

**de Gruyter Studienbuch
Hauffe · Morrison · Adsorption**

Adsorption

Eine Einführung
in die Probleme der Adsorption

von

Karl Hauffe · S. Roy Morrison

Mit 78 Abbildungen



Walter de Gruyter · Berlin · New York 1974

Professor Dr. Karl Hauffe, Institut für Physikalische Chemie der Universität
Göttingen, 34 Göttingen, Bürgerstraße 50
Dr. S. Roy Morrison, Stanford Research Institute, Menlo Park, California 94025,
USA

©

Copyright 1973 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung
J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung – Georg Reimer – Karl J. Trübner – Veit & Comp.,
Berlin 30 – Alle Rechte, insbesondere das Recht der Vervielfältigung und Verbreitung sowie
der Übersetzung, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (durch Photo-
kopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages
reproduziert oder Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder
verbreitet werden. – Satz: IBM Composer, Walter de Gruyter & Co. – Druck: Color-Druck,
Berlin – Printed in Germany

ISBN 3 11 003958 3

Vorwort

Da Adsorptionsvorgänge an vielen technischen Prozessen beteiligt sind und dabei häufig auch eine maßgebende Rolle spielen – sei es in der heterogenen Katalyse, der Korrosion, der Erzaufbereitung (Flotation) oder der Gaschromatographie, um nur einige Prozesse zu nennen – ist das Bemühen verständlich, den Vorgang der Adsorption zu erforschen, um in der Lage zu sein, ihn für einen technischen Prozeß im gewünschten Sinne beeinflussen zu können. Deshalb haben sich vor allem in der Industrie tätige Forscher mit diesem Phänomen unter Berücksichtigung der jeweiligen speziellen Fragestellung beschäftigt. Aber auch Wissenschaftler an den Hochschulen waren und sind an der Erforschung der maßgebenden Elementarschritte interessiert, wobei neben der Strukturaufklärung der adsorbierten Teilchen Kinetik und Energetik dieser interessanten Erscheinung in gleicher Weise studiert werden.

Ohne Zweifel haben zwei Beiträge – nämlich der von *William Gibbs* und der von *Irving Langmuir* – das Phänomen der Adsorption unter realisierbaren Vereinfachungen erstmalig klar formuliert und damit der weiteren Forschung überschaubare Wege geöffnet. Jedoch wurde recht bald erkannt, daß diese vereinfachenden Annahmen häufig experimentell nicht realisierbar sind. Dies führte in der Folgezeit zu Erweiterungen und Ergänzungen in der Beschreibung des Mechanismus der Adsorption. Während die *Langmuirsche* Adsorptionsgleichung den Vorgang der Physisorption gut beschreibt, bei der elektrisch neutrale Moleküle oder Atome infolge Wirksamwerdens von *van der Waalsschen* Kräften in der Lage sind zu adsorbieren, ist diese jedoch nicht mehr anwendbar, wenn chemische Kräfte, die bis zu einem Elektronenaustausch führen können, wirksam werden, wie dies z.B. bei der Adsorption von Sauerstoff an zahlreichen Oxiden der Fall ist. Hier liegen infolge eines Elektronenaustauschs die adsorbierten Teilchen sogar in Ionenform vor. Aus diesem Grunde wurde der Begriff der Ionosorption eingeführt, der sich klar von der Physisorption unterscheidet. Dies hat zur Folge, daß man die Physisorption mittels der chemischen und die Ionosorption mittels der elektrochemischen Thermodynamik beschreibt, eine einleuchtende Tatsache, die allerdings des öfteren in der Literatur nicht beachtet ist. Aus diesem Grunde haben die auf der *Langmuir-Gleichung* fußenden weiterentwickelten Adsorptionsgleichungen häufig nur formalen Charakter und werden den realen Tatsachen nicht gerecht.

Weiterhin ist bis in die neueste Literatur hinein eine Tatsache bei der Adsorption von Gasen häufig nicht berücksichtigt. Das ist die Oberflächenreaktion der ionosorbierten Teilchen mit den Gitterbausteinen bzw. den Fehlordnungs-

stellen des Adsorbens, wodurch der Vorgang der Gasaufnahme, den man schlechthin als Adsorption bezeichnet, noch komplizierter und undurchsichtiger wird. Gerade auf diese Erscheinung wird eingegangen und diese an einem einfachen Beispiel erläutert.

Der hier skizzierte Sachverhalt mit seinen verwirrenden Phänomenen war für uns der Antrieb, diese etwas undurchsichtige Problematik der Adsorption an ausgewählten Beispielen dem Studierenden zwecks Klärung und Ordnung vorzutragen und vielleicht auch dem in der Industrie tätigen Kollegen die eine oder andere Anregung zu bieten. Der Aufgabenstellung folgend kann das vorliegende Buch keine Monographie der Adsorption sondern nur eine Einführung in die verschiedenartigen Probleme der Adsorption – vorwiegend am Festkörper – sein. Wir haben im allgemeinen der Beschreibung physikalischer Modelle den Vorzug gegeben, da sie leichter dem Verständnis zugänglich sind und auch oft das wesentliche besser erkennen lassen. Dort aber, wo wir glaubten, daß eine mathematische Behandlung den Sachverhalt besser beschreibt, wurde dies auch getan. Aus diesem Grunde ist zur Erläuterung dieser Erscheinungsformen nur eine sehr begrenzte, willkürlich ausgewählte Zahl von Beispielen gebracht worden, so daß sie in vielen Fällen hätten auch durch andere Beispiele ersetzt werden können. Aus diesem Grunde sind die von uns gewählten Beispiele mit einer gewissen Zufälligkeit behaftet und stellen weder ein direktes noch ein indirektes Werturteil über die in der Literatur vorhandenen Arbeiten dar, die von uns nicht zitiert wurden. Deshalb wird der Fachmann auf diesem Gebiet wichtige Literatur vermissen, wofür wir um Nachsicht bitten. Trotz dieses Mangels hoffen wir aber, daß der von uns beabsichtigte Zweck, eine kritische Einführung in die aktuellen Probleme der Adsorption – vor allem dem Studierenden – zu geben, wohlwollende Aufnahme bei den Lesern finden möge.

