Adsorption und übereinstimmende Zustände.

Von RICHARD LORENZ und A. LANDÉ.

Mit 2 Figuren im Text.

§ 1. Allgemeine Beziehungen zwischen Adsorption und Molekularattraktion.

A. EUCKEN¹⁾ hat als erster die Vermutung zahlenmäßig zu begründen versucht, „daß die Adsorptionskraft, wenigstens bei der sogenannten physikalischen Adsorption, wesensgleich mit der gewöhnlichen physikalischen Molekularattraktion ist“. Er vergleicht die Attraktionsenergie der Molekeln, die sich durch gaskinetische Vorstellungen aus Messungen der inneren Reibung, Wärmeleitung usw. ergibt, mit der aus den Adsorptionsmessungen ermittelten maximalen Adsorptionsenergie (s. u.). Er stellt ferner eine aus denselben Vorstellungen zu erwartende annähernde Konstanz der Verhältnisse der Adsorptionsenergie zu der Quadratwurzel aus der Siedetemperatur, der VAN DER WAALSSchen Konstanten a und der Verdampfungswärme für eine Reihe adsorbierender Substanzen fest, wobei bezeichnenderweise der Wasserstoff eine Ausnahme macht. Besonders letztere Beziehungen legen den Gedanken nahe, das Theorem der übereinstimmenden Zustände, das sich bei den gewöhnlichen, durch die Molekularkohäsion bedingten Zustandsänderungen so gut bewährt hat, auch auf die Adsorptionserscheinungen anzuwenden. Das führt also zu der Frage, ob sich die Adsorptionsisothermen der verschiedensten Stoffe an ein und demselben Adsorbens durch ein einziges auf kritische Größen reduziertes Diagramm darstellen lassen. Wir bemerken, daß sich dieses Programm in pT -Gebieten, wo die adsorbierten Mengen dem Druck p proportional sind (HENRYSches Gesetz), gut durchführen läßt, dagegen bei größeren Drucken und tieferen Temperaturen als den kritischen nicht mehr durch die Erfahrung bestätigt wird.

¹⁾ A. EUCKEN, *Verh. d. deutschen phys. Ges.* 16 (1914) 349; *Z. f. Elektr.* 28 (1922), 6.

Vorerst muß aber einem Einwand begegnet werden, der sich gegen die Analogie von Adsorption und Molekularanziehung erheben könnte. Letztere beruht nämlich, besonders nach den Untersuchungen von P. DEBYE, wesentlich auf der elektrischen Dipolnatur der meisten Molekeln, d. h. auf der Eigenschaft, daß der elektrische Schwerpunkt der positiven Ladungen $+E$ der Molekeln nicht mit dem elektrischen Schwerpunkt der negativen Ladungen $-E$ zusammenfällt, sondern um eine Strecke l entfernt liegt.

Fig. 1.

Das Produkt

$$M = E \cdot l \quad (1)$$

wird dabei als Dipolmoment der Molekel bezeichnet, und die Richtung von $-E$ nach $+E$ längs l als Richtung der Dipolachse (Figur 1). Ein solches Dipolmoment kann nun eine Molekel entweder im ungestörten Zustand gemäß ihrem Aufbau aus elektrischen Ladungen bereits besitzen (Beispiel: HCl), sie kann aber nach DEBYE zum Dipol erst „induziert“ werden, durch Verzerrung ihrer Ladungskonfiguration infolge äußerer Störungen durch elektrische Kräfte, die z. B. von anderen Molekeln bei deren Annäherung herrühren (Beispiel: Ar). Die gegenseitige Anziehung zweier Dipole hängt nun nicht nur von der Größe ihrer Dipolmomente ab, sondern wesentlich auch von dem Winkel β , den ihre Dipolachsenrichtungen miteinander bilden. Ist also die Adsorption ebenso wie die gewöhnliche Molekularattraktion durch Dipolkräfte bedingt, so wird man erwarten müssen, daß auch das Adsorptionspotential¹⁾ nicht nur abhängt von der Entfernung des Dipols vom Adsorbens, sondern auch von dem Winkel β zwischen der Dipolachse und dem Lot auf der adsorbierenden Fläche. Beim absoluten Nullpunkt werden sich die Dipolachsen freilich alle so stellen, daß der Betrag des Adsorptionspotentials möglichst groß wird. Bei höherer Temperatur dagegen wird diese Ordnung der Achsenstellungen durch die Wärmebewegung teilweise zerstört, und es werden alle möglichen Stellungen β vorkommen, mit Wahrscheinlichkeiten, die nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Prinzip statistisch berechenbar sind und

