^{2k+1}} \cdot \frac{\epsilon - 1}{\epsilon},$$

wo  $e$  die induzierte Ladung,  $l$  die Länge des unduzierten Dipols ist.

Für die adsorbierte Menge ergibt sich der Ausdruck

$$A = O \cdot n_0 x_0 \frac{RT}{U} \left( e^{\frac{U}{RT}} - 1 \right) - O \cdot n_0 x_0,$$

wo  $U$  gleich  $K_0 x_0$  und  $n_0$  die Dichte im Gasraum ist. Für tiefe Temperaturen kann man weitere Vernachlässigungen einführen und erhält

$$\log \frac{A}{O \cdot n_0} = \log \frac{x_0 RT}{U} + \frac{U}{RT}.$$



Danach soll die adsorbierte Menge im wesentlichen von  $U$ , in der die DEK enthalten ist, abhängig sein. Da die Prüfung der Formel mit Hilfe des vorhandenen Versuchsmaterials nicht stichhaltig ist, wird auf ein Eingehen auf diese Überlegungen verzichtet. Vgl. auch Tarassoff.

Von Frenkel ist auf Grundlage der Langmuirschen Theorie eine Adsorptionsformel aufgestellt worden. Er nimmt an, daß die adsorbierten Teilchen um eine Gleichgewichtslage schwingen. Mit Hilfe der üblichen statistischen Methoden berechnet sich die mittlere Verweilzeit

zu  $\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{u}{kT}}$ , wo  $u$  die Adsorptionsenergie bedeutet. Man erhält für die adsorbierte Menge den Wert

$$\frac{A}{n_0} = \sigma_0 \left( 1 + \frac{\sqrt{2\pi m kT}}{p \sigma_0 \tau_0} \right) e^{-\frac{u}{kT}},$$

wo  $\sigma_0$  die von einem Molekül besetzte bzw. „abgeschirmte“ Fläche ist.

Die Jaquetschen Überlegungen knüpfen an einen begrenzten Adsorptionsraum an, in welchem ein mittleres Adsorptionspotential  $u$  herrschen soll. Man bestimmt nun nach dem Maxwell-Boltzmannschen Prinzip das Verhältnis der Anzahl Moleküle im Adsorptionsraum und außerhalb desselben. Ist  $N_1$  die Anzahl der adsorbierten,  $N_2$  die der freien Moleküle, und werden  $dN$  Moleküle hinzugefügt, so verteilen sich diese so, daß  $dN_1$  adsorbiert werden und  $dN_2$  frei bleiben, und das Verhältnis der beiden ist gegeben durch

$$\frac{dN_1}{dN_2} = \frac{O x_0 - N_1 \omega}{V} \cdot e^{\frac{u}{kT}},$$

wo  $O$  die adsorbierende Fläche,  $\omega$  die Deckungssphäre (Molekülvolumen),  $x_0$  die Höhe des Adsorptionsraumes,  $V$  das freie Gasvolumen bedeuten. Vernachlässigt man neben dem Volumen des Adsorptionsraumes das von den Molekülen wirklich erfüllte Volumen  $N_1 \omega$ , so erhält man nach Integration für kleine Dichten

$$N_1 = O x_0 \frac{N_2}{V} e^{\frac{u}{kT}}.$$

Man sieht, daß hier die adsorbierte Menge der Gasdichte proportional ist. Logarithmiert erhält man für die Isotherme

$$\log A = \text{konst} + \frac{u}{kT}.$$

Die Adsorptionsenergie  $u$  berechnet Jaquet nach der Bildtheorie; danach ist  $u$  temperaturabhängig. Er rechnet im wesentlichen mit einem Mittel von  $u$ , gebildet für unendlich hohe Temperaturen. In mehreren Fällen entnimmt Jaquet die Adsorptionsenergie dem

experimentellen Verlauf der Isothermen und berechnet das permanente elektrische Moment der Adsorptivmoleküle, deren Werte in  $u$  enthalten sind. Er findet in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung der so berechneten Momente mit den aus Temperaturabhängigkeit der DEK bestimmten. — Es sei noch darauf hingewiesen, daß M. N. Chakravarti und N. R. Dhar vor kurzem eine Adsorptionsgleichung mitgeteilt haben, zu welcher sie gelangen, indem sie statt von Gleichung (2) auf S. 35 von der folgenden ausgehen

$$\alpha \gamma (1 - \vartheta_2)^n = \beta \vartheta_2^n,$$

wo  $n$  die Anzahl der leeren Räume bedeutet. Für  $\vartheta_2$  erhält man dann laut (1) von S. 35

$$\vartheta_2 = \frac{B p^{1/n}}{1 + B p^{1/n}},$$

die der Freundlich'schen Isotherme ähnlich ist.

## C. Experimentelle Methoden.

### 1. Bestimmung der adsorbierten Menge und der Wärmetönung.

Die Adsorptionsfähigkeit eines Stoffes ist im wesentlichen durch zwei Größen definiert: durch die Gasmenge, welche er bei bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen aufzunehmen imstande ist, und durch die Wärmetönung, welche bei der Adsorption einer gegebenen Gasmenge auftritt. Was die erste anbelangt, so schiene es am einfachsten, die Gewichtszunahme des Adsorbens nach der Adsorption durch Wägung festzustellen. Meist sind jedoch die adsorbierten Mengen nicht so groß, als daß man diese Methode für sehr genaue Messungen verwenden könnte. Es sind aber doch in einigen Fällen Gewichts-differenzmethoden angewandt worden, wie von Giesen, welcher eine Mikro-waage verwendet, und von Harned. In letzter Zeit haben Weigel und Steinhoff eine Vorrichtung beschrieben, welche gestattet, das Adsorptionsgefäß, welches gewogen werden soll, im Gasraum zu öffnen und zu schließen. Eine Waage, die sich in einem kleinen, abgeschlossenen und evakuierbaren Gefäß befindet, hat Aharoni konstruiert und mit derselben die Veränderungen der magnetischen Suszeptibilität eines Adsorbens bei Gasadsorption gemessen; da bei ihr die Gewichtskompensation von außen durch eine Spiralfeder erfolgt, kommt diese Anordnung auch für einfache Adsorptionsmengenbestimmung in Betracht, müßte aber erst entsprechend verfeinert werden. Der Hauptfehler der Wägungsmethoden besteht in der Ungenauigkeit der anzubringenden Auftriebskorrektur, welche daher rührt, daß das

Volumen der meisten porösen Adsorbentien schwer mit großer Präzision zu ermitteln ist. Von Seeliger ist eine Methode angegeben worden, bei welcher nicht die Gewichts-, sondern die Massendifferenz des Adsorbens vor und nach der Adsorption bestimmt wird; die Bestimmung der trägen Masse des Adsorbens geschieht durch Beobachtung der Torsionsschwingungsdauer. Das Adsorbens befindet sich in einem kleinen, leichten, zylinderförmigen Gefäß aus Aluminiumblech oder in einem feinen Drahtnetz, das an einem etwa 50 cm langen, dünnen Platinfaden aufgehängt ist. Die Bestimmung der Schwingungsdauer erfolgt mit Hilfe von Spiegel und Skala vor und nach Adsorption. Bei Aufnahme von Gas findet eine Massenvermehrung statt und infolgedessen eine Vergrößerung der Schwingungsdauer. Die Massenzunahme ist leicht zu berechnen nach der Formel

$$dT = \frac{1}{2} \cdot \frac{\varepsilon}{1 + \frac{K_0}{K_k}} T,$$

wo  $dT$  die Zunahme der Schwingungsdauer  $T$  vor der Adsorption ist,  $K_0$  das Trägheitsmoment des Gefäßes und  $K_k$  das Trägheitsmoment der Füllung vor der Adsorption, während  $\varepsilon$  gegeben ist durch  $dK/K_k$ , wobei  $dK$  die Zunahme des Trägheitsmomentes bedeutet.  $\varepsilon$  läßt sich also aus den anderen, direkt zu bestimmenden Größen berechnen. Verwendet man ein größeres Stück des Adsorbens allein als Schwingungskörper und befestigt es direkt am Faden, so vereinfacht sich die Rechnung, indem sich  $\varepsilon$  dann allein aus Zeitmessungen bestimmen läßt ( $dT = \frac{\varepsilon}{2} T$ ). Nach Seeligers Meinung sind zwei Fehlerquellen, nämlich Inkonstanz der Direktionskraft des Aufhängefadens und Einfluß der Dämpfung, korrigierbar. Schwerwiegender erscheint ihm jedoch die Tatsache der Mitschleppung nicht adsorbierter Gasmengen in den Poren oder zwischen den einzelnen Teilchen des porösen und pulverförmigen Adsorptionsmaterials, weil dadurch eine Vergrößerung des Trägheitsmomentes erzielt wird. Über die Größe dieses Einflusses können unter Umständen Versuche mit nicht adsorbierenden Pulvern Aufschluß geben.

Der größte Teil aller Untersuchungen bedient sich einer Methode, bei welcher die Messung von Gasmengen aus Volumen und Druck bestimmt wird<sup>1)</sup>. Der einfachste Fall ist der, daß man eine bestimmte Gasmenge in einem Glasballon von bekanntem Volumen einschließt

<sup>1)</sup> In bezug auf die vakuumtechnischen Einzelheiten, auf welche hier nicht eingegangen werden kann, sei auf die einschlägigen Bücher von Götz und Dushman hingewiesen.

und den Druck im Innern des Gefäßes mit einem Quecksilbermanometer mißt. In einem anderen Gefäß befindet sich eine abgewogene Menge des Adsorbens; der Gasdruck über dem Adsorbens werde durch ein zweites Manometer bestimmt. Man läßt nun die Gasmenge zum Adsorbens hinzutreten und wartet die Einstellung eines Sättigungsdruckes ab, was bei manchen Substanzen auch mehrere Stunden dauert. Eine solche Apparatur, welche zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen von Stickstoff und Argon an Chabasit bei einer Untersuchung von Simon (gemeinsam mit Schweitzer, Glatzel und Blüh) Verwendung gefunden hat, ist in Abb. 17 wiedergegeben. Das Gasreservoir *G* und

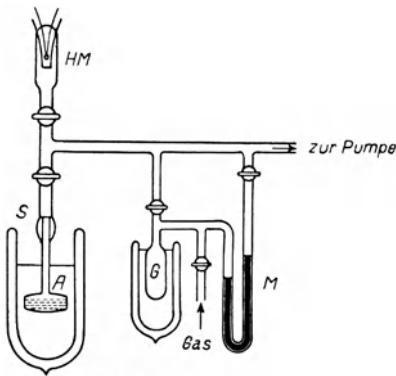


Abb. 17.

das Adsorptionsgefäß *A* konnten miteinander in Verbindung gebracht werden. Beide waren mit einer Quecksilberpumpe evakuierbar. Das Gefäß *A* war aus Kupfer gefertigt und der schlechten Wärmeleitung wegen war es durch ein Neusilberrohr über die Siegellackkittung *S* mit der Glasapparatur verbunden. Das Adsorbens konnte in *A* selbst entgast werden. In Verbindung mit diesem Gefäß stand das Hitzdrahtmanometer *HM*<sup>1)</sup>, das einen Meßbereich von 0,005 bis

0,2 mm Quecksilber hat. Mit dessen Hilfe werden nun bei fortgesetzter Gaszugabe aus *G* die sich einstellenden Enddrücke nach jeder Zugabe festgestellt. Bei der erwähnten Messung (siehe auch S. 84) wurde die Isotherme bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs aufgenommen; das Gefäß *G* wurde auf der Temperatur 0° C gehalten. Will man die Isothermen bei mehreren Temperaturen aufnehmen, so bedient man sich verschiedener passender Temperaturbäder (siedende oder gefrierende Flüssigkeiten, vgl. Kohlrausch, Handbuch der prakt. Physik).

<sup>1)</sup> Dasselbe beruht auf der verschiedenen Wärmeableitung, welche ein konstant erhitzter Draht bei verschiedenen Drücken des ihn umgebenden Gases erfährt. Je höher das Vakuum ist, desto schlechter ist dieselbe und auf um so höherer Temperatur wird sich ein in der Nähe des Heizdrahtes befindliches Thermoelement befinden. Die Thermokraft des letzteren wird gemessen. Im obengenannten Bereich ist das Instrument empfindlich und für diese Messungen besonders gut verwendbar. Es ist nur für Luft und Wasserstoff geeicht (Hersteller: Heraeus). Bei der Druckbestimmung von anderen Gasen empfiehlt sich wegen des abweichenden Wärmeleitungskoeffizienten eine Eichung mit Hilfe des MacLeod.

Eine ähnliche Apparatur, nur mit Verwendung von Quecksilbermanometer und MacLeod, haben Magnus und Cahn bei der Untersuchung der Gasadsorption im Gebiet niedriger Drucke verwendet. Während es in manchen Fällen ausreicht, die Abhängigkeit der zugeführten Gasmengen vom sich einstellenden Sättigungsdruck über dem Adsorbens zu kennen, wird häufiger die Kenntnis der adsorbierten Menge bei bekanntem Druck verlangt. Dann ist es nötig, die Volumina der Apparatur genau festzustellen. Man tut das durch Kalibrieren mit Quecksilber oder Wasser. Bei Verwendung von Quecksilbermanometern ist die Volumänderung in den Manometern bei verschiedenen Stellungen in Rechnung zu ziehen. Die Versuchsanordnung von Magnus und Cahn ist in Abb. 18 zu sehen. Die Ballons *B* 1 und *B* 2 sind Gasvorratsgefäße; die beiden verwendeten Adsorptionsgefäße *K* 1 und *K* 2 waren aus Glas bzw. Porzellan gefertigt. Je nach dem Druckbereich wurde mit dem Quecksilbermanometer *M* oder dem MacLeod *ML* gemessen. Die Anordnungen *E* 1 und *E* 2 dienten im besonderen zur Herstellung von Kohlensäure und Ammoniak. Das Adsorbens wurde an der Apparatur entgast; die Heizung erfolgte durch einen elektrischen Ofen. Auch von Durau ist eine gasvolumetrische Methode unter Berücksichtigung der Erzielung großer Temperaturkonstanz und genauer Kenntnis der Volumina seiner Apparaturbestandteile ausgearbeitet worden. Die Anordnung ist so getroffen, daß auch Reversibilitätsversuche leicht ausgeführt werden können. Bei allen Untersuchungen, wo poröse Pulver als Adsorbens dienen, entsteht ein Fehler aus der Unkenntnis des Volumens des Adsorbens. Dieses wird aus Gewicht und spezifischem Gewicht berechnet und ist deshalb mit dem Fehler behaftet, welcher sich bei der Bestimmung des letzteren — meist nach der Schwebemethode — nicht vermeiden läßt. Es muß eben möglichst darauf geachtet werden, daß die Flüssigkeit in alle Poren des Adsorbens eindringt und keine Lufträume eingeschlossen bleiben. Cude und Hulett haben beobachtet, daß die Dichte entgaster Kohle in Wasser oder anderen Flüssigkeiten

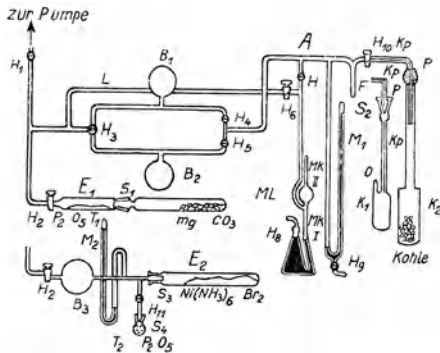


Abb. 18. (Magnus und Cahn.)

Ammoniak. Das Adsorbens wurde an der Apparatur entgast; die Heizung erfolgte durch einen elektrischen Ofen. Auch von Durau ist eine gasvolumetrische Methode unter Berücksichtigung der Erzielung großer Temperaturkonstanz und genauer Kenntnis der Volumina seiner Apparaturbestandteile ausgearbeitet worden. Die Anordnung ist so getroffen, daß auch Reversibilitätsversuche leicht ausgeführt werden können. Bei allen Untersuchungen, wo poröse Pulver als Adsorbens dienen, entsteht ein Fehler aus der Unkenntnis des Volumens des Adsorbens. Dieses wird aus Gewicht und spezifischem Gewicht berechnet und ist deshalb mit dem Fehler behaftet, welcher sich bei der Bestimmung des letzteren — meist nach der Schwebemethode — nicht vermeiden läßt. Es muß eben möglichst darauf geachtet werden, daß die Flüssigkeit in alle Poren des Adsorbens eindringt und keine Lufträume eingeschlossen bleiben. Cude und Hulett haben beobachtet, daß die Dichte entgaster Kohle in Wasser oder anderen Flüssigkeiten

regelmäßig zeitlich zunimmt, was auf Veränderungen der Oberfläche und der Kapillarräume der Kohle zurückgeführt wird. Vgl. auch die Arbeit von Goldmann und Polányi.

Bei den Versuchen von Langmuir, der mit Quarz- und Glasplättchen als Adsorbens arbeitet, liegen die Verhältnisse günstiger. Bei genauen Untersuchungen ist die Ausführung von Blindversuchen notwendig, da die Glaswände, obschon an und für sich von geringem Adsorptionsvermögen, durch die meist nicht zu vermeidende beträchtliche Oberfläche doch eine ziemlich große Gasmenge binden, um so mehr, wenn sich Wasserhäute darauf befinden sollten, auf deren Beseitigung zu achten ist.

Werden organische Dämpfe als Adsorptivsubstanzen benutzt, so ist die Verwendung von gefetteten Hähnen in der Apparatur

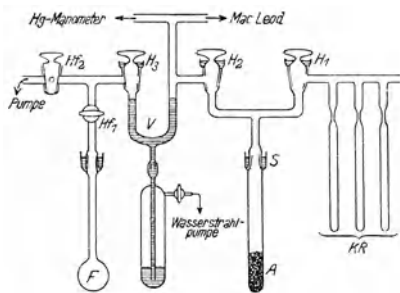


Abb. 19. (Goldmann und Polányi.)

unmöglich; man muß dann Quecksilbersperrventile anbringen. Sonst brauchen sich die Anordnungen für Gase und Dämpfe nicht zu unterscheiden. Eine Methode zur Messung der letzteren, welche hingegen auf die Untersuchung von Gasen nicht einfach übertragbar ist, wurde kürzlich von Goldmann und Polányi beschrieben. Während man meist einem völlig entgasten Adsorbens bestimmte Gasmengen zuführt und den entsprechenden Gleichgewichtsdruck abwartet und mißt und aus diesem und dem bekannten Volumen die adsorbierte Gasmenge berechnet, wird hier das Adsorbens, nämlich Holzkohle, zuerst bei der höchsten Meßtemperatur mit dem Dampf gesättigt und dann sukzessive der Dampf durch Kondensation dem Adsorbens entzogen. Abb. 19 zeigt die apparative Anordnung. Im Gefäß *F* befindet sich das flüssige Adsorptiv, welches durch Öffnen des Quecksilberverschlusses *V* in das Adsorptionsgefäß *A* überdestilliert werden kann, während sich *A* auf der höchsten Meßtemperatur ( $+ 20^{\circ} \text{C}$ ) befindet. Sobald der Druck über *A* konstant bleibt, kann *V* geschlossen werden, und es werden nunmehr auch für die tieferen Meßtemperaturen (zwischen  $- 63^{\circ}$  und  $+ 20^{\circ} \text{C}$ ) die Sättigungsdrucke abgewartet und gemessen. Dann wurde in einer der 40 Röhrcchen *Kr* (Länge 15 cm, Durchmesser 1,2 cm) mit flüssiger Luft eine kleine Menge des Adsorptivs kondensiert und das Röhrcchen abgeschmolzen, worauf wiederum die Messung der

Sättigungsdrucke bei den verschiedenen Temperaturen erfolgte. Der Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Grenze des Meßbereiches des MacLeod erreicht war. Die Mengen der auskondensierten Flüssigkeiten wurden durch Wägung festgestellt.

Bei der Untersuchung von Gasgemischen hat sich an Stelle der statischen Methode, also der Anwendung eines ruhenden Gases, die dynamische Methode, bei welcher das Adsorptivgas langsam über oder durch das Adsorbens streicht, sehr bewährt. Das liegt daran, weil die verschiedene Adsorptionsgeschwindigkeit der Komponenten des Gasgemisches eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses über dem Adsorbens herbeiführen würde, welche durch die Diffusion allein in kurzer Zeit nicht ausgeglichen werden könnte. Bei strömendem Adsorptiv hingegen kommt das Adsorptiv immer wieder mit einem gleich konzentrierten Gasgemisch in Berührung. Lorenz und Wiedbrauck haben eine Methode ausgearbeitet, welcher sich auch Magnus und Roth bedienen, und mit derselben Untersuchungen an Gasgemischen, wie Kohlendioxyd-Wasserstoff, vorgenommen. Aus Gasbehältern, in welchen das entsprechende Verhältnis der Komponenten des Gasgemisches hergestellt wird, strömt das Gas durch einen Stromgeschwindigkeitsregler und einen Geschwindigkeitsmesser, der empirisch geeicht wurde, zum Adsorptionsgefäß, wo es das Adsorbens durchsetzt, und das es wieder verläßt. Auch die Geschwindigkeit des abströmenden Gases wird beobachtet. Von Zeit zu Zeit werden an der Abflußseite Gasentnahmen vorgenommen, um die Zusammensetzung des abströmenden Gasgemisches analytisch zu bestimmen. Wenn Sättigung des Adsorbens eingetreten ist, so hat das Abgas unveränderte Zusammensetzung. Die z. B. von Magnus und Roth verwendete Strömungsgeschwindigkeit betrug 11,5 Liter pro Stunde; alle zehn Minuten wurde Abgas zwecks Analyse aufgefangen. Das Adsorbens kann wiederum durch Bäder auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Vgl. auch Patrick und Opdycke.

Die meisten Untersuchungen erstrecken sich auf Druckbereiche unter einer Atmosphäre. Wo das nicht der Fall ist, muß selbstverständlich für genügende Festigkeit der unter Druck stehenden Apparatur Sorge getragen werden. Bis zu mehreren Atmosphären kann man noch Glasapparaturen verwenden, nur sind die Hähne mit Hilfe von Drahtspiralen zu befestigen.

Von gleicher Bedeutung wie die vorgehend besprochenen Untersuchungsmethoden sind diejenigen zur Bestimmung der Energieveränderung bei der Adsorption, welche durch Messung der auftretenden

Wärmetönung erfolgt. Für die Bestimmung derselben bei  $0^{\circ}\text{C}$ , welche oft der Bequemlichkeit halber vorgenommen worden ist, verwendete man das Bunsensche Eiskalorimeter (vgl. Kohlrausch oder Ostwald-Luther). Ein Wasserbad von etwas mehr als Zimmertemperatur verwendeten Magnus und Braner bei ihren Messungen. Das Adsorptionsgefäß besteht aus Jenaer Glas und wurde daher mit der übrigen Apparatur durch einen Schliff verbunden; in ihm kann auch die Entgasung des Adsorbens vorgenommen werden. Das Kalorimetergefäß ist ein Dewarbecher. Eine elektrische Heizspirale dient einerseits zur Wasserwertbestimmung, andererseits zur Konstanthaltung der Temperatur, indem sie dauernd schwach geheizt wird. Die Temperaturerhöhung wurde mit einem Beckmannthermometer gemessen, wobei der Temperaturgang vor und nach der Adsorption beachtet wurde.

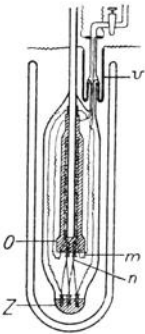


Abb. 20.  
(Magnus und  
Kälberer.)

Je geringer die adsorbierten Mengen (z. B. bei kleinen Drucken), desto schwieriger wird die Wärmetönungsmessung. Von Magnus und Kälberer ist nun eine diesen Verhältnissen angepaßte, sehr empfindliche Apparatur hergestellt worden. Die Messungen erfolgten bei  $0^{\circ}\text{C}$  in einem Kupferkalorimeter, die Temperaturerhöhung des Kupferblocks wurde mit Hilfe von zehn Thermoelementen aus Eisenkonstantan gemessen. Das Kalorimeter hat eine ähnliche Form, wie die zur Messung der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen verwendeten<sup>1)</sup>. Die Messung der Adsorptionswärmen bei sehr tiefen Temperaturen, für die, mit Rücksicht auf die Simonsche Methode der Erzeugung tiefer Temperaturen (vgl. S. 85 und 92), großes Interesse wäre, ließen sich mit diesem Kalorimeter vornehmen, sobald einige kleine Veränderungen angebracht werden (Vermeidung von Siegellack usw.). In Abb. 20 ist das Kalorimeter abgebildet. Im Glasmantel *O*, der mit der Pumpe in Verbindung steht und während der Messung evakuiert werden kann, befindet sich der (schraffiert) Kupferblock, welcher im Innern das Adsorbens enthält. Im Kupferblock liegt eine Heizspirale *m* von 18 Ohm zwischen isolierenden Glimmerblättchen. Die Thermoelemente *n* liegen gleichfalls im Kupferblock; als thermisches Gegengewicht dient der Metallblock *Z*. Die Ausführung der Drähte von Heizung und Thermoelementen treten bei *U* durch Siegellackkittungen ins Freie. Das Adsorbens wird von oben in entgastem Zustand ins Kalorimeter hineingeworfen.

<sup>1)</sup> Vgl. Handb. d. Phys. 10. Berlin, Springer, 1927.



## 2. Die Bestimmung der Oberfläche poröser Adsorbentien.

Die Untersuchungen zur Frage der Dicke der Adsorptionsschicht haben es wünschenswert erscheinen lassen, Methoden zu kennen, um die Oberfläche von porösen Stoffen exakt zu bestimmen. Die von Schmidt und Durau nach der ursprünglichen Angabe von Wolff ausgearbeitete Methode ist bei den Untersuchungen von Durau über Gasadsorption an Glas- und Silberpulvern schon zur Geltung gekommen. Bei Schmidt und Durau und Schelte hat es sich erst darum gehandelt, die Adsorptionsschichtdicke von Farbstoffmolekülen an Glas zu bestimmen.

Die Methode der Oberflächenbestimmung besteht darin, daß man zuerst die Gewichtsabnahme konstantiert, welche eine ebene Glasplatte von bequemer zu messender Oberfläche erfährt, wenn sie eine bestimmte Zeit mit einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$  in Berührung ist. Pulverisiert man dann die Glasplatte und setzt eine bestimmte Menge dem Soda-Laugegemisch die gleiche Zeit aus, so läßt sich die Oberfläche des Pulvers aus den Gewichtstabnahmen, die das Glaspulver in Berührung mit der Lösung erfährt, berechnen:

$$\text{Gew. abn. Pl.} : O_{\text{Pl.}} = \text{Gew. abn. Pulv.} : O_{\text{Pulv.}}$$

Vorausgesetzt ist, daß die Lösung des Glases in gleicher Weise an der ebenen Platte und dem Pulver sich vollzieht. Bei einer Glaspulvermenge, welche eine Oberfläche von  $3000 \text{ cm}^2$  haben sollte, wurde bei der Adsorption von Methylviolett und Diamantfuchsin eine 200 proz. Bedeckung der Oberfläche konstatiert. Dieser Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß die Farbstoffmoleküle Würfelform haben; gibt man ihnen gestreckte Gestalt, so lassen sich die Resultate auch als für eine monomolekulare Schicht sprechend, auffassen. Wie schon erwähnt, hat Durau bei Gasadsorptionsversuchen ein nach der eben beschriebenen Methode untersuchtes Glaspulver verwendet; die Definition des Pulvers muß durch ein Sieb mit einer bestimmten Anzahl Maschen pro Quadratcentimeter erfolgen.

Hier soll ferner die interessante Methode von Paneth und Vorwerk Erwähnung finden. Mit ihrer Hilfe kann man die Oberflächen von Salzpulvern bestimmen, deren Metallatome radioaktive Isotope besitzen. Sie läuft hinaus auf eine Aktivitätsmessung, beispielsweise einer Thorium B-Lösung vor und nach dem Schütteln mit festem Bleisulfat. Wenn man das feste Bleisulfat in einer gesättigten Bleisulfatlösung schüttelt, so wird ein Austausch zwischen den Oberflächenmolekülen des festen Stoffes und den gelösten Molekülen

stattfinden. Kennzeichnet man nun eine Anzahl von Bleisulfatmolekülen, indem man an Stelle von Blei das chemisch analoge, aber radioaktive Isotop ThB in die Lösung einführt, so wird sich der radioaktive Stoff auf Oberfläche und Lösung nach gewisser Zeit verteilt haben. Das Verhältnis (I) der radioaktiven Moleküle an der Oberfläche zu denen in Lösung wird gleich sein dem Verhältnis (II) aller Moleküle an der Oberfläche zu allen Molekülen in der Lösung. Das Verhältnis (I) ist nun durch die Messungen der radioaktiven Aktivitäten zu ermitteln, und wenn die Konzentration der Lösung bekannt ist, läßt sich die Zahl der Oberflächenmoleküle berechnen. Nun muß man freilich eine plausible Annahme über die Größe des Bleisulfatmoleküls machen, um die Größe der Oberfläche von 1 g auch in  $\text{cm}^2$  ausdrücken zu können. An der Oberfläche von 1,724 g eines bestimmten Bleisulfatpräparates befanden sich nach einem Versuch  $4,95 \cdot 10^{18}$  Moleküle  $\text{PbSO}_4$ ; beansprucht ein Molekül die Fläche von  $1,84 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$ , so ist die gesamte Oberfläche  $9,1 \cdot 10^3 \text{cm}^2$  groß. Zwischen der so gewonnenen Oberfläche und einer geometrisch bestimmten, welche durch mikroskopische Beobachtung gewonnen wurde, ergab sich ziemliche Übereinstimmung. Adsorptionsversuche mit der Lösung des Farbstoffes Ponceau 2 R zeigten an Bleisulfatkristallen (1,724 g) das Eintreten einer Sättigung, bei welcher  $4,56 \cdot 10^{17}$  Moleküle adsorbiert waren. Vergleicht man diese Zahl mit der Zahl der Bleisulfatmoleküle der Oberfläche, so sieht man, daß erst auf 10  $\text{PbSO}_4$  ein Ponceau-Molekül kommt. Selbst wenn wir berücksichtigen, daß ein Ponceau-Molekül viel größer ist als ein Bleisulfatmolekül, so müssen wir selbst bei Sättigung der Kristalloberflächen mit dem Farbstoff diesen uns in einer monomolekularen Schicht adsorbiert denken. Das Ergebnis der Paneth-Vorwerkschen Untersuchung kommt leider Gasadsorptionsversuchen nicht direkt zugute; für die Theorie der Adsorption im allgemeinen ist jedoch das erzielte Resultat wichtig.

