

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

I. Beitrag zur Aufklärung des Schwefelsäurekontaktprozesses

Plüddemann, Werner

1907

III. Adsorption und Oberflächenbestimmung

[urn:nbn:de:bsz:31-274354](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-274354)

III. Adsorption und Oberflächenbestimmung.

Viel empfindlicher gegen die Oberflächenänderung als die Korngröße ist die Äußerung der Oberfläche, die Adsorption. Alle Körper zeigen die Eigenschaft, Gase, sowie gelöste Stoffe an ihrer Oberfläche zu adsorbieren, ungeachtet ihrer chemischen Zusammensetzung, lediglich durch Erniedrigung ihrer Oberflächenspannung gegen die Lösung. Sie ändern bei Lösungen die Konzentration, bei Gasen deren Druck in einer Gesetzmäßigkeit, die es wahrscheinlich macht, daß die beobachteten Gleichgewichte durch einen rein physikalischen Prozeß, eben die Adsorption, verursacht, lediglich von den Eigenschaften der Oberfläche, nicht von denen des Gesamtvolumens abhängig sind, welches u. a. maßgebend für eine Lösung ist. H. Freundlich¹⁾ hat dies Gebiet in neuester Zeit eingehend bearbeitet und die rein physikalische Natur der Adsorptionsercheinungen hervorgehoben, auf Grund von Untersuchungen mit Kohle, Seide, Wolle und Baumwolle als Unterlagen, mit organischen Säuren besonders und Farbstoffen als adsorbierte Substanzen.

Sind danach die beobachteten Erscheinungen rein physikalischer Natur, also weitgehend unabhängig von individuellen Beziehungen zwischen Substrat und den adsorbierten Stoffen, so mußte auf Grund differierender Adsorptionsgrößen für verschiedene Substrate ein vergleichbarer Ausdruck für ihre Oberflächen auffindbar sein. Dieser neue Weg zur Bestimmung von Oberflächengrößen sollte als Folgerung aus der Adsorptionsgleichung zur Oberflächenbestimmung der in Frage kommenden Kontaktsubstanzen dienen.

Mit dieser Möglichkeit wäre ein Weg eröffnet, einesteils ein Maß der katalytisch wirksamen Oberfläche verschiedener Kontaktsubstanzen zu finden, und ferner durch Untersuchung der katalytischen Aktionsfähigkeit von Körpern gleicher Oberflächengröße die Frage nach speziellen Eigenschaften der Katalysatoren zu beantworten; andererseits wäre eine Deutung des Kontaktprozesses als Adsorptionsercheinung der Gase am Katalysator wahrscheinlich gemacht für den Fall, daß verschiedene Substrate bei Adsorption und Katalyse gleiche Reihenfolge besitzen. Zeigen die Adsorptionsversuche spezielle Einflüsse der Unterlage auf das Adsorbens, wäre also eine reine Oberflächenwirkung ausgeschlossen, so können solche Versuche natürlich keinen Aufschluß geben über die Zerteilung, und der Nutzen einer

¹⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **57**, 385 (1907). Derselbe und Losev, ebenda **59**, 284 (1907).

solchen gleichzeitig mit speziellen Eigenschaften verquickten Deutung der Oberflächenwirkung für die Katalyse wäre hinfällig.

Freundlich¹⁾ sagt in der Zusammenfassung seiner Ergebnisse: »Die Adsorption ist von der Natur des festen adsorbierenden Stoffes (von sekundären Einflüssen abgesehen, und sofern es sich nicht um ausgesprochen quellbare Stoffe handelt) unabhängig. Denn die Reihenfolge, in der die organischen Säuren von Seide adsorbiert werden (Appleyard und Walker) ist praktisch die gleiche wie bei der Kohle.«

Die gleiche Reihenfolge der Adsorption bei allen Unterlagen wie bei der Kohle, d. h. die Deutung der beobachteten Adsorption als reine Oberflächeneinwirkung von gelöster Substanz auf die Unterlage ist in der Tat die Vorbedingung für die Benutzung der Adsorptionsgrößen zu Vergleichsmaßen der Oberflächen verschiedenster Substanzen. Ein Adsorptionswert für irgend eine bestimmte Substanz gegen die verschiedensten Unterlagen kann dann, wenn er unabhängig von ihnen ist, als Vergleichszahl dienen.

