

TITLE PAGE

I. Papers by Gerhard Danckwöler and associates at "Institut fuer Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Goering".

1. Bewegungszustand der an Kontakten adsorbierten Moleküle bei Gültigkeit der Langmuir- Isotherme.
Mobility of molecules adsorbed on catalysts assuming the validity of the Langmuir-isotherm.

Sonderdruck aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“ (B) 53, 117—123, 1943, 117
 Akademische Verlagsgesellschaft Becket & Erler Kom.-Ges., Leipzig.

Bewegungszustand der an Kontakten adsorbierten Moleküle bei Gültigkeit der LANGMUIR-Isotherme¹⁾

Von

Gerhard Danköhler und Rudolf Edse,

(Eingegangen am 17. 12. 42.)

Auf Grund früherer Arbeiten des einen von uns (DANKÖHLER) wird der Koeffizient b_0 in der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme (vgl. Gleichung (1)) statistisch berechnet.

Für die Adsorption von CO bei 650° K. ergeben sich Zahlenwerte zwischen $85 \cdot 10^{-7}$ und $5 \cdot 10^{-11}$ (mm Hg)⁻¹, je nach den Bewegungsmöglichkeiten für die adsorbierten Moleküle. Je freier ihre Translations- und Rotationsbewegungen sind, um so größer wird b_0 .

Die von G. M. SCHWAN und G. DUKOS in ihrer Arbeit „Kinetik der katalytischen Kohlenoxydverbrennung an Kupferoxyd“¹⁾ angegebenen zwei Ausdrücke für b_0 sind beide statistisch ableitbar und erweisen sich als Sonderfälle allgemeinerer Formeln. Allerdings haben SCHWAN und DUKOS gerade die bei heterogenen Kontaktreaktionen besonders häufigen Sonderfälle mit $b_0 \approx 10^{-7}$ (mm Hg)⁻¹ erraten, ohne jedoch die zunächst ebenso gut denkbaren anderen Möglichkeiten zu erwähnen.

Aus den Angaben von SCHWAN und DUKOS sowie den zahlenmäßigen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit muß man schließen, daß bei heterogenen Kontaktreaktionen die Moleküle am Katalysator im allgemeinen eine hohe Beweglichkeit besitzen und daß ihre Translations- sowie Rotationsbewegungen noch weitgehend frei sind.

Zur Auswertung von Versuchen an heterogenen Katalysatoren wird vielfach die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme herangezogen. Die experimentell bestimmbare Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ergibt sich als Produkt der Geschwindigkeitskonstante in der adsorbierten Phase und der Zahl der adsorbierten Ausgangsmoleküle. Interessiert man sich für die Geschwindigkeitskonstante in der adsorbierten Phase selbst, so muß man die adsorbierte Menge des Ausgangsstoffes ~~anderwärts~~ ermittelt haben, experimentell oder theoretisch. Dem letzten Weg benutzen G. M. SCHWAN und G. DUKOS in der eingangs angeführten Arbeit. Sie berechnen den Koeffizienten b_0 in der LANGMUIRSchen Adsorptionisotherme

$$\sigma = \frac{b_0 e^{\lambda/HT} p}{1 + b_0 e^{\lambda/HT} p} \quad (1)$$

¹⁾ Bemerkung zu der Arbeit von G. M. SCHWAN und G. DUKOS, Z. physik. Chem. (B) 52 (1942) 234 bis 262; Kinetik der katalytischen Kohlenoxydverbrennung an Kupferoxyd.

(σ = bedeckter Bruchteil der Kontaktoberfläche,

λ = Adsorptionswärme, je g-Mol,

R = Gaskonstante, je g-Mol,

T = absolute Temperatur,

p = Druck)

nach zwei Formeln, einer „statistisch“ abgeleiteten

$$b_0 \text{ (statistisch)} = \frac{V_m}{RT} \quad (2)$$

und einer „kinetisch“ abgeleiteten

$$b_0 \text{ (kinetisch)} = \frac{V_m}{\delta \cdot r \cdot \sqrt{2\pi} \cdot M \cdot RT} \quad (3)$$

Darin bedeuten

V_m = Molvolumen der adsorbierten Moleküle im kondensierten Zustand ($V_m = 34.4 \text{ cm}^3$ für flüssiges CO),

δ = Dicke der adsorbierten Phase ($\delta \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$),

r = Schwingungsfrequenz der adsorbierten Moleküle senkrecht zur Oberfläche ($r \approx 10^{13} \cdot s^{-1}$).