¹⁾ Adsorptionspotential $\varphi(x)$ heißt die negativ gerechnete Arbeit, die gewonnen wird, wenn der Dipol sich aus dem Unendlichen bis auf eine bestimmte Entfernung x der adsorbierenden Fläche nähert.

von der Temperatur T abhängen (s. u.). Daraus erwartet man einen von der Temperatur abhängigen Wert des über alle Stellungen β gemittelten Adsorptionspotentials. Andererseits konnten nun EUCKEN¹⁾ und POLÁNYI²⁾ zeigen, daß man von der Temperaturabhängigkeit der Adsorption Rechenschaft geben kann, wenn man ein von der Temperatur unabhängiges Adsorptionspotential annimmt. Die genannten Autoren lehnen aus diesem Grunde die Erklärung der Adsorptionserscheinungen aus Dipolkräften ab. „Denn würde man, wie es stellenweise versucht wurde, die adsorbierenden Moleküle als elektrische Dipole ansehen, so müßte die durch sie bedingte gegenseitige Attraktion infolge des Einflusses der Rotationsbewegung mit der Temperatur stark veränderlich sein. Die Adsorptionserscheinungen liefern daher ein neues Argument gegen das Dipolmodell“ (EUCKEN, l. c.). Andererseits spielen aber Dipolkräfte bei der molekularen Kohäsion eine wesentliche Rolle (DEBYE). Es soll daher zunächst gezeigt werden, daß diese Ablehnung der Dipole aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption nicht stichhaltig ist, vielmehr gerade die Adsorptionserscheinungen einen neuen Weg zur Berechnung von Dipolmomenten weisen. Der Grund für die scheinbare Temperaturunabhängigkeit des Adsorptionspotentials findet sich nämlich darin (s. u.), daß dicht an der adsorbierenden Fläche, wo die Hauptmenge der adsorbierenden Substanz konzentriert ist, die ordnende Tendenz der Adsorptionskraft so stark über die unordnende Tendenz der Temperaturbewegung auf die Richtungswinkel β überwiegt, daß dort die Stellungen mit maximalem Betrag des Adsorptionspotentials äußerst stark bevorzugt sind.

Wir berechnen in § 2 die adsorbierten Mengen A in pT -Gebieten, wo A proportional dem Drucke p ist (HENRYSches Gesetz), in engem Anschluß an EUCKEN, l. c., jedoch unter Berücksichtigung einer Orientierungsmöglichkeit der adsorbierenden Partikel, wie es die Dipolverstellung verlangt.

§ 2. Adsorption gerichteter Partikel beim Henryschen Gesetz. Temperaturabhängigkeit, Schichtdicke, Wärmetönung.

Ist β der Neigungswinkel zwischen dem Lot auf der adsorbierenden Ebene und der Dipolachse l einer Molekel und x die

¹⁾ A. EUCKEN, l. c.

²⁾ POLÁNYI, *Verh. d. deutschen phys. Ges.* 18 (1916), 55.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 125.

Entfernung des Dipolzentrum von dieser Ebene, so ist das Potential proportional $\cos^2 \beta$ (§ 3) und gegeben durch:

$$\varphi = - \frac{a}{x^\mu} \cos^2 \beta \quad (2)$$

(a und μ sind später zu bestimmende Konstanten),

falls nur Anziehungskräfte nach der adsorbierenden Fläche hin berücksichtigt werden, und Abstoßungskräfte durch die Annahme ersetzt werden, daß x nicht unter einen gewissen Minimalabstand x_0 sinken kann.