Der bekannte Exponentialausdruck $\frac{x}{m} = \beta \cdot c^{\frac{1}{p}}$ wird zahlenmäßigen Ausdruck gestatten. x ist die adsorbierte Menge einer Substanz in beliebiger Zählung, m ist das Gewicht der Unterlage proportional der Oberfläche derselben in g , c ist die Endkonzentration der Lösung in derselben Zählung wie x ($\%$ oder Mole) p und β sind Konstanten, nach Freundlich nur abhängig vom gelösten Stoff und der Temperatur, p auch unabhängig von der Unterlage. Für β kann diese Unabhängigkeit von der Unterlage natürlich nicht gelten. Denn es bedeutet β den $\frac{x}{m}$ -Wert, d. i. die adsorbierte Menge pro Gewichtseinheit der Unterlage, für die Endkonzentration 1, wie aus der Gleichung leicht hervorgeht, $\frac{1}{p}$ die logarithmische Adsorptionsänderung mit der logarithmischen Änderung der Konzentration. In dieser Formel ist c , die Endkonzentration, unbequem für die Rechnung sowie für das Experiment, da vergleichbare $\frac{x}{m}$ -Werte ein gleiches c erfordern, das praktisch kaum erreicht werden kann. Es wurde daher derjenigen Form der Gleichung der Vorzug gegeben, welche mit der Anfangskonzentration rechnet, und die Freundlich in seiner späteren Arbeit mit Losev ausschließlich anwendet.

$$\lambda = \alpha \left(\frac{a}{v} \right)^{-\frac{1}{n}},$$

¹⁾ l. c. S. 467.

darin bedeutet λ eine Konstante, abhängig (bei konstanter Temperatur) von $\frac{a}{v}$, der Konzentration zu Beginn der Reaktion; α wird gleich β des vorigen Ausdrucks, d. h. es ist der λ -Wert für $\frac{a}{v} = 1$; und $\frac{1}{n} = 1 - \frac{1}{p}$; logarithmiert man die Gleichung, so erhält man

$$\log \lambda = \log \alpha - \frac{1}{n} \cdot \log \frac{a}{v},$$

die Gleichung einer Geraden, deren Richtungskonstante $\frac{1}{n}$ ist, und deren einer Punkt für $\frac{a}{v} = 1$ durch den experimentell zu ermittelnden λ -Wert für diese Konzentration bestimmt wird ¹⁾.

λ findet man unabhängig von der Menge der verwendeten Substanz aus der Freundlichschen Gleichung $\lambda = \frac{v}{m} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$, worin v = Volumen in ccm, m = Substanzmenge in g, a = Millimole oder Milligramm zu Anfang, $a-x$ Millimole oder Milligramm am Ende der Reaktion bedeuten. Bei gleichbleibendem $\frac{1}{n}$ ist jeder beliebige λ -Wert für ein bestimmtes $\frac{a}{v}$ ein vergleichbarer Ausdruck für die Adsorptionsgröße.

Wählt man $\frac{a}{v} = 1$, so erhält man die λ -Werte direkt als Maßzahlen für die Adsorptionen und damit ein Vergleichsmaß für die Oberflächen.

Wenn nun die Reihenfolge, in der ein Stoff von den verschiedenen Unterlagen adsorbiert wird, für wechselnde Konzentrationen die gleiche ist, so folgt daraus schon, daß die Richtungskonstanten — das sind die $\frac{1}{n}$ -Werte — der Graden der logarithmierten Adsorptionsgleichung dieselben sind, die Graden daher parallel laufen. Andernfalls, bei schneidenden Graden, wird das Verhältnis der λ -Werte für wechselnde Konzentrationen nicht dasselbe sein können; ein Vergleich, der eine bestimmte Reihenfolge ergibt, ist also ausgeschlossen. Für Kohle, Seide, Baumwolle und Wolle ist die Gleichheit annähernd vor-

¹⁾ Hierzu sei bemerkt, daß für die Benutzung dieser Formel von der Freundlichschen Anschauung ausgegangen wurde, daß der Wert für $\frac{1}{n}$ nahezu gleich $\frac{1}{2}$ ist. Mit jeder, insbesondere einer wesentlichen Abweichung, wie sie bei den folgenden Versuchen festgestellt wurde, vermindert sich in dessen ihre Berechtigung, wie aus ihrer Ableitung erhellt.

handen. Die geringen Abweichungen wurden mit Freundlich als unwesentlich vernachlässigt. Für irgend eine organische Säure oder einen Farbstoff ist daher bei ein- und derselben Temperatur der Wert von $\frac{1}{n}$, der nur abhängig ist von dem gelösten Stoff, konstant für die verschiedensten Unterlagen. Auf diesen Überlegungen fußend, bestimmte ich die Adsorptionsgröße von verschiedenen Substanzen, die zu den Kontaktversuchen gedient hatten.