Mit diesen Zahlenwerten finden die Autoren bei $T = 650^\circ \text{ K}$:

$$b_0 \text{ (statistisch)} = 0.4 \cdot 10^{-10} \text{ (dyn/cm}^2\text{)}^{-1} \quad (4)$$

$$b_0 \text{ (kinetisch)} = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ (dyn/cm}^2\text{)}^{-1} \quad (5)$$

Wir möchten nun darauf hinweisen, daß nicht nur der Ausdruck (2), sondern auch der Ausdruck (3) statistisch abgeleitet werden kann und daß beide Ausdrücke nur Sonderfälle viel allgemeinerer Formeln sind, die der eine von uns schon vor Jahren veröffentlicht hat²⁾. Die obigen b_0 -Werte hängen nämlich einzig und allein davon ab, welche Bewegungsmöglichkeiten den adsorbierten Molekülen zur Verfügung stehen. Wie wir weiter unten schon werden, entspricht Formel (2) dem Fall (ρ^2 , r), wo die adsorbierten Moleküle drei Translationsfreiheitsgrade besitzen und frei rotieren, während der Formel (3) zwei Translationsfreiheitsgrade (tangential zur Oberfläche), eine Schwingung (normal zur Oberfläche) und freie Rotation zugrunde

²⁾ G. DARRKÖHLER, Z. physik.-Chem. (B) 23 (1933) 58 bis 68: Eine statistische Ableitung der Adsorptionisotherme binärer Gasgemische.

³⁾ G. DARRKÖHLER, Z. physik.-Chem. (A) 169 (1934) 120 bis 128: Über die Gültigkeit der LANGMUIRSchen Adsorptionisotherme in Gegenwart von Kräften zwischen den adsorbierten Teilchen. In dieser Arbeit enthält die der nachfolgenden Gleichung (8) entsprechende Gleichung (6) einen Druckfehler: Im Zähler dieser Gleichung ist nämlich die Zustandssumme Σ_p der gasförmigen Teilchen mit σ statt mit $\bar{\sigma}$ bezeichnet. Der Druckfehler ist jedoch leicht zu erkennen, weil der BOLTZMANN-Faktor $e^{U/RT}$ abgepalten ist.

liegen: Fall (U^2, s_n, r). Natürlich sind auch noch andere Bewegungsmöglichkeiten denkbar: Mit zunehmender Bindungsfestigkeit zwischen adsorbierten Molekülen und Adsorbens wird die Rotation in eine mehr oder minder freie Pendelbewegung übergehen und die tangential Translationsbewegung kann in eine harmonische Schwingung entarten. Schließlich muß man auch noch mit Kraftwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen rechnen, so daß eventuell eine Größe mit zu berücksichtigen ist, die dem 2. Virialkoeffizienten bei realen Gasen entspricht. Mit diesen anderen Annahmen über den Bewegungszustand der adsorbierten Moleküle erhält man auch andere Zahlenwerte für h_0 . Sie sind durchweg kleiner als die von SCUWAN und DUKOS berechneten, woraus sich interessante Schlußfolgerungen ergeben werden.

Lassen wir die Kräfte zwischen den adsorbierten Teilchen zunächst außer acht, so konnte folgende Formel abgeleitet werden²⁾:

$$N_a = \frac{\frac{\Omega}{\omega} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\lambda i}}{\sum_{j=1}^{\infty} e^{-\lambda j}} e^{\lambda RT} \cdot N_g}{1 + \frac{\Omega}{\omega} e^{\lambda RT} \cdot N_g}$$

Darin bedeuten;

- N_a = Zahl der adsorbierten Moleküle,
- N_g = Zahl der Moleküle im Gasraum,
- Ω = Adsorbensoberfläche in cm^2 ,
- ω = Platzbedarf eines Moleküls in cm^2 ,
- $\sum_{i=1}^{\infty}$ = Zustandssumme eines einzelnen Moleküls in der Gasphase,
- $\sum_{j=1}^{\infty}$ = Zustandssumme eines adsorbierten Teilchens nach Abspaltung des BOLZMANN-Faktors $e^{-\lambda RT}$ (λ = Adsorptionswärme je g-Mol).

Kraftwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen lassen sich mit dem Virialkoeffizienten

$$\beta = 2 \pi \int_0^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{U(r)}{kT}} \right) r dr \tag{7}$$

berücksichtigen, worin $U(r)$ die gegenseitige potentielle Energie zweier Teilchen im Abstände r bedeutet [$U(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$]. Dann gilt³⁾

$$N_a = \frac{\frac{\Omega}{\omega} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{\infty} e^{-\lambda i}}{\sum_{j=1}^{\infty} e^{-\lambda j}} e^{\lambda RT} \cdot N_g}{1 + \frac{\beta}{\omega} e^{\lambda RT} \cdot N_g} \tag{8}$$

Der immer nur extrapolierbare⁴⁾ Sättigungswert der LANGMUIR-Isothermie ist nicht mehr Ω/ω , sondern Ω/β und hängt damit von den Kräften zwischen den adsorbierten Teilchen und der Temperatur ab. Beides ist experimentell gefunden worden (vgl. die angeführte Originalarbeit). Für unendlich starre Moleküle ohne Kraftwirkung nach außen gilt $\omega = \beta$. Bei überwiegenden Abstoßungskräften [$U(r) > 0$] wird wie bei realen Gasen $\beta > \omega$, bei überwiegenden Anziehungskräften [$U(r) < 0$] wird $\beta < \omega$ und eventuell sogar negativ.

Führen wir die Zahl N_g der gasförmigen Moleküle auf den Druck p und das Volumen V_g der Gasphase zurück durch

$$N_g = \frac{V_g p}{kT} = \frac{V_g N_L p}{RT} \quad (9)$$

(k = BOLZMANNsche Konstante, N_L = LOSCHMIDT'sche Zahl),

so ergibt sich durch Vergleich von (1) mit (6)

$$b_0 = \frac{v_0}{v_g} \cdot \frac{V_g}{kT} \quad (10)$$

und durch Vergleich von (1) mit (8)

$$b_0 = \frac{1}{v_g} \cdot \frac{v_0}{v_g} \cdot \frac{V_g}{kT} \quad (11)$$

Wir können uns jedoch im folgenden auf den Ausdruck (10) beschränken, weil für die Reaktionskinetik bei geringer Belegungsdichte des Kontaktes allein die Zahl N_a der adsorbierten Teilchen maßgebend ist, und diese wird

$$N_a \approx \frac{\Omega}{\beta} \cdot \frac{\beta \Sigma_g^*}{\omega \Sigma_g} e^{U/RT} N_g = \left| \frac{\Omega}{\beta} \right| b_0 e^{U/RT} p = \frac{\Omega}{\omega} b_0 e^{U/RT} p. \quad (12)$$

Die Unterscheidung zwischen Gleichung (10) und (11) kann aber von Bedeutung sein, wenn man sich nicht mehr im „linearen“ Gebiet der LANGMUIR-Isothermie befindet, sondern in der Nähe des „Sättigungsbereiches“.

Die in (10) enthaltenen Zustandsummen Σ_g^* und Σ_g setzen sich multiplikativ aus den Zustandsummen der einzelnen Bewegungsmöglichkeiten zusammen. Es gilt bei halb klassischer Berechnung (vgl. Fußnote 2 von S. 118) für die

eindimensionale Translation (Zeichen = t):

$$\Sigma_t = \frac{1V^2 \pi m k T}{h} \quad (13)$$

⁴⁾ Direkt läßt sich der Sättigungswert der LANGMUIR-Isothermie nicht bestimmen, weil mit steigender Belegung schon vor seiner Erreichung der Aufbau zweiter und dritter Adsorptionschichten bzw. die Besetzung weniger aktiver Zentren beginnt. Man erkennt das beim Auftragen von $1/N_a$ gegen $1/N_g$.