Das Manuskript wurde im wesentlichen während des Gastaufenthalts des einen von uns (S.R.M.) in Göttingen gemeinsam verfaßt. Für die Finanzierung des Gastaufenthalts möchten wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft verbindlichst danken. Anerkennung und Dank gilt auch dem Verlag, dessen Zusammenarbeit angenehm, großzügig und dynamisch war.

Göttingen und Menlo Park, California
im Juli 1973

Karl Hauffe und S. Roy Morrison

Inhalt

1.	Einleitung	1
1.1	Über die Bindungsenergien der Adsorption	3
1.1.1	<i>Van der Waals</i> -Energie	4
1.1.2	Aktivierungsenergie	5
1.1.3	<i>Coulomb</i> -Energie	7
1.1.4	Chemische Bindung und Dissoziation	8
1.1.5	Ionosorption	9
1.1.6	Oberflächenstufen und Kristallbaufehler	11
1.1.7	Abhängigkeit der Adsorptionsenergie und der Aktivierungsenergie von der Adsorptionsmenge	12
1.2	Adsorptions-Isothermen	13
1.2.1	Die Adsorptions-Isotherme von <i>Langmuir</i>	15
1.2.2	Die Adsorptions-Isotherme von <i>Freundlich</i>	17
1.2.3	Die Adsorptions-Isotherme von <i>Brunauer, Emmett und Teller</i>	19
1.2.4	Adsorptions-Isotherme aus 2-dimensionaler Zustandsgleichung	23
1.3	Zur Thermodynamik der Adsorption	24
2.	Adsorption mit kleiner chemischer Wechselwirkung	29
2.1	Physisorption	29
2.2	Adsorption von Ionen mit kleiner chemischer Wechselwirkung	31
2.2.1	Adsorption aus Lösungen	31
2.2.2	Adsorption von Gasen	38
2.2.3	Adsorption als Anionen	40
2.2.4	Adsorption an Zeolithe	43
3.	Adsorption unter elektronischer Wechselwirkung	49
3.1	Einführende Betrachtungen	49
3.1.1	Chemisorption bei gleichzeitiger Dissoziation	52
3.1.2	Zur Geschwindigkeit der Chemisorption	53
3.2	Adsorption an Metallen	56
3.2.1	Einführende Betrachtungen	56
3.2.2	Über die Wechselwirkung bei der Chemisorption	59
3.2.3	Chemisorption von Wasserstoff an Metallen	63
3.2.4	Chemisorption anderer Gase an Metallen	66

3.3	Adsorption an Ionenkristallen (Halbleitern)	67
3.3.1	Fehlorderungserscheinungen	67
3.3.2	Elektrostatische Doppel- und Raumladungsschichten	73
3.3.3	Chemisorption und Bändermodell	78
3.3.4	Photoadsorption und Photodesorption	88
3.3.5	Oberflächenzustände beeinflussen die Adsorption	95
4.	Adsorption an Fremdatomen und Kristallbaufehlern	100
4.1	Einführung	100
4.2	Adsorption am System Träger/Katalysator	101
4.2.1	Einige grundlegende Bemerkungen	101
4.2.2	Ermittlung der Teilchengröße und der Oberfläche von auf einem Träger befindlichen Metallkristallen	104
4.2.3	Herstellung von Träger-Metallkatalysatoren	105
4.3	Adsorption an Kristallbaufehlern	107
5.	Experimentelle Probleme der Adsorption	111
5.1	Adsorption und Oberflächenreaktion	112
5.2	Adsorption und Katalyse	119
5.3	Adsorption und Chromatographie	123
5.4	Adsorption und Flotation	125
5.5	Adsorption in Metalloxidation und Korrosion	127
6.	Einige experimentelle Methoden	130
6.1	Messung der Gasaufnahme durch direkte Meßmethoden	132
6.1.1	Druckmessung	132
6.1.2	Volumenmessung	135
6.1.3	Ermittlung der Gasaufnahme durch Wägung	136
6.1.4	Methoden zur Adsorptionsmessung aus flüssiger Phase	137
6.2	Messung der Gasaufnahme durch indirekte Meßmethoden	139
6.2.1	Elektrische Leitfähigkeit	141
6.2.2	Thermokraft- und Halleffektmessungen	145
6.2.3	Messung der Kontaktspannung zur Ermittlung von Oberflächen- Potentialänderungen	148
6.2.4	Magnetische Messungen	156
6.2.5	Desorptions-Analyse bei gleitender Temperatur	159
6.3	Ermittlung der Struktur adsorbierter Teilchen	162
6.3.1	Spektroskopische Meßverfahren	162
6.3.2	Elektronspin- und Kernspinresonanz	167

Inhalt	IX
6.3.3 LEED und <i>Auger</i> -Spektroskopie	170
6.3.4 Weitere Methoden	174
Literatur	175
Sachregister	184
Personenregister	187