[EUCKEN setzt statt dessen:

$$\varphi = - \frac{a}{x^\mu} \cdot \quad (2')$$

Dann wird nach MAXWELL-BOLTZMANN die Molkonzentration $c_x(\beta)$ der zur Stellung β gehörigen Molekeln in der Höhe x :

$$c_x(\beta) = c_x(\beta) \cdot e^{\frac{a \cos^2 \beta}{x^\mu k T}} \quad (3)$$

(k = BOLTZMANNsche Konstante, $\frac{R}{N} = \frac{\text{Gaskonstante}}{\text{AVOGADROSche Zahl}}$).

Daraus ergibt sich die mittlere Molkonzentration der zu allen Stellungen β gehörigen Molekeln:

$$c_x = c_\infty \int_0^1 \frac{1}{e^{\frac{a}{x^\mu k T} \cos^2 \beta}} d(\cos \beta). \quad (4)$$

$c_\infty(\beta) = c_\infty$ ist nämlich von β unabhängig. Setzt man zur Abkürzung:

$$y = \frac{a}{x^\mu k T}, \quad (5)$$

so wird:

$$c_x = \frac{c_\infty}{\sqrt{y}} \int_0^{\sqrt{y}} e^{u^2} du. \quad (6)$$

Dieses Integral werten wir nur für solche Werte von y aus, welche groß gegen 1 sind, beschränken die folgenden Formeln also auf so geringe Höhen x , daß dort die Adsorptionsenergie a/x^μ noch groß ist gegenüber der Energie der Wärmebewegung kT (zweier Freiheitsgrade).

In diesem Geltungsbereich wird dann:

$$c_x = c_\infty \frac{1}{2} \frac{e^y}{y} \quad (y \text{ groß gegen } 1) \quad (7)$$

an Stelle der Formel

$$c_x = c_\infty e^y \quad (7)$$

von EUCKEN. (Es braucht also nach unserer Formel c_x für $x = \infty$, d. h. $y = 0$ nicht in c_∞ überzugehen, weil $x = \infty$ nicht von ihr umfaßt wird.) Die von einer wirksamen Fläche O adsorbierte Molzahl

$$A = O \int_{x_0}^{\infty} (c_x - c_\infty) dx \quad (8)$$

wird dann

$$A = O \cdot c_\infty \frac{1}{2} \int_{x_0}^{\infty} \left(\frac{e^y}{y} - 1 \right) dx,$$

$$A = O \cdot c_\infty \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{kT}} \int_0^{y_0} \left(\frac{e^y}{y} - 1 \right) y^{-1/\mu-1} dy.$$

Auch dieses Integral werten wir, wie EUCKEN das entsprechende, nur aus für große obere Grenze y_0 .

Das Resultat wird dann:

$$A = O c_\infty \frac{x_0}{2\mu} \frac{e^{y_0}}{y_0^2} \left(y_0 = \frac{a}{x_0^\mu kT} \right). \quad (9)$$

Mit Einführung der Abkürzungen:

$$y_0 = \frac{C}{T}, \quad C = \frac{a}{x_0^\mu k} = \frac{aN}{x_0^\mu R} \quad (10)$$

(C hat die Dimension einer Temperatur)

wird daraus:

$$A = O \cdot c_\infty \cdot \frac{x_0}{2\mu} \frac{e^{C/T}}{(C/T)^2} \quad (11)$$

(Voraussetzung: C groß gegen T)

statt EUCKENS Formel:

$$A = O \cdot c_\infty \cdot \frac{x_0}{\mu} \frac{e^{C/T}}{C/T} \quad (11')$$

(Voraussetzung: C groß gegen T).

Führt man statt der Konzentration c_∞ den Druck p_∞ ein durch $p_\infty = c_\infty RT$, so wird daraus:

$$A = \frac{O x_0}{R C 2\mu} \frac{e^{C/T}}{C/T} \cdot p_\infty \quad (12)$$

statt nach EUCKEN:

$$A = \frac{O x_0}{R C \mu} e^{C/T} \cdot p_\infty \quad (12')$$

Für die Wärmetönung Q bei der Adsorption an der Fläche O erhält man:

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

also in derselben Annäherung $C \gg T$.