harmonische Schwingung (Zeichen = s):

$$\sum_s = \frac{kT}{h\nu} \quad (14)$$

Rotation des linearen Moleküls (Zeichen = r):

$$\sum_r = \frac{8\pi^2 J k T}{h^2} \quad (15)$$

Pendelung mit überwiegendem Rotationscharakter (Zeichen = p_r):

$$\sum_{p_r} = \frac{2\pi^2 \theta^2 J k T}{h^2} \quad (16)$$

Pendelung mit überwiegendem Schwingungscharakter (Zeichen = p_s):

$$\sum_{p_s} = \left(\frac{kT}{h\nu_p} \right)^2 \quad (17)$$

In diesen Formeln bedeuten:

l = Spielraum der eindimensionalen Translationsbewegung

($l = 3 \cdot 85 \cdot 10^{-8}$ cm für CO^2),

m = Molekülmasse ($m = 4 \cdot 65 \cdot 10^{-23}$ bei CO),

M = Molgewicht ($M = 28$ bei CO),

k = BOLTZMANNsche Konstante ($k = 1 \cdot 3807 \cdot 10^{-16}$ erg/grad. Molekül),

T = absolute Temperatur ($T = 650^\circ$ K bei SCHWAB und DRIKOS und in der nachfolgenden Rechnung),

h = PLANCKsche Konstante ($h = 6 \cdot 626 \cdot 10^{-27}$ erg \cdot s),

ν = Frequenz in s^{-1} . Insbesondere bezieht sich

ν_n auf die Schwingung normal zur Oberfläche ($\nu_n \approx 10^{13}$ s^{-1}),

ν_t auf die Schwingung tangential zur Oberfläche

($\nu_t \approx 10^{12.5}$ s^{-1}),

ν_p auf die Pendelschwingung ($\nu_p \approx 10^{12.5}$ s^{-1}),

J = Trägheitsmoment ($J = 13 \cdot 84 \cdot 10^{-40}$ g \cdot cm² bei CO),

θ = einseitiger maximaler Winkelausschlag des Pendels

($\theta \approx \frac{\pi}{6} \approx \frac{1}{2}$).

Die Zustandsumme in der Gasphase wird dann

$$\sum_g = \frac{V_g (2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 J k T}{h^2} \quad (18)$$

Dabei ist die intramolekulare Schwingung des CO vernachlässigt, weil sie noch wenig angeregt ist und weil wir sie ferner im adsorbierten

⁵⁾ Aus dem Molvolumen V_m des flüssigen CO von $34 \cdot 4$ cm³ nach der Formel

$$V_m = \frac{V_m}{N_A} = \frac{34 \cdot 4}{6 \cdot 022 \cdot 10^{23}}$$

Zustand ebenfalls nicht berücksichtigen wollen. Das ist zulässig, weil in b_0 nur der Quotient Σ_n^*/Σ_n eingeht. Um Σ_n^* in Gleichung (10) aus den Ausdrücken (13) bis (17) zu erhalten, denken wir uns das CO-Molekül am Adsorbens zunächst sehr locker gebunden und gehen dann allmählich zu immer festerer und steiferer Bindung über. Es ergeben sich dann der Reihe nach die Fälle:

- ($^3, r$) = 3 Translationsfreiheitsgerade + freie Rotation,
- ($^3, p_r$) = 3 Translationsfreiheitsgerade + Pendel-Rotation,
- ($^2, \delta_n, r$) = 2 Translationsfreiheitsgerade (tangential) + 1 Schwingung (normal) + freie Rotation,
- ($^2, \delta_n, p_r$) = 2 Translationsfreiheitsgerade (tangential) + 1 Schwingung (normal) + Pendel-Rotation,
- ($^2, \delta_n, p_\delta$) = 2 Translationsfreiheitsgerade (tangential) + 1 Schwingung (normal) + Pendel-Schwingung,
- (δ_r^2, δ_n, r) = 2 Schwingungen (tangential) + 1 Schwingung (normal) + freie Rotation,
- ($\delta_r^2, \delta_n, p_r$) = 2 Schwingungen (tangential) + 1 Schwingung (normal) + Pendel-Rotation,
- ($\delta_r^2, \delta_n, p_\delta$) = 2 Schwingungen (tangential) + 1 Schwingung (normal) + Pendel-Schwingung.