Leider fehlt nun eine geeignete Methode, um die Gesamtoberfläche der Kohle, welche ein so wichtiges Adsorbens vorstellt, zu bestimmen; vorausgesetzt natürlich, daß eine innere, aktive Oberfläche bei ihr überhaupt vorhanden ist. Dasselbe gilt auch für andere poröse Adsorbentien, wie z. B. Chabasit, Kieselsäuregel usw. Es sei nochmals erwähnt, daß Angaben über adsorbierte Mengen in bezug auf diese Substanzen auf 1 g des Adsorbens zu beziehen sind.

Mit Hilfe gewisser Vorstellungen über den inneren Bau der genannten adsorbierenden Stoffe versuchte man ihre innere Oberfläche zu berechnen. So hat Gustaver aus experimentell gefundenen Werten

für das Hohlraumvolumen der Kohle ihre Oberfläche bestimmt, welche, als die innere Fläche aller Kapillarwände aufgefaßt, bei 1 g Kohle auf mehr als 3000 cm<sup>2</sup> geschätzt wurde. Die äußere Oberfläche von 1 g Kohle soll hingegen nur 600 cm<sup>2</sup> betragen. Für die Oberfläche von 1 g G-Kohle geben Lowry und Hulett 160 bis 436 cm<sup>2</sup> an; Lamb, Wilson und Chaney für die gleiche Gewichtsmenge 1000 cm<sup>2</sup>. Von O. Schmidt wird für die innere Oberfläche des Chabasits ein Wert von etwa  $3,8 \cdot 10^6$  cm<sup>2</sup> angegeben.

Nach Iliin ist die Oberflächenaktivität aller Stoffe die gleiche, und das starke Adsorptionsvermögen der porösen Körper rührt nur von der großen inneren Oberfläche dieser Stoffe her. Im Zusammenhang mit seiner Adsorptionstheorie hat er Berechnungen über die Größe der adsorbierenden Oberfläche der Kohle angestellt und gelangt für 1 g Kohle zu rund 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>. Ein gleichfalls von ihm angegebene Verfahren beruht auf der Annahme, daß die Kohle aus lauter kleinen Körnchen vom Durchmesser  $d \sim 10^{-6}$  cm, also von der Größenordnung kolloidaler Partikel, besteht. Ist die Dichte der Kohle gleich 1,9, so ist das Volumen von 1 g 0,54 cm<sup>3</sup>. Die Anzahl der die Kohle zusammensetzenden Körnchen sei  $x$ , dann ist die Gesamtoberfläche  $S = 6x d^2$  und  $x d^3 = 0,54$  und weiter  $S = 0,54 \cdot 6/d = 3,3 \cdot 10^5$  cm<sup>2</sup>.

## D. Experimentelle Untersuchungen.

### 1. Die Dicke der Adsorptionsschicht.

Die oben besprochenen Theorien gehen zumeist von bestimmten Anschauungen über die Dicke der adsorbierten Gasschicht aus. Daher ist eine Entscheidung über ihre Gültigkeit auf dem Wege einer experimentellen Bestimmung der Schichtdicke mehrfach versucht worden. Jedes derartige Experiment setzt die Kenntnis der Größe der adsorbierenden Oberfläche voraus, welche nun in den meisten Fällen bei den porösen Adsorbentien, wie Kohle usw., nur annähernd angegeben werden kann. Über die Methoden zur Bestimmung der Oberfläche siehe Kap. I, C 2. Adsorbentien von leicht bestimmbarer, glatten Oberflächen zu verwenden, ist schwierig, da man dann sehr kleine adsorbierte Gas-mengen zu bestimmen hat.

Die ersten Versuche in dieser Richtung hat Kayser gemacht, indem er die Adsorption von Ammoniak und Schwefeldioxyd an Glasfäden vor sich gehen ließ. Durau, der die Resultate Kaysers verwertet, kommt zu dem Schluß, daß bei beiden Adsorptiven bei niedrigen Drucken eine Molekülschicht existiert, bei höheren Drucken mehrfache

Molekülschichten sich ausbilden. Von Langmuir ist das Problem in der Weise angegangen worden, daß er durch Verwendung vieler Plättchen aus Quarz und Glas (und einer Platinfolie, s. S. 86) eine beträchtliche Adsorptionsfläche schuf, an welcher schon, selbst bei einfacher Belegung der Adsorptionsschicht, bequem meßbare Gasmengen zur Adsorption gelangten. Und zwar hatten die fein gespaltenen Quarzplättchen, die in einem Glasröhrchen von 2 cm Radius und 10 cm Länge Platz fanden, eine Oberfläche von 5750 cm<sup>2</sup>; die 200 Mikroskopdeckgläschen aus Glas eine solche von etwa 3000 cm<sup>2</sup>.

Wir betrachten die Adsorption an den Dielektrika, da die Versuche an Platin sich als wenig übersichtlich herausgestellt haben. Nimmt man an, daß die Entfernung zwischen den Atomen auf der Oberfläche 3 · 10<sup>-8</sup> cm ist, so steht jedem eine quadratische Fläche von 9 · 10<sup>-16</sup> cm<sup>2</sup> zur Verfügung; daher ist die Zahl der Atome pro Quadratcentimeter annähernd 10<sup>15</sup>. Mit diesem Wert stimmen der Größenordnung nach die Werte überein, welche nach der Theorie von Langmuir für die Zahl der Gasmoleküle aus seinen Messungen folgen (Tabellen 8 und 9, S. 37). Langmuir berechnet nun für die von ihm untersuchten Gase die Zahl der Moleküle, welche eine monomolekulare Schicht auf einer Oberfläche bilden, wenn sie sich im flüssigen Zustand befinden würde, d. h. also unter Verwendung der Dichte der verdichteten Gase. Er erhält die in Tabelle 10 eingetragenen Werte.

Tabelle 10.

Gas	$N'$ Moleküle pro cm <sup>2</sup>	$\beta$
C O <sub>2</sub> . . . . .	0,61 · 10 <sup>15</sup>	0,41
C H <sub>4</sub> . . . . .	0,63	0,17
C O . . . . .	0,66	0,13
N <sub>2</sub> . . . . .	0,67	0,08
Ar . . . . .	0,77	0,06
O <sub>2</sub> . . . . .	0,77	0,03

Der Wert für  $\beta$  in der Tabelle ist das Verhältnis der auf 1 cm<sup>2</sup> der Oberfläche von Glimmer bei 155° absolut festgestellten Anzahl Moleküle  $N'$  zu der Anzahl  $N_0$ , die auf der Oberfläche Platz haben ( $\beta = N'/N_0$ ). Die Werte lassen erkennen, daß eine Reihenfolge der Adsorbierbarkeit besteht, derart, daß Kohlendioxyd am stärksten, Sauerstoff am schwächsten adsorbiert wurde.

Von Durau sind Versuche zur Bestimmung der Dicke der Adsorptionsschicht an Glas- und Silberpulvern vorgenommen worden. Die Oberfläche der Pulver wurde mit Hilfe von Farbstofflösungen nach dem oben beschriebenen Verfahren von Schmidt und Durau

bestimmt; 1 g des Glaspulvers hatte eine Oberfläche von 431,23 cm<sup>2</sup> des Silberpulvers 150 cm<sup>2</sup>. Die verwendeten Pulvermengen betragen mehrere hundert Gramm, so daß Flächen bis zu 10 m<sup>2</sup> erzielt wurden. Auf das Entgasen der Pulver vor den Versuchen wurde besondere Sorgfalt verwendet, so daß die Oberflächen praktisch gasfrei waren. Die Versuchstemperatur betrug 18° C. Da man aus Reversibilitätsmessungen einen Anhaltspunkt für reine Adsorption hat, wurden solche Versuche durchgeführt. Abb. 21 zeigt die Adsorptionsisotherme von Kohlendioxyd an Glaspulver; die gestrichelte Linie gibt die Kurve für den Reversibilitätsversuch. Der systematische Gang soll innerhalb der Versuchsfehler liegen. Eine Adsorption von Stickstoff und Wasserstoff an Glaspulver konnte nicht konstantiert werden. Hin-

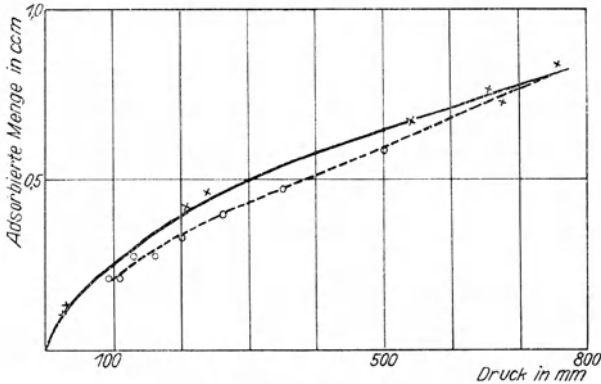


Abb. 21. (Durau.)

gegen gelang die Feststellung, daß Wasserstoff und Stickstoff an Silberpulver reversibel adsorbiert werden, die Adsorption von Luft jedoch irreversibel verläuft, was durch eine Chemosorption des Sauerstoffs (Oxydation des Silbers) seine Erklärung findet. Aus den Adsorptionsisothermen wurden nun für drei Drucke die adsorbierten Mengen entnommen und die Bedeckung der Oberfläche im Verhältnis zu einer monomolekularen Schicht berechnet. Wir betrachten hier nur die Verhältnisse bei Kohlendioxyd, für dessen Moleküle man den Durchmesser  $3,2 \cdot 10^{-8}$  cm annimmt. (Tabelle 11.)

Tabelle 11. CO<sub>2</sub> an Glaspulver.

<i>p</i> mm	<i>v</i> cm <sup>3</sup>	Bedeckung o/o
250	0,46	9,2
500	0,65	13,0
760	0,82	16,4

Stickstoff und Wasserstoff bedecken die Oberfläche von Silber zu 18 bzw. 5,7 % einer einmolekularen Schicht. Auch diese Versuche sprechen also dafür, daß die Adsorptionsschichten nicht dicker als eine Moleküllage werden. Selbstverständlich muß ein Einfluß des Druckes vorliegen. An den Langmuirschen Versuchen, bei denen exakte Oberflächen verwendet wurden, hat man häufig bemängelt, daß sie nur über die Verhältnisse bei sehr geringen Drucken Aufschluß geben. Durch die Durauschen Versuche ist das Vorhandensein einer nur einfach molekularen Schicht auch bei wesentlich höheren Drucken nachgewiesen worden; freilich ist hier wieder einiger Zweifel über die Oberflächenbestimmung berechtigt. Eine endgültige Entscheidung der Frage ist wohl nur von neu anzustellenden Experimenten zu erwarten<sup>1)</sup>.

## 2. Die Adsorption an Kohle.

Ein Adsorbens von ganz besonderer Bedeutung wegen seines großen Adsorptionsvermögens ist die „aktive“ Kohle, welche tierischen oder pflanzlichen Ursprungs sein kann. Schon lange ist die Knochen- und Holzkohle zum Entfärben von Flüssigkeiten, zum Klären in der Zuckerindustrie usf. im Gebrauch gewesen. Aber erst in neuerer Zeit, nachdem die Wichtigkeit des Herstellungsprozesses der Kohlen, des „Aktivierungsprozesses“, erkannt worden ist, und sich die Wirksamkeit der Kohle um ein Vielfaches gesteigert hatte, ist die Kohle als Adsorptionsmittel zu jener Bedeutung gelangt, welche sie nunmehr innehat.

Man nennt eine Kohle aktiv, wenn sie ein besonders starkes Adsorptionsvermögen besitzt. Sie erhält dasselbe durch Einwirken eines Aktivierungsmittels beim Herstellungsprozeß. In erster Linie handelt es sich darum, einen kohlenstoffhaltigen Stoff wie z. B. Holz verkohlen zu lassen und den Koks z. B. mit Wasserdampf zu behandeln. Bei manchen Rohstoffen, wie Torf oder Braunkohle, ist eine Verkokung nicht nötig, und man kann auf diese Substanzen das Aktivierungsmittel direkt wirken lassen. Neben gas- und dampfförmigen Aktivierungsmitteln werden auch flüssige verwendet (Lösung von Chlorzink). Besondere Bedeutung verdient auch die beim Aktivierungsprozeß angewendete Temperatur. Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Holz

---

<sup>1)</sup> H. Zeise hat die Langmuirschen Versuche bei höheren Drucken (bis 30 cm) kürzlich wiederholt und gelangt, nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung, zu dem Ergebnis, daß auch dann noch monomolekulare Schichten vorhanden sind. (Die Arbeit ist in der Zeitschr. f. physik. Chemie publiziert worden, Anm. bei der Korrektur.) Vgl. auch die Randnote von S. 85.

beginnt die Aktivierung schon bei 300° C, während sie mit Wasserdampf erst bei 700° C anfängt. Auch durch rein thermische Behandlung kann Aktivierung erzielt werden; dabei ist die Einhaltung einer bestimmten Temperatur besonders wichtig, da oberhalb derselben die Kohle ihre Aktivität wieder verliert. Über die Art dieses Prozesses siehe weiter unten.

Auf industriellem Wege werden sehr große Mengen aktiver Kohle für die verschiedensten Zwecke hergestellt. Als Großerzeuger kommen in Frage die I. G. Farbenindustrie, die Metallbank und der Verein für chemische und metallurgische Produktion in Aussig a. d. E., die Noritgesellschaft in Amsterdam und amerikanische Werke. Nach dem Aussiger Chlorzinkverfahren, dessen Ausgangsstoff unverkockte Materialien sind, wird das bekannte Carboraffin, eine feinpulverige Entfärbungskohle, hergestellt, aber auch grobkörnige Kohlen für die Adsorption von Gasen und Dämpfen. Die Noritkohlen sind Wasserdampfkohlen; ihr Rohstoff ist meist schon verkocktes Material, wie Holzkohle, Braunkohlenkoks, usw., und der Aktivierungsvorgang erfolgt bei Temperaturen zwischen 800 und 1000° C. Genaue Angaben über Herstellungsverfahren werden von den Firmen geheimgehalten. Ein Verzeichnis einschlägiger Patentschriften enthält die Arbeit von Bräuer und Reitstötter. Einzelheiten über die Herstellung von aktiven Kohlen im Laboratorium mitzuteilen, kann mit Rücksicht auf die große Auswahl käuflicher Kohlen vermieden werden. Kurz sei erwähnt, daß zur Herstellung von Kokosnußkohle die weichen Teile mehrere Stunden in einem Ofen auf Dunkelrotglut erhitzt werden. Wenn keine Gasabgabe mehr stattfindet, erhitzt man von Zeit zu Zeit etwa 1 Minute lang auf helle Rotglut. Weiterhin hält man die Kohle unter beständigem Pumpen auf 500° C.

Im allgemeinen werden die aktiven Kohlen je nach dem Verwendungszweck (der von der Firma angegeben wird) bezeichnet. Zwei Hauptgruppen bilden diejenigen aktiven Kohlen, welche für die Adsorption von Gasen und Dämpfen (*A*-Kohlen) und welche für die Entfärbung von Flüssigkeiten (*E*-Kohlen) in Betracht kommen. Zu den *A*-Kohlen gehören die Gasmasken- (*G*-) Kohlen, zu den *E*-Kohlen die medizinischen Zwecken dienenden *M*-Kohlen. Die Hauptgruppen unterscheiden sich im Aussehen. Die *A*-Kohlen sind grobkörnig, während die *E*-Kohlen feinpulverig sind. Eine Übersicht der technisch wichtigsten Kohlensorten ist von Herbst gegeben worden.

Die *A*-Kohlen, mit deren Besprechung wir beginnen, haben sehr bedeutende Anwendungsmöglichkeiten: bei der Adsorption von Gasen

und Dämpfen, als Gasmaskenkohle im besonderen, und als Katalysatoren. Von Berl und seinen Mitarbeitern sind Methoden ausgearbeitet worden, um aus Abgasen noch vorhandene geringe Mengen organischer wertvoller Dämpfe zu entfernen. Vgl. auch Carstens. Die katalytische Wirkung der Kohle zeigt sich durch die Verbrennung von Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser, bei der Zersetzung von Phosgen usw. Die bekannteste Anwendung findet die Adsorptionskohle in den Atemfiltern der Gasmasken. Die Atemluft, welche schädliche Gase enthält, streicht durch das Filter. Die Wirkung der Kohle kann nun eine verschiedene sein, je nachdem, ob sie das Giftgas adsorbiert oder auf Grund ihrer katalytischen Eigenschaften zersetzt. Das Anwendungsgebiet der *G*-Kohlen ist sehr groß, da spezifische Wirkungen meist nicht vorliegen (Kohlenoxyd macht eine unangenehme Ausnahme), wodurch der Vorteil gegenüber chemischen Absorptionsmitteln, welche nur ganz bestimmte Stoffe aufzunehmen imstande sind, gegeben ist. Eine Imprägnierung der Kohle erhöht in manchen Fällen noch ihre Leistung, da dann gewissen leichten Gasen gegenüber, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd usw., eine spezifische, chemische Wirkung eintritt. Imprägnierte Kohlen sind von Herbst hergestellt und untersucht worden. Lowry und Hulett verwendeten zu Adsorptionsversuchen Gasmaskenkohlen deutscher und englischer Provenienz. Indem sie die Adsorptionsisothermen für einige Gase aufnahmen, suchten sie Zusammenhänge mit der Gebrauchsfähigkeit der Filterkohlen, die gesondert studiert wurde. Zwischen Wirksamkeit und den physikalischen Eigenschaften der Kohle konnten aber keine Beziehungen beobachtet werden. Man vergleiche auch die Arbeiten von Harkins und Ewing und von Brown. Hervorgehoben sei, daß *A*-Kohle leicht regenerierbar ist, wodurch ihre oftmalige Verwendung möglich wird; dies ist vom ökonomischen Standpunkt wichtig.

Die *E*-Kohlen finden ihre bedeutendste Verwendung in der Entfärbung von Fetten und fetten Ölen, z. B. bei der Margarinefabrikation. Bei der Entfärbung des Rohzuckers ist die Knochenkohle durch Carboraffin oder Norit verdrängt worden. Diese aktiven Kohlen sind viel wirksamer, es kommen daher nur relativ kleine Mengen zur Anwendung, und die einmal erschöpfte Kohle muß nicht mehr weiter verwendet werden. Wein, Glycerin, Wein- und Zitronensäure werden gleichfalls mittels *E*-Kohlen von unangenehmen, färbenden Bestandteilen befreit. Die sogenannten *M*-Kohlen werden in der Adsorptionstherapie angewendet bei Typhus, Ruhr usw., aber auch bei leichten Störungen im Magen und Darm werden sie per os gegeben. Besondere Präparate dienen für intravenöse Injektion. Probleme der Bakterienadsorption behandeln



Bechhold und Salus. Die Beziehungen zwischen Adsorption und Giftigkeit werden von Wo. Ostwald und Dernoschek untersucht.

Die Prüfung der Kohlen ist sehr wesentlich. Bei *A*-Kohlen bestimmt man den Wassergehalt durch Trocknen bei 120° C bis zur Gewichtskonstanz. Eine allgemeine Aktivitätsmessung nimmt man vor durch Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit für Benzoldampf bei 20° C. Bei Gasmaskenkohlen ist die Kenntnis der Zeit von Bedeutung, nach welcher ein Gift oder Reizgas, welches von einem Luftstrom mitgeführt wird, nach Hindurchgang durch ein Kohlefilter im austretenden Luftstrom auftaucht (Gebrauchsdauer, service time). Man vergleiche Lowry und Hulett. Die Prüfung der *E*- bzw. *M*-Kohlen erstreckt sich auf Wassergehalt, Alkalität und Azidität und lösliche Verunreinigungen. Zur Aktivitätsbestimmung benutzt man die Methylenblauprobe (Wiechowski). Aber diese allgemeine Prüfungsart erweist sich meist als unzuverlässig, und es ist besser, die Prüfung dem Verwendungszweck anzupassen und mit der Flüssigkeit zu prüfen, um deren Entfärbung es sich handelt. Siehe Mecklenburg, Spörry, Wiechowski. Von Ruff wird Phenol als sehr geeignet zu Aktivitätsmessungen genannt, da mit dessen Hilfe die Unterscheidung von aktiven und nicht aktiven Kohlen besonders deutlich ist, während die Adsorptionsunterschiede von verschiedenen Gasen nicht so unterschiedlich sind, wie folgende Zusammenstellung beweist.

Erlenholzkohle	100 g adsorbieren Phenol in Gramm	1 g adsorbiert Gas in Kubikzentimetern		
		Ar	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Aktiv . . . . .	18,9	11	66,2	149
Nicht aktiv. . . . .	0,4	2,8	16,5	38,8

Die Theorie der Kohleadsorption, welche sich damit beschäftigt, die große Adsorptionskapazität zu erklären und auf bestimmte Kräfte zurückzuführen, muß von der Betrachtung der Veränderungen ausgehen, welche die Kohle beim Aktivierungsprozeß erfährt. Fassen wir den rein thermischen Einfluß, welcher bis zu Temperaturen von 1000° C vorhanden ist, bei höheren Temperaturen aber zum Verschwinden kommt, allein ins Auge, so werden wir den Aktivierungsvorgang zum Teil durch eine Vergrößerung der äußeren wie inneren Oberfläche der Kohle erklären können. Nach Herbst setzt bei 1000° C. eine Graphitierung des bis dorthin seiner Meinung nach amorphen Kohlenstoffs ein. Nach der Ansicht von Debye und Scherrer hat man den „amorphen Kohlenstoff“ nur als eine Modifikation des Graphits aufzufassen, als eine sehr feine Verteilung von Graphit, wie man sie mit

mechanischen Mitteln zu erreichen nicht imstande ist. Im bewußten Gegensatz zu dieser Anschauung hat Ruff eine Theorie der Adsorption an Kohle aufgestellt, in welcher er wie Herbst die Kohle als selbständige Kohlenstoffart aufgefaßt wissen will.

Er ist der Ansicht, daß das große Adsorptionsvermögen der Kohle eine spezielle Eigenschaft des nicht abgesättigten Kohlenstoffs ist. Das Graphitgitter hingegen enthält nur abgesättigte Kohlenstoffatome und kann daher bei einer solchen valenzchemischen Betrachtung nicht in Frage kommen. Da aber auch bei Erhitzen über  $1000^{\circ}\text{C}$  das Graphitgitter noch nicht durch Röntgenanalyse zu beobachten ist, scheint sich eine Kohlenstoffart ausgebildet zu haben, welche über keine freien Valenzen mehr verfügt und welche Ruff als „parakristallin“ bezeichnet. Im Röntgenogramm erscheinen die Graphitlinien erst bei etwa  $2400^{\circ}\text{C}$ . Von Ruff und Mautner ist vor kurzem neuerlich die Frage diskutiert worden, ob die Annahme eines amorphen Kohlenstoffs aus den Adsorptionsversuchen geschlossen werden muß, und sie kommen zu einer bejahenden Antwort. Von graphitiertem Kohlenstoff ist die Unmöglichkeit der Aktivierung festgestellt.

Nach Ruff sollen die amorphen Kohlen ungeordnete und ungesättigte Kohlenstoffatome enthalten, und zwar soll in den bestaktiven Sorten auf zwölf gesättigte Atome ein Atom mit einer freien Valenz kommen; diese Valenz könnte aber von dem ganzen Komplex der dreizehn beteiligten Kohlenstoffatome ausgehen. Diese Anschauung stimmt mit der Langmuirschen Adsorptionstheorie überein. Die große innere Oberfläche der Kohle, an der die ungesättigten Kohlenstoffatome sitzen, besteht aus den Wänden von Poren, welche wesentlich kleiner als die mikroskopisch sichtbaren sein sollen — „Ultraporen“ nach Herbst. Eine ähnliche Vorstellung entwickelt auch Chaney, der die „Elementarkohle“, die weder Diamant noch Graphit sein soll, sich aus zwei Modifikationen zusammensetzen läßt, von welchen die eine aktiv ist. Er unterscheidet kapillare und wirkliche Adsorption, wobei die letztere durch die Wirkung von Valenzkräften zustande kommen soll. In beiden Theorien beruht also das große Adsorptionsvermögen der aktiven Kohle auf dem porösen Aufbau und den „Atomlücken“, welche die Adsorptionsstellen leicht zugänglich machen. Manche Kohlen, wie die Kohlenoxydrufe, sind direkt aktiv, d. h. bei ihnen liegen die geschilderten Verhältnisse vor. Bei anderen Kohlenstoffen ist der Grundkörper mit einer Haut von gesättigten Kohlenstoffatomen bedeckt, und diese Haut muß zerstört werden, wenn die Kohle ein großes Adsorptionsvermögen erhalten soll. Der Aktivierungsvorgang besteht also in einem Abbau der Hautschicht und gleich-

zeitiger Bildung bzw. Vergrößerung schon vorhandener Poren. — Die Hautschichten selbst, also die gesättigten Kohlenstoffatome, haben, wie man weiß, auch ein geringes Adsorptionsvermögen, welches nach einer Potentialtheorie erklärt werden könnte.

In bezug auf die Frage nach der Porosität der Kohle sei hingewiesen auf eine Arbeit von Harkins und Ewing, welche bei Prüfung mehrerer Kohlensorten zu dem Ergebnis kommen, daß Makroporen von einem Durchmesser von  $1,2 \mu$ , Mikroporen von einem solchen von  $0,1 \mu$  in der Kohle vorhanden sind. Briggs, welcher die oben erwähnten Ansichten Chaney's über die zwei Modifikationen der Kohle zurückweist, macht darauf aufmerksam, daß der chemische Charakter des Adsorptionsmaterials — er untersucht Holzkohle und Silikagel — nicht so wesentlich ist wie der Porositätsgrad. Von Herbst wird hingegen gezeigt, daß die mikroskopische Porosität keinen Einfluß auf die Aktivität, sondern einen solchen nur auf die Adsorptionsgeschwindigkeit hat. Es ist erst die Wirkung der „Ultraporen“, wenn die Aktivität einer Kohle verschiedenen Gasen gegenüber variabel ist; die Differenz der Aktivitäten der Kohle in bezug auf Moleküle mit verschiedenem großem Molekülradius nennt Herbst den „Ultraporositätsabfall“.

Die oben aufgeworfene Frage nach der Bedeutung des Aktivierungsvorganges ist häufig untersucht worden. Die Adsorptionskraft stellt sich als stark abhängig von der Behandlung der Kohle heraus, und so ist es auch zu verstehen, daß die Resultate von Adsorptionsmessungen, die nicht mit gleichen Kohlensorten unternommen wurden, keine Übereinstimmung zeigen. Lemon zeigt, daß die Aktivität größer wird, wenn die Kohle bei  $600^{\circ}\text{C}$  wiederholt evakuiert und mit Luft bei tiefer Temperatur beladen wird; dabei oxydiert die Luft die nicht flüchtigen, in der Holzkohle enthaltenen Kohlenwasserstoffe. Auch von Firth wird der Einfluß der Vorbehandlung auf die Aktivität der Kohle untersucht.