$$Q = O \cdot RT \frac{c_{\infty}}{2\mu} x_0 \frac{e^{C/T}}{C/T},$$

daher die Wärmetönung pro Mol adsorbierter Substanz:

$$q = \frac{Q}{A} = RC. \quad (13)$$

Nach EUCKENS Formeln wird

$$Q = O \cdot RT \frac{c_{\infty}}{\mu} x_0 e^{C/T};$$

$$q = \frac{Q}{A} = RC. \quad (13')$$

Die Voraussetzung $C \gg T$ ist praktisch stets erfüllt, da sich C von der Größenordnung 2000° herausstellt (s. u.). Aus dieser Größe folgt sowohl nach (7) wie nach (7'), daß die Konzentration c_x vom Minimalabstand x_0 so schnell nach oben abnimmt, daß bereits in der Entfernung $2x_0$ bei $T = 300^\circ$ der Wert von c_x auf den $e^{2000/300} = e^{6,66} = 760$ ten Teil herabgesunken ist. D. h. die Adsorptionskräfte bewirken, daß selbst in der untersten Schicht von der Dicke eines Molekülradius x_0 nur wenig mehr Molekeln vorhanden sind als im freien Gasraum, während in Entfernungen größer als $2x_0$ keine merkliche Verdichtung mehr existiert. Das steht, wie bereits EUCKEN bemerkt, in Einklang mit den Versuchen von LANGMUIR¹⁾, welcher selbst im Sättigungszustande die Oberfläche längst nicht vollständig mit adsorbierten Molekeln bedeckt findet.

Beim Vergleich von Formel (11) mit EUCKENS Formel (11') zeigt sich, daß die Einführung des von β , also von der Temperatur abhängigen Adsorptionspotentials (2) [statt (2') nach EUCKEN], den stark temperaturabhängigen Faktor $e^{C/T}$ gar nicht ändert, und nur einen schwach temperaturabhängigen Faktor $T/2C$ hinzukommen läßt. Die Temperaturabhängigkeit dieses Faktors kommt aber neben der von $e^{C/T}$ gar nicht in Betracht, falls nicht sehr große Temperaturintervalle betrachtet werden. Nun können aber weder sehr hohe

¹⁾ J. LANGMUIR, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **40** (1918), 1361; *Chem. Zentralblatt* 1919, I, 900.

Temperaturen T zur Prüfung von (7) und (7') herangezogen werden (wegen der exponentiellen Abnahme der adsorbierten Mengen A) noch tiefe T (weil die zugrunde gelegten idealen Gasgesetze dort nicht mehr gelten). Die Temperaturabhängigkeit von A in dem mittleren Temperaturintervall, in welchem das HENRYsche Gesetz prüfbar bleibt, ist also nach beiden Formeln gleich gut darstellbar. Daß die Erfahrung mit EUCKENS Formel (7') in Einklang ist, kann danach als Argument gegen Dipolkräfte bei der Adsorption nicht angeführt werden. Aus demselben Grunde ist aber andererseits aus der Temperaturabhängigkeit von A im Gebiet des HENRYschen Gesetzes eine Entscheidung für Dipolkräfte nicht möglich. Auch der absolute Betrag von A , der nach (12) um den Faktor $T/2C$ kleiner ist als nach (12'), könnte zur Entscheidung für oder gegen den Ansatz (2) oder (2') nur helfen, wenn der in A auftretende Faktor O (die Größe der wirksamen adsorbierenden Oberfläche) und der Minimalabstand x_0 genau bekannt wäre. Anders ist es mit dem absoluten Betrag des Exponenten C , der sich aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit von A nach unserer und EUCKENS Formel (12) und (12') nahezu gleich groß berechnet. Der Betrag C kann nämlich auf bekannte Dipolkräfte zurückgeführt werden (s. u.). Da RC nach (12) (12') die Wärmetönung von 1 Mol adsorbierter Substanz weit unterhalb der Sättigung (im Gebiet des HENRYschen Gesetzes) bedeutet, kann der Betrag von C , statt aus der Adsorptionsisothermenschar auch aus einer Messung der Adsorptionswärmetönung bestimmt werden.

§ 3. Größe der Dipolkraft. Abschätzung der Wärmetönung RC aus Dipoldaten.