Tabelle der Symbole

In diesem Buch wurden die folgenden Symbole verwandt, wobei soweit wie möglich die Symbole der IUPAC beachtet wurden:

a	Fläche je Mol	E_{Az}	Elektronenniveau des Akzeptors
a	thermodynamische Aktivität	E_F	Fermipotential
A	Berührungsfläche zweier Kristalle (s. S. 96)	E_L	Elektronenenergie der Leitungsbandkante
A	Fläche des Adsorbens, Konstante	E_V	Elektronenenergie der Valenzbandkante
A_M	Flächenbedarf eines adsorbierten Moleküls	E_D	Elektronenniveau des Donators
B	Konstante der Adsorptionsgleichung	E_B	Elektronenniveau der adsorbierten B-Teilchen
B	elektronenaufnehmendes Molekül als Index	E_{ST}^0	Standardpotential außerhalb der Oberfläche
c	Volumkonzentration	e	Elementarladung
c_i^β	Konzentration der Komponente i in der Gasphase β	F	freie Energie, <i>Helmholtz-Energie</i>
c_-	Konzentration der freien Elektronen	g	g-Faktor aus ESR-Messungen
c_+	Konzentration der Defektelektronen	gl	als Index: bedeutet Gleichgewicht
$c_-(H)$	Elektronenkonzentration im Halbleiter	G	Gibbsche freie Energie
$c_+(H)$	Defektelektronenkonzentration im Halbleiter	H	Enthalpie
c_-^0, c_+^0	Entartungskonzentration	ΔH_A	Adsorptionswärme
$c_-(0), c_+(0)$	entsprechende Konzentrationen an der Oberfläche des Adsorbens	ΔH_C	Chemisorptionswärme
c_A, c_B	Konzentration von A bzw. B	H	äußeres Magnetfeld
C	Präexponentieller Faktor (s. S. 96)	i	Strom, auch als Index für Licht
C	Kapazität	IEP	Isoelektrischer Punkt
d	als Index für dunkel	K	Massenwirkungskonstante
E	Energie, auch Extinktion einer Farbstofflösung	k	<i>Boltzmann-Konstante</i>
ΔE_a	Aktivierungsenergie	k_1, k_2, \dots	Geschwindigkeitskonstanten
ΔE_A	Adsorptionsenergie	l	freie Weglänge des Elektrons
ΔE_C	Chemisorptionsenergie	N_D	Donatordichte
ΔE_D	Desorptionsenergie	n	Elektronenkonzentration
ΔE_K	Kondensationsenergie	N_L	<i>Loschmidtsche Zahl</i>
ΔE_p	Physisorptionsenergie	P	Gasdruck
ΔE_∞	Dissoziationsenergie	p	Partialdruck, Wahrscheinlichkeit
ΔE	Spannung einer Kette	R	Gaskonstante, elektrischer Widerstand

R_F	Faktor aus der Chromatographie (s. S. 125)	γ_0	Oberflächenenergie der unbesetzten Fläche
r_p	Abstand des physisorbierten Teilchens von Adsorbens	γ_{ads}	Oberflächenenergie der besetzten Fläche
S	Entropie	γ	Faktor (s. S. 87)
T	Temperatur in °K oder °C	Γ_X	Oberflächenkonzentration der X-Teilchen
t	Zeit, Überführungszahl	Γ_O^0	Gesamtzahl der Plätze je Flächeneinheit
u	Beweglichkeit [$\text{cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$]	ϵ	Dielektrizitätskonstante
V	Gasvolumen	λ	Wellenlänge
$\Delta V_K = \Delta\Phi/e$	Volta – bzw. Kontaktspannung	μ	chemisches Potential
V_m	das zum Aufbau einer monomolekularen Schicht erforderliche Gasvolumen	μ_e	Bohrsches Magneton
V_D	Diffusionsspannung	η_+	elektrochemisches Potential der Defektelektronen
V_D^d, V_D^i	Diffusionsspannung im Dunkeln bzw. unter Licht	η_-	elektrochemisches Potential der Elektronen
v	mittlere Geschwindigkeit der Elektronen	η	elektrochemisches Potential
x_D	Debye-Länge, Breite der Verarmungsschicht	$\Delta\eta_- = E_L - \eta_-$	
z	Wertigkeit, Ladung der Teilchensorte	$\Delta\eta_+ = \eta_+ - E_V$	
α	Akkommodationskoeffizient, auch Phasenindex	π	Zahlenwert (3,14), Oberflächendruck des Adsorbats
α	Konstante	ρ_{ads}	Dichte des Adsorbens
α_-	Geschwindigkeitsfaktor für den Elektroneneinfang	ρ	Raumladungsdichte
β	Phasenindex	σ	Oberflächenenergie
β_-	Geschwindigkeitsfaktor für den Übergang eines Elektrons von adsorbierten Teilchen ins Leitungsband	σ	elektrische Leitfähigkeit
γ	Oberflächenenergie, Oberflächenspannung	χ	Elektronenaffinität des Halbleiters
		Φ_R	Elektronenaustrittsarbeit des Metalls
		Φ_H	Elektronenaustrittsarbeit des Halbleiters
		$\Delta\Phi$	Kontaktspannung

1. Einleitung

Unter Adsorption versteht man im allgemeinen eine Anreicherung von Molekülen oder Atomen einer oder mehrerer Molekülsorten aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an der Oberfläche eines Festkörpers oder auch einer Flüssigkeit. Nach Art der Kräfte, die hierbei zwischen dem Festkörper (Adsorbens) und den adsorbierten Teilchen (Adsorbat) wirken, unterscheidet man zwischen einer physikalischen Adsorption, die wir im folgenden als **Physisorption** bezeichnen, und einer chemischen Adsorption, die wir im allgemeinen als **Chemisorption** oder, wenn diese mit einem direkten Elektronenübergang verbunden ist, als **Ionosorption** bezeichnen [1, 2].