Die Arbeitsmethode war dabei genau die von Freundlich¹⁾ beschriebene. Eine abgewogene Menge der Substanz, etwa $\frac{1}{2}$ —2 g, von Platinmohr seines großen spezifischen Gewichtes wegen, ca. 7 g, wurde mit Säure (100 ccm) bestimmter Konzentration im Thermostaten ca. 1 Minute geschüttelt, nach $\frac{1}{2}$ Stunde nochmals durchgeschüttelt, im Thermostaten absetzen gelassen und eine durch Watte filtrierte Probe titriert. Die Berechnung der λ -Werte geschah nach der oben genannten Formel,

$\lambda = \frac{v}{m} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$, wobei die Konzentration in Millimolen pro ccm gerechnet wurden. Es ergab sich für eine 0,2822-molare Essigsäure folgende Reihe von λ -Werten:

Nr.	Substanz	1	2	3
		λ	Spez. Zerteilungs-Volumen	
1	Cr ₂ O ₃ aus Amm. Bichromat	2,04	5,33	0,384
2	Cr ₂ O ₃ käuflich	0,35	1,67	0,21
3	Cr ₂ O ₃ aus Amm.-Bichromat, hocheh.	0,00	2,83	—
4	Fe ₂ O ₃ käuflich, rot	3,43	1,71	2,00
5	Fe ₂ O ₃ erh. v. d. Gebläse, braunrot .	1,30	—	—
6	ThO ₂ porös, nicht erhitzt	0,22	—	—
7	CeO ₂ nicht erhitzt	0,44	—	—
8	Pt-Mohr	0,207	1,02	0,203
9	Pt-Mohr, erhitzt	0,28	—	—
10	Ir-Mohr	0,08	0,71	0,113
11	Tierkohle	3,90	—	—

Es ist jedoch nicht angängig, diese Werte für λ als Maß der Größenordnung der entsprechenden Oberflächen mit einander zu vergleichen, da sie aus einer Formel errechnet sind, die nur das Gewicht

¹⁾ l. c. S. 387.

der Substanz enthält, deren Zerteilung aber unberücksichtigt bleibt. Dazu muß vielmehr der Adsorptionswert λ auf die Einheit des Kornvolumens bezogen werden, für das ich in erster Annäherung den im Sulfurimeter eingenommenen Raum benutzte — das spezifische Zerteilungsvolumen. — Man muß daher λ mit der Anzahl g multiplizieren, die 1 cm im Sulfurimeter einnehmen, also mit dem reziproken Wert des spezifischen Zerteilungsvolumens. Führt man diese kleine Rechnung bei den verschiedenen Substanzen aus, so erhält man die in der Rubrik 3 der Tabelle auf S. 31 verzeichneten Werte als Maß der Oberflächengröße der benutzten Katalysatoren. Ein Vergleich der gefundenen Kontaktwirkungen mit diesen Werten lehrt, daß die Ausbeuten des Chromoxydes nach Versuch 4 auf S. 25

für Cr_2O_3	(1)	85,5%	des erreichbaren Gleichgewichts		
»	»	(2)	42,2%	»	»
»	»	(3)	nur 16,0%	»	»

in gutem Reihenfolgeverhältnis mit den gefundenen Oberflächengrößen 0,384, 0,21 und 0,00 stehen.

Wesentlich anders allerdings fällt ein Vergleich der Werte für chemisch verschiedene Substanzen aus, z. B. Eisenoxyd (4) und Chromoxyd (1), welche, in zerteilungsäquivalenten Mengen angewendet, 61,0% und 77,5% Ausbeute ergeben hatten, während ihre Oberflächen im Verhältnis 2 : 0,38 stehen. Und während ferner Platinmohr von gleicher Oberflächenordnung ist wie das Chromoxyd (2) — 0,203 gegen 0,21 — differiert die katalytische Wirkung außerordentlich: 87,5% (nach Versuch 5) S. 26, gegen 42,2% (nach Versuch 4) S. 25, wobei noch zu bemerken ist, daß die vom Platinmohr bei diesem Versuch angewandte Menge, 0,65 g für einen Vergleich mit 1 g Chromoxyd (2), viel zu niedrig ist, bei zerteilungsäquivalenten Mengen (4:1) also der Vergleich noch ungünstiger ausfallen muß.

Da bei den anderen Kontaktmaterialien die Werte zu gering waren, um eine weitere Betrachtung dieser Art mit Erfolg durchführen zu können, wurde zunächst versucht, mit Hilfe einer anderen Säure, die stärker adsorbiert wird als Essigsäure, der Benzoesäure, höhere und damit analytisch sicherere Werte für die Oberflächengrößen zu erzielen. Benzoesäure der gleichen Konzentration wie Essigsäure wird nach Freundlich¹⁾ zehnmal so stark durch Kohle adsorbiert als jene. Es war also ein gleiches Verhalten gegen andere Unterlagen zu erwarten. Aber obschon Parallelversuche mit Benzoesäure und Kohle das Freundlichsche Ergebnis bestätigten, und auch Eisenoxyd er-

¹⁾ l. c. S. 421.

heblich bessere Werte ergab (λ -Benzoessäure = 29,4; λ -Essigsäure = 3,43 für rotes Eisenoxyd; und λ -Benzoessäure = 10,4, λ -Essigsäure 1,3 für erhitztes Eisenoxyd), blieb die erwartete Erhöhung der λ -Werte beim Chromoxyd (1) völlig aus. Benzoessäure ergab einen λ -Wert von 2,68, während Essigsäure 2,04 ergeben hatte. Beim Platinmohr (3 g) endlich war die Adsorption von Benzoessäure im Gegensatz zu der bei Essigsäure = 0.