Um den Betrag von C durch die Auffassung der Adsorption als Dipolanziehungswirkung abzuschätzen, führen wir folgendes idealisierte Bild ein: Die adsorbierende Fläche sei eine elektrisch leitende Ebene. Dies ist in um so besserer Annäherung erfüllt, je größer 1. die gewöhnliche galvanische Leitfähigkeit des Adsorbens ist und 2. je größer die wirksamen elektrischen Kräfte sind, die ja bei der Annäherung von Dipolen auf molekulare Dimensionen enorme Beträge erreichen. Bei Adsorption an Metall und Kohle ist aber bereits die erste Bedingung nahezu ideal erfüllt. Wegen des zweiten Gesichtspunktes können auch galvanisch schlechte Leiter (z. B. SiO_2) noch als unvollkommene Spiegel für Dipole auftreten. Nach elektrostatischen

Prinzipien ist das Potential des Dipols gegen die leitende Ebene gleich dem Potential, welches der Dipol mit den Ladungen $+E$ und $-E$ im gegenseitigen Abstand l auf sein Spiegelbild ausübt (mit Umkehrung der Ladungsvorzeichen). Wenn l mit dem Lot x den Winkel β einschließt (Fig. 2) und das Dipolzentrum in der

Fig. 2.

Höhe x liegt, wird dieses Potential nach dem COULOMBSchen Gesetz falls x groß gegen l ist:

$$\varphi = \frac{E^2}{2x + l \cos \beta} + \frac{E^2}{2x - l \cos \beta} - \frac{2E^2}{2x},$$

was unter der Voraussetzung $x \gg l$ nach Potenzen von l/x entwickelt gibt:

$$\left. \begin{aligned} \varphi &= \frac{E^2 l^2}{4x^3} \cos^2 \beta = \frac{a}{x^\mu} \cos^2 \beta, \quad \text{mit} \\ a &= \frac{E^2 l^2}{4} = \frac{M^2}{4} \quad \text{und} \quad \mu = 3, \quad \text{also} \quad C = \frac{M^2}{4x_0^3 k}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

φ ist also in der Tat ein mit $\cos^2 \beta$ proportionales Potential, wie in (2) eingeführt.

Die BOLTZMANNsche Konstante k , der kleinste Abstand x_0 des Dipolmomentes M haben in *cgs*-Einheiten die Größenordnung:

$$M \approx 10^{-18}, \quad x_0 \approx 10^{-8}, \quad k = 1,37 \cdot 10^{-16}.$$

Daher ergibt sich:

$$C \approx \frac{10^{-36}}{4 \cdot 10^{-24} \cdot 1,37 \cdot 10^{-16}} \approx 2000^0,$$

also die richtige Größenordnung (s. u. Tabelle). Dabei muß aber beachtet werden, daß die Voraussetzung $x \gg l$ gerade für $x = x_0$ nicht mehr erfüllt ist. Die obige Formel (13) für C ist also nur als erste Näherung brauchbar. Immerhin ist die erhaltene richtige Größenordnung von C als ein Argument für Dipolkräfte anzusehen.

In Gebieten, wo x nicht mehr groß gegen l ist, werden überdies Veränderungen und eventuell Neuschaffungen von Dipolmomenten eine Rolle spielen. Es könnte ferner sein, daß aus irgendeinem Grunde nicht die Senkrechtstellung $\beta = 0^0$ bzw. $\beta = 180^0$, sondern etwa die Stellung $\beta = 90^0$ energetisch bevorzugt ist, also in der untersten Schicht, wo die Hauptmenge adsorbiert wird, auch statistisch weit bevorzugt ist. Dieser Umstand würde auf die folgenden Betrachtungen über korrespondierende Zustände ohne Einfluß sein.

§ 4. Reduktion der Adsorptionsgrößen auf übereinstimmende Zustände im Gebiet des Henryschen Gesetzes. Konstanz von C/T_k und Größe von C .