In neuerer Zeit maßen Magnus und Cahn die Adsorption von Ammoniak und Kohlensäure an Holzkohle. (Apparatives siehe S. 63.) Die Ammoniakisothermen zeigen einen parabolischen Charakter; ein Vergleich mit der Freundlich'schen Formel zeigt die Werte für  $1/n$  als inkonstant. Die Kohlendioxydisothermen bei den Temperaturen  $0^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$ ,  $300^{\circ}\text{C}$  zeigen im  $\log p$ - $\log v$ -Diagramm eine leichte Krümmung. Die Isotherme von Kohlensäure für  $300^{\circ}\text{C}$  verläuft gleichfalls parabelartig. Bei dieser Temperatur, weit über der kritischen Temperatur, ließe sich ein Zutreffen des Henry'schen Gesetzes erwarten, da bei diesen Verhältnissen die Kohlensäure als ideales Gas

zu betrachten ist. Die Ursache der Anomalie wird von den Autoren der Adsorptionskohle zugeschrieben. Es hat sich nämlich gezeigt, daß je nach der Entgasungstemperatur die Kohle verschiedene Eigenschaften besitzt. Eigens angestellte Versuche ergaben, daß das Henrysche Gesetz bei der Kohlendioxydisotherme für 50° C erfüllt ist, wenn die Entgasung der Kohle bei 300° C vorgenommen wurde, hingegen nicht mehr erfüllt ist, sobald die Kohle bei 420° C entgast wird. (Abb. 22.) In einer Bemerkung zu der eben besprochenen Arbeit meint Magnus, daß beim Aktivierungsprozeß durch Erhitzung eine „Aufrauung“ der Oberfläche stattfindet. Diese Aufrauung ist von einer Steigerung des Adsorptionspotentials begleitet, welche um so größer sein wird, je feiner

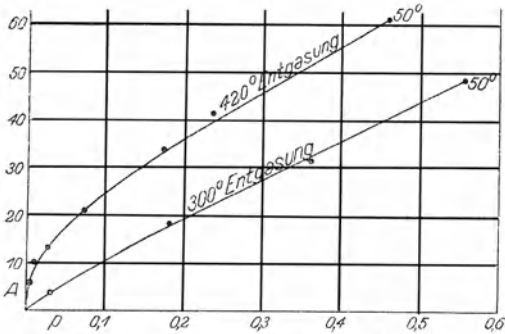


Abb. 22. (Magnus und Cahn.)

die entstehenden Löcher sind, die, wie eine Berechnung zeigt, molekulare Durchmesser haben müssen. Die Ungültigkeit des Henryschen Gesetzes bei stark entgaster Kohle erklärt sich daher, daß zuerst die Stellen besonders starken Adsorptionspotentials besetzt werden. Nachdem diese besetzt sind, tritt Linearität zwischen Druck und adsorbierter Menge ein.

Seit längerem ist bekannt, daß die Kohle mit manchen an ihr haftenden Adsorptiven chemisch reagiert. Sie wird z. B. bei Sauerstoffaufnahme zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd oxydiert. Lowry und Hulett haben gezeigt, daß die Sättigung mit Sauerstoff nur sehr langsam erfolgt, und nehmen an, daß sich die Kohle bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff zu festen und sehr kohlenstoffreichen Oxyden verbindet, etwa von der Formel  $C_xO_y$  ( $x \gg y$ ), welche bei höherer Temperatur in die oben genannten Gase zerfallen. Über den Oxydierungsprozeß der Kohle vgl. man auch Rhead und Wheeler und Blech und Garner. MacLean faßt die große Adsorptionswärme des Sauerstoffs als Reaktionswärme auf. Katalytische Wir-

kungen der Kohle beobachten Bohart und Adams, wenn sie Gemische von Chlor und mit Wasserdampf beladener Luft durch Kohle streichen lassen. Nach einer gewissen Zeit tritt Chlorwasserstoff aus der Kohle aus. Über chemische Veränderungen, welche adsorbierte Stoffe durch Kohle erfahren, gibt eine neuere Untersuchung von Ruff, Ebert und Luft Aufschluß. Als Adsorptionskohle diente Supranorit, als Adsorptive eine Reihe organischer und anorganischer Salze (in Lösung). Auf röntgenographischem Wege konnte nun gezeigt werden, daß nicht alle Substanzen Interferenzen geben, das heißt also, nur in minimalen Schichtdicken adsorbiert sind. Bei Sublimat, Silbernitrat und Goldchlorid zeigte sich das merkwürdige Resultat, daß die hier auftretenden Interferenzen dem Kalomel und dem metallischen Silber und Gold angehören. Die Salze sind also von der Kohle reduziert worden. Daß die reduzierende Eigenschaft vom Kohlenstoff selbst stammt und nicht von Verunreinigungen, wurde durch eine besondere Reinigung des Supranorits geprüft.

Bei rein wissenschaftlichen Adsorptionsuntersuchungen hat aktive Kohle sehr oft Anwendung gefunden. Eine Reihe von Arbeiten, deren Resultate von theoretischem Interesse sind, haben in Kapitel I, A, 1 und 2 und an anderen Orten Erwähnung gefunden.

Auf ältere Messungen von Claude sei hier noch hingewiesen, bei welchen die Adsorption von Wasserstoff, Stickstoff, Neon und Helium untersucht worden ist. Die Resultate sind graphisch in Abb. 23 wiedergegeben. Danach ist die Adsorption der Edelgase sehr gering, ja Neon wird schwächer als Wasserstoff adsorbiert, ob-  
schon es einen höheren Siedepunkt hat. Die Adsorption von Radiumemanation an Holzkohle, welche zuerst von Rutherford beobachtet wurde, ist von Roth und von Mohr studiert worden.

Über die Adsorption von Dämpfen durch Kohle hat Gustaver gearbeitet und ausführlich berichtet. Die Experimente erstrecken sich auf eine Bestimmung der Adsorptionsisothermen für Wasser-, Alkohol- und Essigdampf. Bei kleinen Drucken findet Adsorption statt, bei höheren beginnt Kondensation in den Poren des Adsorbens. Vgl. Coolidge, der die Isothermen von neuen Dämpfen bestimmte, und Urbain, welcher die Adsorption von Benzoldampf an Kohle untersuchte; auch Goldmann und Polanyi, a. a. O.

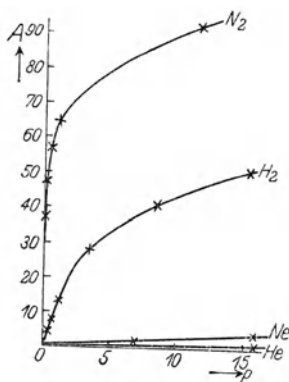


Abb. 23. (Claude.)

Chaplin bestimmt die Adsorptionsisothermen von Stickstoff; verwiesen sei auf die Arbeiten von Harned und Williams. Rowe hat in zwei Arbeiten die Adsorptionsisothermen von Stickstoff, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei den Temperaturen  $0^{\circ}$  und  $-183^{\circ}\text{C}$  bei sehr niedrigen Drucken gemessen. Er probiert die Formel von Williams, welche gut stimmt, sich aber in den meisten Fällen zur alten Henryschen Formel (1) von S. 6 reduziert. Die Untersuchung der Adsorption von Gasgemischen, welche in einigen Arbeiten von R. Lorenz und Wiedbrauck nach der oben (S. 65) beschriebenen Strömungsmethode vorgenommen wurde, ergab unter anderem, daß bei der Adsorption eines Kohlendioxyd-Wasserstoffgemisches erst eine vorzugsweise Adsorption von Wasserstoff vor sich geht, während an einem Umschlagspunkt die Adsorption der Kohlensäure überwiegend wird. Mit ähnlichen Messungen beschäftigen sich Magnus und Roth, Richardson und Woodhouse (Gemische von Kohlendioxyd und Stickstoff) und Wilson (Stickstoff-Sauerstoff); auch Lemon und Blodgett, die älteren Arbeiten von Homfray (Kohlenoxyd-Stickstoff) und Bergter (Stickstoff-Sauerstoff).

Es seien noch erwähnt die Arbeiten von Keyes und Marshall, welche im Eiskalorimeter die Adsorptionswärmen von einigen Gasen bestimmen und zeigen, daß im Anfang der Adsorption die Wärmemenge pro Mol groß ist und mit steigender Beladung kleiner wird; Gregg bestimmt die Adsorptionswärme von Stickstoff, Sauerstoff und anderen Gasen und Dämpfen im Eiskalorimeter und Phenolkalorimeter bei  $40^{\circ}$ ; seine Messungen entsprechen der Beziehung  $Q = K \cdot A^n$ .

Im vorliegenden Kapitel sind hier und da auch Angaben über die Adsorption von gelösten Stoffen an Kohle, soweit dies für das Verständnis der Probleme nötig schien, angebracht worden. Weitere Mitteilungen finden sich in dem den Flüssigkeiten bzw. Lösungen gewidmeten Kapitel. Zusammenfassende Berichte über aktive Kohle haben geschrieben: Gustaver, Herbst, Liesegang, Mecklenburg, Ruff; wegen näherer Angaben sei auf diese hingewiesen.

### 3. Die Adsorption an verschiedenen Adsorbentien außer Kohle.

Neben der großen Zahl von experimentellen Untersuchungen, welche sich mit der Gasadsorption an Holzkohle beschäftigen, nehmen diejenigen, bei welchen andere Adsorbentien zur Verwendung gelangten, nur einen geringen Raum ein. Das liegt einmal darin, daß die Holzkohle wegen ihrer großen Adsorptionskapazität die Untersuchungen erleichterte, außerdem aber seit jeher von praktischem Interesse war. In

gewissem Sinne hat die Holzkohle freilich ihre dominierende Bedeutung verloren, da man im Silikagel und im natürlich vorkommenden Chabasit ähnlich stark adsorbierende Stoffe kennengelernt hat. Auch die Metalle in Pulverform nehmen große Gasmengen auf — ähnlich wie die Holzkohle kann man z. B. auch Palladiumschwamm bei Anwendung tiefer Temperaturen zur Erzeugung hoher Vakua verwenden —, jedoch ist es in diesen Fällen ziemlich gewiß, daß die Gase das Metall vollkommen durchdringen und eine feste Lösung mit demselben bilden.

Das Silikagel ist ein hartes, poröses, chemisch inertes Material, welches mit reproduzierbaren Eigenschaften hergestellt werden kann. Vom Darstellungsprozeß her enthält es immer eine gewisse Menge gebundenes Wasser, das vollständig nicht zu entfernen ist. Van Bemelen hat die Eigenschaften

des Silikagels in bezug auf dessen Quellung durch Wasser untersucht und die Hysterese der Wasseraufnahme festgestellt. Von Zsigmondy wurden ultramikroskopische Beobachtungen angestellt; auf seine Veranlassung sind von Patrick die ersten Gasadsorptionsversuche (S. 10) mit Silikagel gemacht worden.

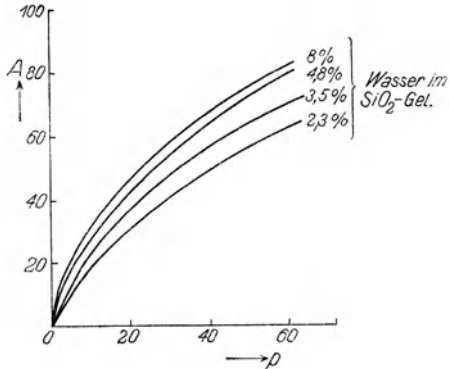


Abb. 24. (Mac Gavaek und Patrick.)

Die Fortsetzung dieser Untersuchung von Mac Gavaek und Patrick hat zum Teil schon oben Erwähnung gefunden. Über die Herstellung (vgl. auch Marcus und Berl und Burkhardt) des von ihnen verwendeten Gels teilen die Verfasser folgendes mit. Man mischt Salzsäure mit einer Lösung von Natriumsilikat (Wasserglas). Das entstandene Hydrosol wird mit Wasser gewaschen und dann im Vakuum bei  $110^{\circ}$  getrocknet, bis der Wassergehalt nur noch 7 bis 8 % beträgt. Das Gel wird mit Salpetersäuredämpfen gesättigt und mit konzentrierter Salpetersäure 12 Stunden behandelt, darauf mit destilliertem Wasser vier Tage lang ausgewaschen; diese Zeit muß eingehalten werden, da die Diffusion aus den Poren des Gels äußerst langsam erfolgt. Man trocknet bei  $110^{\circ}$  und kann nunmehr durch verschieden langes Trocknen im Vakuum Gele von variablem Wassergehalt erhalten. Das Adsorptionsvermögen für Schwefeldioxyd zeigte sich in einer Weise vom Wassergehalt abhängig, wie die Abb. 24 darstellt.

Einige Versuche über die Reversibilität der Adsorption von Schwefeldioxyd zeigten, daß durch kleine Luftmengen eine Hysterese hervorgerufen wird. Von Davidheiser und Patrick ist die Adsorption von Ammoniak an Silikagel untersucht worden; dabei gelang es ihnen, den Wassergehalt des Gels bis auf 0,33 % herabzudrücken. Patrick, Preston und Owens beobachten die Adsorption von Kohlendioxyd und Stickstoffoxydul bei Temperaturen zwischen 0° und 40° C, also in der Nähe der kritischen Temperaturen, und bis zu 1 Atm. Druck. Die Adsorptionswärmen an Silikagel sind von Lenher aus Isothermenbeobachtungen berechnet worden. Auch Briggs bedient sich dieses Adsorptivs. Seitdem die Bedeutung des Silikagels als Adsorbens erkannt worden ist, ist es auch im Handel erhältlich. Vgl. Ruff und Mautner. Von Fells und Firth ist ein Silikagel untersucht worden, welches 18 % fein verteilten Kohlenstoffs enthält. Hergestellt wurde es aus Natriumsilikat, welches in einer Rohrzuckerlösung aufgelöst war; der Rohrzucker verkohlte beim Trocknungsprozeß des Gels. Das Material zeigte gegenüber einem reinen Silikagel oder reiner Adsorptionskohle ein gesteigertes Adsorptionsvermögen. Reyerson und Swearingen stellen Adsorptionsversuche mit metallisierten (Pt, Ag, Cu usw.) Silikagelen an.

Auch der Chabasit, zu der Gruppe der Zeolithe gehörig, ist erst vor gar nicht langer Zeit als sehr kräftiges Adsorptionsmittel bekanntgeworden. (Hauptfundort ist Rübendörfel in Böhmen.) Der Chabasit ist ein Calcium- (Natrium-)Aluminiumsilikat mit fünf bis sieben Wassermolekülen. Bei höherer Temperatur oder niedrigem Druck gibt er sein Kristallwasser stufenweise ab, wie Untersuchungen von Rinne, Weigel u. a. gezeigt haben. Bei der Entwässerung bleibt sein Kristallgitter aber erhalten, wofür optische wie röntgenographische Untersuchungen sprechen. Es entstehen also durch den Austritt des Wassers molekulare Poren, in welche Gasmoleküle eintreten können; vor kurzem ist der Porendurchmesser von O. Schmidt auf  $3,5 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> geschätzt worden. Der gleiche Autor stellt eine Berechnung der inneren Oberfläche von 1 g Chabasit (21,35 % Wassergehalt) an, welche entsteht, sobald das Wasser entfernt wird, und erhält den Wert  $\sim 3,8 \cdot 10^6$  cm<sup>2</sup>. Danach würde die grobe äußere Oberfläche der Chabasitkriställchen gegenüber der inneren Oberfläche der Poren keine Rolle bei der Adsorption spielen.

Seeliger hat mit seiner Torsionsmethode (vgl. S. 61) die Adsorption mehrerer Gase an Chabasit untersucht; als Ergebnis dieser Untersuchung ist zu betrachten, daß die kritische Temperatur in ein-



facher Beziehung zu den adsorbierten Mengen verschiedener Gase steht, wie die Tabelle 12 zeigt.

Tabelle 12.

Gas	A	T <sub>krit.</sub>
(Ne + He) . . . . .	4,1	— 200, — 264
N <sub>2</sub> . . . . .	6,89	— 146
O <sub>2</sub> . . . . .	8,32	— 119
NO . . . . .	25,67	— 94
CO <sub>2</sub> . . . . .	39,6	+ 31
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> . . . . .	56,46	+ 37
H <sub>2</sub> . . . . .	82,22	— 241
NH <sub>3</sub> . . . . .	180,59	+ 131

Seeligers Messungen zeigen auch, daß die Adsorptionsfähigkeit des Chabasits derjenigen aktiver Kohle nicht nachsteht; er gibt folgende vergleichende Zusammenstellung:

	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	
Kohle . .	1,5	13,0	—	65,8	135,0	Titoff
Kohle . .	2,4	9	10,8	—	—	Dewar
Kohle . .	—	12	—	55	—	Homfray
Chabasit .	82,2	6,9	8,3	39,6	180,0	Seeliger

Von Weigel und Steinhoff ist mit der oben erwähnten Wägungsmethode eine Untersuchung über die Adsorption von organischen Flüssigkeitsdämpfen an Chabasit vorgenommen worden. Äthyl-, Methylalkohol und Ameisensäure, auch Wasser, werden schnell bei Erreichung eines Endgleichgewichts von Chabasit aufgenommen; hingegen zeigte er gegenüber Aceton, Äther und Benzol nur geringe Adsorptionsfähigkeit. Bei wasserhaltigem Chabasit fand sich ein Austauschvermögen gegenüber den erstgenannten organischen Dämpfen. Wegen des andersartigen Verhaltens so ähnlicher Stoffe wie Alkohol und Äther halten die Autoren die Adsorption an Chabasit für keine chemische Bindung. Wie nun O. Schmidt nachweisen konnte, werden auch noch andere organische Dämpfe, z. B. Propylen, Butylen, Butyl-

Adsorptiv	Molekularvolumen	Adsorbierte Gasmenge cm <sup>3</sup>	Adsorptiv	Molekularvolumen	Adsorbierte Gasmenge cm <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub> . . . .	25,2	37,0	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . . . .	67,0	4,0
CO <sub>2</sub> . . . .	35,1	13,3	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> . . . .	90	0,8
O <sub>2</sub> . . . . .	28,0	0,6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> . . . .	88	1,4
Ar . . . . .	28,3	0,4	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> . . . .	96	0
CH <sub>4</sub> . . . .	33,0	1,9	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> . . . .	117	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . .	44,0	8,3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .OH . .	102	0,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . .	55,0	6,6	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ).O . .	107	0

alkohol usw., von Chabasit nicht aufgenommen. Aus einer aus seiner Publikation stammenden Zusammenfassung ergibt sich eine Abhängigkeit der Aufnahmefähigkeit vom Molekularvolumen der aufzunehmenden Stoffe.

Daß es sich bei der Aufnahme von Gasen in Chabasit vielleicht doch um eine Art von Chemosorption handelt, lassen Versuche von Simon und Mitarbeitern annehmen. Hier wurde die Adsorption von Stickstoff und Argon an entwässertem Chabasit bei 90° absolut beobachtet (vgl. S. 62). Man sollte erwarten, da das Wasser im Chabasit in stöchiometrischen Verhältnissen gebunden ist, daß nach seiner Entfernung eine Adsorption an den Stellen stattfindet, an welchen das Wasser gebunden war. Das stufenweise Austreten des Wassers zeigt aber noch, daß die einzelnen Mole mit verschiedener Stärke festgehalten werden; es müßte also auch der Adsorptionsvorgang einen stufenweisen Charakter aufweisen. Die aufgenommene Isotherme scheint nun für ein solches Verhalten zu sprechen, da sie keinen kontinuierlichen Verlauf hat, sondern sich aus einzelnen Kurven zusammensetzen läßt. Die Ansatzstellen von der einen zur anderen treten an Punkten auf, welche Vielfachen von  $\frac{1}{3}$  Mol der untersuchten Gase entsprechen<sup>1)</sup>. Es scheinen also stöchiometrische Verhältnisse vorzuliegen, so daß man von Chemosorption vielleicht wird sprechen müssen; jedenfalls liegt hier ein Fall von Adsorption vor, wie ihn auch Langmuir diskutiert hat (S. 38). Bei der Aufnahme der Gase im Chabasit sind gewisse Adsorptionsstellen besonderer Stärke vorhanden; ehe diese nicht besetzt sind, geht an der nächst schwächeren Art keine Adsorption vor sich; sind die zweitstärksten Adsorptionsstellen besetzt, so beginnt die Adsorption an den weiteren usf. Es gehört dazu freilich die Annahme, daß die einzelnen Adsorptionszentren in ihrer Stärke sich wesentlich unterscheiden, da die Bevorzugung der stärksten Zentren natürlich nur im Verhältnis der Unterschiede in den Adsorptionskräften der Zentren erfolgen wird. Ohne weitere Untersuchungen läßt sich freilich nichts Entscheidendes über diesen stufenweisen Adsorptionsvorgang sagen. Es wäre naheliegend, die Adsorption eines Gases an zwei verschiedenen Adsorbentien vorzunehmen, die miteinander gut gemischt wären und sich in ihrer

---

<sup>1)</sup> Der Knick ist besonders deutlich bei 1 Mol. Von Aharoni ist die magnetische Suszeptibilität von sauerstoffbeladenem Chabasit untersucht worden; es finden sich bei 1 und 2 Mol Sauerstoff deutlich Änderungen im magnetischen Verhalten. Vgl. auch die auf Seite 99 erwähnten Untersuchungen von Gustaver.

Adsorptionsfähigkeit dem betreffenden Gas gegenüber beträchtlich unterscheiden müßten.

Hier sei weiter auf thermische Untersuchungen hingewiesen, welche von Simon (gemeinsam mit Ruhemann und Frl. Ritter) mit Hilfe von Chabasit ausgeführt wurden. Er bestimmte die spezifische Wärme von adsorbiertem Wasserstoff bei tiefer Temperatur, wo die spezifische Wärme des Chabasits selbst schon klein ist, und fand sie übereinstimmend mit der des freien Wasserstoffgases. Dies ist überraschend, da man erwarten würde, daß die Zahl der Freiheitsgrade des Wasserstoffmoleküls im adsorbierten Zustand verkleinert wird. Wahrscheinlich hängt dieses Resultat aber mit der Besonderheit des Chabasits zusammen. Das adsorbierte Wasserstoffmolekül scheint in einer Kammer eingeschlossen zu sein — in dem Raum, der im normalen Chabasit von den Kristallwassermolekülen erfüllt ist —, aus welcher es mit geringer Wahrscheinlichkeit herauskommt, in der es sich aber frei bewegt.

Quarz und Glas sind gleichfalls oft benützte Substanzen für Adsorptionsmessungen gewesen. Die Versuche von Langmuir sind an anderer Stelle gewürdigt worden (S. 12 und 70). Lenher hat gleichfalls ebene Glas- und Quarzplatten bei Adsorptionsversuchen mit Benzoldampf benutzt. Er findet das Adsorptionsvermögen 5- bis 7 mal stärker als das von Platin. Evans und George haben die Adsorption von Kohlendioxyd an Glaswolle untersucht. Daß Wasserhäute von Glas sehr schwer entfernbar sind, zeigten schon die alten Versuche von Bunsen. Die Vernichtung von adsorbierten Gashäuten an Glasflächen ist darum schwierig, weil im Glas selbst beträchtliche Mengen von Gas okkludiert sind, die durch Diffusion an die Oberfläche gelangen<sup>1)</sup>. Glaspulver kamen bei den Experimenten von Durau in Verwendung (S. 71); vgl. auch d'Huart, Haffie und Lenher und Crespi und Moles. Auf die Entgasung des Materials vor Beginn der Versuche muß wegen des eben Gesagten besonderer Wert gelegt werden.

Benton untersuchte die Adsorption mehrerer Gase an den Oxyden von Mangan, Eisen, Vanadium usw. bei Temperaturen zwischen — 79° und 300° C. Es zeigte sich allgemein die Erscheinung, daß Kohlendioxyd am stärksten adsorbiert wird, dann folgen in der Reihe: CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He. Benton ist der Ansicht, daß sich an der Oberfläche des

---

<sup>1)</sup> Arbeiten mit Glas und Quarz sind mit Vorsicht zu beurteilen; abgesehen von feinen Rissen und Sprüngen selbst bei glattesten Oberflächen, haben diese Substanzen Poren molekularer Größenordnung, die zur Gasaufnahme fähig sind. (Smekalsche Gitterporen).

Metalloxyds bei der Adsorption von Kohlenoxyd ein Komplex (CO . Me O) bildet, welcher in Kohlendioxyd und ein niedrigeres Oxyd zerfällt<sup>1)</sup>.

Die Adsorption von Gasen an Metalloberflächen ist an und für sich klein. Langmuir hat die Adsorptionsfähigkeit einer Platinfolie für Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd erst durch eine „Aktivierung“ des Platins erzielt. Dazu muß das Platin in einer Wasserstoff-Sauerstoffatmosphäre von kleinem Druck auf 300°C erhitzt werden. Größer sind die Gasaufnahmen von feinverteilten Metallen, wie Platin- und Palladiumschwamm oder Mohr. Diese Gasaufnahmen erfolgen aber nicht an der Oberfläche und sind wahrscheinlich auch von der Adsorption von Gasen an Kohle zu unterscheiden (Okklusion). Wasserstoff, der von den Metallpulvern stark aufgenommen wird, scheint darin vollkommen gelöst zu sein, ja sogar atomar gespalten. So fand schon Hoitsema in einem Druckbereich von 1 bis 5000 mm, daß Wasserstoff (Menge  $v$ ) nach der Beziehung

$$v = k \sqrt{p}$$

von Palladium aufgenommen wird. Von Sievert wurde die Gasaufnahme durch Eisen, Nickel und Kupfer an pulverförmigem Material und Drähten untersucht. Man vergleiche auch eine ältere Arbeit von Valentiner.

Silberpulver, an welchem wirklich nur Adsorption stattgefunden hat, wie die Reversibilitätsversuche zeigten, hat Durau (S. 71) angewendet. Benton erhält bei Versuchen mit Platinschwarz Ergebnisse, welche mit einer einmolekularen Schicht verträglich sind. Pease bestimmt die Adsorptionsisothermen von Wasserstoff, Stickstoff, Äthylen, Methan usw. an Kupfer bei 0°C und Drucken bis zu einer Atmosphäre. Pollard berichtet über Adsorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd und Gemischen beider an platinierterem Asbest. Der vom Platin aufgenommene Wasserstoff wird vom Kohlenoxyd vollständig verdrängt, wodurch sich die Wirkung des Kohlendioxyds als Katalysatorgift für Platin erklärt.

#### 4. Einfluß der Adsorption auf physikalische und chemische Erscheinungen.

Bei einer Reihe von physikalischen und chemischen Phänomenen zeigt sich eine Abhängigkeit von der Gasbeladung. Es handelt sich freilich nicht allein um Erscheinungen, die sich an Metalloberflächen, sondern die sich auch im Innern von Metallen abspielen. Die in Metallen

---

<sup>1)</sup> Eine umfangreiche Untersuchung von F. Durau über Adsorption von Gasen an Natriumchlorid ist in allerletzter Zeit in den Annalen der Physik 87, 307, 1928 erschienen. (Anm. bei der Revision.)

gebundenen Gase sind in denselben gelöst; an den Grenzflächen findet nur eine äußerst schwache Gasadsorption statt, solange das Metall nicht „aktiviert“ ist. Die im Innern okkludierten Gase sind nun für die Gasadsorptionsschichten insofern von Interesse, als bei Entfernung derselben sich diese durch Gasdiffusion aus dem Metall immer von neuem bilden. Von der Oberfläche der Metalle können die Gase ins Vakuum übertreten und dasselbe verschlechtern, daher läßt sich dies nur vermeiden, wenn das ganze Metall im Vakuum geschmolzen oder destilliert wird. Der Einfluß der Gasbeladung der Metalle auf physikalische Erscheinungen, welche sich im Innern des Metalls abspielen und solche, welche sich an der Oberfläche vollziehen, ist daher zusammengehörig und es soll auf beide kurz eingegangen werden.

Es scheint nunmehr sichergestellt zu sein, daß der elektrische Widerstand von Metalldrähten und Kohlefäden bei Entgasung abnimmt, bei Gasabsorption zunimmt. Fischer hatte die Widerstandsänderung eines elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahtes untersucht und Widerstandszunahme gefunden. Siebel untersuchte Kohlefäden, welche bei bloßem Pumpen nur eine geringe Widerstandsverminderung erfuhren. Durch Glühen im Vakuum verminderte sich der Widerstand stark; bei der Wiederabsorption von Luft oder Absorption von Ammoniak erhöhte er sich wiederum. Sowohl Suhrmann, Janitzky wie Hermann haben im Gegensatz zu den oben genannten Autoren und später zu nennenden Arbeiten bei Entgasung eines Platindrahtes Widerstandszunahme konstatiert. Dies ist aber wohl nur durch die Art der Entgasung zu verstehen, denn Kleine wie Bennewitz und Günther fanden eine Widerstandsabnahme. Die Letztgenannten erklären das Resultat von Suhrmann, indem sie annehmen, daß bei seiner Methode der Entgasung, bei der das Metall auf 1600° C erhitzt wird, eine Bildung größerer Kristallite eintritt und die von Suhrmann beobachtete Widerstandserhöhung durch das Glühen wäre auf Lockerung des Metallgefüges zurückzuführen.

In letzter Zeit hat Puodziukynas die elektrische Leitfähigkeit eines Palladiumdrahtes im Hochvakuum untersucht. Der im kalten Zustand im Hochvakuum entgaste Palladiumdraht nahm nach dem Glühen in Wasserstoff über das 1400fache des Drahtvolumens an Wasserstoff auf, wobei sich der Widerstand auf das Zweifache erhöhte. Durch Glühen im Vakuum entgaster Palladiumdraht nimmt Wasserstoff nur sehr wenig, Stickstoff gar nicht auf. Um ihn für Stickstoff zu aktivieren, muß man ihn mit Wasserstoff beladen und dann langsam im Hochvakuum entgasen, ohne zu glühen. Die dann aufgenommene Stickstoffmenge kann rund das 300fache des Drahtvolumens betragen;

dabei erhöht sich der Widerstand auf das 1,22fache. Sehr merkwürdig und nach dem eben Mitgeteilten nicht zu verstehen sind die Versuche von Janitzky, aus welchen hervorzugehen scheint, daß der Stromdurchgang durch Coolidge-Röntgenröhren aufhört, wenn die Anode entgast ist. Nach seiner Hypothese soll das im Metall gelöste Gas an der elektrischen Leitfähigkeit teilnehmen; Janitzky findet auch zwischen gleichen Metallen, von denen eines entgast ist, eine Potentialdifferenz. Von Bailey ist der Hochfrequenzwiderstand eines Kupferdrahtes in Abhängigkeit von der Adsorption untersucht worden. Auch der elektrische Kontakt zweier aufeinanderliegender Metalle ist abhängig von der Gasbeladung oder Flüssigkeitsbelegung derselben. Palmer studiert denselben zwischen feinen Drähten von Wolfram und Platin oder Kohle und berechnet aus der kritischen Spannung, die nötig ist, um die Adsorptionsschicht zu durchbrechen und metallischen Kontakt herzustellen, die Energie der Desorption.

Bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Palladiummoiré ist von Krüger und Sacklowski, Yamada und Keehan und Osawa in röntgenographischen Untersuchungen eine geringe Erweiterung des Kristallgitters von Palladium (und seiner Silberlegierungen) gefunden worden (3%). Keehan berichtet auch über eine Volumenvergrößerung der Holzkohle bei der Adsorption von Kohlendioxyd.

Die reine Wirkung der Gasadsorption tritt bei denjenigen Erscheinungen hervor, welche sich an den Oberflächen der Metalle abspielen. Freilich sind die Ansichten darüber, ob die thermische und lichtelektrische Elektronenemission von der Gasbeladung abhängig sind, sehr verschieden. Richardson hält die thermische Elektronenemission des Wolframs für eine rein thermische Eigenschaft des Metalls; Langmuir folgert aus Versuchen mit Tantal, Platin usw., daß die Gase entweder keinen Einfluß haben oder die Elektronenemission erniedrigen. Mit Richardson stimmen überein Dushman und K. K. Smyth. Fredenhagen hat eine Abnahme der Emission durch Destillation von Kalium- und Natriumkathoden bzw. Glühen von Platin-kathoden erhalten. Nach Suhrmann wird die Thermionenemission durch Entgasen herabgedrückt; auch Sih Ling Ting hat kürzlich wiederum einen Einfluß der Gase auf die thermische Elektronenemission festgestellt. Man vergleiche den einschlägigen Artikel im Handbuch für Experimentalphysik von Schottky und Rothe.

Die Abhängigkeit des Photoeffektes von der Gasbeladung der Oberfläche des Metalls ist gleichfalls noch nicht völlig geklärt. Von Hallwachs und seinen Schülern ist festgestellt worden, daß durch Entgasen einer Metalloberfläche, z. B. durch Destillieren von Kalium

im Vakuum, die lichtelektrische Elektronenemission bis auf 1 % des ursprünglichen Wertes abfällt. Der selektive Photoeffekt verschwindet vollkommen. Daß diese Verhältnisse existieren, ist auch nach Elster und Geitel ohne Zweifel; es wird aber von ihnen die Annahme abgelehnt, den Gasgehalt des Metalls oder der Oberfläche als notwendige Voraussetzung für das Zustandekommen des Photoeffektes aufzufassen. Der Einfluß des Gasgehaltes auf die Elektronenemission dürfte ein solcher sein, wie er von Pringsheim angenommen wird. Die oberflächlich adsorbierten Gasschichten erschweren den Austritt der Elektronen; ihre Entfernung müßte den Photostrom stärker werden lassen. Hingegen wird das im Metall okkludierte Gas die Bindung der Photoelektronen im Metall lockern und die Abtrennungsarbeit herabsetzen; bei Austreiben der gelösten Gase wird daher der Photostrom schwächer. — Über Lumineszenz fester Lösungen berichtet C. G. Schmidt.

Welchen Einfluß die Gasadsorptionsschichten der von Ehrenhaft verwendeten Partikel auf die von ihm erhaltenen Resultate über die Existenz eines Subelektrons haben, ist noch unbestimmt, jedoch sollte nach den Ergebnissen von Langmuir und Durau (vgl. S. 70) diese Fehlerquelle nicht zu berücksichtigen sein. Vgl. M. König.

Chemische Erscheinungen, welche mit der Adsorption in Verbindung stehen, sind sehr zahlreich. Bei allen Katalysen spielt sie eine Rolle. Sehr oft tritt ja, wie oben an einigen Stellen hervorgehoben, das Phänomen auf, daß sich an den Adsorptionsvorgang ein chemischer Prozeß anschließt; man spricht dann von Chemosorption. So nimmt Kohle Sauerstoff auf, um Kohlenoxyd und -dioxyd zu bilden, die adsorbiert bleiben, sie ist aber auch imstande, Zersetzungen und Synthesen zu vollziehen, besonders wenn sie eine der Reaktionskomponenten adsorbiert enthält. Chlorhaltige Kohle entwickelt bei Überleiten von Wasserstoff Chlorwasserstoff, Phosgen zersetzt sich bei Adsorption an Kohle und Gegenwart von Wasser zu Salzsäure und Kohlendioxyd. Oben haben wir bei der Besprechung der Adsorption von Gasgemischen (S. 80) gesehen, wie ein Gas das andere vom Adsorbens verdrängen kann; auf diese Weise läßt sich das Versagen eines Katalysators unter besonderen Bedingungen verstehen. Auf die sogenannten „Wandreaktionen“, welche auf den Verlauf von Reaktionen von Gasen in vielen Fällen Einfluß haben, und die mit Adsorptionsphänomenen zusammenhängen, sei hingewiesen (vgl. Hinshelwood). Näheres über den Zusammenhang von Adsorption und chemischen Vorgängen berichtet Freundlich in seiner Kapillarchemie, S. 187, 1922, 2. Aufl. Vgl. auch Frankenburger. Bezüglich katalytischer Vorgänge sei auf Rideal und Taylor aufmerksam gemacht.

## 5. Praktische Anwendungen der Adsorption.

In Kap. I, D 2 haben wir schon auf einige technische und medizinische Anwendungen der Adsorptionskohle hingewiesen. Andere Adsorbentien, wie Metallmohr, Chabasit, kommen für praktische Zwecke nur in sehr geringem Maße in Betracht. Näher auf die oben zitierten, hauptsächlich chemisch-technischen Verfahren kann an diesem Orte nicht eingegangen werden. Patentschriften über die einzelnen Gebiete sind sehr zahlreich.

Mit den Adsorptionserscheinungen hat sich die Hochvakuumtechnik in den letzten Jahren sehr viel zu beschäftigen gehabt. Trotz hochentwickelter Pumpen gelingt es nicht einfach durch langes Evakuieren bei gewöhnlicher Temperatur einen Raum völlig gasfrei zu machen. Wenn z. B. ein Gasballon von der Pumpe abgeschmolzen wird, erhöht sich der Druck im Innern des Ballons bei Temperaturerhöhung, und zwar aus dem Grunde, weil Gasadsorptionsschichten, welche aus dem Innern des Glases ständig ergänzt werden, in das Raumvolumen austreten. In Glühlampen, Radioröhren, Röntgenröhren, die Metallbestandteile enthalten, sind die letzteren Träger großer Gasmengen. Es ist also nötig, Glas- und Metallbestandteile zu entgasen, was im einfachsten Falle durch Erhitzen während des Pumpens erreicht wird. Entgaste Metalle lassen sich auch durch Schmelzen im Vakuum herstellen. Besonders hartnäckig ist Wasserdampf, der sowohl an der Oberfläche des Glases, als auch in dessen Innern gelöst ist. Über diesen Gegenstand sind besondere Untersuchungen gemacht worden; so von Langmuir, Dushman, Sherwood u. a.

Aus wirtschaftlichen Gründen hat man den ehemals eingeschlagenen Weg, nur durch Erhitzen während des langdauernden Pumpvorganges die Gase und Wasserdampf aus Vakuumröhren zu vertreiben, durch einen kürzeren zu ersetzen versucht. Man führt nämlich durch Destillation in das zu evakuierende Gefäß eine Substanz ein, welche die Restgase aufzehrt. Bei Röhren, die Glühfäden enthalten, werden diese mit der Substanz, die „Getter“ genannt wird, imprägniert. Erhitzt man den Faden, so verdampft der Getter (häufig Phosphor) und bringt die Restgase zum Verschwinden. Welcher Art die Getterwirkung ist, blieb bisher ziemlich ungeklärt. Gegen die Ansicht, daß es sich um einen chemischen Bindungsprozeß handelt, kann gesagt werden, daß das aufgezehrte Gas in demselben Zustand frei gemacht werden kann. Zwischen verschwundener Gasmenge und Phosphormenge gibt es keinen zahlenmäßigen Zusammenhang. Man darf annehmen, daß sich der



Phosphordampf an den kalten Wänden niederschlägt und so gewisse Gasschichten bedeckt. Von Soddy sind Verfahren ausgearbeitet worden, bei welchen Calcium, aber auch Barium und Strontium, als Getter dienen. Von Langmuir ist besonders gründlich die chemische Beseitigung von Restgasen durch glühende Wolframfäden untersucht worden. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd und andere Gase verbinden sich mit Wolfram. Wenn das Evakuationsgefäß so gut wie möglich gepumpt ist, wird es in flüssige Luft getaucht und der Wolframfaden im Innern durch Erhitzen auf  $2500^{\circ}\text{C}$  verdampft. Man erzielt so sehr hohe Vakua von wahrscheinlich  $7,5 \cdot 10^{-8}$  mm Hg.

Daß unter dem Einfluß einer elektrischen Entladung in einem Gefäß eine Druckverminderung stattfindet, ist seit längerer Zeit bekannt und wird auch zur Gasaufzehrung („clean-up“) verwendet. („Hartwerden“ von Gasröntgenröhren!) Man muß dabei wohl die Ionisierung des Gases in erster Linie in Betracht ziehen. Die Ionen erhalten durch das Feld sehr hohe Geschwindigkeiten und dringen tiefer in die getroffenen festen Stellen ein, sie können auch anders chemisch reagieren wie die ungeladenen Gasmoleküle. Die gesamten Erscheinungen des „clean-up“, die chemischer, thermischer und elektrischer Natur sind, haben trotz zahlreicher Untersuchungen nur geringe Aufklärung erfahren. Näher gehen auf die Probleme ein: Dushman in seinem Buche Hochvakuumtechnik (deutsche Übersetzung bei Springer 1926), Pietsch (Erg. d. exakt. Naturw. 5, 213, 1926) und Goetz (Physik und Technik des Hochvakuums, Sammlung Vieweg, 2. Aufl. 1927). Mit Hilfe elektrodenloser Ringentladung werden von Schirmann Entgasungen vorgenommen.

Eine Ionenadsorption spielt auch bei der elektrischen Gasreinigung (Cotherellprozeß) eine Rolle, die aber noch wenig geklärt erscheint.

Zur Reindarstellung der Edelgase wird Adsorptionskohle zur Anwendung gebracht, da dieselbe den Edelgasen gegenüber große Anomalien zeigt. Helium und Neon werden bei gewöhnlicher Temperatur und gleichem Druck von Kohle wenig adsorbiert, wie die Versuche von Claude zeigen (vgl. S. 79), Xenon und Krypton hingegen besser. Um Helium von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff zu befreien, leitet man es über aktive, auf  $-180^{\circ}\text{C}$  gekühlte Kohle. Daß die Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft große Gasmengen aufnimmt, ist von Dewar bekanntlich entdeckt worden und wird zur Erzeugung von Vakua benutzt. Er konstatierte bei seinen Untersuchungen auch, daß ein Gas um so stärker adsorbiert wird, je höher der Siedepunkt des Gases ist. Dieses Verhalten zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13.

Gas	Siedepunkt °C	Ads.-Vol. bei 0° C	Ads.-Vol. bei -185° C
He . . . . .	— 268,6	2	15
H <sub>2</sub> . . . . .	— 252,9	4	135
Ar . . . . .	— 168,2	12	175
N <sub>2</sub> . . . . .	— 195,8	15	155
O <sub>2</sub> . . . . .	— 183,0	18	230
CO <sub>2</sub> . . . . .	— 78,5	21	190

Die nächste Tabelle 14 läßt nun weiter erkennen, wie die Adsorption von Wasserstoff und Helium an Holzkohle mit immer tiefer werdenden Temperaturen ansteigt.

Tabelle 14.

Temperatur °C	Helium cm <sup>3</sup>	Wasserstoff cm <sup>3</sup>
— 185	2,5	137
— 210	5	180
— 252	160	250
— 258	195	—

Diese große Aufnahmefähigkeit der Kohle für Helium und Wasserstoff bei sehr tiefen Temperaturen hat eine sehr interessante Anwendung gefunden in der von Simon vor kurzem angegebenen Methode zur Verflüssigung dieser Gase. Wie man weiß, kann man durch Abpumpen von flüssigem Wasserstoff dessen Temperatur bis auf — 9° abs. erniedrigen, wobei die zur Verdampfung verwendete Wärmemenge verbraucht wird. Wie nun hier die Verdampfungswärme, kann man die negativen Adsorptionswärmen zur Kälteerzeugung benutzen, um so mehr, da ja bekannt ist, daß die letzteren beträchtlich größer als die ersteren sind (vgl. S. 23, Tabelle 6). Läßt man also an Kohle oder auch an Chabasit, welcher sich als sehr geeignet erwies, Helium bei 13° abs. (abgepumpter Wasserstoff) adsorbieren, so tritt eine Adsorptionswärme auf, die abgeleitet wird. Entfernt man das Gas vom Adsorbens durch Pumpen, so findet eine Abkühlung statt, welche bis zu 4° abs. geht, womit die kritische Temperatur des Heliums (5° abs.) unterschritten wird; und da der kritische Druck des Heliums nur 2 Atm. beträgt, ist die Verflüssigung sehr leicht. Von großer Bedeutung ist bei diesen Vorgängen, daß die Wärmekapazitäten aller Stoffe bei tiefen Temperaturen schon nahe an Null sind, also ein weitaus kleinerer Betrag von Kalorien zwecks Abkühlung abgeführt werden muß.

Ein schematisches Bild des Kondensationsgefäßes zeigt Abb. 25. Der Mantel zwischen dem Kohlebehälter und der Außenwand, welche mit flüssigem Wasserstoff gekühlt wird, läßt sich, will man die Adsorptionswärme ableiten, mit Gas füllen. Während des Abkühlungsvorganges läßt er sich aber durch eine Pumpe evakuieren und hält den mit Kohle gefüllten Raum nach außen wärmeisoliert. Außen ist ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas an einem Schliff befestigt, in welchem die Kohle durch Erhitzen auf  $500^{\circ}\text{C}$  entgast wurde. Durch Drehen des Schliffes läßt man sie in den Adsorptionsraum fallen. Die Temperatur dieses Raumes wurde mit einem Bleithermometer, welches Supraleitung anzeigte, und einem Wasserstoff-Dampfdruckthermometer (das kleine Gefäß in der Kohle) gemessen. Eine neue Apparatur enthält noch einen kleinen, wärmeisolierten Raum, in welchem man Helium verflüssigen kann.

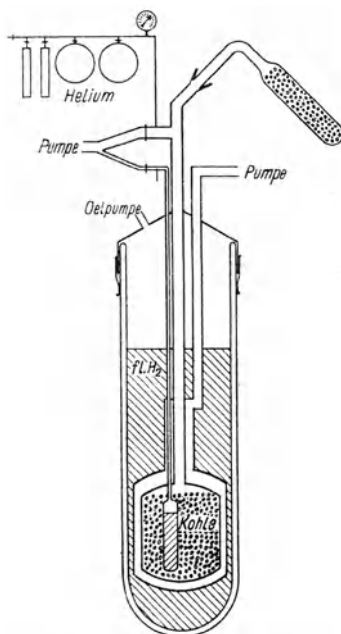


Abb. 25. (Simon.)

Vorläufig sind die so erzeugten Kältemengen naturgemäß klein, es steht aber einer Verwendung größerer Kohlenmengen kein allzu großes Hindernis entgegen. Die Erreichung von Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes, welche bis vor kurzem nur an drei Orten der Erde mit großen Hilfsmitteln gelang, ist nun für physikalische Messungen, wie die der spezifischen Wärmen, der Supraleitung usw., in einfacher Weise ermöglicht.

## Zweites Kapitel.

# Die Adsorption von gelösten Stoffen an festen Körpern.

Den bisher besprochenen Erscheinungen der Adsorption von Gasen an festen Körpern soll nunmehr ein Überblick der Adsorptionsphänomene von gelösten Stoffen an festen Adsorbentien folgen. Wir dürfen uns hier in Kürze fassen, da die letztgenannten Erscheinungen an anderen Stellen (z. B. Freundlich: Kapillarchemie; Zsigmondy: Kolloidchemie I) in ausführlicher Weise behandelt worden sind.

### A. Moleküladsorption.

Das Verhalten eines gelösten Stoffes ist bekanntlich dem der Gase analog, d. h. es haben auch in Lösungen die Gasgesetze Geltung. Während man das Verhalten etwas verdichteter Gase noch mit einigem Erfolg (van der Waalssche Gleichung) behandeln konnte, ist das bei konzentrierten Lösungen nicht der Fall, weil hier Bindungen mit dem Lösungsmittel stattfinden. Die Gegenwart des Lösungsmittels macht den wesentlichen Unterschied bei der Adsorption von Gasen und von gelösten Stoffen an festen Adsorbentien aus. Auch in verdünnten Lösungen besteht dieser Einfluß, und zwar in der Form, daß das Adsorbens die Moleküle des Lösungsmittels selbst adsorbiert. Die Flüssigkeitsadsorption hat aber für uns nur insofern Interesse, als sie auf die Adsorption der in ihr gelösten Stoffe Wirkung hat. Es sei nur erwähnt, daß die Adsorption von Flüssigkeiten an festen Stoffen als Benetzung bezeichnet wird und mit einem kalorischen Effekt vor sich geht. Die Benetzungswärmen sind weitaus kleiner als die bei der Adsorption von Gasen auftretenden Wärmetönungen; so betragen z. B. nach Messungen von Gaudechon die Benetzungswärmen von Wasser und einer Reihe von organischen Flüssigkeiten an Ton, Quarz und Kohle für 1 g Adsorbens größenordnungsgemäß 10 Kalorien. Vgl. J. M. Bemmelen.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Adsorption von Gasen und gelösten Stoffen besteht darin, daß die letzteren mehr oder minder stark elektrolytisch dissoziiert sind, d. h. nur die Adsorption der un-

dissoziierten Moleküle ist der Gasadsorption analog, während die Ionenadsorption besondere Behandlung verdient.

Die Besprechung des Experimentellen nimmt nur einen geringen Raum ein. Die Methoden sind sehr einfach: eine abgewogene Menge des Adsorbens wird mit einer Lösung bekannter Konzentration zusammengebracht und unter Umständen geschüttelt und nach erfolgter Adsorption die nun verminderte Konzentration der Lösung bestimmt. Das letztere kann nun auf verschiedene Weise erfolgen: auf chemisch-analytischem Wege, wenn zugänglich durch Titration, durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, des Brechungsexponenten, kolorimetrisch bei Farblösungen. Die Messung der Gleichgewichtskonzentration soll erst nach einiger Zeit erfolgen, da die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wie bei der Gasadsorption nicht unmittelbar eintritt. Neben der langsamen Diffusion in der Lösung selbst ist wie bei den Gasen die Diffusion in den meist porösen Adsorbentien (Kohle, daneben in jüngerer Zeit Silikagel und Metalloxyde) für die langsame Adsorptionsgeschwindigkeit verantwortlich. Hier sei auf die Zusammenfassung von Fodor hingewiesen.

Für die Adsorption in verdünnten Lösungen ist von Freundlich die schon oben erwähnte Gleichung

$$\left. \begin{aligned} A &= A_0 \cdot c^{1/n} \\ \text{oder} \\ \log A &= \log A_0 + \frac{1}{n} \log c \end{aligned} \right\} (1)$$

benutzt worden. Vgl. S. 6; nur steht hier an Stelle des Gleichgewichtsdruckes  $p$  die Gleichgewichtskonzentration  $c$ . Die Formel hat einen ziemlichen Gültigkeitsbereich.

In den Abb. 26 und 27 geben wir einige Isothermen im  $A$ - $c$ -Diagramm und logarithmischen Diagramm wieder; die Kurven in Abb. 27 sind nahezu geradlinig, was also für die Gültigkeit von (1) spricht. Die adsorbierte Menge  $A$  ist auf 1 g des Adsorbens bezogen. Der Adsorptionsexponent liegt meist zwischen 0,1 und 0,5, d. h. er ist kleiner als bei der Gasadsorption. Auch bei der Adsorption in Lösungen muß man aber eine Sättigung erwarten, welche von Formel (1) naturgemäß nicht wiedergegeben werden kann. (Vgl. S. 11.)

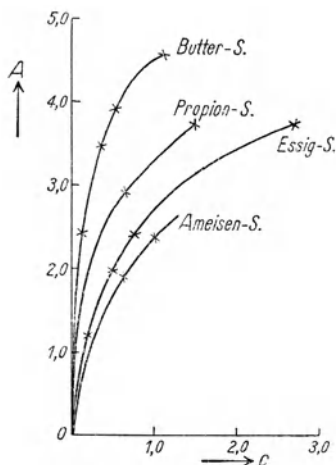


Abb. 26. (Freundlich.)

Auf das Auftreten einer Sättigung hat G. C. Schmidt hingewiesen und eine entsprechende Formel aufgestellt, welche dem Sättigungscharakter der Adsorptionsisotherme Rechnung trägt, aber wegen gewisser Vernachlässigungen auch nicht völlig stimmt. Eine ähnliche Formel stammt von Arrhenius. Betrachtungen über Sättigung bei der Adsorption aus Farbstofflösungen sind auch von Marc angestellt worden.

Der Hauptgrund für die Unstimmigkeit mit dem Experiment liegt in der Tatsache, daß das Lösungsmittel einen wichtigen Einfluß auf die Adsorption hat, besonders im Gebiet höherer Konzentrationen. Von Williams ist zum ersten Male die Adsorption des Lösungsmittels berücksichtigt worden, nachdem man beobachtet hatte, daß eine Volumen-

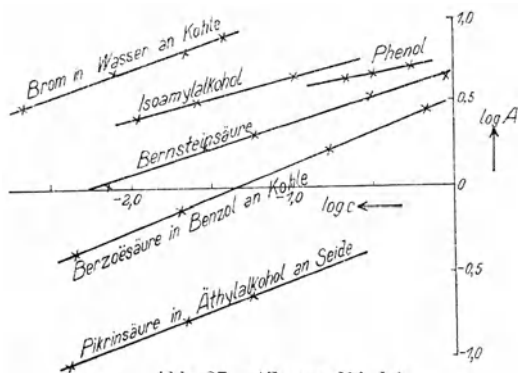


Abb. 27. (Freundlich.)

verkleinerung der Lösung stattfindet. Bei stark konzentrierten Lösungen kann es vorkommen, daß der gelöste Stoff in größerer Menge vorhanden ist als das Lösungsmittel; es kann eine Verdrängung der gelösten Moleküle von der Oberfläche des Adsorbens stattfinden und Ersatz durch die Moleküle des Lösungsmittels. Dann tritt die Abnahme der adsorbierten Menge mit zunehmender Konzentration in den Isothermen in der Weise in Erscheinung, daß die Isotherme nach Überschreiten eines Maximums wieder sinkt. Ein derartiges Verhalten konnte in einigen Fällen beobachtet werden, z. B. von Schmidt-Walter bei Lösungen von Essigsäure in Benzol und Toluol, von Gustafson bei der Adsorption von Phenol in Wasser an Kohle (Abb. 28). Die Erscheinung wird mit dem Namen „negative Adsorption“ bezeichnet. Es kann der Fall eintreten, daß die Adsorptionsisotherme nämlich die Abszissenachse schneidet und nach negativen Adsorptionsmengen verläuft; d. h. es ist nichts mehr adsorbiert und der ganze gelöste Stoff ist vom Adsorbens verdrängt worden. Die

Bezeichnung „negative“ Adsorption ist daher wenig geschickt gewählt, da sie zu irrtümlichen Vorstellungen über das Wesen des Vorganges Anlaß geben kann. Zu stärkeren Konzentrationen als der Anfangskonzentration der Lösung kommt es eben, sobald die Adsorption des Lösungsmittels allein vorliegt und freies Lösungsmittel verschwindet.

Schmidt setzte zuerst die Änderung der adsorbierten Menge mit der Konzentration proportional der Differenz der adsorbierten Menge  $A$  und der Sättigungsmenge  $S$ :

$$\frac{dA}{dc} = K(S - A).$$

Diese Formel konnte jedoch nicht gut bestätigt werden, genau so wie die ähnlich lautende von Arrhenius:

$$\frac{dA}{dc} = \frac{K}{A} \cdot (S - A).$$

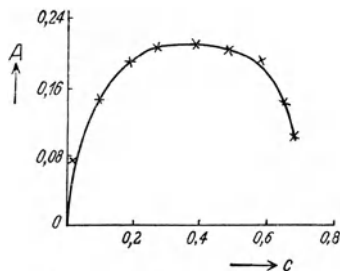


Abb. 28. (Gustafson.)

Von Schmidt ist dann eine empirische Formel angegeben worden (vgl. S. 11):

$$A \cdot e^{\frac{A(S-A)}{S}} = K \cdot S \cdot c.$$

Bei Berücksichtigung der Mitnahme des Lösungsmittels und dessen Eigenadsorption gibt Williams die Formel an

$$A = A_0 + w \cdot \frac{c}{1-c} \dots \dots \dots (2)$$

wo  $w$  die pro 1 g Adsorbens adsorbierte Lösungsmittelmenge bedeutet,  $c$  die Gleichgewichtskonzentration und  $A_0$  die von 1 g Adsorbens adsorbierte Menge ist nach der Gleichung:

$$A_0 = \frac{M}{G} \cdot \frac{c_0 - c}{1 - c}.$$

Darin ist  $M$  die Masse der Lösung,  $G$  die Masse des Adsorbens und  $c_0$  die Anfangskonzentration. Die Diskussion von Gleichung (2) läßt das Verhalten der Isotherme verständlich erscheinen, worauf aber nicht näher eingegangen werden kann. Hier möge weiter ein Hinweis auf die Arbeit von Ostwald und de Izaguirre genügen, welche eine Theorie der Adsorption aus Lösungen auf Grund der Vorstellung, daß es sich um einen Entmischungsvorgang handelt, aufgestellt haben; sie diskutieren auch die älteren Adsorptionsformeln. Man vergleiche ferner die Entgegnung von Gustaver.

Eine Theorie der Adsorption von gelösten Molekülen an festen Adsorbentien, etwa ähnlich wie für die Gasadsorption, existiert nicht. Von

Polányi ist versucht worden, seine Potentialtheorie (vgl. S. 29) auch auf Lösungen mit Berücksichtigung des Lösungsmittels durchzuführen.

Experimentelle Arbeiten über die Adsorption aus Lösungen sind in bezug auf die verschiedenen Abhängigkeiten durchgeführt worden. Über den Einfluß der Temperatur gibt es nur wenige Untersuchungen; er verläuft in derselben Richtung wie bei den Gasen; das Temperaturintervall, in welchem man die Untersuchungen vornehmen kann, ist naturgemäß viel kleiner als bei den Gasen. (Man vergleiche Freundlich.) Die Messung der Adsorptionswärmen gelöster Stoffe ist nur einmal von Kruyt und van der Spek vorgenommen worden. Sie gehen, um eine Wärmetönung bei der Benetzung mit dem Lösungsmittel zu vermeiden, von feuchter Kohle aus und finden bei der Adsorption von 2 Millimol Kristallviolett durch 5 g Kohle eine Wärmetönung von 16 cal.

Was den Einfluß des Adsorbens anbelangt, so ist man auch hier gezwungen, die Adsorption auf 1 g desselben zu beziehen, da man über die adsorbierende Oberfläche keine Angaben machen kann. Der Vergleich von zwei Adsorbentien ist daher für das Adsorptionsvermögen nicht charakteristisch. Mecklenburg hat versucht, mit seinen „affinen“ Adsorptionskurven den Adsorptionsgrad von verschiedenen hergestellten Adsorbentien zu vergleichen. Affine Adsorptionskurven sind dann vorhanden, wenn man aus einer Isotherme durch gleichmäßige Vervielfachung der Ordinaten wieder zu beobachteten Adsorptionsisothermen gelangt. Mecklenburg hat solche affine Isothermen zuerst bei der Adsorption von Phosphorsäure an verschiedenen Zinnsäurepräparaten gefunden, dann auch bei der Adsorption von Arsenik durch Ferrioxydhydrat beobachtet. Danach sollen die Präparate desselben Adsorbens identisch sein und sich nur durch die adsorbierende Oberfläche von 1 g des Adsorbens unterscheiden.

Man hat hier wie bei den Gasen keine Anhaltspunkte dafür, daß die Adsorptionskraft eines Adsorbens, bezogen auf 1 cm<sup>2</sup> der Oberfläche, sich bedeutend von der anderer Adsorbentien unterscheidet. Bei der Kohle als Adsorbens ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß die Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System eine besonders starke Adsorptionswirkung verständlich machen würde, sofern man die Adsorption als Wirkung von halbchemischen Kräften auffaßt. Kohle bildet das wichtigste Adsorbens für gelöste Stoffe, wie schon oben erwähnt worden ist (S. 72). Außerdem spielt die Adsorption an anorganischen Stoffen, wie Hydroxyden, Zinnsäure usw. eine gewisse Rolle bei den vorhandenen Untersuchungen. Diese Stoffe adsorbieren nur kräftig, wenn sie frisch gefällt sind. Sie müssen amorph



oder sehr fein kristallinisch sein, um Adsorptionsvermögen zu besitzen. — Die Adsorption von gelösten Stoffen durch mehrere Adsorbentien ist gleichfalls schon Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Vgl. Freundlich und Poser. Soweit eine Abhängigkeit der Adsorption gelöster Stoffe vom Lösungsmittel an ein und demselben Adsorbens untersucht wurde, zeigte es sich, daß die Adsorption aus wässrigen Lösungen stärker ist als diejenige aus organischen Lösungsmitteln.

