

# Kinetischer Adsorptions-Isotopie-Effekt von $\text{CH}_4$ und $\text{CD}_4$ bei Molekularströmungsversuchen

W. Roth, B. A. Gottwald und R. Haul

Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der TU Hannover

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1614–1621 [1974]; eingegangen am 25. August 1974)

*Kinetic Adsorption Isotope Effect of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CD}_4$  in Molecular Flow Experiments*

Transient molecular flow studies of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CD}_4$  and mixtures using a Pyrex glass capillary were carried out under UHV-conditions at temperatures between 77.4 and 115 K and pressures between  $10^{-5}$  and  $10^{-3}$  Torr ( $10^{-3} < 0 < 10^{-1}$ ). The simultaneous recording of different components of the gas mixtures is achieved by means of a quadrupole mass spectrometer. The temperature dependence of the observed adsorption isotope effects is discussed in terms of the changes of the internal and external vibrations of the molecules caused by adsorption. The behaviour of gas mixtures was simulated by a numerical calculation.

## I. Einleitung

In Analogie zum Verdampfungsgleichgewicht treten auch bei der Physisorption von Molekülen an Festkörperoberflächen Isotopie-Effekte auf, die über molekulare Wechselwirkungskräfte Aufschluß geben können. Ausgehend von der statistischen Theorie der Dampfdruck-Isotopie-Effekte, wie sie vor allem von Bigeleisen<sup>1</sup> entwickelt worden ist, hat van Hook<sup>2</sup> auch die Adsorptions-Isotopie-Effekte (AIE) theoretisch behandelt.

Für die Prüfung der theoretischen Ansätze stehen experimentelle Untersuchungen insbesondere der Adsorption von  $\text{H}_2/\text{D}_2$  und  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$  an verschiedenen Oberflächen zur Verfügung. So haben Constabaris, Sams und Halsey<sup>3</sup> volumetrische Messungen des Adsorptionsgleichgewichts an graphitisiertem Kohlenstoff ausgeführt. Überraschenderweise wurde bei Temperaturen um 230 K beobachtet, daß im Gegensatz zu den Wasserstoff-Isotopen beim Methan das leichtere Molekül bevorzugt adsorbiert wird. Das gleiche Ergebnis erhielten Gant und Young<sup>4</sup> bei der gaschromatographischen Trennung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CD}_4$  bei hohen Temperaturen mit Hilfe einer Aktivkohlenstoff-Kolonne. Inzwischen wurde eine Reihe von Untersuchungen über die gaschromatographische Trennung von isotopen Methanen publiziert, insbesondere wurde auch die Temperaturabhängigkeit des AIE verfolgt. Als Kolonnenfüllung verwendeten Phillips und van Hook<sup>5</sup> poröses Vycor-Glas und di Corcia und Liberti<sup>6</sup> Rußkoh-

lenstoff, Kohlenstoff-Fäden und geätztes Natrium-Glas. Im Vergleich hierzu herrschen bei Anwendung der Kapillar-Gaschromatographie-Technik einfachere Verhältnisse, weil Diffusionsprozesse innerhalb der Adsorbensteilchen entfallen. So verwendeten Bruner, Cartoni und Liberti<sup>7</sup> Glaskapillaren, deren Innenwandungen entweder chemisch vorbehandelt oder mit einem Flüssigkeitsfilm benetzt waren.

Im Hinblick auf ein Studium der molekularen Wechselwirkung bei der Adsorption an Festkörperoberflächen liegen noch eindeutigere Versuchsbedingungen vor, wenn bei Anwendung der Molekularströmungstechnik unter UHV-Bedingungen auf ein Trägergas verzichtet wird. Diese Methode ist von uns wiederholt zur Untersuchung der Adsorption bei extrem niedrigen Oberflächenbelegungen verwendet worden<sup>8</sup>. Während im stationären Strömungszustand die durchgesetzte Anzahl von Molekülen unabhängig von deren Verweilzeit an der Oberfläche ist, hängt der Anlaufvorgang der Molekularströmung, d. h. der Übergang in den stationären Zustand, entscheidend hiervon ab. Diese Meßmethode erscheint daher zum Studium kinetischer Adsorptions-Isotopie-Effekte besonders geeignet.

## II. Experimentelles

Der an anderer Stelle<sup>9, 10</sup> im einzelnen beschriebenen Versuchsanordnung zur Verfolgung des Anlaufvorgangs der Molekularströmung (freie Weglänge  $\gg$  Durchmesser der Kapillare) liegt folgendes Meßprinzip zugrunde: Eine im UHV ( $10^{-9}$  Torr) bei etwa 300 °C ausgeheizte und anschließend bei der Versuchstemperatur thermostatisierte Pyrexglas-kapillare (Kapillare 1: Durchmesser 0,506 mm,

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Haul, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der TU, D-3000 Hannover, Callinstraße 46.