Während die Physisorption im allgemeinen durch schwache *van der Waals*-Kräfte verursacht ist, treten im Falle der Chemisorption bzw. Ionosorption beachtliche Kräfte auf, die von einer elektronischen Wechselwirkung bzw. von einem elektronischen Übergang begleitet sind. Auf Grund dieses Sachverhalts sind im allgemeinen die abzuleitenden Beziehungen für die Physisorption recht übersichtlich und einfach, während die der Chemisorption recht kompliziert und unübersichtlich sind. Da des öfteren starke Chemisorptionskräfte auftreten, kommt es zu Folgevorgängen, wie z. B. zur Dissoziation der Moleküle mit und ohne gleichzeitiger Aufladung und auch zu Oberflächenreaktionen, was zu weiteren Komplikationen führt.

Im folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, von einfachen Modellbildern ausgehend auf die Vielfalt der Erscheinungsformen in der Adsorption hinzuweisen und diese soweit als möglich auch quantitativ zu beschreiben. Dort wo dieses nicht möglich ist, wird auf die Gründe hingewiesen. Ferner werden formelmäßige Zusammenhänge nur dann gebracht, wenn sie für das Verständnis oder für die experimentelle Durchführung von Adsorptions-Messungen von Nutzen sind. Ganz allgemein kann man aber sagen, daß der Mechanismus der Physisorption erheblich einfacher ist als der der Chemisorption.

Während die Physisorption im allgemeinen rasch und reversibel verläuft und für die Desorption praktisch keine zusätzliche Energie erforderlich ist, kann die einmal abgelaufene Chemisorption der Teilchen häufig nur durch *erhöhte Energiezufuhr* – z. B. durch Erhöhung der Temperatur – wieder rückgängig gemacht werden. Eine Desorption läuft also nach erfolgter Chemisorption in vernünftigen Zeiten nur dann ab, wenn man bei Erniedrigung der Konzentration der Teilchen in der Gasphase oder in der Flüssigkeit gleichzeitig Energie

zuführt. Dies kann einmal durch eine Erhöhung der Temperatur oder zum anderen bei photoleitenden Adsorbentien auch durch Einstrahlung von Licht ins Grundgitter erreicht werden. Ferner sei noch erwähnt, daß die Physisorption bei nicht zu niedrigen Temperaturen im allgemeinen durch keinen Folgeschritt „verfälscht“ wird. Geht man jedoch zu sehr tiefen Temperaturen (z. B. zu Temperaturen des flüssigen N_2 oder Ar) über, so kann die monomolekulare Bedeckung, die im Grenzfall einer idealen Physisorption auftritt, durch mehrmolekulare Inseln bedeckt werden, was zu einer Komplizierung der Beschreibung der Adsorption führt. Aber gerade dieser Fall hat *Brunauer, Emmett* und *Teller* [3] zu einem Meßverfahren der spezifischen Oberfläche pulverförmiger Adsorbentien geführt, über das noch berichtet wird.

Erheblich komplizierter wird der Mechanismus der Gasaufnahme, wenn die Physisorption von einer Chemisorption bzw. Ionosorption gefolgt wird. Infolge des Wirksamwerdens chemischer Bindungskräfte können in einem Fall die anfänglich adsorbierten Teilchen entweder direkt oder bei Vorliegen von Molekülen nach erfolgter Dissoziation in Atome in das Innere des Festkörpers eindringen (**Absorption = Inlösunggehen**). Solche Vorgänge sind in der Tat z. B. bei der Adsorption von Wasserstoff an Palladium und von Sauerstoff an Silber beobachtet worden. Im anderen Fall kann das ionosorbierte Teilchen auch ein Austreten von Gitterteilchen oder fehlgeordneten Ionen aus dem Adsorbens unter Bildung einer Oberflächenverbindung verursachen. Ganz allgemein kann man mit Oberflächenreaktionen immer dann rechnen, wenn der Wert der *Gibbs*-Energie ΔG negativ, die Temperatur nicht zu niedrig ist und wenn außerdem fehlgeordnete Ionen im Adsorbens zur Verfügung stehen bzw. Gitterteilchen unter Zurücklassung von Leerstellen im Gitter des Adsorbens erhältlich sind. So wird man beispielsweise neben der Adsorption stets mit einer Oxidbildung rechnen müssen, wenn die Adsorption von Sauerstoff an Kobalt oder Eisen bei Temperaturen $> 0^\circ C$ ermittelt wird. In ähnlicher Weise wird die Adsorption von CO an ZnO oder NiO von einer mehr oder minder starken CO_2 -Bildung begleitet sein, eine Tatsache, die beim Studium der Adsorption von zahlreichen Autoren nicht oder nur ungenügend berücksichtigt wird. Leider ist der Unterschied zwischen einer Chemisorption und einer Verbindungsbildung nicht immer leicht zu erkennen.