Auch die Natur der gelösten Stoffe hat auf die Stärke der Adsorption einen gewissen Einfluß. So zeigt sich eine Zunahme der Adsorption organischer Stoffe in Wasser in den homologen Reihen, wie schon aus Abb. 26 ersichtlich, ein anderer Ausdruck für die Traubesche Regel über die Oberflächenspannung. Es zeigt sich hier ein Parallelismus mit der Grenzfläche flüssig-gasförmig; man vgl. S. 105.

Neben den schon erwähnten Arbeiten sei hier noch die Untersuchung von Gustaver erwähnt, der bei der Adsorption von Pikrinsäure Knicke in den Isothermen erhält, die er im Sinne der Langmuirschen Theorie der Adsorption deutet (vgl. S. 38). Die Untersuchungen von Freundlich sind in dessen Buch über Kapillardemie nachzuschlagen, wo das gesamte Gebiet der Adsorption aus Lösungen umfassend behandelt ist. Neuere Arbeiten über Adsorption von Farbstoffen, wie die von Schmidt und Durau und von Schelte, sind schon an anderer Stelle (S. 67) behandelt worden, da sie vom Standpunkt der Bestimmung der Oberfläche der Adsorbentien von größerem Interesse sind. Die mit Hilfe radioaktiver Stoffe auszuführende Oberflächenbestimmungsmethode von Paneth und Vorwerk ist aus den gleichen Gründen schon oben besprochen worden; andere Untersuchungen über die Adsorption radioaktiver gelöster Substanzen sind ausgeführt worden von Paneth und Horowitz und Paneth. Diesen Verfassern zufolge wird ein Radioelement von einem schwer löslichen heteropolaren Adsorbens (Salz, Oxyd) stark adsorbiert, wenn es mit dem Anion des Adsorbens gleichfalls eine schwer lösliche Verbindung liefern würde, sobald es in stärkerer Konzentration vorhanden ist. So wird Radium zwar von  $\text{BaSO}_4$  stark adsorbiert, da Radiumsulfat auch schwer löslich ist; von  $\text{AgCl}$  wird es jedoch nicht adsorbiert, weil auch  $\text{RaCl}_2$  löslich ist. Von Freundlich und Wreschner wurde die Adsorption von Uran  $\text{X}_1$  und Thorium durch Kohle studiert. Fajans und Beckerath beobachten die Adsorption von Bleisotopen an kolloidalem Silberjodid; vgl. Ebler und van Rhyne und Germann. Nach älteren Beobachtungen von Marc adsorbieren Kristalle solche gelöste Stoffe besonders stark, welche mit ihnen isomorph sind. Wachstumsherabsetzung

von Kupfersulfatkristallen durch adsorbierte Farbstoffe beobachteten Eckert und France. Die Adsorption von Lösungsgemischen ist gleichfalls beobachtet worden und hat in manchen Fällen durch die Freundlichsche Gleichung wiedergegeben werden können; man vgl. Michaelis und Rona und Freundlich und Poser.

## B. Ionenadsorption.

Auch bei den schon oben erwähnten Adsorptionen von organischen Säuren, Farbstoffen usw. spielt die Ionenadsorption eine gewisse Rolle. Diese Substanzen sind zum Teil dissoziiert und neben der Adsorption der undissoziierten Moleküle kommt es zu einer meist bevorzugten Adsorption eines Ions. Noch ausgeprägter werden die Erscheinungen bei Säuren, Basen und Salzen, die man schlechthin als völlig dissoziiert zu betrachten hat und bei welchen man die Adsorption der undissoziierten Moleküle völlig vernachlässigen kann. Vom theoretischen Standpunkt ist die Ionenadsorption leichter zu verstehen, da wir hier genau wissen, daß keine anderen als die elektrischen Kräfte als Adsorptionskräfte in Betracht kommen; freilich ist der genaue Mechanismus nicht bekannt, doch wäre es naheliegend, die elektrostatischen Anziehungskräfte im Sinne der Bildtheorie zu erklären [vgl. S. 47]<sup>1)</sup>. — In vielen Fällen, wo die Adsorption an Adsorbentien vor sich geht, welche mit dem gelösten Stoff bzw. dessen Ionen zu reagieren imstande sind, wird die Ionenadsorption zur Chemosorption, so bei den Oxyden, kolloiden Säuren, auch Kieselsäure. Auf diese Adsorbentien wird nicht näher eingegangen; unser Augenmerk wollen wir allein auf die Kohle als Adsorbens richten. Wir werden sehen, daß durch neuere Arbeiten sich die Ansichten über den Adsorptionsvorgang etwas modifiziert haben. Die älteren Arbeiten, welche sich nicht vollkommen aschefreier Kohle bedient haben, lieferten Resultate, welche mit denjenigen von Experimenten mit aschefreier Kohle nicht übereinstimmen. Es zeigt sich daher, daß die Aschenbestandteile der Kohle für die älteren Resultate verantwortlich zu machen sind und der reine Kohlenstoff andere Eigenschaften hat.

Besonders umfangreiche Untersuchungen haben Rona und Michaelis durchgeführt. Eines ihrer Resultate besteht darin, daß sie bei der Adsorption von Salzen (Chloriden, Sulfaten, Rhodaniden der Alkalien, Erdalkalien usw.) an Kohle die Freundlichsche Gleichung erfüllt fanden, den Exponenten  $1/n$  zu etwa 0,2. Von

---

<sup>1)</sup> Hier möge ein Hinweis auf die elektrokinetischen Erscheinungen genügen. Vgl. den Artikel von Ettisch.

Rona und Michaelis ist folgende Reihenfolge für die Adsorbierbarkeit der Anionen und Kationen gefunden worden:

$\text{CNS}' > \text{J}' > \text{Br}' > \text{Cl}' > \text{SO}_4''$  und  $\text{Al}''' > \text{Ca}'' > \text{Mg}'' > \text{Na}', \text{K}'$ .

Bei den Kationen zeigt sich ein Einfluß der Wertigkeit; diejenigen von gleicher Wertigkeitsstufe zeigen hingegen keinen Unterschied. Die gleichen Verfasser machten die Feststellung, daß Kation und Anion in gleichen Mengenverhältnissen aufgenommen werden. Man kann leicht einsehen, daß wegen der Größe der elektrostatischen Ionenkräfte eine Trennung ungleichartiger Ionen nur in minimalen Mengen möglich ist. Wenn also ein Ion von einem Adsorbens aufgenommen wird, so muß es entweder sein entgegengesetzt geladenes anderes Lösungsjon mitschleppen, wobei es zu einer geringen Potentialdifferenz zwischen Adsorbens und Lösung kommt, oder es muß die Ladung auf eine andere Weise neutralisiert werden. Ältere Arbeiten vertraten die Anschauung, daß eine hydrolytische Spaltung des Wassers (als Lösungsmittel) eintritt und die Neutralisation durch entstehendes Wasserstoff- oder Hydroxylion zustande kommt<sup>1)</sup>. Findet die Adsorption an einem festen Elektrolyten statt, so kann freilich ein Ion dieses Elektrolyten in die Lösung eintreten; dieser Vorgang, der mit einer Chemosorption verwandt erscheint, wird als Austauschadsorption bezeichnet (Permutite!). Die gewöhnliche Adsorptionskohle hat Elektrolyte als Verunreinigungen und zeigt infolgedessen auch die Erscheinung der Austauschadsorption. Michaelis und Rona haben polare und apolare Adsorption unterschieden; bei ersterer werden Kation und Anion nicht gleich stark adsorbiert; bei der zweiten ist das jedoch der Fall (schwache Elektrolyte und Nichtelektrolyte).

Eine Austauschadsorption haben Rona und Michaelis auch an Cellulose, d. h. Filtrierpapier, beobachtet. Bei der Adsorption von Methyleneblau tritt das Calciumion aus der Asche des Papiers aus. Auch Odén und Andersson finden bei Salzadsorption keine hydrolytische Adsorption. Aschehaltige Papiere zeigten ein größeres Adsorptionsvermögen als aschefreie. — Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, haben Bartell und Miller die Ionenadsorption an vollkommen aschefreier Kohle studiert. Die Kohle wurde aus Zucker hergestellt und bei hoher Temperatur in Gegenwart einer beschränkten Luftmenge aktiviert. Miller hat gezeigt, daß Wasserstoff- und Hydroxylion von dieser Kohle nicht in gleichen Mengen aufgenommen werden, wie beispielsweise von Rona und Michaelis behauptet wurde. Es werden

---

<sup>1)</sup> Eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes in Grenzflächen (flüssig-gasförmig) konnte vor kurzem von Deutsch nachgewiesen werden.

Säuren adsorbiert, nicht aber anorganische Basen. Aus einer Mischung von Natriumchlorid und Salzsäure wird die Säure stärker adsorbiert als aus Salzsäurelösung allein. Nach Miller ist die Adsorption von Neutralsalzen ausgesprochen hydrolytisch; anders wäre ja eine Adsorption bei dem völlig aschefreien Adsorptionsmaterial auch nicht zu verstehen. Salze von den stark adsorbierten organischen Säuren, wie Natriumbenzoat, werden teilweise hydrolytisch, zum Teil molekular adsorbiert. Für den Zustand, in welchem sich die adsorbierte Säure befindet, ist die Tatsache charakteristisch, daß sie Rohrzucker nicht zu invertieren vermag. Es scheint daher, als ob die Säure im undissoziierten Zustand adsorbiert ist. — Die Untersuchungen von Miller sollten jedenfalls ausgedehnt werden. Die Arbeit von Rona und Michaelis, welche vor den Millerschen Untersuchungen maßgebend war, ist durch diese nicht widerlegt, jedoch auf ihren wahren Gehalt zurückgeführt. Man beachte die Arbeit von Kolthoff; dieser Autor hat schon früher der Meinung Ausdruck gegeben, daß aschefreie Kohle molekular adsorbiert; Ionenadsorption soll nur bei verunreinigter Kohle auftreten. — Ionenadsorption an Glas beobachtet Devaux, an Kieselsäure Mehrota und Dhar. Man beachte ferner die Arbeiten von Mukherjee, Estrup, Schilow und Lepin. Viele andere Untersuchungen finden sich in der Kolloidzeitschrift, darunter zahlreiche Arbeiten von Gosh und Dhar.

Bemerkenswert sind die Erscheinungen, welche bei der Adsorption von Farbstoffen und Elektrolyten an elektrisch geladenen Adsorbentien (Filtrierpapier) auftreten. Die Erscheinungen sind von Gicklhorn, Fürth und Blüh in experimenteller, von Fürth in theoretischer Hinsicht untersucht worden.

Von besonderer Bedeutung sind die Adsorptionen aus Lösungen in bezug auf die Stabilität von Kolloiden. Die Ionenadsorption ist maßgebend für die Ladung der Kolloidpartikel und die Neutralisation der Teilchenladung durch Ionenadsorption bedingt das Ausfallen des Kolloids. (Vgl. Freundlich, Morawitz und Sen.) Man weiß, daß die Ladungen der Teilchen für die Wasserbindung von Bedeutung sind (Kruyt). Bei den hydrophilen Kolloiden wird aber die Wasserbindung auch noch durch andere Kräfte als Ionenkräfte bewirkt; sie dürften mit den elektrischen Bildkräften identisch sein, welche schon oben bei der Theorie der Gasadsorption Erwähnung gefunden haben.

Auf die technische Bedeutung der Adsorption gelöster Stoffe bei den verschiedensten Reinigungsverfahren ist schon bei Besprechung der Adsorptionskohle in Kap. I, D 2 hingewiesen worden. Wegen der Beziehung zwischen Färbung und Adsorption vergleiche man die Publikationen von Georgievicz und Rheinboldt und Wedekind.

### Drittes Kapitel.

## Thermodynamik der Adsorption.

### A. Adsorption und Oberflächenspannung.

Dieser und der folgende Abschnitt B sollen mit Begriffen bekannt machen, welche für das Verständnis von III C notwendig sind. Gleichzeitig werfen sie ein Licht auf eine rein thermodynamische Betrachtungsweise der Adsorptionserscheinungen, die sich aber für die Adsorption an festen Stoffen als unbrauchbar zeigte.

Die Wirkung von Grenzflächenkräften zeigen ganz besonders die Flüssigkeiten, welche die Tendenz haben, sobald man sie sich selbst überläßt, Tropfengestalt anzunehmen, d. h. sich möglichst zu verkleinern. Dieses Verhalten muß dem Einfluß von Oberflächenkräften zugeschrieben werden. Die Oberflächenspannung ist die auf einer Strecke wirkende Kraft, welche die Oberfläche zu verkleinern bemüht ist und sie hat daher die Dimension dyn/cm. Eine Vergrößerung der Oberfläche erfordert eine Arbeit und als freie Oberflächenenergie bezeichnet man diejenige mechanische Arbeit, welche notwendig ist, um  $1 \text{ cm}^2$  der Oberfläche zu erzeugen. Die Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten gelingt in sehr einfacher Weise; am bekanntesten ist die Steighöhenmessung mit Hilfe kapillarer Röhren, gleichfalls viel angewendet werden die Abreißmethoden unter Benutzung von Adhäsionsplatten oder -ringen (Lecomte de Noüy). Für relative Messungen findet das Stalagmometer von Traube, wobei die Tropfenzahl einer bestimmten Flüssigkeitsmenge beobachtet wird, Verwendung.

Bekanntlich werden die amorphen festen Körper als unterkühlte Flüssigkeiten betrachtet und es ist die Frage erlaubt, wie groß die Oberflächenspannung bei ihnen ist. Von Ignatiew ist die Oberflächenspannung von Pech ( $50 \text{ dyn/cm}$  bei  $18^\circ \text{ C}$ ), von Berggren die von Bleiglas ( $70 \text{ dyn/cm}$  bei  $500^\circ \text{ C}$ ) bestimmt worden. Nach Chapman und Porter ist das Zusammenziehen von Goldfolien bei Erwärmung über  $340^\circ$  der Wirkung einer Oberflächenspannung zuzuschreiben. Die bisherigen experimentellen Angaben sind sehr dürftig. Eine Berechnung der Oberflächenspannung von Ionenkristalloberflächen ist von Born und Stern vorgenommen worden, wobei die Kräfte der Oberflächenspannung elektrostatischer Natur sind. (Über den Aufbau der Kristalle vgl. S. 33.)

Man muß im allgemeinen die Oberflächenspannung bei Flüssigkeiten wie bei festen Körpern einem Potential zuschreiben, welches an der Oberfläche wirkt. Die Natur dieses Potentials ist nun nicht immer

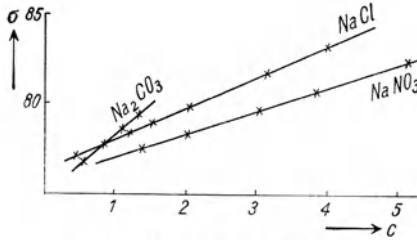


Abb. 29. (Freundlich.)

genau angebar, und es erschiene daher verlockend, die Grenzflächenerscheinungen als die Wirkung einer wie oben definierten Oberflächenspannung zu betrachten, deren Werte experimentell bestimmt würden. Von Freundlich ist auf dieser Grundlage eine allgemeine Betrachtung der Grenzflächen-

erscheinungen durchgeführt worden, welche aber für die Adsorption an festen Körpern wegen der Unkenntnis ihrer Oberflächenspannung nicht anwendbar ist. Der Ausgangspunkt für diese Betrachtungen ist der Satz von Gibbs, welcher für ein Gas über einer Flüssigkeit, welche das Gas nicht löst, abgeleitet wurde; er verbindet die an der Flüssigkeitsoberfläche verdichtete Gasmenge  $A$  mit der Oberflächenspannung  $\sigma$  der Flüssigkeit

$$A = - \frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp}. \quad (1)$$

Der Satz ist gleichfalls anwendbar auf Lösungen

und sagt dann aus, daß ein gelöster Stoff positiv adsorbiert wird, wenn er die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels erniedrigt, negativ adsorbiert wird, wenn er sie erhöht. (Positiv adsorbiert heißt, daß die

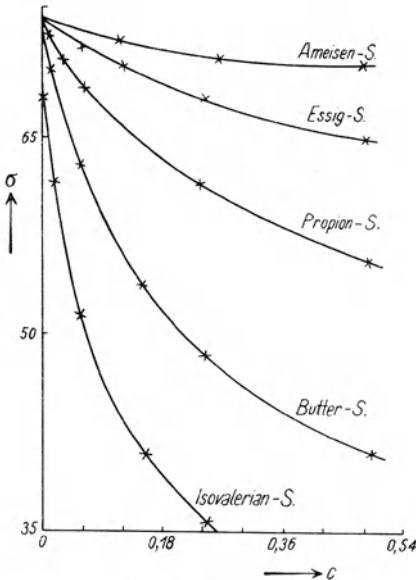


Abb. 30. (Freundlich.)

Konzentration des gelösten Stoffes in der Oberfläche der Flüssigkeit größer ist als diejenige in der Lösung selbst; negativ bei umgekehrtem Verhalten) Die Ableitung des Satzes von Gibbs erfolgt im nächsten Abschnitt.

Obgleich wir hauptsächlich darauf ausgehen, die Adsorption an festen Körpern zu betrachten, scheint es angebracht, hier noch in Kürze auf die Verhältnisse an der Oberfläche von Lösungen und Flüssigkeiten einzugehen. Denn Langmuir hat auf diesem Gebiete einflußreiche Untersuchungen angestellt, welche zum Teil vor seinen experimentellen und theoretischen Arbeiten über Gasadsorption ausgeführt worden sind, und wie uns scheint, auf die Betrachtungsweise des Adsorptionsvorganges bei Gasen, besonders was die monomolekularen Adsorptionsschichten und die chemischen Adsorptionskräfte anlangt, nicht ohne Einfluß gewesen sind.

Es gibt Lösungen, welche eine kleinere, solche, welche eine größere Oberflächenspannung wie das Lösungsmittel haben. Anorganische Salze erhöhen im allgemeinen die Oberflächenspannung des Wassers (75 dyn/cm); diese Erhöhungen sind nur schwach (vgl. Abb. 29). Hingegen wird die Oberflächenspannung durch organische Stoffe, z. B. Fettsäuren, stark herabgesetzt [Abb. 30]<sup>1)</sup>. Bei diesen gelösten Stoffen findet daher, wie oben erwähnt, eine Konzentrationserhöhung in der Oberfläche statt, und man nennt sie kapillar aktiv. Die Kurven, welche die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Lösung wiedergeben, können in gewissem Umfang durch die Freundlichsche Gleichung wiedergegeben werden.

Für wässrige Lösungen hat Szyszkowski eine Formel aufgestellt, welche das Verhalten besser wiedergibt:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = B_1 \log(c/B_2 + 1) \dots \dots \dots (2)$$

wo  $\sigma_0$  die Oberflächenspannung der reinen Flüssigkeit,  $\sigma$  die der Lösung ist.  $B_1$  und  $B_2$  sind Konstanten. Die Gleichung ist aus der Gibbsschen Gleichung unter Anwendung der Langmuirschen Isothermengleichung (siehe S. 109) ableitbar, worauf weiter unten eingegangen wird.

---

<sup>1)</sup> Abb. 30 gibt auch dem Verhalten der Oberflächenspannungserniedrigung in der homologen Reihe der Fettsäuren Ausdruck; je länger die Kohlenstoffkette, desto größer die Herabsetzung der Oberflächenspannung (Traubesche Regel).

Die von Szyszkowski beobachteten Oberflächenspannungen von Isobuttersäurelösungen sind in Tab. 15 wiedergegeben; die nach (2) berechneten Werte zeigen damit gute Übereinstimmung:

Tabelle 15.  $B_1 = 0,1784$ ,  $B_2 = 0,0450$ ,  $t = 18^\circ \text{C}$ .

c Mol/Liter	$\sigma_{\text{beob.}}$	$\sigma_{\text{ber.}}$
0	73	—
0,0187	68,6	68,5
0,0250	67,3	67,2
0,0500	63,3	63,3
0,100	57,7	57,8
0,250	48,3	48,5
0,500	40,7	40,6
1,00	32,6	32,0

Von anderen Beobachtern ist keine so gute Übereinstimmung der Formel mit dem Experiment gefunden worden. Schon Donnan und Barker zeigten, daß die Gleichung (2) versagt, sobald das Molekulargewicht der oberflächenaktiven Substanz einen gewissen Wert übersteigt. Es ist Frumkin gelungen, durch eine etwas abgeänderte Gleichung die Versuchsergebnisse besser wiederzugeben.

Bisher handelte es sich um die Adsorption des gelösten Stoffes an der Grenzfläche der Lösung gegen ein indifferentes Gas. Wie sich eine Flüssigkeitsschicht auf einer Flüssigkeitsoberfläche verteilt und verhält, haben Versuche und Überlegungen von Langmuir gezeigt. Die von ihm verwendete Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung dünner Flüssigkeitsschichten gestattete direkt die Messung des Druckes horizontal in der Oberfläche. Die Methode ist von Adam etwas vereinfacht worden. Nähere Beschreibung ist bei Bakker zu finden.

Die Grundbeobachtung besteht darin, daß alle Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe die gleiche Oberflächenenergie haben (etwa  $50 \text{ erg/cm}^2$ ), unabhängig von der Länge der Kohlenstoffkette. Auch die Alkohole haben die gleiche Oberflächenspannung, so daß man annehmen muß, daß bei ihnen die  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den Gasraum hineinragen. — Flüssige Paraffine breiten sich auf Wasser nicht aus, hingegen verteilen sich Fette, Öle, in Wasser unlösliche Alkohole.

Nehmen wir als Beispiel die Ölsäure. Nach Langmuir ist die Anziehung der Ölmoleküle und der Wassermoleküle die Eigenschaft bestimmter Gruppen. Es gibt anziehende und abstoßende Gruppen; daß es auch letztere gibt, dient als Erklärung dafür, daß die Ölsäure in Wasser nicht gelöst wird. Organische Säuren sind in Wasser lös-



lich, im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen; das läßt aber darauf schließen, daß die Löslichkeit mit der Carboxylgruppe (COOH) in den Säuren zusammenhängt. Bringt man Ölsäure auf Wasser, so werden sich die (COOH)-Gruppen an das Wasser binden und es wird so zu einer Orientierung der Ölsäuremoleküle auf der Wasseroberfläche kommen. Die äußere Oberfläche der — man kann wohl sagen — Adsorptionsschicht besteht dann aus lauter  $\text{CH}_3$ - und  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen, an welche sich neue (COOH)-Gruppen nicht mehr anlagern können. — Ähnliche Überlegungen stammen von Harkins. Man vergleiche auch die Arbeiten von Mc Bain und Davies und von Sugden.

## B. Die Ableitung des Satzes von Gibbs über die Adsorption.

Wir betrachten, wie es Gibbs zunächst getan hat, das System Flüssigkeit–Gas. Zwischen der adsorbierten Gasmenge und der freien Gasmenge stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein. Die adsorbierte Menge verändert die Oberflächenspannung und daher muß zwischen der Oberflächenspannungsänderung und der adsorbierten Menge eine Beziehung bestehen, die auf rein thermodynamischem Wege herleitbar ist. Zu diesem Zwecke denken wir uns den folgenden vierstufigen isothermen Kreisprozeß ausgeführt.

Ein Zylinder enthält ein Mol eines Gases, welches von einer in einem Trog befindlichen Flüssigkeit adsorbiert werden kann. Der Trog soll reibungslos als Boden in den Zylinder eingeschoben werden können. Der Gasdruck sei  $p$  ( $pv = RT$ ), die Oberflächenspannung der reinen Oberfläche  $\sigma_0$ , die nach der Adsorption  $\sigma$ ,  $\sigma_0 - \sigma = \pi$ ,  $\Omega$  ist diejenige Oberfläche, an der 1 Mol adsorbiert wird. Die vier Stufen des Kreisprozesses sind die folgenden:

I. Wir überführen das Mol Gas in die Flüssigkeitsoberfläche dadurch, daß wir den Stempel des Zylinders bis zur Flüssigkeitsoberfläche herunterdrücken. Dabei wird von außen eine Arbeit vom folgenden Betrage geleistet:

$$A_1 = -pv + \pi\Omega.$$

II. Wir verdichten die adsorbierte Menge, und zwar so, daß wir den Trog aus dem Zylinder etwas herausziehen und so die Flüssigkeitsoberfläche verkleinern. Dadurch wird  $\Omega$  um  $d\Omega$  verringert. Die dabei geleistete Arbeit ist

$$A_2 = -\pi d\Omega.$$

III. Überführen wir nun das verdichtete adsorbierte Mol in den Gaszustand zurück (durch Heraufziehen des Kolbens etwa). Hierdurch wird die Arbeit

$$A_3 = -(\pi + d\pi)(\Omega - d\Omega) + (p + dp)(v - dv)$$

gewonnen.

IV. Um den Anfangsdruck wieder herzustellen, ist eine Arbeit  $A_4$  erforderlich:

$$A_4 = p dv.$$

Es muß also

$$A_1 + A_2 + A_3 + A_4 = 0$$

sein; daraus folgt

$$v dp = \Omega d\pi.$$

Mit Hilfe der Gasgleichung  $p = \frac{RT}{v}$  ( $1/\Omega = A$  ist die adsorbierte Menge) erhält man somit die Gleichung von Gibbs:

$$A = \frac{p}{RT} \frac{d\pi}{dp} = - \frac{p}{RT} \frac{d\sigma}{dp} \dots \dots \dots (1)$$

Der Satz gilt ebenso für Lösungen und lautet dann

$$A = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc},$$

wobei  $c$  die Molkonzentration der Lösung im Gleichgewichtszustande bedeutet.

Wir wollen noch kurz auf die kinetische Ableitung dieser Gibbs'schen Gleichung eingehen, welche von Herzfeld versucht wurde. Nehmen wir ein temperaturunabhängiges Adsorptionspotential  $\varphi(x)$  an, d. i. die Arbeit, die gewonnen wird, wenn 1 Mol adsorbierter (oder gelöster) Substanz aus dem Innern der Flüssigkeit in die Entfernung  $x$  von der Oberfläche gebracht wird. Die Konzentration in der Entfernung  $x$  ist (siehe oben S. 24)

$$c_x = c_\infty e^{\frac{\varphi(x)}{kT}}$$

und die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge

$$A = c_\infty \int_0^\infty \left( e^{\frac{\varphi(x)}{kT}} - 1 \right) dx.$$

Die Änderung der Oberflächenenergie pro Flächeneinheit ist

$$u = - \int_0^\infty c_x \varphi(x) dx = RT.$$

Die Oberflächenspannungsänderung  $\pi$  ergibt sich dann aus der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung folgendermaßen:

$$u = -\pi + T \frac{d\pi}{dT} = + T^2 \frac{d}{dT} \left( \frac{\pi}{T} \right),$$

$$\frac{\pi}{T} = c_\infty \int \frac{1}{T^2} dT \int_0^\infty e^{\frac{\varphi(x)}{kT}} \varphi(x) dx$$

$$= R c_\infty \int_0^\infty \left( e^{\frac{\varphi(x)}{kT}} - 1 \right) dx = A \cdot R;$$

$$c_\infty \frac{d\pi}{dc_\infty} = A R T \quad \text{oder} \quad A = \frac{c}{RT} \frac{d\pi}{dc}.$$

Man sieht, daß jedes adsorbierte oder gelöste Molekül die Oberflächenspannung um  $-kT$  ändert.

Wir wollen nun zur Ableitung des von Szyszkowski im Jahre 1909 empirisch aufgestellten Zusammenhangs zwischen Oberflächenspannung und Konzentration übergehen. Die Ableitung erfolgt aus der Gibbsschen Gleichung mit Zuhilfenahme der Langmuirschen Isotherme. Ist  $A$  die pro Flächeneinheit adsorbierte Menge, dann gilt nach Gibbs

$$\frac{d\pi}{A} = \frac{RT dp}{p} = \frac{RT dc}{c}.$$

Die Langmuirsche Isotherme lautet:

$$A = \frac{abp}{1 + bp} = \frac{a\sigma_1 c}{1 + \sigma_1 c}$$

( $\sigma_1$  ist die Lebensdauer eines adsorbierten Moleküls; siehe S. 37) oder

$$d\pi = RT \frac{a\sigma_1}{1 + \sigma_1 c} dc.$$

Integriert, erhält man

$$\pi = RT a \log(1 + \sigma_1 c)$$

(die Integrationskonstante bestimmt sich aus  $\pi = 0, c = 0$  zu Null) oder die Gleichung von Szyszkowski:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \frac{RT a}{\sigma_0} \log(1 + \sigma_1 c) = B_1 \log\left(1 + \frac{c}{B_2}\right) \dots (2)$$

wobei die Abkürzungen eingeführt wurden:

$$B_1 = \frac{RT a}{\sigma_0}, \quad B_2 = \frac{1}{\sigma_1}.$$

Bezüglich der Bedeutung der Szyszkowskischen Gleichung wird auf S. 105 verwiesen.

Hier soll noch auf Überlegungen von Volmer und von Cassel aufmerksam gemacht werden. Man kann die auf S. 16 erwähnten Adsorptionswärmen jetzt streng fassen und thermodynamisch definieren: Man lasse zunächst ein Mol der adsorbierten Substanz ohne Änderung des Druckes isothermisch in den Gaszustand übertreten. Dann ist die nach Volmer bei dieser Zustandsänderung geleistete Arbeit  $p v - \pi \Omega = \bar{A}$ . Die Ausführung eines Carnotschen Kreisprozesses, auf den wir hier nicht näher eingehen wollen, ergibt

$$\frac{Q}{T} = v \frac{\partial p}{\partial T} - \Omega \frac{\partial \pi}{\partial T},$$

wo  $Q = U + \bar{A}$  ist.  $U$  die Wärmetönung.