Im Fall ($^3, r$) wird also

$$b_0 = \frac{\Sigma_n^*}{\Sigma_n} \cdot \frac{V_g}{kT} = \frac{(\Sigma_n^*/\Sigma_n)_n \cdot V_g}{(\Sigma_n^*/\Sigma_n)_r \cdot kT} = \frac{V_g \cdot \frac{h^3 (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}}{kT \cdot \frac{h^3 (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}} = \frac{V_g}{kT} = \frac{V_m}{RT} \quad (10)$$

Die b_0 -Werte der übrigen Fälle findet man auf demselben Wege. Die Endformeln sowie die sich für CO bei 650° K ergebenden Zahlenwerte, die im Rahmen der Arbeit von SCHWAB und DIKOS interessieren, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Wegen der Ausgangsdaten für die numerische Rechnung siehe die Zusammenstellung der Bezeichnungen auf S. 121.

Aus der Tabelle erkennt man, daß, wie schon eingangs erwähnt wurde, die b_0 -Werte sinken, wenn die adsorptive Bindung fester und steifer wird. Der Zahlenwert $b_0 = 10^{-7}$ (mm Hg)⁻¹ entspricht einer hohen Beweglichkeit in der adsorbierten Phase, nämlich zwei bis drei Translationsfreiheitsgeraden und praktisch freier Rotation. Das aber dürfte bemerkenswert sein; denn nach SCHWAB und DIKOS (vgl. S. 246f. ihrer Arbeit) liegen die b_0 -Werte der meisten katalytischen Reaktionen um 10^{-7} (mm Hg)⁻¹. Auch in dem von ihnen untersuchten

Fall	b_0 -Werte		
	Formel	$\text{dyn}^{-1} \text{cm}^3$	$(\text{mm Hg})^{-1}$
l^2, r	$\frac{V_m}{RT}$	$0,4 \cdot 10^{-10}$	$8,7 \cdot 10^{-7} (**)$
l, p_i	$\frac{6^3}{4} \cdot \frac{V_m}{RT}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$5,3 \cdot 10^{-8}$
l^2, s_{in}, r	$\frac{V_m}{r v_{in} \sqrt{2 \pi M RT}}$	$2,0 \cdot 10^{-11} (**)$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
l^2, s_{in}, p_i	$\frac{6^3}{4} \cdot \frac{V_m}{r v_{in} \sqrt{2 \pi M RT}}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$
l^2, s_{in}, p_i	$\frac{6^3}{8 \pi^2 J r v_{in}^3} \cdot \sqrt{\frac{RT}{2 \pi M}}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
s_i, s_{in}, r	$\frac{N_A \cdot \sqrt{RT}}{r^2 v_{in} (2 \pi M)^{3/2}}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$
s_i, s_{in}, p_i	$\frac{6^3}{4} \cdot \frac{N_A \cdot \sqrt{RT}}{r^2 v_{in} (2 \pi M)^{3/2}}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
s_i, s_{in}, p_i	$\frac{1}{8 \pi^2 J r^2 v_{in}^3} \cdot \left(\frac{RT}{2 \pi M}\right)^{3/2}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$

(*) Schwab und Dürkos finden den 385fachen Wert, weil sie mit der Formel (3) rechnen und dort nur $d = 1 \cdot 10^{-8}$ cm verwenden, nicht wie in der Tabelle $d = 3,85 \cdot 10^{-8}$ cm.

(**) Schwab und Dürkos geben $2,2 \cdot 10^{-7} (\text{mm Hg})^{-1}$ an, doch muß bei ihnen ein Druckfehler vorliegen, da $1 \text{ mm Hg} = 1333 \text{ dyn/cm}^2$ beträgt.

Fäll der CO -Oxydation an CuO müssen die CO -Moleküle eine hohe Beweglichkeit am Kontakt besitzen; denn schon bei $b_0 \approx 10^{-7} (\text{mm Hg})^{-1}$ muß man mehrere an der Reaktion beteiligte Freiheitsgrade annehmen, wenn man die beobachtete Oxydationsgeschwindigkeit mit der abgeschätzten Kontaktoberfläche verstehen will. Da nun aber diese auf keinen Fall größer sein kann und auch eine noch größere Zahl von an der Reaktion beteiligten Freiheitsgraden ausschließt, so kann b_0 nicht kleiner sein, als von Schwab und Dürkos abgeschätzt wurde.

Braunschweig, Institut für Motorenforschung der Luftfahrtforschungsanstalt Hermann Göring.