Ohne Zweifel ist für Art und Ausmaß der Adsorption nicht nur die Struktur der zur Adsorption geladenen Teilchen maßgebend sondern auch die Struktur der Oberfläche des Festkörpers, die sich im Kristallgitter und seiner Fehlordnung äußert. Im Falle eines halbleitenden Festkörpers, wie z. B. eines Oxids oder Sulfids, spielt für den Ablauf einer Adsorption die Fehlordnungsstruktur sowohl im Innern als auch an der Oberfläche eine maßgebende Rolle. Da eine Mitwirkung dieser Fehlordnungsstellen auch heute noch nicht genügend aufgeklärt ist, erscheint es daher nicht verwunderlich, daß man sich zunächst unter Verzicht auf atomistische Bilder rein phänomenologisch mit

der Oberflächenenergie beschäftigte [4]. In den letzten 20 Jahren sind diese Betrachtungen durch Einführung der elektronischen Wechselwirkung mit Hilfe der Metallelektronen-Theorie auf der einen Seite und der Halbleiter-Theorie auf der anderen Seite vertieft worden [5, 6], was zu neuen Erkenntnissen und experimentellen Fragestellungen geführt hat.

Die Adsorption an festen Stoffen ist aufs engste mit der Erscheinung der heterogenen Katalyse, der Flotation bei der Erzaufbereitung, der Benetzung und der Schmierung aufeinander gleitender Werkstücke verbunden, also mit Vorgängen, die technisch von größter Bedeutung sind. Im folgenden werden wir uns zunächst einmal mit der Natur der Bindungskräfte der Adsorption beschäftigen und anschließend mit den häufig beobachtbaren Adsorptions-Isothermen, die man zur ersten Charakterisierung eines Adsorptionsvorgangs verwendet. Danach werden die verschiedenen Formen der Adsorption behandelt, wobei der elektronischen Wechselwirkung wegen ihrer großen Bedeutung ein etwas breiterer Raum gewidmet wird.

Die entscheidende Mitwirkung der Adsorption und Chemisorption bzw. Ionosorption soll dann an einigen ausgewählten Beispielen aufgezeigt werden. Hier bietet sich besonders der Ablauf einer Reaktion in Gegenwart einer Festkörper-Oberfläche an, also ein Beispiel aus der heterogenen Katalyse, wo zumindest einer der Reaktionspartner adsorbiert wird und damit für den Ablauf an der Festkörper-Oberfläche verantwortlich ist. In gleicher Weise wird sowohl die Metalloxidation als auch die Erzreduktion durch Adsorptions- bzw. Chemisorptionsschritte eingeleitet, die unter gewissen Versuchsbedingungen – d. h. bei genügend raschen Transportvorgängen sowohl in der Gasphase als auch im Kristall – auch den zeitlichen Ablauf dieser Reaktionen bestimmen können. Als weiteres Beispiel, wo selektive Adsorptionsprozesse mehrerer Teilchensorten eine Rolle spielen, sei die Gaschromatographie und auch die Dünnschicht-Chromatographie genannt, wo das selektive Adsorptionsverhalten der Teilchensorten zur analytischen Trennung verwandt wird. Adsorptionsprozesse werden auch zur Rückgewinnung wertvoller Abgase eingesetzt oder auch zum Abfangen giftiger Gase (Gasmasken) verwandt.

Schließlich sei noch an die bereits oben erwähnte Flotation erinnert, wo Adsorptionsvorgänge und Benetzungsphänomene den Ablauf bestimmen.

1.1 Über die Bindungsenergien der Adsorption

Wenn Moleküle, Atome oder Ionen an der Oberfläche eines Festkörpers adsorbieren, werden sie an der Oberfläche verschiedenen Bindungsarten ausgesetzt. Zum Beispiel können die adsorbierten Teilchen durch Attraktionskräfte im

Sinne der *van der Waalsschen* Energie an der Oberfläche festgehalten werden. Die *van der Waalssche* Energie ist im allgemeinen sehr schwach. Jedoch existieren auch stärkere physikalische und chemische Wechselwirkungen, die für den Zustand und das Ausmaß der Adsorption maßgebend sein können. Bindungstyp und Bindungsenergie bestimmen die Art der Adsorption. In diesem Kapitel werden wir einige der möglichen Arten der Bindungsenergie behandeln.

Als Parameter benützt man die Adsorptionsenergie. Wenn wir normalerweise einen Adsorptionsvorgang erörtern, überlegen wir uns zunächst den Ursprung der Wechselwirkung und dann die zu erwartende Größe der Adsorptionsenergie, die durch diese Wechselwirkung verursacht ist. Ferner haben wir es sowohl mit einer chemischen als auch mit einer elektrostatischen Wechselwirkung zu tun, je nachdem ob chemische Energie oder elektrostatische Energie vorherrscht. Für die chemische Energie wird meistens die Einheit Kilocalorie je Mol [kcal/Mol] oder auch Joule/Mol benutzt, d. h. es wird die Energie in Kalorien oder in Joule angegeben, wenn $6,023 \times 10^{23}$ Moleküle (= 1 Mol) adsorbiert sind. Wenn aber eine elektrostatische Energie überwiegt, ist es für die theoretische Behandlung oft wünschenswert, die Maßeinheit Elektron-Volt je Teilchen [eV] zu benutzen. Das ist die Energie, die ein Teilchen mit einer einzelnen Elektronenladung erhält, wenn es eine Spannung von 1 Volt passiert. Hierbei entspricht 1 eV der Wert von 23,06 kcal/Mol.

Im allgemeinen interessieren wir uns für die Adsorptions-Energie, die zwischen einigen kcal/Mol und etwa einhundert kcal/Mol liegt. Beträgt die Adsorptionsenergie nur einige kcal/Mol, so laufen Adsorptions- und Desorptionsvorgänge im allgemeinen schon unterhalb 100°K ab. Wenn jedoch die Adsorptionsenergie etwa 100 kcal/Mol beträgt, so ist normalerweise eine Desorption ohne chemische Reaktion nicht möglich. In diesem Falle muß die Temperatur so hoch gewählt werden, daß der Festkörper vor der Desorption der adsorbierten Teilchen schmelzen kann.