Länge 49,1 cm; Kapillare 2: Durchmesser 0,197 mm, Länge 37,4 cm) ist mit ihrem Eingang über ein Ventil an ein Gasreservoir angeschlossen, in dem sich das Meßgas (CH<sub>4</sub>, CD<sub>4</sub> oder Gemische) bei einem während der Versuchszeit konstanten Druck befindet. Der Ausgang der Kapillare wird über einen Strömungswiderstand mit einer Turbomolekularpumpe ständig auf einem Druck gehalten (etwa  $10^{-8}$  Torr), der sehr klein ist im Vergleich zum Einlaßdruck des Meßgases. Zu einem definierten Zeitpunkt läßt man das Meßgas in die Kapillare einströmen und registriert die Zahl der in der Zeiteinheit aus der Kapillare austretenden Moleküle in Abhängigkeit von der Zeit. Zu diesem Zweck wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet, so daß bei Strömungsversuchen mit Gasgemischen die Anlaufvorgänge der Molekularströmung der isotopen Gase simultan aufgenommen werden konnten.

Als Meßgas wurde Methan der Firma L'Air Liquide mit einer Reinheit von 99,95% sowie deuteriertes Methan der Firma Merck, Sharp & Dohme Ltd. mit einer Reinheit von 99% verwendet.

### III. Auswertung und Meßergebnisse

Typische Meßkurven sind in Abb. 1 wiedergegeben, wobei als Ordinate die auf den stationären Zustand bezogene Ausströmung aus der Kapillare auf-

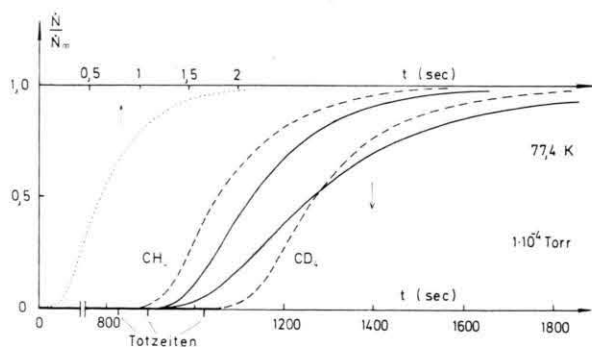


Abb. 1. Experimentelle Anlaufvorgänge der Molekularströmung; durchgezogene Kurven: CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> in einem 1 : 0,8 Gemisch, Totzeit  $t_0 = 895$  sec; gestrichelte Kurven: reines CH<sub>4</sub> bzw. CD<sub>4</sub>,  $t_0' = 830$  sec,  $t_0 = 1020$  sec; punktierte Kurve: Anlaufvorgang ohne Adsorption (Bezugskurve).

getragen ist ( $\dot{N}$  Anzahl der in der Zeiteinheit austretenden Teilchen). Die Form der Anlaufkurve hängt von dem Verhältnis der mittleren Verweilzeit der Moleküle an der Oberfläche und der Flugzeit zwischen zwei Wandstößen ab. Bei der punktierten eingezeichneten Kurve ist die Verweilzeit gegenüber der Flugzeit zu vernachlässigen, wie dies bei hin-

reichend hohen Temperaturen zutrifft. Ist dagegen die Verweilzeit nicht vernachlässigbar klein und abhängig von der Oberflächen-Belegungsichte, so ergibt sich ein Kurvenverlauf, der durch Streckung um einen Streckungsfaktor  $a$  und durch Verschiebung um eine Totzeit  $t_0$  aus der für vernachlässigbare Adsorption geltenden Bezugskurve entsteht. Das Auftreten einer Totzeit wird dadurch bewirkt, daß bei der Adsorption an einer energetisch heterogenen Oberfläche ein Teil der Moleküle anfänglich, d. h. bei geringen Oberflächenbelegungen, relativ fest gebunden ist.