Das Ergebnis dieser Versuche ist die Erkenntnis, daß der entwickelte Begriff der Oberflächenordnung im allgemeinen kein Maß für die Unterschiede der Kontaktwirkung verschiedener Substanzen darstellt. Die Ursache hierfür kann einerseits darin zu suchen sein, daß die Oberfläche der Kontaktsubstanzen in ihrer katalytischen Äußerung nur beschränkt und nicht ausschließlich von Bedeutung ist. Andererseits aber ist es möglich, daß die den Adsorptionsversuchen zugrunde liegende Voraussetzung — die Unabhängigkeit der Adsorptionsänderung mit der Konzentration von der Unterlage bei gleichbleibendem Adsorbens — keine allgemeine Gültigkeit hat, daß also eine spezifische Wirkung des Substrates neben seiner Oberflächenwirkung Platz greift.

Daß es sich dabei nicht um Reaktionsverzögerung, also unvollständigen Vorgang handelt, sondern daß auch hier wirkliche Gleichgewichte vorliegen, wurde durch folgende Versuche nachgewiesen:

	a	$\frac{a-x}{n}$ Millimole im ccm
Kohle, 1 g + 100 ccm 0,1411 Mol. Essigsäure	14,11	13,51
» 1 » + 50 » 0,2822 » »		
nach 2 Stdn. + 50 ccm Wasser . .	14,11	13,50
Fe ₂ O ₃ 1 g + 100 ccm 0,1411 Mol. Essigsäure	14,11	12,56
» 1 » + 50 » 0,2822 » »		
nach 2 Stdn. + 50 ccm Wasser . .	14,11	12,56

Es war mithin in Anbetracht der nur sehr beschränkten Zahl experimentell geprüfter Substrate näher zu untersuchen, ob die Werte, für $\frac{1}{n}$ in der Adsorptionsformel, also die oben besprochene Änderung der logarithmierten Adsorption mit der logarithmierten Konzentration in der Tat für verschiedene Unterlagen bei derselben Säure dieselbe ist, es somit zulässig ist, Adsorptionswerte an Hand der bekannten Gleichung als relatives Maß der Oberfläche überhaupt zu benutzen.

Dazu wurde die Adsorption von Essigsäure variierender Konzentration gegen Kohle wechselnder Beschaffenheit, sowie gegen Eisenoxyd in gleicher Weise bestimmt. Die von mir benutzte Kohle war

von E. Merk Darmstadt bezogen als Carbo animal. puriss. pro analysi und war vor den Versuchen im Dampfschrank getrocknet worden. Mit dieser wurden Versuche in genau gleicher Weise wie von Freundlich angestellt und sodann aus den Daten die Werte für $\frac{1}{n}$ und α graphisch intrapoliert¹⁾.

Kohle gegen Essigsäure:

Substanz g	v ccm	$\frac{a}{v}$	a	a-x	λ	Mittel
0,643	50	0,2822	14,11	13,45	3,743	
0,666	50	0,2822	14,11	13,54	3,078	3,411
0,615	50	0,11288	5,644	5,371	4,025	
0,626	50	0,11288	5,644	5,381	3,808	3,916
0,933	50	0,08466	4,233	3,915	4,172	
0,701	50	0,08466	4,233	3,972	4,534	4,353
0,669	50	0,05644	2,822	2,631	5,234	
0,688	50	0,05644	2,822	2,628	5,156	5,195
0,607	50	0,04233	2,117	1,972	5,843	
0,804	50	0,04233	2,117	1,922	5,030	5,937

Durch Intrapolation findet man:

$$\alpha = 2,239; \frac{1}{n} = 0,318.$$

Freundlich findet²⁾ für

$$\alpha = 2,999; \frac{1}{n} = 0,526.$$

¹⁾ Die Intrapulationsmethode ist bei Freundlich (l. c. S. 391, Fußnote) genau beschrieben. Sie beruht darauf, daß die logarithmierte Adsorptionsgleichung:

$$\log \lambda = \log \alpha - \frac{1}{n} \log \frac{a}{v}$$

die Gleichung einer Geraden darstellt, in der $\frac{1}{n}$ den tang. des Neigungswinkels gegen die Abszisse $\left(\log \frac{a}{v}\right)$, und $\log \alpha$ das von der Geraden auf der Ordinate ($\log \lambda$) abgeschnittene Stück bedeutet.

²⁾ Auch Freundlich findet bereits (l. c. S. 421) für verschiedene Kohlearten wechselnde λ -Werte bei gleicher Konzentration. Diese können natürlich bedingt sein durch den mit der Oberflächengröße wechselnden Wert von α . Der Wert für $\frac{1}{n}$ aber ist von Freundlich aus den Adsorptionen für diese verschiedenen Kohlearten nicht bestimmt worden.