Damit die auf kritische Daten reduzierten Adsorptionsthermen für alle adsorbierten Substanzen übereinstimmend sein können, ist vor allem nötig, daß die reduzierte „Temperatur“ und die reduzierte Gaskonstante

$$\theta = \frac{C}{T_k}, \quad P = \frac{RT_k}{p_k v_k} \quad (14)$$

übereinstimmen. Letzteres ist bekanntlich nahezu erfüllt: während nach der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung P den Wert $8/3 = 2,667$ haben sollte, finden sich in Wirklichkeit für P Werte, die nicht viel um den Wert 3,7—3,8 schwanken. Eine Ausnahme machen Wasserstoff und Argon mit als unsicher bezeichneten kleineren Werten. Eine ähnliche angenäherte Konstanz findet sich nun in der Tat für die Größe $\theta = C/T_k$, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 1.

	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO	Ar	H ₂
T_k	127	364	192	122	153	92
C	1850	3800	2750	1500	2100	1390
θ	14,5	12,5	14,3	12,3	13,7	4,25

Bezeichnenderweise nimmt auch hier der Wasserstoff eine Ausnahmestellung ein. Die Werte von C sind aus den Adsorptionsisothermen, welche BERÉNYI¹⁾ kritisch zusammengestellt hat, zum Teil neu berechnet, zum Teil von EUCKEN übernommen.

Neben der annähernden Konstanz von $\Theta = C/T_k$ ist lehrreich, daß die Größe von Θ gerade in der Nähe von 13 liegt. Die Erklärung dafür ist folgende: RC bedeutet die Arbeit, die aufzuwenden ist, um einen Dipol von seinem eigenen Spiegelbild an der adsorbierenden Fläche zu trennen, wobei der Dipol und sein Spiegelbild vorwiegend so orientiert sein werden, daß sie möglichst fest aneinander gebunden sind (ob dies bei $\beta = 0^\circ$ oder etwa bei $\beta = 90^\circ$ geschieht, ist gleichgültig). Stellt man sich vor, daß in fester bzw. flüssiger Phase bei $T = 0$ ebenfalls alle Dipole an ihre Nachbarn möglichst fest gebunden sind, so wird zur Lösung dieser Bindungen die halbe Energie $\frac{1}{2}RC$ zu erwarten sein, da dann je zwei Dipole durch eine möglichst feste Bindung gekoppelt sind. Dieselbe Arbeit bei $T = 0$ wird aber z. B. nach VAN DER WAALS dargestellt durch den Wert:

$$\frac{a}{b} = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k} : b = RT_k \cdot \frac{27}{64} \cdot P \cdot \frac{v_k}{b},$$

wobei empirisch P rund 3,75 und $v_k:b$ empirisch rund 4 ist, also:

$$\frac{a}{b} = RT_k \cdot \frac{27}{64} \cdot 3,75 \cdot 4 = 6,3 RT_k. \quad (15)$$

Man erwartet demnach ungefähre Gleichheit von $\frac{1}{2}RC$ und $6,3 RT_k$, d. h. ein Verhältnis $\Theta = C/T_k = 12,6$. Dies ist in der Tat nach Tabelle 1 (außer beim Wasserstoff) annähernd der Fall. Damit ist für das Gebiet des HENRYschen Gesetzes die Reduzierbarkeit der Adsorptionsisothermen auf ein universelles Diagramm bereits bewiesen, da in den im HENRYschen Gebiet bewährten Formeln (11) (11') bis auf einen konstanten Faktor die adsorbierte Molzahl A nur von dem Verhältnis $\Theta = C/T_k$ abhängt.

Das heißt also: Zeichnet man für verschiedene adsorbierte Stoffe in ihren A_p -Diagrammen (A = adsorbierte Mengen, p = Druck) die Isothermen $\vartheta = T/T_k$ und bezieht die adsorbierten Mengen A bei den verschiedenen Stoffen auf verschiedene Anzahl Gramm Adsorbens in der Art, daß die Isotherme einer reduzierten Temperatur ϑ_1 im HENRYschen Gebiet bei allen Diagrammen unter dem gleichen Winkel α_1 ansteigt, so steigen auch die Isothermen jeder

¹⁾ L. BERÉNYI, *Z. phys. Chem.* 94 (1920), 628.

anderen reduzierten Temperatur ϑ in allen Diagrammen gleich steil an, nämlich nahezu unter dem Winkel α , der sich bestimmt aus:

$$\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \alpha_1 \cdot e^{\frac{\vartheta}{\vartheta_1} - \frac{\vartheta}{\vartheta_2}} \quad \text{mit } \Theta \approx 13. \quad (17)$$

Es sind also dann alle ϑ -Diagramme im HENRYSchen Gebiet zur Deckung zu bringen.