Aus den Meßkurven wurden die Kurvenparameter  $a$  und  $t_0$  bestimmt, die nach Gottwald und Haul<sup>8</sup> auch die Ermittlung von Gleichgewichts-Adsorptionsisothermen gestatten. Die Bestimmung der Kurvenparameter erfolgte nach einem Iterationsverfahren, das gleichzeitig den Endwert der Strömung im stationären Zustand liefert<sup>10</sup>. Dies ist insofern von Nutzen, als bei langen Meßzeiten die asymptotische Einstellung der stationären Strömung nicht abgewartet werden muß. Zur Charakterisierung des Isotopie-Effekts werden Halbwertszeiten  $t_{50}$  verwendet, die sich unmittelbar und mit größerer Genauigkeit den Meßkurven entnehmen lassen als  $a$  oder  $t_0$ . Unter der Halbwertszeit wird dabei diejenige Zeit verstanden, nach der die Anzahl der in der Zeiteinheit aus der Kapillare austretenden Moleküle halb so groß ist wie im stationären Zustand. Aus den  $t_{50}$ -Werten können nach Gottwald und Roth<sup>11</sup> Verweilzeiten der adsorbierten Moleküle errechnet werden.

Der Übergang der Molekularströmung in den stationären Zustand hängt für ein gegebenes Adsorptions-System, abgesehen von der Kapillargeometrie, sowohl vom Druck des Meßgases als auch von der Temperatur ab, da beide Größen die Verweilzeit der Moleküle an der Kapillaroberfläche beeinflussen. Eine Variation dieser Parameter ist jedoch nur in gewissen Grenzen möglich. Einerseits muß der Gasdruck am Eingang der Kapillare so groß sein, daß trotz eines Druckabfalls von etwa drei Größenordnungen längs der Kapillare ein möglichst rauschfreies Signal am Kapillarausgang registriert werden kann. Andererseits muß die Bedingung für die Molekularströmung erfüllt sein, d. h. die freie Weglänge der Moleküle im Gasraum muß hinreichend groß im Vergleich zum Kapillardurchmesser sein. Die Meßtemperaturen müssen so gewählt werden, daß bei tiefen Temperaturen die Ver-

daß bei hohen Temperaturen der Anlaufvorgang der Molekularströmung für die verwendete Registrierereinrichtung nicht zu schnell abläuft.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen wurden folgende Messungen durchgeführt. Bei den Temperaturen 77,4 und 90,2 K wurden Anlaufvorgänge in Abhängigkeit vom CH<sub>4</sub>- oder CD<sub>4</sub>-Druck zwischen etwa 10<sup>-5</sup> und 10<sup>-3</sup> Torr aufgenommen (Kapillare 1). In Abb. 2 sind die diesen Strömungssuchszeiten nicht unzureichend lang werden und

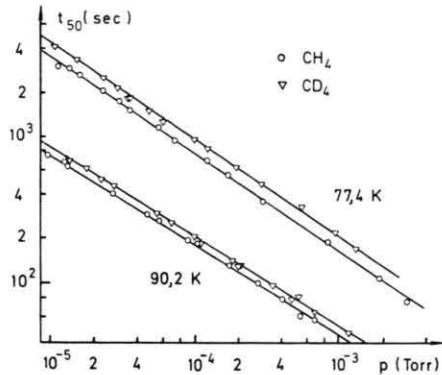


Abb. 2. Halbwegszeiten  $t_{50}$  in Abhängigkeit vom Druck (Kapillare 1).

kurven entnommenen Halbwegszeiten doppeltlogarithmisch in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Bei höheren Temperaturen bis etwa 115 K wurde mit einem konstanten Einlaßdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr gearbeitet (Kapillare 2), um die Zahl der Messungen zu begrenzen. Die entsprechenden Halbwegszeiten sind in Abhängigkeit von der Temperatur in

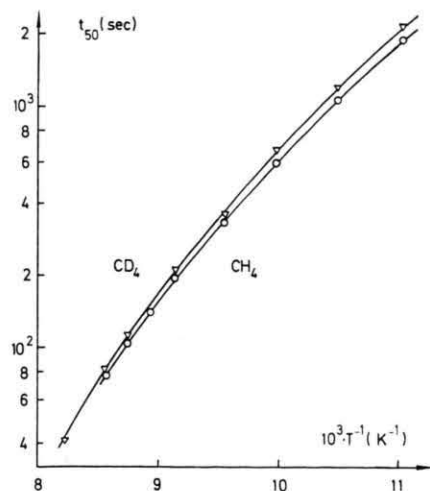


Abb. 3. Halbwegszeiten  $t_{50}$  in Abhängigkeit von der Temperatur (Kapillare 2).

Abb. 3 dargestellt. Neben diesen Experimenten wurden bei 77,4 K Strömungsversuche mit Gasgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung ausgeführt (Kapillare 1), wobei die gleichzeitige Auströmung von CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> aus der Kapillare mit dem Quadrupol-Massenspektrometer registriert wurde. Ein typisches Ergebnis solcher simultan aufgenommenen Anlaufvorgänge ist in Abb. 1 ebenfalls veranschaulicht.