1.1.1 *van der Waals Energie*

Jedes Molekül ist mehr oder minder stark polarisierbar, d. h. die negative Elektronenwolke kann relativ zum positiven Kern verschoben sein. Wenn zwei Moleküle oder ein Molekül und ein Festkörper in Nachbarschaft gebracht werden, findet eine kleine Verschiebung der Elektronenwolken statt, so daß jeder der beiden Partner einen Dipol bildet, wobei eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung herrscht. Die hierbei herrschende Energie nennt man die *van der Waals-Energie*. Aber auch die bei der Physisorption von Xenon beobachtete *van der Waals-Energie* beruht auf einer Dipol-Wechselwirkung.

Wie bereits erwähnt, ist die *van der Waals*-Energie im allgemeinen klein. Andere schwache Energien, die an einem adsorbierten Molekül wirken, werden der Einfachheit halber auch als *van der Waals*-Energien bezeichnet. In Abb. 1.1 ist die Energie gegen die Entfernung aufgetragen. Hierbei bedeutet r die Entfernung zwischen einem Gasmolekül und der Festkörper-Oberfläche.

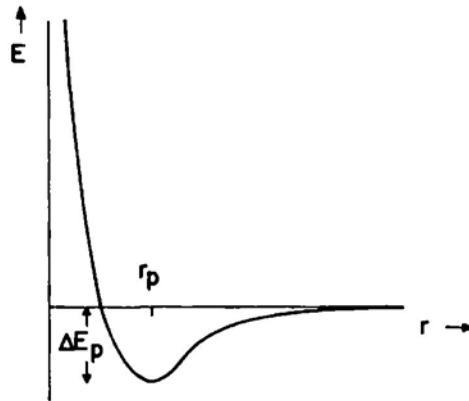


Abb. 1.1 Schematische Darstellung des örtlichen Verlaufs der Energie E des Systems beim Nähern eines Teilchens an die Oberfläche des Adsorbens. ΔE_p = Energie der Physisorption und r_p der Abstand des Teilchens.

Die Energie E ist die Energie des gesamten Systems, also des Festkörpers und des Moleküls. Wir setzen E gleich null, wenn die Entfernung des Moleküls von der Oberfläche unendlich ist. Nähert sich nun das Molekül der Festkörper-Oberfläche, dann verursacht die nach dem r^{-6} -Gesetz wirkende *van der Waals*-Energie eine Erniedrigung der Systemenergie. Das r^{-6} -Gesetz entstammt der Dipol-Dipol-Theorie. Es ist wichtig festzustellen, daß mit einem solchen Kraftgesetz das Teilchen sehr in die Nähe der Oberfläche gelangen muß, bevor es zu einer erkennbaren Energie-Erniedrigung kommen kann. Wegen der starren Atome des Festkörpers kann das adsorbierende Molekül natürlich nicht die Lage $r = 0$ erreichen. Eine abstoßende Kraft mit einer sehr hohen r -Abhängigkeit (etwa r^{-12}) gibt mit $r \rightarrow 0$ eine immer größer werdende Energie. Hieraus erklärt sich das Auftreten eines Energie-Minimums bei etwa 3–8 kcal/Mol.

1.1.2 Aktivierungsenergie

Im folgenden werden wir Adsorptionsenergien diskutieren, wo chemische Bindungen und große elektrostatische Wechselwirkung auftreten. Es ist beobachtet worden, daß, bevor solche starken Bindungsenergien zur Wirkung kommen, die adsorbierenden Moleküle eine Aktivierungs-Energie überwinden müssen. Diese für die Adsorption des Moleküls notwendige Energie ist aus zwei Gründen wichtig. Einmal hängt die gemessene Adsorptionsenergie von solchen

Änderungen ab. Zum anderen kann die Adsorption nicht ablaufen, wenn nicht die Möglichkeit besteht, den „Aktivierungsberg“ zu überwinden, der für das Einleiten der Adsorption benötigt wird. Diese für den Ablauf der Adsorption erforderliche Energie wird als **Aktivierungsenergie** bezeichnet.

Als Beispiel wählen wir die Adsorption eines Sauerstoff-Moleküls. Hierbei wird oft erwartet, daß das Molekül sich während der Adsorption in zwei Atome spaltet. Um einen solchen Schritt aber zu verursachen, muß eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. In Abb. 1.2 sind in einem von *Lennard-Jones* [7] vorgeschlagenem Schema die Energieverhältnisse qualitativ dargestellt. Kurve M entspricht der in Abb. 1.1, d. h. sie zeigt die Energie des Systems, wenn ein Molekül (z. B. Sauerstoff) sich der Oberfläche nähert. Sie ist am niedrigsten, wenn das Molekül einen Abstand r_p erreicht hat. Kurve A stellt die Systemenergie dar, wenn zwei Atome sich der Oberfläche nähern. Die Größe ΔE_∞ bedeutet die je Molekül erforderliche Energie, um das Molekül in zwei Atome zu spalten. In unmittelbarer Nähe der Oberfläche wird eine relativ große Bindungsenergie beobachtet, die sich aus der Summe $\Delta E_A + \Delta E_\infty$ zusammensetzt. Wenn ein Molekül sich erst spaltet und dann die Atome adsorbieren, beträgt die Netto-Bindungsenergie je Molekül ΔE_A .