Ferner: Die „reduzierte“ Wärmetönung w pro Mol adsorbierter Substanz:

$$w = \frac{W}{T_k} = \frac{RC}{T_k} = R\Theta$$

ist für alle adsorbierten Stoffe nahezu gleich und hat den Wert:

$$w = R\Theta \approx 1,988 \cdot 13 \approx 26 \text{ cal/mol.}$$

Die Wärmetönungen der einzelnen Stoffe erhält man daraus durch Multiplikation mit ihrer kritischen Temperatur T_k :

$$W = w T_k \approx 26 \cdot T_k \text{ cal/mol.} \quad (18)$$

Nebenbei ist durch die Größe von $\Theta \approx 13$ ein wichtiges Argument für die Identität von Adsorptions- und Molekular-kohäsionskräften gewonnen, auf die EUCKEN schon nachdrücklich hingewiesen hat.

Geht man dagegen zu unterkritischen Temperaturen über, so findet sich keine Übereinstimmung der reduzierten Adsorptionsisothermen mehr. Z. B. ist bei Kohlensäure die Isotherme $T = 424,5$, $\vartheta = T/T_k = 424,5/304 = 139$, bei Drucken im Gebiet $p = 1 \text{ Atm.}$, $\pi = p/p_k = 1/73 = 0,0137$ noch in großer Annäherung durch das HENRYSche Gesetz beherrscht.²⁾ Dagegen zeigt die Stickstoffisotherme $T = 194$, $\vartheta = 194/127 = 153$, bei Drucken im Gebiet $p = \frac{1}{2} \text{ Atm.}$, $\pi = 0,5/34 = 0,0147$ bereits starke Abweichungen vom HENRYSchen Gesetz, d. h. starke Sättigungserscheinungen. CO_2 und N_2 bei ähnlichen reduzierten Temperaturen $\vartheta = 1,39$ bzw. $1,53$ und reduzierten Drucken $\pi = 0,0137$ bzw. $0,0147$ verhalten sich also nicht mehr übereinstimmend. Qualitativ ist zwar der kritische Punkt sowohl für die Abweichungen vom HENRYSchen Adsorptionsgesetz wie vom idealen Zustandsgesetz der Substanz maßgebend, aber quantitativ herrscht keine vollkommene Korrespondenz beider Erscheinungsgebiete. Dies ist übrigens vorauszusehen, wenn man die Erfolge der POLÁNYISchen

¹⁾ J. P. KUENEN, Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten (VIEWEG).

²⁾ A. TITOFF, Z. phys. Chem. 74 (1910), 641.

Theorie der Adsorption anerkennt, die durch BERÉNYI¹⁾ in helles Licht gerückt sind. Denn POLÁNYIS Theorie setzt wesentlich voraus, daß das Adsorptionspotential auf eine Molekel nur von deren Höhe x über der adsorbierenden Fläche abhängt und nicht durch zwischenliegende Molekeln gestört wird, in unserer Auffassung, als werde der Dipol nur von seinem eigenen Spiegelbild angezogen, nicht von den Spiegelbildern der anderen Molekeln. Dagegen wären übereinstimmende Zustände nur dann zu erwarten, wenn im Widerspruch zu POLÁNYIS Theorie die Spiegelbilder aller Molekeln wie eine reale Fortsetzung der adsorbierten Substanz wirkten. Bei überkritischen Temperaturen, wo die Gasmolekeln weit voneinander entfernt sind, wirkt von vornherein auf jeden Dipol merklich nur sein eigenes Spiegelbild, so daß POLÁNYIS Theorie im Einklang ist mit der oben gezeigten Übereinstimmung der Adsorptionsisothermen im HENRYschen Gebiet.

¹⁾ L. BERÉNYI, *Z. f. phys. Chem.* 94 (1920), 628.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1922.