Ich erhielt also eine andere Richtungskonstante für Kohle als Freundlich.

Essigsäure gegen Eisenoxyd¹⁾.

Substanz g	v ccm	$\frac{a}{v}$	a	a-x	λ	Mittel
3,277	50	0,2822	14,11	12,71	1,591	1,46
2,418	50	0,2822	14,11	13,23	1,327	
2,543	50	0,11288	5,644	4,789	3,229	3,428
2,816	50	0,11288	5,644	4,602	3,627	
2,467	50	0,08466	4,233	3,352	4,729	5,11
3,221	50	0,08466	4,233	2,973	5,489	
2,471	50	0,05644	2,822	1,938	7,602	7,65
2,544	50	0,05644	2,822	1,907	7,698	
2,383	50	0,04233	2,117	1,275	10,62	10,45
2,281	50	0,04233	2,117	1,310	10,28	

Durch Intrapolation wurden die Werte erhalten:

$$a = 0,3548; \frac{1}{n} = 1,04.$$

Diese Grade hat eine ganz andere Richtung und zeigt einen Neigungswinkel von nahezu 45°, d. h. die Änderung der Adsorptionsgröße λ erfolgt direkt proportional der Anfangskonzentration (vergl. dazu Anm. 3 S. 38). Ähnlich gestalteten sich die Verhältnisse bei Verwendung einer anderen Säure der Fettsäurereihe, der Buttersäure.

Buttersäure gegen Kohle:

Substanz g	v ccm	$\frac{a}{v}$	a	a-x	λ	Mittel
0,903	50	0,2196	10,98	9,783	6,40	6,14
0,550	50	0,2196	10,98	10,29	5,882	
0,635	50	0,1436	7,180	6,527	7,39	7,40
0,577	50	0,1436	7,180	6,592	7,40	
0,688	50	0,0986	4,930	4,353	9,036	8,92
0,876	50	0,0986	4,930	4,226	8,79	
0,694	50	0,0770	3,850	3,329	10,34	10,75
0,660	50	0,0770	3,850	3,322	11,16	
0,567	50	0,04254	2,127	1,855	12,08	12,40
0,735	50	0,04254	2,127	1,761	12,71	

¹⁾ Das Eisenoxyd war vor dem Gebläse hoch erhitzt worden, zählte also nicht zu den quellbaren Substanzen, die nach Freundlich (l. c. S. 467) von dem Gültigkeitsbereich der Formel ausgeschlossen sind; dies hatten auch Versuche bestätigt, nach denen das erhitzte Eisenoxyd auch bei längerer Berührung mit Wasser kein Hydroxyd gab.

Daraus ergibt sich $\alpha = 2,818$; $\frac{1}{n} = 0,457$. Freundlich fand für seine Kohle $\alpha = 4,977$, aber auch seine Richtungskonstante ist verschieden, nämlich $\frac{1}{n} = 0,699$.

Buttersäure gegen Eisenoxyd:

Substanz g	v ccm	$\frac{a}{v}$	a	a-x	λ	Mittel
2,760	50	0,2196	10,98	9,804	2,056	
2,610	50	0,2196	10,98	9,840	2,104	2,08
2,395	50	0,1436	7,18	6,179	3,134	
2,288	50	0,1436	7,18	6,292	2,834	2,984
2,410	50	0,0986	4,930	3,906	4,827	
2,686	50	0,0986	4,930	3,818	4,757	4,792
2,569	50	0,0770	3,850	2,808	6,155	
2,541	50	0,0770	3,850	2,827	6,080	6,118
2,227	50	0,04254	2,127	1,282	11,36	
2,546	50	0,04254	2,127	1,230	10,75	11,05

Daraus $\alpha = 0,569$ und $\frac{1}{n} = 0,945$.

Es wurden somit als Werte von $\frac{1}{n}$ gefunden:

bei Kohle (Freundlich)	0,526
» » (Pl)	0,318
» Fe ₂ O ₃ »	1,04 für Essigsäure
» Kohle (Freundlich)	0,699
» » (Pl)	0,457
» Fe ₂ O ₃ »	0,945 für Buttersäure.

Es hat danach die Essigsäure sowie die Buttersäure einen anderen Wert für $\frac{1}{n}$ je nach der verwendeten Unterlage, und wenn man diese Beispiele als Ausnahme nicht zu begründen vermag, wird man die Änderung der Adsorption mit der Konzentration nicht mehr lediglich als eine Konstante der adsorbierten Substanz betrachten dürfen. Ein Vergleich der α -Werte, resp. der λ -Werte für gleichbleibende Konzentration zur Bestimmung der relativen Oberflächengröße verschiedener Substanzen aus ihren Adsorptionen ist aber jedenfalls ausgeschlossen, so lange eine scharfe Abgrenzung gegen Ausnahmen nicht möglich ist.