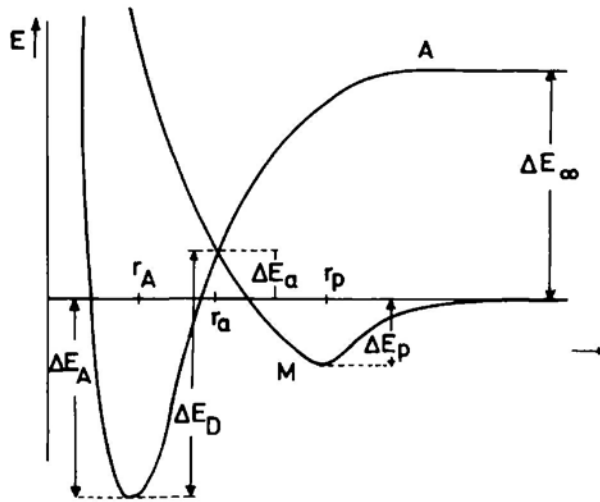


Abb. 1.2 Schematische Darstellung der Physisorption (Kurve M mit ΔE_p) und der Chemisorption (Kurve A mit $\Delta E_A = \Delta E_C$) des Moleküls nach der Dissoziation. ΔE_a = Aktivierungsenergie, ΔE_D = Desorptionsenergie, ΔE_∞ = Dissoziationsenergie und r_p , r_a und r_A die zugehörigen Abstände.

Dieses einfache Modell zeigt allerdings nicht, was für eine Bindungsart zwischen Atom und Oberfläche des Adsorbens zustandekommt. Ungeachtet dessen erscheint es jedoch nützlich zu wissen, daß oft zuerst das Molekül eine Aktivierungsenergie überwinden muß, bevor es mit chemischen Bindungskräften adsorbieren kann.

Um ein Atom zu adsorbieren, kann das Molekül in der Gasphase dissoziieren. Im Falle eines solchen Schrittes ist dann ΔE_∞ die Aktivierungsenergie. Normalerweise ist aber die Aktivierungsenergie wesentlich kleiner als ΔE_∞ . Dieser Sachverhalt ist in Abb. 1.2 zu erkennen, obgleich die Gründe dafür gegenwärtig nicht ganz geklärt sind. Wenn ein Molekül aber die Entfernung r_a erreichen kann, dann ist die Systemenergie gleich und unabhängig davon, ob die adsorbierenden Teilchen aus Molekülen oder aus Atomen bestehen. Deshalb können sich die Moleküle während der Adsorption spalten und als Atome chemische Adsorptionsbindungen eingehen. Um diesen Zustand aber zu erreichen, benötigt das System nur die Energie ΔE_a , die viel kleiner als ΔE_∞ ist.

Im allgemeinen kann man fast immer beim Ablauf einer Adsorption eine Aktivierungsenergie finden. Eine Ausnahme scheint die *van der Waalssche* Adsorption zu machen. Auch ist es möglich, daß des öfteren bei der Adsorption von Atomen (wie z. B. von Wasserstoff-Atomen, die vorher erzeugt wurden) praktisch keine Aktivierungsenergie beobachtbar ist. Aber diese Fälle sind im allgemeinen selten.

1.1.3 Die Coulomb-Energie

In diesem Kapitel interessieren wir uns für die Energie, die zwischen dem Kristallgitter und einem adsorbierenden Ion ausgetauscht wird. Ist ein Ion an einer Festkörper-Oberfläche angekommen, so werden natürlich stärkere elektrostatische Kräfte wirksam werden als beim Eintreffen eines Moleküls oder eines Atoms. Meistens gibt es aber keine Ionen in der Gasphase. Obgleich Ionen in einer flüssigen Phase (Elektrolyt), wie z. B. Na^+ - und Cl^- -Ionen in einer wäßrigen Lösung, vorhanden sind, wirken sie aber durch die Anwesenheit der polarisierbaren Wassermoleküle und ihrer Ionen (Solvathülle) beinahe neutral während des Adsorptionsvorgangs. Aus diesem Grunde ist es verständlich, wenn uns besonders zwei Grenzfälle interessieren. Im ersten Fall soll der elektrostatische Effekt so stark sein, daß ein adsorbierendes neutrales Molekül in ein positives und ein negatives Ion gespalten wird. Im zweiten Fall soll in der flüssigen Lösung die elektrostatische Kraft so groß sein, daß die Solvathülle zerstört wird und die Ionen direkt am Festkörper adsorbieren können.

Um aber ein Molekül zu spalten, müssen die attraktiven Kräfte so stark sein, daß sowohl die positiven als auch die negativen Ionen festgehalten werden. Das ist aber bevorzugt an der Oberfläche eines Ionenkristalls, wie z. B. NaCl oder ZnO , möglich. Hier werden die Gitterkationen die negativen Ionen des adsorbierenden Stoffes und die Gitteranionen die positiven Ionen anziehen. In einem solchen Fall kann die Adsorption überwiegend durch eine elektrostatische Energie erfolgen, die *Coulomb-Energie* heißt.

Wahrscheinlich ist der wichtigste Fall des Auftretens der *Coulomb*-Energie bei der Adsorption des Wassers zu suchen. An praktisch allen Isolatoren, wenn sie nicht stark im Vakuum geglüht wurden, findet man Wasser, das sich adsorbiert als Molekül aber auch in dissoziierter Form als H^+ und OH^- -Ion an der Oberfläche befindet, wo es durch starke elektrostatische Wechselwirkung festgehalten wird. Dies wurde aus Infrarot-Messungen beobachtet.