Die hier auftretenden Differentialquotienten kann man entweder auf das konstante Volumen oder auf die konstante Oberfläche beziehen. Im ersten Fall erhalten wir die sogenannte isopyknische, im zweiten Fall die isostere Adsorptionswärme. Legen wir die idealen Gasgesetze zugrunde, so erhalten wir für den isopyknischen Fall

$$\frac{U + p v - \pi \Omega}{T} = v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \Omega \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_v$$

oder

$$\frac{U - \pi \Omega}{T} = - \Omega \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_v.$$

Die Wärmetönung ergibt sich zu

$$U = \pi \Omega - \Omega T \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_v.$$

Im Falle der isosteren Adsorptionswärme haben wir

$$U + RT - \pi \Omega = RT^2 \left( \frac{\partial \log p}{\partial T} \right)_\Omega - \Omega T \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_\Omega.$$

### C. Die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase.

Unter der Zustandsgleichung der adsorbierten Phase versteht man eine Beziehung zwischen der durch die Adsorption bewirkten Oberflächenspannungsänderung, der adsorbierten Menge und der Temperatur. Die adsorbierte Phase verhält sich senkrecht zur Fläche ähnlich wie ein fester Körper, ist also gewissermaßen die Fortsetzung des Adsorbens. In Richtung der adsorbierenden Fläche kann die adsorbierte

Schicht als Gas angesehen werden, da sich die Moleküle in der Oberfläche ohne Arbeitsleistung verschieben lassen. Wir haben sozusagen ein zweidimensionales Gas vor uns und dürfen erwarten, daß es eine Zustandsgleichung haben wird, welche ähnlich wie die Boyle-Mariottesche oder van der Waalsche Zustandsgleichung aussieht.

Man kann die Zustandsgleichung des adsorbierten Gases aus der Gibbsschen Beziehung erhalten, wenn man seine Adsorptionsisotherme kennt. Die Gibbssche Beziehung (siehe S. 108) lautet

$$\Omega d\pi = v dp; \quad p v = RT,$$

worin  $\pi$  den Gasdruck in der Adsorptionszone parallel zur adsorbierenden Fläche, d. h., wie in Kapitel III A auseinandergesetzt, die Änderung der Oberflächenspannung  $\sigma_0 - \sigma$  durch die adsorbierte Menge bedeutet.  $\Omega$  sei die molare Oberfläche des Adsorbens, d. h. diejenige Fläche, an welcher 1 Mol des Gases adsorbiert wird. Werden an der wirksamen Oberfläche  $O$   $A$  Mole adsorbiert, so ist

$$\Omega = \frac{O}{A}$$

oder wenn wir  $O$  der Einheit gleichsetzen:

$$\Omega = \frac{1}{A}.$$

Benutzt man z. B. die Euckensche Isotherme (4'') von S. 25, die nur für kleine Drucke gültig ist, so erhält man nach einer elementaren Rechnung aus der Gibbsschen Gleichung

$$\pi \Omega = RT \dots \dots \dots (1)$$

Zur selben Gleichung gelangt man auch, wenn man von der Lorenz-Landéschen Formel (6) von S. 50 ausgeht. Wie man sieht, ist unsere Gleichung der idealen Gasgleichung vollkommen analog.

Von Traube ist schon sehr zeitlich die Zustandsgleichung (1) angenommen worden; er stützte sich damals auf die Analogie des van 't Hoff'schen Gesetzes des osmotischen Druckes mit dem Gasgesetz. Der experimentelle Beleg für die obige Gleichung konnte bis jetzt noch nicht erbracht werden, weil der Messung geringer adsorbierter Mengen und sehr kleiner Unterschiede der Oberflächenspannung zurzeit noch große Schwierigkeiten gegenüberstehen<sup>1)</sup>. Die Ableitung der Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht hat mit der Anzahl der adsorbierten Schichten nichts zu tun, gilt also auch für mehrmolekulare.

<sup>1)</sup> Bei größeren adsorbierten Mengen sind von Langmuir die oben auf S. 106 erwähnten Experimente ausgeführt worden.

Zu einer von (1) etwas abweichenden Zustandsgleichung gelangt man, wenn man der Rechnung die Langmuirsche Isothermengleichung zugrunde legt. Diese lautet:

$$A = \frac{a b p}{1 + b p}.$$

Führt man  $\Omega = 1/A$  ein, so erhält man

$$d\pi = \frac{a b R T d p}{1 + b p}$$

oder nach der Integration

$$\pi = R T a \log(1 + b p).$$

Drückt man jetzt  $p$  durch  $A$  aus:

$$p = \frac{1}{b(a\Omega - 1)},$$

so erhält man

$$\pi = R T a \log\left(1 + \frac{1}{a \cdot \Omega - 1}\right) \sim R T \frac{1}{\Omega - 1/a}$$

oder

$$\pi(\Omega - \beta) = R T \dots \dots \dots (2)$$

wobei  $1/a = \beta$  gesetzt wurde. Diese Gleichung ist von Volmer angegeben und benutzt worden. Befindet man sich nicht im Henryschen Gebiet, so liegt die Vermutung nahe, daß, ähnlich wie bei hohen Gasdrucken oder konzentrierten Lösungen, eine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle stattfindet. In diesem Falle kann man die Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht in einer der van der Waalschen Gleichung ähnlichen Form anschreiben:

$$(\pi - \pi_0)(\Omega - \beta) = R T \dots \dots \dots (3)$$

$\pi_0$  entspricht der van der Waalsschen Druckkorrektur;  $\beta$  ist die der Volumenkorrektur entsprechende Flächenkorrektur (Volmer nennt sie Flächenbedarfskorrektur) und bedeutet folgendes: Sind  $N$  Moleküle in der Fläche vorhanden, so ist die einem Molekül zur Verfügung stehende Fläche nicht mehr  $\Omega$ , sondern  $\Omega - 2\pi r^2 N$  ( $\beta = 2\pi r^2 N$ ), wo  $r$  den Moleküldurchmesser bezeichnet. Die Berechnung der Flächenkorrektur ist genau so wie die der Volumenkorrektur;  $r$  läßt sich aus dem Molvolumen  $V$  bestimmen:

$$r = \left(\frac{3}{4\pi N} V\right)^{1/3} \dots \dots \dots (4)$$

Die Gleichung (2) wurde von Volmer und Mahnert experimentell bestätigt. Bringt man einen Benzophenonkristall mit einer reinen

Quecksilberoberfläche in Berührung, so verschwindet Benzophenon, obschon es in Quecksilber vollständig unlöslich ist. Es kann daher nur eine Auflösung des Benzophenons in der Quecksilberoberfläche stattgefunden haben. Läßt man auf einen Benzophenonkristall Quecksilber tropfen und fängt es in einer Kapillare auf, so gewinnt man durch die dabei erfolgende Verkleinerung der Oberfläche das Benzophenon fast gänzlich wieder. Es muß also außer dem Verdampfungs- und Lösungsvorgang noch einen Vorgang geben, bei welchem die Moleküle eines Kristalls in eine Oberfläche übergehen. Volmer und Mahnert messen die Oberflächenspannungserniedrigung in Abhängigkeit von dem an der Quecksilberoberfläche gelösten Benzophenon. Aus den Messungen ergab sich mit Hilfe von (2) für  $\beta = 3,77 \cdot 10^9$ . Berechnet man  $\beta$  theoretisch, so erhält man den Wert  $3,7 \cdot 10^9$ , in überraschend guter Übereinstimmung mit dem experimentellen. Daraus ersieht man, daß man sich auf der Suche nach der Zustandsgleichung der adsorbierten Schicht auf dem richtigen Wege befinden dürfte. Bezüglich experimenteller Einzelheiten sei auf die Arbeiten von Volmer und seinen Mitarbeitern verwiesen.

Es sei noch bei dieser Gelegenheit auf einen schönen Versuch von Volmer und Adhikari hingewiesen, der eine Diffusion der adsorbierten Moleküle an der Oberfläche demonstrieren sollte. Eine Glasfläche wird bis zu einer Grenze mit festem Benzophenon überzogen. Auf den freien Teil der Glasfläche läßt man Quecksilber auftropfen. Nach einiger Zeit beobachtet man eine Abnahme des Benzophenons (Verdampfung berücksichtigt!). Der freie Teil der Glasfläche wird mit einer Benzophenonschicht überzogen. Wie oben erwähnt, wird Benzophenon von Quecksilber stark aufgenommen. Um die Abnahme des Benzophenons überhaupt verstehen zu können, muß man eine Art von Diffusion des Benzophenons an der Glasfläche annehmen. Aus der Volmerschen Zustandsgleichung kann man aus der Konzentration der Benzophenonschicht den seitlichen Druck auf die Benzophenongrenze berechnen. Dieser beträgt bei Volmer  $0,8 \text{ dyn/cm}$ . Aus dem Gewichtsverlust pro Zeiteinheit wird ein Reibungswiderstand vom Betrage  $1,5 \cdot 10^{13} \text{ dyn/Mol}$  bestimmt. Dieser ist etwa 100 mal kleiner als in wässrigen Lösungen.

Man kann  $\beta$  auch noch auf folgende Weise bestimmen.  $\beta$  bedeutet ja das Doppelte der von 1 Mol des Adsorptivs bedeckten Fläche. Ist  $x_0$  der Minimalabstand (Molekülradius), so ist  $2x_0$  die Dicke der monomolekularen Adsorptionsschicht und  $\frac{4}{3}x_0^3\pi N$  ist das Volumen eines Mols; also ein Viertel der van der Waals'schen  $b$ -Konstanten, die ja bekanntlich das Vierfache des Kernvolumens eines Mols bedeutet

( $b = \frac{16}{3} x_0^3 \pi N$ ). Durch Verbindung dieses Ausdrucks mit  $\beta = 2 \pi x_0^2 N$  erhält man:  $b = \frac{8}{3} x_0 \beta$ .  $\beta$  ist also aus  $b$  berechenbar, wenn  $x_0$  bekannt ist. Umgekehrt kann auch  $x_0$  aus  $b$  und  $\beta$  berechnet werden.

Als weitere Korrektur haben wir in (3) neben  $\beta$  die Größe  $\pi_0$  eingeführt, die der van der Waalschen Druckkorrektur entsprechen soll und die wie dort auf die wechselseitige Kraftwirkung der Moleküle zurückzuführen ist. Die Berechnung von  $\pi_0$  für ein Dipolgas ist von Magnus versucht worden. Wir wollen seine Überlegungen in Kürze hier wiedergeben. Die bereits adsorbierten Dipole sind nach der elektrostatischen Bildtheorie von Lorenz-Landé bei niedrigen Temperaturen als parallelgerichtet zu betrachten, denn in dieser Lage hat das Adsorptionspotential seinen kleinsten Betrag. Ein Dipolmolekül ist im allgemeinen als ein asymmetrischer Dipol zu betrachten, d. h. die Dipolmittelpunkte fallen mit den Molekülmittelpunkten nicht zusammen. Daher wird der vom Molekülmittelpunkt entferntere Pol der Adsorptionsfläche näher kommen, und dadurch erst erreicht das Adsorptionspotential sein Minimum. Die Dipole werden sich also nicht nur parallel, sondern auch gleichgerichtet einstellen, z. B. werden sich alle positiven Ladungen an der Adsorptionsfläche, alle negativen Ladungen nach außen stehend befinden. Die gleichgerichteten Dipole stoßen sich ab, und aus dieser Abstoßung ergibt sich die Druckkorrektur  $\pi_0$ . Diese ist negativ [was in Gleichung (3) schon berücksichtigt wurde], im Gegensatz zur van der Waalschen, die bekanntlich die gegenseitige Anziehung der Moleküle wiedergibt. Wir berechnen nun das Abstoßungspotential nach Magnus. Denken wir uns die Moleküle eines Mols auf der schachbrettartig gedachten Adsorptionsfläche so angeordnet, daß jedes Molekül in der Mitte eines Feldes steht. Die Kantenlänge des Schachbrettfeldes sei  $d$ . Jedes im weißen Felde stehende Molekül wird von vier „weißen“ und vier „schwarzen“ Molekülen umgeben. Stellen wir uns vor, daß zunächst die „schwarzen“ durch die Abstoßungskräfte entfernt werden, so daß nur die „weißen“ übrigbleiben. Die Zahl der entfernten Moleküle ist  $N/2$  ( $N$  ist die Anzahl der Moleküle pro Mol). Die von den Abstoßungskräften geleistete Arbeit bei der Entfernung der vier ein „weißes“ Molekül unmittelbar umgebenden „schwarzen“ Moleküle ist  $4 \frac{\mu^2}{d^3}$ . Die bei der Entfernung von  $N/2$  Molekülen geleistete Arbeit ist also  $2 N \frac{\mu^2}{d^3}$ , wo  $\mu$  das Moment des Dipolmoleküls bedeutet. Die zurückgebliebenen „weißen“ Moleküle haben jetzt die Entfernung  $\sqrt{2} d$  (Feld-diagonale) voneinander. Breitet man nun dieses Gitter ins Unendliche



aus, so gewinnt man noch den Arbeitsbetrag  $N \frac{\mu^2}{(\sqrt{2}d)^3} = 0,37 \frac{\mu^2}{d^3} N$ .

Für das gesamte Abstoßungspotential haben wir hiermit

$$\varphi_d = 2,37 \frac{\mu^2}{d^3} N$$

oder

$$\varphi_d = 2,37 N^2 \frac{\mu^2}{Nd^3} = 2,37 N^2 \frac{\mu^2}{\Omega d}; \quad \Omega = Nd^2,$$

denn  $\Omega$  ist ja die Fläche, auf welcher 1 Mol adsorbiert wird.

Der Druck pro Zentimeter, der von der gegenseitigen Abstoßung der Dipole herrührt und der vom Druck  $\pi$  abgezogen werden muß, ist

$$\pi_0 = - \frac{d\varphi_d}{d\Omega} = \frac{\alpha}{\Omega^2}; \quad \alpha = \frac{2,4 N^2 \mu^2}{d}.$$

Wir erhalten nunmehr als Zustandsgleichung der adsorbierten Phase (in vollkommener Analogie zur van der Waalschen Gleichung):

$$\left( \pi - \frac{\alpha}{\Omega^2} \right) \cdot (\Omega - \beta) = RT \dots \dots \dots (3')$$

In Tabelle 16 nach Magnus sind die aus den Beobachtungen im Henryschen Gebiet am gleichen Adsorbens entnommenen  $\pi\Omega$ -Werte verglichen mit denen, die mit einem abgerundeten  $\alpha' = 2x_0\alpha$  berechnet wurden. Es ist klar, daß der Oberflächendruck  $\pi$  im Henryschen Gebiet mit dem äußeren Gasdruck proportional ist. Magnus meint, daß diese Proportionalität auch bei höheren Drucken erhalten bleibt.

Tabelle 16.

$T = 273, \quad \alpha' = 1,9 \cdot 10^9.$

$p$ mm	$10^3 A$	$10^{-6} \pi \Omega_{\text{beob.}}$	$10^{-6} \pi \Omega_{\text{ber.}}$	$10^{-9} \alpha'$	Langmuirsche Konstante $b$
84,2	5,457	34,4	35,3	1,76	92,8
109,3	6,511	37,4	38,9	1,70	83,8
193,6	8,946	49,3	48,2	2,02	72,3
216,6	9,631	50,2	50,6	1,85	68,6
224,5	9,873	50,8	51,4	1,84	67,3
344,3	12,412	61,8	61,8	1,90	58,4
440,0	14,288	68,6	69,3	1,83	52,6
		$T = 298, \quad \alpha' = 1,2 \cdot 10^9$			
86,2	2,522	25,1	24,6	1,33	103,0
89,9	2,611	25,3	24,7	1,34	101,3
146,2	3,721	28,8	28,3	1,31	95,7
222,0	5,309	30,7	30,7	1,20	74,2
368,7	2,317	37,0	37,0	1,20	68,2

Nehmen wir nämlich an, daß die Adsorptionsfläche begrenzt ist, so müssen im Gleichgewicht in der Zeiteinheit ebenso viele Moleküle die Fläche parallel zur Fläche verlassen, als in sie aus dem Gasraum in gleicher Weise eintreten, d. h. es muß für alle Drucke  $p$  proportional  $\pi$  sein. Die Werte von  $\alpha'$ , mit welchen das  $\pi\Omega$  berechnet wurde, stehen oben in der Tabelle angeschrieben. In der Spalte für  $\alpha'$  sind aus den Beobachtungen berechnete Werte eingetragen. Die letzte Spalte enthält die Langmuirsche Konstante  $b$ , die eine beträchtliche Inkonzanz aufweist. Die  $\alpha'$ -Werte sind ziemlich konstant; die Schwankungen liegen innerhalb der Versuchsfehler. Die Abweichungen der  $\alpha'$ -Werte in der Tabelle bei verschiedenen Temperaturen überschreiten aber sicher die Versuchsfehler. Ob die Ursache dieser Abweichung in der Unvollkommenheit der Zustandsgleichung zu suchen ist, oder ob auch noch andere Gründe vorliegen könnten, kann nur durch ein weiteres Versuchsmaterial entschieden werden.

Es liegt nahe, daß die Zustandsgleichung (3') jede Isotherme in befriedigender Weise darzustellen ermöglicht, wenn man die Konstanten  $\alpha$  und  $\beta$  aus zwei Messungen ermittelt hat. Vielleicht ist die oben skizzierte Ableitung von  $\alpha$  in einigen Punkten noch ergänzungsbedürftig, ihre Größenordnung ist aber zweifellos richtig. Die Existenz einer Abstoßungskonstante weist darauf hin, daß die oft vermutete Verflüssigung der Gase in der adsorbierten Schicht nicht möglich ist und vielleicht eine Verflüssigung auch dann noch nicht eintritt, wenn der Außendruck unterhalb der kritischen Temperatur schon ausreicht, das freie Gas zu verflüssigen. Bei der obigen Berechnung der Abstoßungskonstante  $\alpha$  wurde der Einfachheit halber von der gegenseitigen Polarisation der Moleküle abgesehen, eine Berücksichtigung der letzteren würde die Abstoßungskonstante etwas verringern, könnte aber kaum auf die Größenordnung Einfluß haben. Auf die Berechnung einer Druckkorrektur für symmetrische Dipole und für Multipole soll hier nicht eingegangen werden.

Wir wollen nun einige Folgerungen aus der Gibbsschen Gleichung besprechen. Wir haben oben gesehen, daß man die Zustandsgleichung der adsorbierten Phase aus der Gibbsschen Gleichung und der Langmuirschen Isotherme erhalten kann. Jetzt wollen wir den entgegengesetzten Weg einschlagen, indem wir die Langmuirsche Isothermengleichung aus der Gibbsschen Gleichung und aus der Zustandsgleichung der adsorbierten Phase (z. B. der Volmerschen) herleiten. Die Volmersche Zustandsgleichung lautet (s. oben):

$$\pi(\Omega - \beta) = RT \quad \text{und es ist} \quad \frac{1}{\Omega} = A = \frac{c}{RT} \frac{d\pi}{dc}.$$

Daraus folgt

$$d\pi = -\frac{RT d\Omega}{(\Omega - \beta)^2} \dots \dots \dots (5)$$

Da

$$\Omega d\pi = \frac{RT}{c} dc,$$

folgt aus (5)

$$-\frac{\Omega d\Omega}{(\Omega - \beta)^2} = d \log c;$$

$\frac{\Omega}{\Omega - \beta} - \log(\Omega - \beta) = \log c + \log k$  ( $k$  Integrationskonstante) oder

$$\frac{e^{\frac{\Omega}{\Omega - \beta}}}{\Omega - \beta} = kc = A \frac{1}{1 - \beta A}.$$

Zur Langmuirschen Gleichung gelangt man nun, indem man in Gleichung (5)  $\beta^2$  neben  $\beta$  vernachlässigt:

$$-\frac{d\Omega}{\Omega - 2\beta} = d \log c.$$

Daraus folgt

$$-\log(\Omega - 2\beta) = \log kc \quad \text{oder} \quad \Omega - 2\beta = \frac{1}{kc}.$$

Für die adsorbierte Menge erhält man:

$$A = \frac{1}{\Omega} = \frac{kc}{1 + 2\beta kc}.$$

Vergleicht man diese Gleichung mit der Langmuirschen Isothermengleichung, so sieht man, daß  $a = \frac{1}{2\beta}$ <sup>1)</sup> und also ist die Volmersche Flächenbedarfskorrektur aus der Langmuirschen Isotherme zu entnehmen.

1) Auf S. 112 ergab sich  $a = 1/\beta$ ; dieser Unterschied rührt von den bei den Rechnungen gemachten verschiedenen Vernachlässigungen her.

## Literaturverzeichnis.

- Abderhalden, E. und A. Fodor, Studien über Adsorption von Aminosäuren, Polypeptiden und Eiweißkörpern durch Tierkohle. *Kolloid-Zeitschr.* **27**, 49, 1920.
- Adam, N. K., Eigenschaften und Molekularstruktur dünner Schichten usw., *Proc. Roy. Soc. London* **99**, 336, 1921.
- , Dasselbe, ebenda **101**, 452, 516, 1922.
- , Dasselbe, ebenda **103**, 676, 687, 1923.
- Aharoni, J., Magnetische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen. Dissertation, Berlin 1928.
- Arrhenius, S., *Medd. K. Ventens. Nobelinst.* 1909, Nr. 7.
- Baerwald, H., Über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle bei tiefen Temperaturen. *Ann. d. Phys.* **23**, 84, 1907.
- Bailey, A. Der Einfluß von adsorbiertem Gas auf den Hochfrequenzwiderstand eines Kupferdrahtes. *Phys. Rev.* **20**, 154, 1922.
- Mc Bain, J. W., Die Sorption von Wasserstoff in Kohle. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **68**, 471, 1910 (*Phil. Mag.* **18**, 916, 1909).
- , Theorie der Adsorption und Technik ihrer Messung. *Nature* **117**, 550, 1926.
- und G. P. Davies, Eine experimentelle Prüfung des Gibbs'schen Adsorptionstheorems: eine Studie über die Struktur der Oberflächen gewöhnlicher Lösungen. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2230, 1927.
- \* Bakker, G., Kapillarität und Oberflächenspannung. *Handb. d. Experimentalphysik* VI.
- Bartell, F. E. und E. J. Miller, Die Adsorption durch aktivierte Zuckerkohle. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44**, 1866, 1922.
- Bartsch, O., Über Benetzungsadsorption. *Kolloid-Zeitschr.* **38**, 321, 1926.
- Baugham, D. H. und F. B. Burth, Das Verhalten von Gasen bei Berührung mit Glasoberflächen. *Proc. Roy. Soc. London* **105**, 481, 1924 (*Ber.* 1924, S. 1543).
- und W. Sever, Eine experimentelle Untersuchung der dynamischen Gleichungen der Gassorption. *Phil. Mag.* **49**, 935, 1925.
- Bechhold, H., Probleme der Bakterienadsorption. *Kolloid-Zeitschr.* **23**, 35, 1918.
- Becker, J. A., Die Adsorption von Cäsium auf Wolfram und oxydiertem Wolfram. *Phys. Rev.* **27**, 811, 1926.
- \* Bemmelen, J. M. van, Die Adsorption. Dresden, Steinkopf, 1910.
- Bennewitz, K. und P. Günther, Über den Zustand des in Platin gelösten Wasserstoffs. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **111**, 257, 1924.
- Benton, A. F., Die Adsorption von Gasen an Oxydkatalysatoren. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**, 887, 1923.
- , Die Adsorption von Gasen durch Platinschwarz. *Ebenda* **48**, 1850, 1926.
- \* Berényi, L., Prüfung der Polanyischen Theorie der Adsorption. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **94**, 628, 1920.

- Berényi, L., Notiz zur Berechnung der Adsorption von Dämpfen bei verschiedenen Temperaturen. *Zeitschr. f. angew. Chem.* **35**, 1, 1922.
- , Neuere Adsorptionsberechnungen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **105**, 55, 1923.
- Bergter, F., Der zeitliche Verlauf der Absorption von Gasen durch Holzkohle. *Ann. d. Phys.* **37**, 472, 1912.
- Berl, E. und H. Burkhardt, Beiträge zur Kenntnis der aktiven Kieselsäuren (Silikagel). *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **171**, 102, 1928.
- und E. Wachendorf, Adsorptionsversuche mit Lösungen. *Kolloid-Zeitschr.* **36**, 36, 1924.
- —, Beiträge zur Natur der Adsorption an großoberflächlichen Stoffen. *Zeitschr. f. angew. Chem.* **37**, 747, 1924.
- Biltz, W. und H. Steiner, Über anomale Adsorption. *Kolloid-Zeitschr.* **7**, 113, 1910.
- Blench, E. A. und W. E. Garner, Die Adsorptionswärme von Sauerstoff an Holzkohle. *Journ. chem. Soc.* **125**, 1288, 1924.
- Blüh, O., Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Dielektrizitätskonstanten. *Phys. Zeitschr.* **27**, 226, 1926.
- , Untersuchung der Spannungsverhältnisse bei Adsorption und Diffusion im elektrischen Feld. *Ebenda* **28**, 16, 1927.
- und N. Stark, Über die elektrische Beeinflussung der Adsorption. *Zeitschr. f. Phys.* **43**, 575, 1927.
- Blythwood, Lord und H. S. Allen, Die Methode von Dewar zur Erzeugung hoher Vakua. *Phil. Mag.* **10**, 497, 1905.
- Bock, J. C., Die Beobachtung einer entfärbenden Kohle. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 1564, 1920.
- Bohart, G. S. und E. Q. Adams, Einige Betrachtungen über das Verhalten von Holzkohle in bezug auf Chlor. *Ebenda* **42**, 523, 1920.
- Born, M. und O. Stern, Sitzungsber. Berl. Akad. Wiss. **48**, 901, 1919.
- Bräuer, A. und J. Reitsstötter, Die Verfahren zur Herstellung von aktiven Kohlen (dargestellt an Hand der deutschen Reichspatente). *Zeitschr. f. angew. Chem.* **41**, 536, 1928.
- Briggs, H., Die Adsorption von Gasen durch Tierkohle, Silika und andere Substanzen. *Proc. Roy. Soc. London* **100**, 88, 1922 (Ber. 1923, S. 1546).
- , „Fassungsvermögen“ — ein Faktor der Gasadsorption. *Proc. Edinburgh* **42**, 26, 1922.
- und W. Cooper, Die Adsorption von Gas unter Druck. *Ebenda* **41**, 119, 1921 (Ber. 1922, S. 1221).
- Brown, B. E., Die Okklusion von Wasser durch Gasmaskenkohle. *Phys. Rev.* **17**, 700, 1921.
- Bunsen, R., *Ann. d. Phys.* **20**, 545, 1883.
- , *ebenda* **22**, 145, 1884.
- , *ebenda* **24**, 321, 1885.
- , *ebenda* **29**, 161, 1886.
- \* Cassel, H., Zur Kenntnis des adsorbierten Aggregatzustandes. *Ergebn. d. exakten Naturwissensch.* **6**, 104, 1927.
- Carstens, H., Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel nach dem „Bayer“-Verfahren. *Zeitschr. f. angew. Chem.* **34**, 389, 1921.
- Carver, E. K., Die Adsorption von Tuluoldampf an einer ebenen Glasoberfläche. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **45**, 63, 1923.
- Chakravarti, M. N. und N. R. Dhar, Die Ableitung einer Adsorptionsgleichung aus Langmuirs Theorie der Restvalenzen. *Kolloid-Zeitschr.* **43**, 377, 1927.