Zwei Schwierigkeiten experimenteller Art seien nebenbei erwähnt. Erstens war das rote feinverteilte Eisenoxyd durch Watte überhaupt nicht, durch gute Filter nur unvollkommen klar zu filtrieren. Bei den Versuchen mit Essigsäure wurde deshalb teils die trübe Lösung titriert, was bei Phenolphthalein als Indicator den Umschlag in rot recht schwer erkennbar macht, teils die kleinen Mengen kolloidalen Eisenoxyds im Filtrat mit Natriumacetat ausgeflockt. Die auf beide Arten gefundenen Werte stimmten aber gut überein, wenn man das Acetat hinzusetzte, sobald die Lösung einmal filtriert, also von der Hauptmenge Eisenoxyd getrennt war. Die Methode versagte aber, weil die Adsorption dann merkwürdigerweise völlig ausblieb, wenn das Acetat vor dem Filtrieren zugesetzt wurde. Derselbe Versuch wurde beim Chromoxyd angestellt, obschon die Lösung hier gut zu filtrieren war. Auch hier blieb die Adsorption aus, sobald Acetat hinzugefügt wurde. Diese sonderbare Erscheinung ist nicht in Einklang mit dem von Freundlich aufgestellten Satz, wonach die Adsorption mit steigender Dissoziation geringer wird; denn Acetat verringert ja die Dissoziation der Essigsäure.

Eine andere Schwierigkeit bestand darin, Chromoxyd chromatfrei zu erhalten, denn beim Erhitzen von Ammoniumbichromat bleiben immer Teilchen von schwarzem Chromdioxyd in der Substanz, die nur durch starkes Glühen zersetzt werden können. Da aber dadurch das Oxyd an wirksamer Oberfläche erheblich verliert (die Adsorption hört ganz auf), so wurde das Chromoxyd längere Zeit im Wasserstoffstrom bei mittleren Temperaturen (600—650°) geglüht und darauf durch Parallelversuche mit reinem destilliertem Wasser der jeweilige Chromsäuregehalt bestimmt, der bei den Versuchen in Abzug gebracht werden mußte.

Die sonderbare Erscheinung, daß Substanzen trotz feiner Verteilung, wie sie dem aus Ammoniumbichromat hergestellten Chromoxyd zukommt, wenig oder gar nicht adsorbieren, während scheinbar viel gröbere, wie ein Eisenoxyd, welches vor dem Gebläse erhitzt war, und Kohle recht erhebliche Mengen aus Lösungen aufnehmen, gab Veranlassung, mit einer Substanz ganz außerordentlich feiner Verteilung Adsorptionsversuche anzustellen, nämlich mit Zinndioxyd, wie es zu Emailierzwecken dient, und durch besonders feine Verstäubung geschmolzener Metalle hergestellt wird mit nachfolgender Oxydation durch Einblasen in eine Gebläseflamme. Selbst größere Mengen, bis 20 g, nahmen nachweisbare Mengen von Essigsäure oder Benzoesäure nicht auf. Auch adsorbierte das negative SnO_2 keine nachweisbaren Mengen von Ammoniak, welches bekanntlich von Kohle gut, von Eisenoxyd hingegen, wie ich fand, ebenfalls nicht aufgenommen wird.

Kohle und Zinnoxid setzen sich als feinste Teilchen nur sehr langsam ab, und da die Adsorptionserscheinungen nur durch diese hervorgerufen werden, ließ ich eine Probe SnO_2 mit Säure 10 Tage stehen, damit sie klar wurde, und titrierte sodann erst. Aber weder hier, noch in einer schon nach einigen Stunden titrierten milchigtrüben Lösung wurde Adsorption wahrgenommen. Eisenoxyd setzte sich zwar rasch und gut ab, adsorbierte aber, wie erwähnt, ebenfalls nichts.

Der Exponent $\frac{1}{n}$ der Anfangskonzentration von Essigsäure und Buttersäure beträgt für Eisenoxyd annähernd 1, so daß der Exponent der Endkonzentration $\frac{1}{p} = 1 - \frac{1}{n}$ in der Gleichung:

$$\frac{x}{m} = \beta c^p$$

0 wird, d. h., daß die Adsorption pro Mengeneinheit unabhängig von der Konzentrationsänderung konstant ist, daß Erhöhung oder Erniedrigung der Endkonzentration von Essigsäure oder Buttersäure ohne Einfluß auf die von Eisenoxyd adsorbierte Menge bleibt¹⁾.