Die Theorie der elektrostatischen Adsorptionsbindung ist nicht schwer zu verstehen. Um die attraktive Kraft abzuschätzen, muß man bei der Auswertung sämtliche Ionen des Festkörpers berücksichtigen. Wenn ein adsorbiertes, negativ geladenes Ion sich neben einem Kation des Festkörpers befindet, übt das benachbarte Kation eine starke attraktive Kraft aus. Die daneben liegenden Anionen aber üben ihrerseits eine, wenn auch schwächere abstoßende Kraft aus. Die darauf folgenden Kationen üben eine noch schwächere Kraft aus, usw. Alle Moleküle des Festkörpers müssen gezählt werden, was für die Berechnung im Sinne der *Madelung*-Theorie erforderlich ist. Das an der Stelle des Ions herrschende berechenbare Potential wird als *Madelung*-Potential bezeichnet. In der Theorie von *Madelung* ist die mathematische Analyse ursprünglich nur für Kristallionen berechnet worden. Kürzlich hat aber *Mark* [8] die theoretische Behandlung auf adsorbierte Fremdionen erweitert. So konnte er beispielsweise für die Energie der Adsorption von O_2 an gut leitenden ZnO unter Ausbildung von O_2^- einen Wert zwischen 1,5 und - 7,5 eV berechnen. Diese großen Unterschiede kommen dadurch zustande, weil einmal ein negatives Ion an einem negativen Sauerstoff-Anion des Gitters adsorbieren kann, was eine positive Energie zur Folge hat. Wenn aber das negative Ion über einem positiven Zinkion adsorbiert, tritt eine negative Energie auf, die aber nicht angegeben werden kann, da sie von der Ladung des Zinkions abhängt, die man nicht ohne weiteres abschätzen kann. Wenn die Ladung etwa + 2 wäre, würde die Energie ungefähr - 7,6 eV betragen. Wenn die Ladung hingegen nur in der Nähe von + 1 liegt, beträgt die Energie nur - 0,85 eV. Trotz der hier geschilderten Schwierigkeiten ist es doch nützlich, sich mit solchen Energiebetrachtungen zu beschäftigen, falls man an der Adsorption von Ionen an Oberflächen von Ionenkristallen interessiert ist.

1.1.4 Chemische Bindung und Dissoziation

Es ist eine bekannte Tatsache, daß an der Luft lagernde Metalle wie z. B. Eisen und Kupfer, auch bei Zimmertemperatur sich mit einer Oxidschicht überziehen. Die Energie einer solchen Oxidbildung ist bekannt und auch leicht zu bestimmen, sie liegt gewöhnlich zwischen 10 und einigen 100 kcal/Mol (oder zwischen 0,5 und 8 eV/Molekül). Man sollte also an einer reinen, sauerstofffreien Metalloberfläche bei der Adsorption der ersten Sauerstoffatome

eine ähnliche Bindungsenergie erwarten, wie sie bei der Oxidation auftritt. Auf Grund dieser Tatsache sollten derartige Adsorptionsvorgänge mit dem Auftreten großer Energien verbunden sein.

Die hierbei auftretenden chemischen Bindungen werden nun auf Grund ihrer verschiedenen elektronischen Strukturen verschieden klassifiziert. Befindet sich beispielsweise ein Elektron ganz in der Nähe des adsorbierten Atoms oder Moleküls oder ist ein Elektron vom adsorbierten Atom oder Molekül abdissoziiert, so spricht man von einer ionischen Bindung. Fluktuieren die wechselwirkenden Valenzelektronen aber zwischen den adsorbierten Molekülen und den Gitter-Bausteinen des Festkörpers, dann sprechen wir von einer kovalenten Bindung. Im allgemeinen werden aber bei der Adsorption gemischte Bindungsarten auftreten, von denen ein Teil ionisch und ein Teil kovalent sein kann.

Auch muß berücksichtigt werden, daß es sich nicht nur um ein Elektron handelt, das an der Adsorption beteiligt ist. Vielmehr müssen die wechselwirkenden Elektronen, die bei der Adsorption engagiert sind, dem Kollektiv des ganzen Festkörpers zugeordnet werden. Hierdurch wird allerdings der Mechanismus der Adsorption noch komplizierter. Die hierbei zu erwartenden Bindungsenergien sind wohl von derselben Größe (zwischen 10 und einigen 100 kcal/Mol), die Modelle aber unübersichtlicher.

1.1.5 Ionosorption

Ein häufiger, aber besonderer Grenzfall ist die Adsorption an einem Isolator oder Halbleiter, wobei die adsorbierenden Teilchen tief im Kristall gelegene Elektronen einfangen bzw. auch solche in das Kristallinnere abgeben können. Als Beispiel wählen wir die Adsorption von Sauerstoff an Zinkoxid unter Bildung von O_2^- -Teilchen, die durch eine Physisorption eingeleitet wird



und durch Einfangen von Elektronen



beendet wird.

Hier bedeutet e' ein freies Elektron und das liegende Kreuz kennzeichnet den elektrisch neutralen Zustand. Da im stöchiometrisch zusammengesetzten, ungestörten Zinkoxid nur Zn^{++} - und O^- -Ionen auftreten, haben die Zinkionen dem adsorbierenden Sauerstoff-Molekülen keine Valenzelektronen anzubieten. Auch die an den auf Gitterplatz befindlichen O^- -Ionen gehörenden Elektronen können dem adsorbierenden Sauerstoff nicht zur Verfügung gestellt