- Chaney, N. K., *Trans. Amer. Electrochem. Soc.* **36**, 91, 1919.
- Chaplin, R., Die Adsorption von Stickstoff bei niedrigen Drucken durch aktive Kohle. *Phil. Mag.* **2**, 1198, 1926.
- Chapman, J. C. und H. L. Porter, Über die physikalischen Eigenschaften von Goldfolie bei hohen Temperaturen. *Proc. Roy. Soc. London* **83**, 65, 1910.
- Chappuis, P., *Ann. d. Phys.* **12**, 161, 1881.
- Claude, G., Über Gasabsorption durch Kohle bei tiefen Temperaturen. *C. R.* **158**, 861, 1914.
- Coolidge, A. S., Die Adsorption von Dämpfen an Holzkohle. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46**, 596, 1924.
- , Die Interpretation der Adsorptionsisothermen und Isosteren. *Ebenda* **48**, 1795, 1926.
- , Adsorption von Wasserdampf durch Holzkohle. *Ebenda* **49**, 708, 1927.
- , Die Adsorption von Quecksilberdampf durch Holzkohle. *Ebenda* **49**, 1949, 1927.
- Crespi, M., Die Adsorption von Gasen durch Glaswandungen. *Anales Soc. Espan. Fis. Quim.* **25**, 25, 1926 (*Chem. Zentralbl.* 1927, S. 2285).
- und Moles, Die Adsorption von Gasen an Glaswänden. *Ebenda* **24**, 452, 1926 (*Ber.* 1927, S. 269).
- Cude, H. E. und G. A. Hulett, Einige Eigenschaften der Holzkohle. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 391, 1920.
- Debye, P., Die van der Waalsschen Kohäsionskräfte. *Phys. Zeitschr.* **21**, 178, 1920.
- , Molekularkräfte und ihre elektrische Deutung. *Ebenda* **22**, 302, 1921.
- und P. Scherrer, Ablehnung des amorphen Kohlenstoffes auf Grund röntgenographischer Untersuchungen. *Nachr. Ges. Wiss. Gött.* 1917, S. 180; *Phys. Zeitschr.* **18**, 300, 1917.
- Deutsch, D., Über die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes an Grenzflächen. *Ber. d. chem. Ges.* **60**, 1036, 1927.
- , Umkehrbare und nicht umkehrbare chemische Vorgänge an Grenzflächen. *Zeitschr. f. physik. Chem.* **136**, 353, 1928.
- Devaux, H. und E. Aubel, Die Adsorption von Ionen durch Glas. *C. R.* **184**, 601, 1916 (*Chem. Zentralbl.* 1927, S. 2638).
- Dewar, J., *Ann. de chim. et phys.*, 3. September 1904.
- Don, J., Adsorption in Sandfiltern. *Engineering* **111**, 759, 1921 (*Ber.* 1921, S. 1035).
- Donnan, F. G. und J. T. Barker, Eine experimentelle Untersuchung der Gibbsschen Theorie der Grenzflächenkonzentration im Falle der Wasser-Luftgrenze. *Proc. Roy. Soc. London* **85**, 557, 1911.
- Driver, J. und J. B. Firth, Die Sorption von Alkohol und Wasser durch tierische Kohle. *Journ. chem. Soc. London* **119**, 1126, 1921.
- , Die Sorption von gesättigten Dämpfen durch Tierkohle. *Ebenda* **121**, 2409, 1922.
- Durau, F., Über Adsorption von Gasen an Glas- und Silberpulvern. *Zeitschr. f. Phys.* **37**, 419, 1926.
- \* Dushman, S., Die Grundlagen der Hochvakuumtechnik. Deutsch bei Springer, Berlin 1926.
- Ebler, E. und A. J. van Rhyne, Über die Adsorption radioaktiver Substanzen. *Chem. Ber.* **54**, 2896, 1921.
- Eckert, T. S. und W. G. France, Adsorption an Kristallflächen. *Journ. Amer. Ceram. Soc.* **10**, 579, 1926 (*Chem. Zentralbl.* 1927, S. 1680).

- Elster, J. und H. Geitel, Über eine scheinbare photoelektrische Nachwirkung und über einen Einfluß der Entgasung auf den Photoeffekt. Phys. Zeitschr. **21**, 361, 1920.
- Estrup, K., Einige Studien zur qualitativen Elektrolytadsorption. Kolloid-Zeitschr. **14**, 8, 1914.
- \* Ettisch, G., Elektrokinetik, Handb. d. Physik, Bd. 13.
- \* Eucken, A., Zur Theorie der Adsorption. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 349, 1914.
- , Über die Theorie der Adsorptionsvorgänge. Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 6, 257, 1922.
- Evans, M. H. und H. J. George, Bemerkung über die Adsorption von Gasen an festen Stoffen und die Dicke der Adsorptionsschicht. Proc. Roy. Soc. London **103**, 190, 1923.
- Fajans, K. und K. v. Beckerath, Oberflächenkräfte bei heteropolaren Kristallgittern. Zeitschr. f. phys. Chem. **97**, 478, 1921.
- Falkenhagen, H., Kohäsion und Zustandsgleichung bei Dipolgasen. Phys. Zeitschr. **23**, 87, 1922.
- Fells, H. A. und J. B. Firth, Adsorption von Benzol- und Toluoldämpfen an mit Kohlenstoff imprägniertem Siliziumgel. Journ. Soc. Chem. Ind. **46**, I, 39 (Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 2401).
- Firth, J. B., Einige Faktoren, welche die Adsorptionsfähigkeit der Tierkohle bestimmen. Die Adsorption von Ammoniak durch Kokosaußkohle. Journ. Chem. Soc. London **119**, 926, 1911.
- , Die Sorptionsaktivität der Kohle. Journ. Soc. Chem. Industr. **42**, 242, 1923 (Ber. 1923, S. 153).
- Flöröw, K. W., Die S-artige Adsorptionskurve. Kolloid-Zeitschr. **36**, 215, 1925.
- \* Fodor, A., Methoden zur Bestimmung der Adsorption. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (Abderhalden), Abt. III, Teil B, Heft 3, S. 423.
- und B. Schönfeld, Die Abhängigkeit der Adsorption durch Kohle von der Kohlenmenge, ferner über das Wesen der Adsorptionsisotherme. Kolloid-Zeitschr. **31**, 75, 1922.
- und A. Rosenberg, Über Trennungsmethoden mittels spezifischer Adsorption. Ebenda **37**, 234, 1925.
- Frankenburger, W., Neuere Forschungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse. Zeitschr. f. angew. Chem. **41**, 523, 1928.
- Fredenhagen, K., Das Ausbleiben des lichtelektrischen Effektes frisch geschabter Metalloberflächen. Phys. Zeitschr. **15**, 65, 1914.
- \* Frenkel, J., Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen. Zeitschr. f. Phys. **26**, 117, 1924.
- \* Freundlich, H., Kapillarchemie. Akadem. Verlagsges., Leipzig 1923, 2. Aufl.
- , Über Kolloidfällung und Adsorption. Kolloid-Zeitschr. **1**, 321, 1907.
- \* —, Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 385, 1907.
- , Die Bedeutung der Adsorption bei der Fällung der Suspensionskolloide. Ebenda **73**, 385, 1910.
- und A. Poser, Über den Einfluß der Natur des Adsorbens bei der Adsorption aus wäßrigen Lösungen. Kolloidchem. Beihefte **6**, 295, 1914.
- und M. Wreschner, Über die Aufnahme von Uran  $X_1$  und Thorium durch Kohle. Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 366, 1923.
- Frumkin, A., Phasengrenzkräfte an der Trennungsfläche gasförmig-flüssig. Zeitschr. f. phys. Chem. **111**, 206, 1924.

- Frumkin, A., Die Kapillarkurven der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **116**, 466, 1925.
- , Einige Bemerkungen zur Theorie der Adsorption und Verteilung. *Ebenda* **116**, 501, 1925.
- , Über die Beeinflussung der Adsorption von Neutralkörpern durch ein elektrisches Feld. *Zeitschr. f. Phys.* **35**, 792, 1926.
- , A. Donde und M. Kulvarskaya, Adsorption und Lagerung der Moleküle einiger Benzolderivate. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **123**, 321, 1926.
- Fürth, R., Adsorption und Diffusion im elektrischen Feld. *Physik. Zeitschr.* **27**, 692, 1926.
- Garner, W. E., Adsorption an festen Körpern unter besonderer Berücksichtigung der molekularen Orientierung. *Trans. Faraday Soc.* **22**, 459, 1926 (*Chem. Zentrabl.* 1927, S. 1802).
- Gaudechon, H., Der thermische Effekt, welcher die Immersion pulverisierter trockener Körper in Flüssigkeiten begleitet. *C. R.* **157**, 209, 1903.
- Gavack, Mac J. und W. A. Patrick, Die Adsorption von Schwefeldioxyd durch das Gel der Kieselsäure. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 946, 1920.
- Georgievics, G. v., Über Adsorption in Lösungen. *Kolloid-Zeitschr.* **10**, 31, 1912; **14**, 69, 1914.
- , Adsorption und Löslichkeit. *Ebenda* **28**, 253, 1921.
- Germann, F. E. E., Adsorption von Radium- an Bariumsulfat. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **43**, 1615, 1921.
- \* Gibbs, J. W., Thermodynamische Studien. Herausgegeben von W. Ostwald, Leipzig 1892.
- Gicklhorn, J., R. Fürth und O. Blüh, Adsorptions- und Diffusionserscheinungen im elektrischen Feld. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **123**, 344, 1926.
- Giesen, J., Einige Versuche mit der Salvionischen Mikrowaage. III. Adsorption der Gase durch Kohle. *Ann. d. Phys.* **10**, 838, 1903.
- \* Goetz, A., Physik und Technik des Hochvakuums. Sammlung Vieweg, Braunschweig 1922.
- Goldmann, F. und M. Polányi, Adsorption von Dämpfen an Kohle und die Wärmeausdehnung der Benetzungsschicht. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **132**, 321, 1928.
- Gorbatschew, A., Ein Versuch zur Herleitung der Adsorptionsisotherme. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **117**, 129, 1925.
- , Nachtrag zur obigen Arbeit. *Ebenda* **118**, 357, 1925.
- Gosh, S. und N. R. Dhar, Studien über Adsorption XXI. *Kolloid-Zeitschr.* **43**, 389, 1927 (dasselbst weitere Literatur).
- Gregg, S. J., Die Adsorptionswärme von Gasen an Kohle. *Journ. Chem. Soc. London* **129**, 1494, 1927.
- Grinten, K. van der, Adsorption und Kataphorese. *Journ. chim. phys.* **23**, 209, 1926.
- Gurwitsch, L., Über die physiko-chemischen Attraktionskräfte. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **87**, 323, 1914.
- , Über die physiko-chemischen Attraktionskräfte. *Kolloid-Zeitschr.* **32**, 80, 1923.
- Gustafson, B., Über die Adsorption durch Kohle in alkoholischen Lösungen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **91**, 385, 1916.
- , Studien über Sorption von Dämpfen durch Kohle. *Arkiv för Kemi, Min. och Geol.* **7**, 1919 (Ber. 1920, S. 809).



- \* Gustaver, B., Beiträge zur Kenntnis des Adsorptionsproblems. Die Sorption von Dämpfen durch Kohle. Kolloidchem. Beihefte **15**, 185, 1922.
- , Einige Bemerkungen zu der von W. Ostwald und R. de Izaguirre aufgestellten „allgemeinen“ Theorie der Adsorption von Lösungen. Kolloid-Zeitschr. **31**, 358, 1922.
- Gyemant, A., Elektroendosmose und Ionenadsorption. Ebenda **38**, 103, 1926.
- Haak, J. J., Über die Dicke von adsorbierten Gasschichten. Physica **2**, 12, 1922.
- Haber, F., Diskussionsbemerkung zu R. Marc (s. d.), Über die Kinetik der Adsorption, S. 521.
- McHaffie, I. R. und S. Lenher, Die Adsorption von Wasserdampf an der ebenen Oberfläche von Glas und Platin. Journ. phys. chem. **127**, 1559, 1925.
- Haller, R., Weitere Beiträge zur Kenntnis der Adsorptionsverbindungen. Kolloid-Zeitschr. **36**, 86, 1925.
- Hallwachs, W., Lichtelektrizität als Funktion des Gasgehaltes. Phys. Zeitschr. **21**, 561, 1920.
- \* Harkins, W. D., C. H. Davies und G. L. Clark, Die Orientierung der Moleküle in den Oberflächen der Flüssigkeiten usw. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 541, 1917.
- und D. T. Ewing, Adsorptionswärme und Dichte von Gasmaskenkohle. Proc. Nat. Acad. Amer. **6**, 49, 1920.
- und E. H. Grafton, Monomolekulare Schichten auf Wasser. Orientierte Adsorption von Benzolabkömmlingen. Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1329, 1925.
- und A. M. McLaughlin, Die Struktur dünner Wasserschichten auf Salzlösungen. Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2083, 1925.
- Harned, H. H., Die Geschwindigkeit der Adsorption von Chloropikrin und Kohlenstofftetrachlorid durch Holzkohle. Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 372, 1920.
- Hempel, W. und G. Vater, Über die Adsorption von Gasen durch Kohle und einige andere poröse Körper. Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 724, 1922.
- Henglein, F. A. und M. Grzenkowski, Die Adsorption von Gasen an Holzkohle bei Drucken über 1 Atm. Zeitschr. f. angew. Chem. **38**, 1186, 1925.
- Henry, D. C., Eine kinetische Theorie der Adsorption. Phil. Mag. **44**, 689, 1922.
- Herbst, H., Über die Adsorption durch Kohlenstoff. Biochem. Zeitschr. **115**, 204, 1921.
- , Über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Adsorptionsleistung einer aktiven Kohle. Ebenda **118**, 103, 1921.
- , Der Einfluß des Salzgehaltes auf die Adsorptionsleistung einer aktiven Kohle, sowie eine Übersicht über die Haupteigenschaften der wichtigsten technisch hergestellten aktiven Kohlen. Kolloidchem. Beihefte **21**, 1, 1925.
- , Über einige physikalische Eigenschaften von aktiven Kohlen und über die Wärmetönung beim Benetzen der aktiven Kohlen mit Flüssigkeiten. Kolloid-Zeitschr. **38**, 314, 1926.
- Hermann, K., Über den Einfluß der Gasbeladung auf die lichtelektrische Elektronenemission und die elektrische Leitfähigkeit des Platin. Ann. d. Phys. **77**, 503, 1915.
- Herzfeld, K. F., Kinetische Theorie der Wärme. Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1925.

- Heydweiler, A., Oberflächenspannung und elektrisches Leitvermögen wässriger Salzlösungen. *Ann. d. Phys.* **33**, 154, 1910.
- Heyne, W. und M. Polányi, Adsorption aus Lösungen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **132**, 384, 1928.
- Hinshelwood, C. N., Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, deutsch. Akad. Verlagsges., Leipzig 1928.
- Homfray, I. A., Die Adsorption von Gasen durch Holzkohle. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **74**, 129, 1910.
- Horowitz, K. und F. Paneth, Über Adsorptionsversuche mit Radioelementen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **89**, 513, 1915.
- d'Huart, Über die Adsorption von Wasserdampf und einigen anderen Dämpfen an der Oberfläche von Glas. C. R. 1594, 1925 (Ber. 1926, S. 827).
- \* Hückel, E., Adsorption und Kapillarkondensation. Akad. Verlagsges., Leipzig 1928.
- Huggins, M. L. und J. Field, Adsorptionsmechanismus. *Science* **63**, 454, 1926.
- Hurst, W. W. und E. K. Rideal, Die katalytische Wirkung von Palladium auf Kupfer. II. Die Adsorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd. *Journ. chem. Soc.* **125**, 694, 1924.
- Ignatjew, A., Die Bestimmung der Kapillaritätskonstanten von „festem“ Pech nach den Dimensionen der Tropfen. *J. R. phys.-chem. Ges.* **44**, 71, 1912 (Chem. Zentralbl. 1912, II, 4).
- Iliin, B., Zur allgemeinen Theorie der Sorptionserscheinungen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **107**, 145, 1923.
- , Adsorptions- und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen. *Phys. Zeitschr.* **26**, 497, 1925.
- , Elektrische Theorie der Adsorption. *Zeitschr. f. Phys.* **33**, 435, 1925.
- , Über Adsorptionskräfte und ihre elektrische Natur. *Phil. Mag.* **50**, 1144, 1925.
- , Adsorptionsaktivität und Oberflächenenergie der festen Körper. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **116**, 431, 1925.
- Janitzky, A., Über die Bedeutung des Gasgehaltes von Metallen für einige elektrische Erscheinungen. *Zeitschr. f. Phys.* **31**, 277, 1925.
- \* Jaquet, E., Theorie der Adsorption von Gasen. Boroträger, Berlin 1925.
- Kayser, H., *Ann. d. Phys.* **12**, 526, 1881.
- , Ebenda **14**, 450, 1884.
- Mc Keehan, W. L., Die Kristallstruktur des Systems Palladium—Wasserstoff. *Phys. Rev.* **21**, 334, 1923 (Literaturverzeichnis!).
- Keesom, W. H., Die van der Waals'schen Kohäsionskräfte. *Phys. Zeitschr.* **22**, 129, 1921.
- Keyes, F. G. und M. J. Marshall, Die Adsorptionswärmen mehrerer Gase und Dämpfe an Holzkohle. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49**, 156, 1927.
- Kleine, H., Widerstandsänderung eines Platin- und eines Eisendrahtes im Hochvakuum in Abhängigkeit von der Gasbelastung. *Zeitschr. f. Phys.* **33**, 391, 1925.
- Koch, H., Über die Adsorption von Natriumaurichlorid an Kohle und die Bestimmung des Goldes im Meerwasser. *Kolloid-Zeitschr.* **22**, 1, 1918.
- Kolthoff, I. M., Die Elektroadsorption als rein chemische Erscheinung. *Kolloid-Zeitschr.* **30**, 35, 1922.
- , Die Adsorption von Elektrolyten durch Holzkohle. *Proc. Amst.* **27**, 742, 1924.

- König, M., Über Gasadsorption an ultramikroskopischen Teilchen. *Zeitschr. f. Phys.* **11**, 253, 1922.
- Krestniskaja, W., Zur Kenntnis der Adsorptionsvorgänge. *J. R. phys.-chem. Ges.* **58**, 998, 1926 (Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 2048).
- Kruyt, H. R., Die Stabilitätsverhältnisse bei lyophilen Kolloiden. *Kolloid-Zeitschr.* **31**, 338, 1924.
- , und J. van der Spek, Über Flockungswärme. *Kolloid-Zeitschr.* **24**, 145 (152), 1919.
- Krüger, F. und A. Sacklowski, Röntgenographische Untersuchung von wasserstoffbeladenen Palladium-Silberlegierungen. *Ann. d. Phys.* **78**, 72, 1925.
- Kubelka, V., Die Haut als Adsorbens. *Kolloid-Zeitschr.* **19**, 172, 1916.
- Lamb, A. B. und A. S. Coolidge, Die Adsorptionswärme von Dämpfen an Holzkohle. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 1146, 1920.
- , R. E. Wilson und N. K. Chaney, Gasmaskenadsorbentien. *Journ. Industry and Eng. Chem.* **11**, 420, 1919.
- Langmuir, I., Thermionenströme im hohen Vakuum I. und II. *Phys. Zeitschr.* **15**, 348, 516, 1914.
- , Chemische Reaktionen bei sehr niedrigen Drucken. Die chemische Aufzehrung von Stickstoff in einer Wolframlampe. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **85**, 261, 1915.
- , Die Verdampfung, Kondensation und Reflexion von Molekülen und der Mechanismus der Adsorption. *Phys. Rev.* **8**, 149, 1916.
- \* —, Die Zusammensetzung und fundamentalen Eigenschaften der festen Körper und Flüssigkeiten. I. Feste Körper. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **38**, 2221, 1916.
- \* —, Dasselbe. II. Flüssigkeiten. *Ebenda* **39**, 1848, 1917.
- \* —, Die Adsorption von Gasen an ebenen Oberflächen von Glas, Glimmer und Platin. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **40**, 1361, 1918.
- Larmor, J., Die ältere Geschichte der Gasadsorption. *Nature* **118**, 586, 1926.
- McLean, St., Die Wärmeentwicklung bei der Adsorption von Gasen durch Holzkohle oder carbonisierte Lignite. *Trans. Roy. Soc. Canada* **15**, 73, 1921 (Ber. 1922, S. 1092).
- Lefebure, V., Aufnahme von Kohlendioxyd durch Zelluloidfilms. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **105**, 328, 1914.
- Lemon, H. B., Studien über die Adsorption von Gasen an Holzkohle. *Phys. Rev.* **14**, 281, 1919.
- und K. Blodgett, Dasselbe. *Ebenda* **14**, 394, 1919.
- Lenher, S., Die Adsorption von Wasserdampf an einer ebenen Quarzplatte. Die isosteren Adsorptionswärmen an Silika und Platin. *Journ. Chem. Soc. London* 1926, S. 1785.
- , Die Adsorption von Benzoldampf an ebenen Oberflächen von Glas, geschmolzenem Quarz und Platin. *Ebenda* 1927, S. 272.
- Lennard-Jones, J. E. und B. M. Dent, Kohäsion an einer Kristallfläche. *Transact. Faraday Soc.* **26**, 92, 1928.
- Lewis, C. M., Eine experimentelle Prüfung der Gibbsschen Theorie der Oberflächenkonzentration, betrachtet vom Standpunkt der Adsorption. *Phil. Mag.* **15**, 499, 1908.
- , Eine experimentelle Untersuchung der Gibbsschen Theorie der Oberflächenkonzentration, betrachtet als Grundlage der Adsorption. *Phil. Mag.* **17**, 466, 1909.

- Liepatoff, S., Zur Lehre der Adsorption. *Kolloid-Zeitschr.* **37**, 112, 1925.
- Liesegang, R. E., Kohle für Adsorptionszwecke. *Chemiker-Zeitung* **44**, 89, 1920.
- \* Lorenz, R. und A. Landé, Adsorption und übereinstimmende Zustände. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **125**, 47, 1922.
- und E. Wiedbrauck, Über Adsorption Nr. 2. Zur Bestimmung der Adsorption von Gasen und Gasgemischen. *Ebenda* **134**, 251, 1924.
- —, Über Adsorption Nr. 3. Über Adsorption von Kohlendioxyd und Wasserstoff. *Ebenda* **135**, 42, 1924.
- —, Notiz über den Einfluß der Strömung auf die Adsorption von Gasen. *Ebenda* **136**, 147, 1924.
- und E. Wiedbrauck, Über Adsorption Nr. 5. Über den Einfluß der Temperatur auf die Entgasung eines Adsorbens. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **139**, 324, 1924.
- —, Über Adsorption Nr. 6. Adsorptionsgleichgewicht bei Anwesenheit zweier Gase. *Ebenda* **143**, 268, 1925.
- Lottermoser, A., Über anomale Adsorption. *Kolloid-Zeitschr.* **9**, 135, 1911.
- Lowry, H. H., Die Beziehung zwischen dem Wasserstoffgehalt gewisser Kohlen und einigen anderen Eigenschaften. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46**, 824, 1924.
- , und G. A. Hulett, Studien über die Adsorption von Holzkohle. I. Der Zusammenhang von „Gebrauchsdauer“ (service-time) und Adsorption und Absorption. *Journ. Amer. Chem. Soc.* **42**, 1393, 1920. II. Die Beziehung zwischen Sauerstoff und Holzkohle. *Ebenda* **42**, 1408, 1920.
- Lundelius, E. F., Adsorption und Löslichkeit. *Kolloid-Zeitschr.* **26**, 145, 1920.
- Magnus, A., Über Holzkohle als Adsorptionsmittel für Gase. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **155**, 220, 1926.
- \* —, Kinetische Theorie der Gasadsorption. *Ebenda* **158**, 67, 1926.
- und L. Cahn, Über die Adsorption von Gasen durch Holzkohle im Gebiet niedriger Drucke. *Ebenda* **155**, 205, 1926.
- und H. Braner, Über die Wärmetönung bei der Adsorption von Kohlendioxyd an Holzkohle. *Ebenda* **151**, 150, 1926.
- und W. Kälberer, Dasselbe. *Ebenda* **164**, 345, 357, 1927.
- und H. Roth, Über die Adsorption von Kohlendioxyd-Wasserstoffgemischen an Holzkohle. *Ebenda* **150**, 311, 1926.
- , E. Sauter und H. Kratz, Über Holzkohle als Adsorptionsmittel für Gase. *Ebenda*, **174**, 142, 1928.
- , Über die Dipolnatur adsorbierter Gasmolekeln. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **34**, 1928.
- Marc, R., Über die Adsorption an Kristallen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **61**, 385, 1908; **67**, 470, 1909; **68**, 104, 1909; **73**, 685, 1910; **75**, 710, 1911; **81**, 614, 1913.
- , Über die Kinetik der Adsorption. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **20**, 515, 1914.
- Marcus, R., Verfahren zur Herstellung einer reinen und adsorptionsfähigen Kieselsäure. *Kolloid-Zeitschr.* **15**, 238, 1914.
- Mecklenburg, W., Über affine Adsorptionskurven. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **83**, 609, 1913.
- , Die Methylenblauprobe, ein Beitrag zur Frage nach der Bewertung aktiver Kohle. *Kolloid-Zeitschr.* **36**, 132, 1925.
- , Über aktive Kohle. *Zeitschr. f. angew. Chem.* **37**, 1, 1924.
- \* —, Aktive Kohle. *Kolloidchemische Technologie (Liesegang)*.

- Meehan, F. T., Die Ausdehnung von Holzkohle bei der Aufnahme von Kohlendioxyd. Proc. Roy. Soc. London **115**, 199, 1927 (Chem. Zentralbl. 1927, S. 1679).
- Mehrota, M. R. und N. R. Dhar, Adsorption von Säuren, Basen und Salzen durch frisch gefällte Kieselsäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. **155**, 298, 1926.
- Michaelis, L. und P. Rona. Biochem. Zeitschr. **15**, 196, 1908.
- Miller, E. J., Adsorption durch aktivierte Zuckerkohle. Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1270, 1925.
- \* —, Adsorption aus Lösungen durch aschefreie Adsorptionskohle. Kolloidversammlung-Monographie, New-York 1928.
- Mokruschin, S. und O. Essin, Über die Theorie der elektrischen Adsorption. J. R. phys.-chem. Ges. **58**, 737, 1926 (Chem. Zentralbl. 1926, I, S. 3522).
- — —, Adsorption positiver Kolloide und basischer Farbstoffe durch Filtrierpapier. Ebenda **58**, 882, 1926 (Chem. Zentralbl. 1927, I).
- — —, Einige Bemerkungen über Adsorption. Kolloid-Zeitschr. **41**, 106, 1926.
- Morawitz, H., Über Adsorption und Kolloidfällung. Kolloidchem. Beihefte **1**, 301, 1910.
- Mühlfarth, Über Adsorption von Gasen an Glaspulver. Ann. d. Phys. **3**, 328, 1900.
- Mukherjee, J. N., Die Adsorption von Ionen. Phil. Mag. **44**, 321, 1922.
- und P. Kundu, Adsorption durch einen polaren Niederschlag. Quarterly Journ. Ind. Chem. Soc. **3**, 335, 1926 (Chem. Zentralbl. 1927, S. 1935).
- Nacken, R. und W. Wolff, Über die Adsorption von Gasen durch Chabasit. Zentralbl. f. Mineral. 1921, S. 364, 388 (Ber. 1922, S. 168).
- Newman, F. H., Die Absorption von Wasserstoff durch Elemente in der elektrischen Entladungsröhre. Phil. Mag. **44**, 215, 1922.
- Nikitin, N. und W. Scharkow, Über die Gasaufnahme durch fein zerteilte Metalle. J. R. phys.-chem. Ges. **58**, 1095, 1926 (Ber. 1927, S. 1007).
- du Noüy, Lecomte M. P., Eine neue Methode der Bestimmung gewisser molekularer Größen und der Zahl  $N$ , welche auf dem Studium des Oberflächen-gleichgewichts kolloider Lösungen beruht. Journ. de phys. **6**, 145, 1925.
- Odén, S. und H. Andersson, Bemerkungen zur Stöchiometrie der Adsorption. I. Teil. Journ. phys. chem. **25**, 311, 1921.
- und E. W. Langelius, Dasselbe. II. Teil. Ebenda **25**, 385, 1921.
- Osawa, A., Über die Atomstruktur von Palladium und Platinschwarz, welche gasbeladen sind. Sc. Rep. Tôhoku Univ. **14**, 43, 1925.
- Ostwald, W. o. und A. Dernoschek, Über die Beziehung zwischen Adsorption und Giftigkeit. Kolloid-Zeitschr. **6**, 297, 1910.
- , Die Elektroadsorption als rein chemische Erscheinung. Ebenda **30**, 254, 1922.
- und R. de Izaguirre, Über eine allgemeine Theorie der Adsorption von Lösungen. Ebenda **30**, 279, 1922.
- — —, Zur allgemeinen Theorie der Adsorption von Lösungen **32**, 57, 1923.
- und H. Schulze, Eine S-förmige Adsorptionskurve und ihre Berechnung. Ebenda **36**, 289, 1925.
- Palmer, W. G., Eine experimentelle Prüfung der Dipoltheorie der Adsorption. Proc. Roy. Soc. London **115**, 227, 1927.
- Paneth, F., Über Adsorption und Fällung der Radioelemente. Phys. Zeitschr. **15**, 924, 1914.
- \* —, Über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver. Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 113, 1922.

- Paneth, F. und W. Vorwerk, Dasselbe. Zeitschr. f. phys. Chem. **101**, 445, 1922.
- —, Über die Dicke der adsorbierten Schicht bei der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen. Ebenda **101**, 480, 1922.
- Patrick, W. A., Die Aufnahme von Gasen durch das Gel der Kieselsäure. Dissertation, Göttingen 1914. (Besprochen in Kolloid-Zeitschr. **16**, 118, 1915.)
- und L. H. Opdycke, Die Adsorption von Dämpfen durch Silikagel nach einer dynamischen Methode. Journ. phys. chem. **29**, 601, 1925.
- , W. C. Preston und A. E. Owens, Eine Betrachtung der Adsorptionserscheinungen in der Nähe der kritischen Temperatur. Ebenda **29**, 421, 1925.
- Pawlow, P. N., Über die Adsorption. Kolloid-Zeitschr. **35**, 3, 1924.
- , Über wahre und scheinbare Adsorption. Kolloid-Zeitschr. **40**, 116, 1926.
- Pease, R. N., Die Adsorption von Gasen durch Kupfer. Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2296, 1923.
- Pickles, A., Die Wirkung des Druckes auf die Gasadsorption. Chem. News **121**, 1, 1920 (Ber. 1920, S. 1383).
- \* Pietsch, E., Gasabsorption unter dem Einfluß der elektrischen Entladung — can up — und verwandte Erscheinungen. Ergebn. d. exakt. Naturw. **5**, 213.
- Pirani, M., Über das Verhalten der Wasserhaut des Glases unter dem Einfluß von Elektronen. Zeitschr. f. Phys. **9**, 327, 1922.
- \* Polányi, M., Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch ein festes nichtflüchtiges Adsorbens. Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 55, 1916.
- , Adsorption aus Lösungen beschränkt löslicher Stoffe. Zeitschr. f. Phys. **2**, 111, 1920.
- , Neueres über Adsorption und Ursache der Adsorptionskräfte. Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 370, 1920.
- , Über Adsorption von Gasen an festen Körpern. Festschrift der Kaiser Wilhelm-Gesellsch., S. 171, 1921.
- , Über die Theorie der Adsorptionsvorgänge (Erwiderung an Eucken). Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 110, 1922.
- und W. Welke, Adsorption, Adsorptionswärme und Bindungscharakter von Schwefeldioxyd an Kohle bei geringen Belegungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **132**, 371, 1928.
- Pollard, F. H., Die Adsorption von Kohlenmonoxyd und Wasserstoff durch platinisiertes Asbest. Journ. phys. chem. **27**, 356, 1923.
- Pringsheim, P., Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz. Ergebn. d. exakt. Naturw. **1**, 335.
- Puodžiukynas, A., Über die elektrische Leitfähigkeit des Palladiums im Hochvakuum und in verschiedenen Gasen. Zeitschr. f. Phys. **46**, 253, 1928.
- Remy, H., Über Absorption von chemischen Nebeln. Zeitschr. f. angew. Chem. **39**, 147, 1926.
- Rhead, T. F. E. und R. V. Wheeler, Journ. chem. Soc. **103**, 641, 1913.
- \* Rheinboldt, H. und E. Wedekind, Über die Bindung organischer Farbstoffe durch anorganische Substrate. Kolloidchem. Beihefte **17**, 118, 1923 (dasselbst weitere Literatur).
- Richardson, L. B., Die Adsorption von Kohlendioxyd und Ammoniak durch Holzkohle. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1828, 1917.
- und J. C. Woodhouse, Die Adsorption von Gasgemischen durch Holzkohle. Ebenda **45**, 2638, 1923.