Ähnliche Unabhängigkeit von der Konzentration oder doch nahezu Unabhängigkeit zeigt nach Freundlich die Adsorption der Mandelsäure und alkoholischen Pikrinsäure durch Kohle ($\frac{1}{n} = 0,86$ und $0,82$) sowie die mancher Farbstoffe durch Seide, Wolle und Kohle ($\frac{1}{n} = 0,8$ und höher²⁾). Desgleichen geben die jüngst von Grand und Pelet³⁾ gefundenen Adsorptionswerte von Farbstoffen wechselnder Konzentration durch mineralische Substanzen, wie sie sich in ihrer Tabelle 7, S. 46 angegebenen Ortes darstellen, für die Adsorption von Methylenblau durch Kieselsäure (gefällt, kalziniert oder als Kieselgur), sowie wasserhaltige Tonerde und ebenso durch Kohle und Wolle für $\frac{1}{n}$ den Wert 1⁴⁾.

¹⁾ Dies kann natürlich nur innerhalb der Genauigkeit der Methode und der benutzten Konzentrationen Geltung haben, da sonst bei durchgehender Gültigkeit das Charakteristikum einer chemischen Verbindung vorliegen würde.

²⁾ Freundlich und Losev, l. c.

³⁾ Ztschr. für Chem. und Industrie der Kolloide 2, 41, [1907].

⁴⁾ Da die Verfasser in ihrer Tabelle 10 (l. c. S. 48) wesentlich andere Werte für β und $\frac{1}{p} (= 1 - \frac{1}{n})$ errechnen, dadurch daß sie in der Formel

$$\frac{x}{m} = \beta c^p$$

für c , die Endkonzentration, irrtümlich nur die Anzahl mg einsetzen, ohne

Methylenblau	Konzentrationen in g im Ltr.								
	λ-Werte für	0,5	1	2	3	4	5	$\frac{1}{n}$	α
SiO ₂ , gefällt, rein		206,8	120	57,0	37,2	27,0	21,5	1,025	120
SiO ₂ , kalziniert		130,8	81,6	43,4	29,4	21,6	18,4	0,91	78,0
Kieselgur		40,5	18,8	8,9	6,0	4,6	3,6	1,09	18,6
Koalin, H ₂ O-haltig		33,1	14,9	7,4	5,6	3,9	3,4	0,98	14,9
Tierkohle		—	130,9	61,2	—	28,6	24,1	1,0	121,6
Wolle		89,3	42,1	22,4	—	11,6	—	0,99	42,13

Krystallponceau	Konzentrationen in g im Ltr.							
	λ-Werte für	1	2,5	3,5	5	7	$\frac{1}{n}$	α
Kohle		85,8	29,6	23,3	16,0	12,1	1,18	85,7

Nebenbei sei bemerkt, daß der Vergleich der λ-Werte verschiedener Unterlagen für die Konzentration 1, also der α-Werte der variierten zu adsorbierenden Substanz, wie ihn Freundlich und Losev¹⁾ ausführen, nur dann das gleiche Verhältnis ergeben kann, welches sie feststellen, wenn die Oberflächenbeschaffenheit ein und derselben Unterlage jeweils unverändert bleibt, so daß, wie zu erwarten stand, das von Grand und Pelet gefundene Verhältnis der α-Werte eines Farbstoffs für zwei Unterlagen ein anderes ist, als das von Freundlich und Losev für die stofflich gleichen Substrate gefundene.

$$\begin{array}{l}
 \alpha \frac{(\text{Kohle})}{(\text{Wolle})} \text{ Methylenblau} \quad \frac{121,6}{43,65} = 2,79 \\
 \alpha \frac{(\text{Kohle})}{(\text{Wolle})} \text{ Krystallponceau} \quad \frac{85,78}{1,91} = 46,0 \\
 \alpha \frac{(\text{Kohle})}{(\text{Wolle})} \text{ Krystallviolett} \quad = 8,12 \\
 \alpha \frac{(\text{Kohle})}{(\text{Wolle})} \text{ Patentblau} \quad = 9,92
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Grand und} \\ \text{Pelet} \\ \text{Freundlich} \\ \text{und Losev.} \end{array}$$

das Volumen zu berücksichtigen, so seien die Grundlagen meiner Berechnung mit den Werten von λ, α und $\frac{1}{n}$ nebenstehend wiedergegeben.

¹⁾ l. c. S. 294.

Für andere Konzentrationen des Adsorbens wird aber außerdem noch die Verschiedenheit der Werte des Exponenten in Betracht kommen können, wodurch ein Vergleich der α -Werte natürlich ganz unmöglich wird.

Schlußbetrachtungen.