- Richardson, O. W., Die Emission von Elektronen seitens des Wolframs bei hohen Temperaturen. *Phys. Zeitschr.* **14**, 793, 1913.
- \* Rideal, E. K. und H. S. Taylor, *Katalyse in Theorie und Praxis.* Mac Millan, London 1926.
- Riwlin, R., Studien über Adsorption nach einer optischen Methode. *Journ. Chem. Soc. London* 1926, S. 2300.
- Rohland, P., Die Adsorptionsfähigkeit des Kaolins. *Kolloid-Zeitschr.* **14**, 1931, 1914.
- , Die Adsorption der Farbstoffe durch Kolloidton. *Ebenda* **16**, 16, 1915.
- \* Rona, P. und L. Michaelis, Über Adsorption von Elektrolyten durch Kohle. *Biochem. Zeitschr.* **94**, 240, 1919.
- — —, Das Adsorptionsvermögen der Cellulose. *Ebenda* **103**, 19, 1920.
- Roth, H. E., Eine neue Methode zur Bestimmung der Adsorption von Radiumemanation durch Kokosnußkohle. *Dissertation, Frankfurt* 1919. (Ber. 1921, S. 296).
- Rowe, H., Die Adsorption von Kohlendioxyd durch aktive Kokosnußkohle. *Edinb. and Dublin. Phil. Mag.* **1**, 659, 1926 (*Chem. Zentralbl.* 1927, I, S. 1561).
- , Die Adsorption von Gasen an aktivierter Holzkohle bei sehr niedrigen Drucken. *Phil. Mag.* **1**, 109, 1042, 1926.
- Ruff, O., Stoffliche Dispersion und Adsorption. *Kolloid-Zeitschr.* **30**, 356, 1922.
- , Über aktive Kohle. I. Das Wesen der Aktivität. *Ebenda* **32**, 225, 1923.
- \* —, Die Theorie der Adsorption an Kohlen. *Ebenda* **38**, 174, 1926.
- und H. Backé, Über aktive Kohle. V. Die Bedingungen der Aktivierung (verschiedene inaktive und aktive Kohlen). *Kolloid-Zeitschr.* **38**, 59, 1926.
- , F. Ebert und F. Luft, Röntgenuntersuchungen zur Ermittlung adsorbierter Stoffe an Kohlen. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **170**, 49, 1928.
- und H. Hartmann, Die Adsorption von Stickstoff durch Kohlenstoff und seine Legierungen. *Ebenda* **121**, 167, 1922.
- und E. Hohlfeld, Über aktive Kohle. II. Aktivität und Gehalt an fremden Atomen. *Kolloid-Zeitschr.* **34**, 135, 1924.
- — —, Über aktive Kohle. III. Die räumlichen und stöchiometrischen Verhältnisse der Adsorption. *Ebenda* **36**, 23, 1925.
- \* — und P. Mautner, Die aktiven Formen der Kieselsäure (das Silikagel) und deren Adsorptionsvermögen. *Zeitschr. f. angew. Chem.* **40**, 428, 1927.
- , E. Rimroth und H. Zeiner, Über aktive Kohle. IV. Die Bindung von Chlor und Brom an Holzkohle und ihre Abspaltung durch Ammoniak und Wasserdampf. *Kolloid-Zeitschr.* **37**, 270, 1925.
- und G. Roesner, Adsorption an festen Grenzflächen. Adsorption von Gasen an Kohlen. *Ber. chem. Ges.* **60**, 411, 1926.
- Ryerson, L. H. und L. E. Swearingen, Die Adsorption von Gasen durch metallisierte Siliziumgele. *Journ. phys. chem.* **31**, 88, 1927.
- Saussure, de, *Ann. de Phys.* **47**, 112, 1814.
- Schelte, F., Über Adsorption. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **114**, 394, 1925.
- Scheringa, K., Über die Adsorption verschiedener Kohlen. *Pharm. Weekbl.* **57**, 348, 1920 (Ber. 1921, S. 306).
- Schilow, N. und L. Lepin, Adsorption als Molekularerscheinung. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **94**, 25, 1920.

- Schirmann, M. A., Über die Erzeugung, Erhaltung und Messung höchster Vakua. *Phys. Zeitschr.* **25**, 631, 1924.
- Schmidt, G. C., Über Adsorption von Lösungen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **74**, 689, 1910; **77**, 641, 1911.
- , Über Lumineszenz von festen Lösungen. *Ann. d. Phys.* **65**, 247, 1921.
- und F. Durau, Über Adsorption. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **108**, 128, 1924.
- und H. Hinteler, Dasselbe. *Ebenda* **91**, 103, 1916.
- Schmidt, O., Experimentelle Beiträge zur Theorie der Sorption. *Ebenda* **133**, 263, 1928.
- Schmidt-Walter, Dora, Über Adsorption. *Kolloid-Zeitschr.* **14**, 242, 1914.
- Schottky, W. und H. Rothe, Physik der Glühelektroden. § 4. Der Einfluß von Gasen auf die Emission. *Handb. f. Experimentalphysik*, B. XIII, 2, S. 204.
- Seeliger, R., Eine neue Methode zur Untersuchung der Absorption von Gasen durch feste Körper. *Zeitschr. f. Phys.* **4**, 189, 1921.
- , Über Adsorption von Gasen durch Kristalle. *Phys. Zeitschr.* **22**, 563, 1921.
- Sementschenko, W., Über eine allgemeine Theorie der Absorptions- und Verteilungserscheinungen. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **129**, 176, 1927.
- Sen, K. Ch., Adsorption durch Metallhydroxyde. *Journ. phys. chem.* **31**, 219, 1926.
- , Die Adsorption von Ionen in Verbindung mit ihrem Koagulationsvermögen. *Kolloid-Zeitschr.* **39**, 140, 1926.
- , Die Adsorption gleichartig geladener Ionen als Stabilitätsfaktor bei der Verdünnung von Solen. *Ebenda* **39**, 324, 1926.
- Sheldon, H. H., Holzkohleaktivierung. *Phys. Rev.* **15**, 135, 1920.
- , Dasselbe. *Ebenda* **16**, 165, 1920.
- Siebel, K., Über die Änderung des elektrischen Widerstandes von Kohle durch Gasabsorption. *Zeitschr. f. Phys.* **4**, 288, 1921.
- Sieverts, A., Palladium und Wasserstoff. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **88**, 103, 1914.
- , Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den festen Legierungen des Palladiums mit Gold, Silber und Platin. *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **92**, 329, 1915.
- Sih Ling Ting, Experimente über Elektronenemission heißer Körper. *Proc. Roy. Soc. London* **98**, 374, 1921.
- Simon, F., Ein neues Verfahren zur Erzeugung sehr tiefer Temperaturen. *Phys. Zeitschr.* **27**, 790, 1926.
- , Dasselbe. *Zeitschr. für die gesamte Kälte-Industrie* **34**, Heft 12, 1, 1927.
- , Die Bindung der Gase an Chabasit. (Nach Versuchen mit J. Schweitzer, G. Glatzel und O. Blüh.) *Zeitschr. f. phys. Chem.* **132**, 456, 1928.
- , Thermische und magnetische Untersuchungen an adsorbierten Gasen. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **34**, 528, 1928.
- Smith, R. A., Die Adsorption von Gasen an Kohle, mitgeteilt von S. Lenher. *Proc. Roy. Soc. London* **112**, 296, 1926.
- Smith, K. K., Negative Thermionenströme aus Wolfram. *Phil Mag.* **29**, 802, 1915.
- Soddy, F., Kalzium als Absorbens für Gase zur Erzeugung von Hochvakua. *Proc. Roy. Soc. London* **78**, 429, 1907.
- Stark, N. und O. Blüh, Über die Adsorption und die Gestalt des CO<sub>2</sub>-Moleküls. *Phys. Zeitschr.* **28**, 502, 1927.
- Sugden, S., Die Anreicherung von Molekülen an der Oberfläche reiner Flüssigkeiten. *Trans. Faraday Soc.* **22**, 486, 1926 (*Chem. Zentralbl.* 1927, S. 1800).



- Suhrmann, R., Der Einfluß der Gasbeladung auf die thermische und lichtelektrische Elektronenemission des Platin und Tantal. *Zeitschr. f. Phys.* **13**, 17, 1923.
- , Über die Beeinflussung des Widerstandes im Vakuum geglühter Platinfolien durch Entgasung und Strukturänderung. *Ebenda* **19**, 1, 1923.
- Sutton, T. C. und H. R. Ambler, Abnormale Absorption von Gasen durch Stahl. *Trans. Faraday Soc.* **22**, 406, 1926 (Ber. 1927, S. 904).
- Szyszkowski, B. v., Experimentelle Studien über kapillare Eigenschaften der wässrigen Lösungen von Fettsäuren. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **64**, 385, 1908.
- Tarasoff, W., Über die elektrische Natur der Adsorptionskräfte. *Phys. Zeitschr.* **25**, 369, 1924.
- Tilden, W. A., Adsorption von Gasen durch Kohle. *Nature* **103**, 24, 1919.
- Titoff, A., Die Adsorption von Gasen durch Kohle. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **74**, 641, 1910.
- Traube, J., *Liebigs Ann.* **265**, 27, 1891.
- Travers, M. W., Das Verteilungsgesetz in dem Falle, in welchem eine der beiden Phasen mechanische Festigkeit besitzt: Adsorption und Okklusion. *Proc. Roy. Soc. London* **78**, 9, 1907.
- Trümppler, G., Die Adsorptionsisothermen im Bereich sehr tiefer Konzentrationen. *Kolloid-Zeitschr.* **15**, 10, 1914.
- Tryhorn, F. G. und W. F. Wyatt, Die Adsorption von gesättigten Dämpfen reiner Flüssigkeiten durch eine Kokosnußkohle. *Trans. Faraday Soc.* **22**, 134, 1926.
- Urbain, E., Über Absorption von Dämpfen durch Kohle. *C. R.* **180**, 63, 1925.
- Valentiner, S., Wasserstoffabsorption durch Palladium bei niedrigen Drucken und tiefen Temperaturen. *Verh. d. D. Phys. Ges.* **3**, 1003, 1911.
- Volmer, M., Thermodynamische Folgerungen aus der Zustandsgleichung für adsorbierte Stoffe. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **115**, 253, 1925.
- \* Volmer, M. und G. Adhikari, Nachweis und Messung der Diffusion von adsorbierten Molekeln an Oberflächen fester Körper. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **119**, 46, 1926.
- und P. Mahnert, Über die Auflösung fester Körper in Flüssigkeitsoberflächen und die Eigenschaften der dabei entstehenden Schichten. *Ebenda* **115**, 239, 1925.
- Wedekind, E. und H. Wilke, Die Adsorption als Vorstufe der chemischen Verbindung. *Kolloid-Zeitschr.* **35**, 23, 1924.
- Weigel, O., Die Wasserbindung in Zeolithen. *Sitzungsber. Marburg* 1919, Nr. 7, S. 48.
- und E. Steinkopf, Die Aufnahme organischer Flüssigkeitsdämpfe durch Chabasit. *Zeitschr. f. Kristallogr.* **61**, 125, 1924.
- Weissenberger, G. und St. Fränkel, Über die Adsorption an Kohle aus zähflüssigen Medien. *Kolloid-Zeitschr.* **41**, 14, 1926.
- Wiechowski, L., *Österreichische Chemikerzeitung* 1915, S. 74.
- Wiedemann, G. und W. Hallwachs, Über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle vom Gas. *Verh. d. D. Phys. Ges.* **16**, 107, 1914.
- \* Williams, A. M., Über Adsorption aus Lösungen. *Medd. Nobelinst.* Nr. 27, 1913 (*Chem. Zentralbl.* 1913, II, S. 1786).
- , Die Adsorption von Schwefeldioxyd durch Holzkohle bei  $-10^{\circ}$ . *Proc. Edinburgh* **37**, 161, 1917 (Ber. 1920, S. 1128).

- Williams, A. M., Thermodynamik der Adsorption. *Ebenda* **38**, 23, 1918 (Ber. 1920, II, S. 1243).
- , Isothermen bei niedrigen Konzentrationen. *Ebenda* **39**, 48, 1919 (Ber. 1920, II, S. 1228).
- , Die Adsorption von Gasen bei niedrigen und mäßigen Konzentrationen. *Proc. Roy. Soc. London* **96**, 287, 298, 1919.
- Wilson, H. A., *Phil. Trans.* **202**, 267, 1903.
- Wilson, R. E., Bemerkung über die Adsorption von Stickstoff und Sauerstoff an Holzkohle. *Phys. Rev.* **14**, 394, 1920.
- , Notiz über die Adsorption von Stickstoff und Sauerstoff an Holzkohle. *Ebenda* **16**, 8, 1920.
- Wolff, H., Bestimmung der Oberfläche von Glaspulver. *Zeitschr. f. angew. Chem.* **35**, 138, 1922.
- Wolff, O., Über die Messung von Adsorptionsvorgängen mit Hilfe des Interferometers. *Kolloid-Zeitschr.* **32**, 13, 1923.
- Yamada, M., Über die Okklusion von Wasserstoff in Palladium. *Phil. Mag.* **45**, 241, 1923.
- Zeise, H., Über den monomolekularen Charakter der Adsorption von Gasen an Glas und Holzkohle. Dissertation, Berlin 1928. *Zeitschr. f. phys. Chem.* **136**, 385, 1928.
- Zelinsky, N. und A. Balandine, Über die Adsorption von Alkalichloriden in wäßriger Lösung durch aktive Kohle. *Bull. Soc. Chim. de France* **39**, 1508, 1926 (*Chem. Zentralbl.* 1927, S. 574).
- \* Zsigmondy, R., *Kolloidchemie*, 4. Aufl. Leipzig, Spamer, 1924.
- Zwaardemaker, H., Über die Adsorption von Geruchstoffen an der Oberfläche fester Körper. *Proc. Amsterdam* **23**, 654, 1921 (Ber. 1921, S. 497).

# Namenregister.

- A**dam 106.  
Adhikari 113.  
Aharoni 60, 84.  
Allen 5.  
Anderson 101.  
Arrhenius 6, 97.  
**B**aerwald 4.  
Bailey 88.  
Mc Bain 5.  
Bakker 106.  
Barker 106.  
Bechhold 75.  
Beckerath 99.  
Bemmelen 94.  
Bennewitz 87.  
Benton 85.  
Berényi 32.  
Bergter 5.  
Blüh 42, 47, 56, 62, 102.  
Blythwood 5.  
Born 103.  
Braner 17, 66.  
Bräuer 73.  
Briggs 77, 82.  
**C**ahn 11, 63, 77.  
Cassel 110.  
Chakravarti 60.  
Chaney 69, 76.  
Chaplin 80.  
Chapman 103.  
Chappuis 4.  
Coolidge 19.  
Cothrell 91.  
Cude 63.  
**D**avidheiser 82.  
Debye 43, 75.  
Dent 42.  
Deutsch 101.  
Devaux 102.  
Dewar, 4, 91.  
Dhar 60, 102.  
Donnan 106.  
Durauf 63, 67, 69, 71, 86.  
Dushman 88, 91.  
**E**bert 79.  
Eckert 100.  
Ehrenhaft 89.  
Elster 89.  
Eucken 18, 23.  
Evans 85.  
Ewing 77.  
**F**ajans 99.  
Fells 82.  
Firth 5, 82.  
Fischer 87.  
Fodor 94.  
Fontana 4.  
France 100.  
Fredenhagen 88.  
Frenkel 15, 59.  
Freundlich 6, 94, 95, 99.  
Frumkin 106.  
Fürth 42, 102.  
**M**c Gavack 10, 81.  
Gaudechon 94.  
Geitel 89.  
George 85.  
Gibbs 104, 107.  
Gicklhorn 42, 102.  
Giesen 5, 60.  
Glatzel 62.  
Goldmann 20, 32, 64.  
Gregg 80.  
Günther 87.  
Gustafson 96.  
Gustaver 68, 79, 99.  
**H**aber 33.  
Hallwachs 88.  
Harkins 77, 107.  
Harned 6, 60.  
Heitler 2.  
Henry 15, 56.  
Herbst 75, 77.  
Hermann 87.  
Herzfeld 108.  
Hinteler 12.  
Homfray 8.  
Horowitz 99.  
Hulett 63, 69, 78.  
**I**gnatiew 103.  
Iliin 57, 69.  
**J**anitzky 87, 88.  
Jaquet 48, 53, 59.  
Joulin 4.  
Jzaguirre 97.  
**K**älberer 18, 66.  
Kayser 4, 69.  
Keehan 88.  
Keesom 43.  
Keyes 80.  
Kolthoff 102.  
König 89.  
Krüger 88.  
Kruyt 98, 102.  
**L**amb 19, 69.  
Landé 18, 47, 114.  
Langmuir 2, 12, 33, 70,  
86, 104, 105.  
Mc Lean 78.  
Lemon 77.  
Lenher 82, 85.  
Lennard-Jones 42.  
London 2, 40.  
Lorenz 18, 47, 65, 80,  
114.  
Lowry 69, 78.  
Luft 79.  
**M**agnus 11, 17, 18, 63,  
114, 115.  
Mahnert 112.

Marc 99.  
Marshall 80.  
Mautner 76.  
Mecklenburg 80, 98.  
Mehrota 102.  
Miller 101, 102.  
Mohr 79.  
Mühlbart 4.  
de **Noüy** 103.  
**Odén** 101.  
Ošawa 88.  
Ostwald 97.  
Owens 82.  
**Palmer** 53, 88.  
Paneth 67, 99.  
Patrick 10, 81, 82.  
Pease 86.  
Polányi 20, 29, 64, 98.  
Pollard 86.  
Porter 103.  
Poser 99.  
Preston 82.  
Puožiukynas 87.  
**Reitstötter** 73.  
Reyerson 82.  
Rhead 78.  
Richardson, L. B. 10, 80.  
Richardson, O. W. 88.

Rinne 82.  
Ritter 85.  
Rona 100, 101.  
Roth 65, 79.  
Rowe 15.  
Ruff 76, 79.  
Ruhemann 85.  
**Sacklowski** 88.  
Salus 75.  
Saussure 4.  
Scheele 4.  
Schelte 67.  
Scherrer 75.  
Schirmann 91.  
Schmidt, G. C. 11, 12,  
67, 89, 97.  
Schmidt, O. 69, 82.  
Schmidt-Walter 12, 96.  
Schweitzer 62.  
Seeliger 5, 61, 82.  
Siebel 87.  
Sievvert 86.  
Sih Ling Ting 88.  
Simon 62, 84, 92.  
Smekal 85.  
Smith, A. 4.  
Smith, K. K. 88.  
Soddy 91.  
van der Spek 98.

Stark 42, 56.  
Steinhoff 60, 83.  
Stern 103.  
Suhrmann 87, 88.  
Swearingen 82.  
Szyszkowski 105, 109.  
**Titoff** 6, 16.  
Traube 99, 103, 111.  
Travers 4.  
**Urbain** 79.  
**Valentiner** 86.  
Volmer 110, 112, 113.  
Vorwerck 67, 99.  
van der **Waals** 42.  
Weigel 60, 82.  
Welke 20.  
Wheeler 78.  
Wiedbrauck 65, 80.  
Wilson 69, 80.  
Wolff 67.  
Woodhouse 80.  
Wreschner 99.  
**Yamada** 88.  
**Zeise** 72.  
Zsigmondy 81, 94.

# Sachregister.

- A**bsorption 1.  
**A**dsorbens 1.  
**A**dsorption 1.  
**A**dsorptionsgeschwindigkeit 5.  
**A**dsorptionskräfte, elektrische 40.  
—, van der Waalssche 29, 42, 47.  
**A**dsorptionspotential 24.  
—, Temperaturabhängigkeit desselben 48.  
**A**dsorptionswärme 15, 98.  
**A**dsorptionsschicht, Dicke derselben 69, 107.  
**A**dsorptiv 1.  
**A**ffine Adsorptionskurven 98.  
**A**-Kohle 73.  
**A**ktivierungsprozeß 72, 77, 86.  
**A**ktivität von Kohle 72.  
**A**schefreie Kohle 101, 102.  
**A**ustauschadsorption 101.  
**B**enetzungswärme 94.  
**B**ildkraft, elektrostatische 48.  
**C**, Konstante (charakteristische Temperatur) 18, 52.  
**C**habasit 82.  
**C**hemosorption 2, 101.  
**C**lausius-Clapeyronsche Gleichung 21.  
**C**lean-up 91.  
**D**ämpfe 10, 64.  
**D**ielektrizitätskonstante 47.  
**D**ipol 44, 47.  
**E**delgase, Adsorptionsreinigungsverfahren 91.  
**E**-Kohle 74.  
**E**lektrisches Feld, Einfluß auf die Adsorption 52, 102.  
**E**lektronenemission 88.  
**E**manation, Adsorption an Kohle 79.  
**E**nergie, Adsorptions-, pro Molekül 23, 49.  
**F**lächenbedarfskorrektur 112.  
**G**asgemische 39, 65.  
**G**eschwindigkeit der Adsorption 5.  
**G**etter 90.  
**G**ibbsscher Satz 107.  
**G**itterkräfte 33.  
**G**-Kohle 74.  
**G**las, als Adsorbens 85.  
**G**renzflächen 103.  
**H**enry'sches Gesetz 6.  
**H**ochvakuumtechnik 90.  
**I**nnere Lösung 1, 5.  
**I**nnere Oberfläche 68.  
**I**onenadsorption 100.  
**I**onengitterkräfte 41.  
**I**sobare 8.  
**I**sostere 8.  
**I**sotherme 6.  
**I**sothermgleichungen 6, 11, 12, 15.  
**K**älteverfahren, Adsorptions- 92.  
**K**apillarkondensation 10.  
**K**atalyse 74, 89.  
**K**ohle, aktive 72, 98.  
**K**raftfeld, an der Oberfläche von Kristallen 33.  
**K**ristallbau 33.  
**L**ebensdauer eines adsorbierten Moleküls 37.  
**L**ösungen, Adsorption aus 95.  
**L**ösungsgemische, Adsorption von 100.  
**M**etalle als Adsorbentien 86.  
**M**ethoden, experimentelle 60, 95.  
**M**-Kohle 74.  
**M**oleküladsorption 94.

„Negative“ Adsorption 96.

**O**berfläche eines Adsorbens 67.

Oberfläche, innere 68.

Oberflächenspannung 103.

Okklusion 86.

**P**hotoeffekt 88.

Polare Adsorption 42.

Polarisierbarkeit des Dipols 53.

Porosität 77.

Potential, Adsorptions- 24.

Potentialtheorie 23.

**Q**uadrupol 44, 47.

Quarz als Adsorbens 85.

**R**adiumsalze, Adsorption von 99.

Restvalenzen 33, 38.

**S**ättigung bei der Adsorption 11, 96.

Silikagel 81.

Sorption 1, 5.

Spezifische Wärme adsorbierter Gase  
85.

Spiegelungsenergie 49.

Stufenweise Adsorption 38, 84, 99.

Suszeptibilität, magnetische 84.

**T**emperaturabhängigkeit der Ad-  
sorption 8, 48.

Torsionsmethode 61.

Trägheitsmoment, elektrisches 54.

Traubesche Regel 105.

Troutonsche Regel 22.

**U**ltraporen 77.

Ultraporositätsabfall 77.

**V**alenzkräfte 33.

Verdampfungswärme 22.

**W**ägungsmethode 60.

Wärmekurve 20.

Wärmetönung bei der Adsorption 15,  
66, 98.

—, Berechnung derselben aus Iso-  
thermen 21.

—, differentiale 15.

—, integrale 15.

—, isobare 16.

—, isopyknische 110.

—, isostere 16, 110.

Widerstand, elektrischer 87.

**Z**ustandsgleichung der adsorbierten  
Phase 110, 115.

## Neuere und neueste Hefte der „Sammlung Vieweg“

- Heft 45. Prof. Dr. K. Fajans: *Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen*. 4. Auflage. Mit 11 Abbildungen und 14 Tabellen. M. 5,—.
- Heft 46. Dr. Bruno Alexander-Katz: *Quarzglas und Quarzglas*. Mit 43 Abb. M. 2,50.
- Heft 47. Prof. Dr. G. Berndt: *Radioaktive Leuchtfarben*. Mit 28 Abbildungen im Text und auf einer Lichtdrucktafel. M. 4,—.
- Heft 48. Dr. R. Fürth: *Schwankungserscheinungen in der Physik*. Mit 5 Abb. M. 3,50.
- Heft 49. Dr. Hans Georg Möller: *Die Elektronenröhren und ihre technischen Anwendungen*. 2., vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 208 Textabbildungen und einer Tafel. M. 7,50.
- Heft 50. Prof. Dr. C. Dorno: *Klimatologie im Dienste der Medizin*. Mit 11 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 51. Prof. Dr. C. Isenkrahe: *Zur Elementaranalyse der Relativitätstheorie*. M. 4,50.
- Heft 52. Dr.-Ing. Max Moeller: *Das Ozon. Eine physikalisch-chemische Einzeldarstellung*. Mit 32 Textfiguren. M. 6,—.
- Heft 53. Dr. V. Geilen: *Mathematik und Baukunst als Grundlagen abendländischer Kultur. — Wiedergeburt der Mathematik aus dem Geiste Kants*. M. 3,—.
- Heft 54. Dr. H. Heinrich Franck: *Die Verwertung von synthetischen Fettsäureestern als Kunstspeisefette in wirtschaftlicher, physiologischer und technischer Beziehung*. Mit 3 Abbildungen. M. 3,25.
- Heft 55. Dr. Alfred Wegener: *Die Entstehung der Mondkrater*. Mit 9 Abbild. im Text und auf 3 Tafeln. M. 2,25.
- Heft 56. Niels Bohr: *Drei Aufsätze über Spektren und Atombau*. 2. Auflage. Mit 13 Abbildungen. M. 5,—.
- Heft 57. Prof. Dr. Hans Cloos: *Der Mechanismus tiefvulkanischer Vorgänge*. Mit 24 Zeichnungen und einer Karte. M. 4,—.
- Heft 58. Dr. Walther Gerlach: *Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie*. 2. Auflage. Mit 43 Abbildungen.
- Heft 59. Prof. Dr. E. Study: *Denken und Darstellung, Logik und Werte, Dingliches und Menschliches in Mathematik und Naturwissenschaften*. 2. Auflage. Mit 10 Abbildungen. M. 3,75.
- Heft 60. Prof. Dr. techn. Milan Vidmar: *Theorie der Kreiselpumpe*. Mit 39 Abbildungen. M. 4,75.
- Heft 61. Reg.-Rat Dr. W. Meissner: *Entfernungs- und Höhenmessung in der Luftfahrt*. Mit 66 Abbildungen. M. 4,—.
- Heft 62. Dr. K. Siebel: *Die Elektrizität in Metallen*. M. 3,50.
- Heft 63. Dr.-Ing. M. Dolch: *Die rationelle Verwertung der niederwertigen Braunkohlen*. Mit 7 Abbildungen. M. 3,—.
- Heft 65. E. Study: *Mathematik und Physik*. Eine erkenntnistheoretische Untersuchung. M. 1,50.
- Heft 66. Dr. Walter Schallreuter: *Über Schwingungserscheinungen in Entladungsröhren*. Mit 14 Abbildungen. M. 1,50.
- Heft 67. Prof. Dr. Eberhard Buchwald: *Das Korrespondenzprinzip*. M. 5,50.
- Heft 68. Direktor Dr. Iwan Döry: *Die Schüttelerscheinungen elektrischer Lokomotiven mit Kurbelantrieb*. Mit 12 Abbildungen. M. 1,50.
- Heft 69. Prof. Dr.-Ing. Fritz Emde: *Sinusrelief und Tangensrelief in der Elektrotechnik*. Mit 18 Bildern. M. 4,50.
- Heft 70. Laurenz Bock: *Die Konstitution der Ultramarine*. Mit 3 Abb. M. 2,40.