Als Exponentialwerte der Konzentrationsfunktion $\frac{1}{p}$, mit welcher sich die Adsorption ändert, sind alle Werte bisher gefunden worden, von 0 an, entsprechend gänzlicher Einflußlosigkeit der Konzentration auf die Adsorption, lückenlos bis zum Werte 1 einiger organischer Salze¹⁾, welcher die Adsorption als feste Lösung charakterisiert, da sie dem Henryschen Gesetz für Lösungen folgt. Dazu kommt, daß mit der Temperaturerhöhung der Exponent ansteigt, abnorm rasch für Kohle-Essigsäure, wo er bei 0° 0,45, bei 50° 0,61, bei 94° bereits 0,82 beträgt²⁾, nahezu also dem Henryschen Gesetz entspricht; ferner, daß für kleine Konzentrationen der Wert für $\frac{1}{p}$ in der Tat wächst, wenn auch der Einfluß der Konzentration nicht gar groß ist, so daß er innerhalb gewisser Grenzen konstant erscheint, unterhalb deren er aber schwillt, oberhalb deren er sich aber vermindert. Nach alledem, der nur beschränkten Konstanz des Wertes für $\frac{1}{p}$, seinem Wachsen mit abnehmender Konzentration und steigender Temperatur, das in manchen Fällen den Wert 1 erreicht, entsprechend der Forderung des Henryschen Satzes, seinem lückenlosen Wechsel von 1 bis 0, und vor allem seiner Abhängigkeit vom Substrate ist der Schluß berechtigt, daß die Adsorptionsvorgänge nur feste Lösungen in der Oberflächenschicht sind, in Geschwindigkeit der Einstellung und im Gleichgewicht beeinflußt durch die Oberflächenenergie³⁾.

Das beobachtete Gleichgewicht bei Adsorptionen kann als sogenanntes falsches Gleichgewicht gedeutet werden, als praktisch unendlich große Reaktionsverzögerung, bedingt durch den Unterschied außerordentlich feiner Verteilung der äußeren Oberfläche gegenüber der darunter befindlichen gröberen, wozu schon bemerkt wurde, welcher ungewöhnlich großer Einfluß auf die Geschwindigkeit der Verteilung

¹⁾ Schmidt, Ztschr. für phys. Chem. 15, 56 [1894].

²⁾ Freundlich, l. c., S. 418.

³⁾ Die Annahme einer spezifischen Oberflächenspannung für jede Substanz und jede Verteilung gestattet natürlich ebenfalls eine Deutung, ist aber gegenüber der obigen eine Komplikation ohne theoretische oder experimentelle Vorzüge.

bei einer gewissen Kleinheit der Teilchen nach J. J. Thomsens Berechnungen zukommen muß. Bei sehr kleiner Oberflächenschicht wird der Einfluß der Volumenenergie so gering werden können, daß der allgemeine der Oberfläche überwiegt, wodurch dann eine abweichende Löslichkeitsänderung mit der Konzentration als Gleichgewicht, unabhängig vom Substrat, vorgetäuscht wird.

Diese Bemerkung im Anschluß an meine Versuche wollen jedoch nicht mehr sein, als ein Hinweis, daß die von Freundlich aus seinen sorgfältigen Versuchen gezogenen gegenteiligen Schlüsse in Anbetracht mangelnden Materials noch nicht zwingend und mit Hinsicht auf die angenommene allgemeine, weitgehende Unabhängigkeit des Adsorptions-exponenten von der Unterlage verfrüht sind.

Den Versuchen über die Bestimmung des Einflusses von Oberfläche auf die Wirkung des Katalysators zur Deutung des Schwefelsäurekontaktprozesses ist dadurch ein Ende gemacht worden. Festgestellt ist aber, daß dieser Oberflächeneinfluß gewaltig ist, und fraglich bleibt nur, ob er ausschließlich wirkt, oder mit einer spezifischen Wirkung des Katalysators verknüpft ist, wobei eine Bildung bekannter Oxyde oder Sulfate ausgeschlossen werden konnte. Betrachtet man aber die Adsorption als feste Lösung mit spezifischer Wirkung des Substrates, so erklärt sich gleichzeitig der allgemeine Einfluß der Oberfläche aller Katalysatoren, und auch die spezifische Wirkung solcher, bei denen wechselweise Bildung und Reduktion von Oxyd oder Sulfat nicht gut angenommen werden konnte.

Die Annahme aber von exothermer oder insbesondere endothermer Oxyd-Zwischenbildung solcher Katalysatoren — z. B. vom Pt, — deren hervorragende Wirkung diesen besonderen, spezifischen Einfluß zu verlangen scheint, da die Existenzfähigkeit in fester Lösung durchaus möglich und nach früheren Ausführungen auch zum mindesten nicht unwahrscheinlich ist, bietet prinzipiell keine Wirkungsverschiedenheit im Vergleich zur festen Gaslösung des Katalysators. Sie gestattet aber, abgesehen von der Geringfügigkeit der Mengen gelösten oder gebundenen Gases, bisher keine experimentelle Unterscheidung. Es erscheint deshalb bislang noch müßig, den Vorzug der einen oder anderen Deutung abzuwägen, und nur das geht aus den jüngsten Arbeiten, insbesondere von Bodenstein, Freundlich, P. Wöhler, sowie aus den vorliegenden Versuchen hervor, daß sich die Wirkung der Katalysatoren im Schwefelsäurekontaktprozeß befriedigend erklärt durch eine feste Lösung der Gaskomponenten — als Gas oder Verbindung — in der Katalysatoroberfläche feinsten Verteilung.