#### IV. Diskussion

Wie Abb. 2 zeigt, ergeben sich bei doppeltlogarithmischer Auftragung der Halbwegszeiten gegen den Meßgasdruck Geraden. Eine solche Abhängigkeit liegt nach Gottwald und Roth<sup>11</sup> vor, wenn die Adsorption der Moleküle an der Kapillaroberfläche durch Freundlich-Isothermen beschrieben werden kann:

$$n^s = k p^\alpha, \quad (1)$$

wobei  $n^s$  die Belegungsichte ist und die Konstanten  $k$  und  $\alpha$  von der Temperatur abhängen. Unter diesen Umständen ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Halbwegszeit  $t_{50}$  und dem Druck  $p$ <sup>11</sup>:

$$t_{50} = 1,23 \cdot \left(\frac{L}{2r}\right)^2 \cdot \left(\frac{k_r}{3}\right)^\alpha \left(\frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\right)^{2-\alpha}. \quad (2)$$

Hierbei bedeuten:  $L$  Kapillarlänge,  $2r$  Kapillardurchmesser,  $M$  Molmasse.  $k_r$  gibt den Zusammenhang zwischen der mittleren Verweilzeit  $\tau$  der Moleküle an der Oberfläche und der Belegungsichte  $n^s$  an:

$$\tau = k_r \cdot (n^s)^{1-1/\alpha}. \quad (3)$$

In Übereinstimmung hiermit erhält man nach Auswertung der Strömungsexperimente mit dem in Abschnitt III zitierten Verfahren<sup>8</sup> Adsorptionsisothermen, die sich in doppeltlogarithmischer Auftragung durch Geraden darstellen und somit als Freundlich-Isothermen auffassen lassen (vgl. Abbildung 4).

Aus den Abbn. 2 und 4 ist ersichtlich, daß die bei den Auftragungen nach Gl. (1) bzw. Gl. (2) sich ergebenden Geraden jeweils bei 77,4 und 90,2 K parallel verlaufen. Daraus folgt, daß für CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> die Exponenten  $\alpha$  gleich groß sind:  $\alpha = 0,33$  bei 77,4 K und  $\alpha = 0,39$  bei 90,2 K. Nach Halsey<sup>12</sup> ist der Exponent  $\alpha$  von Freundlich-Isothermen durch die Beziehung

$$\alpha = RT/E_m(1-rT) \quad (4)$$

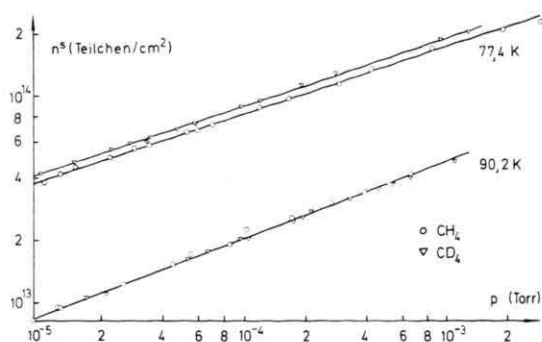


Abb. 4. Adsorptionsisothermen von CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> an Pyrexglas.

gegeben. Dabei berücksichtigt  $r$  eine Abhängigkeit der Adsorptionsentropie vom Oberflächenbedeckungsgrad  $\Theta$ ;  $E_m$  ist ein Energie-Parameter, der die exponentielle Verteilung der Adsorptionsenergien charakterisiert. Die gefundenen  $\alpha$ -Werte lassen sich gut mit  $r \cong 0$  und  $E_m = 463$  cal/mol beschreiben. Aus der Tatsache, daß sich für CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> der gleiche  $E_m$ -Wert ergibt, kann man schließen, daß die Pyrexglasoberfläche den isotopen Molekülen energetisch gleich heterogen erscheint. Dagegen ist die Größe der Halbwertszeit für beide Gase bei jeweils gleichem Druck und gleicher Temperatur unterschiedlich; 77,4 K:  $t_{50}(\text{CH}_4)/t_{50}(\text{CD}_4) = 0,794$ ; 90,2 K:  $t_{50}(\text{CH}_4)/t_{50}(\text{CD}_4) = 0,861$ . Aus Abb. 3 erkennt man, daß dieser Isotopie-Effekt mit steigender Temperatur kleiner wird. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus verschiedenen Untersuchungen<sup>4, 6, 7, 22</sup>. Hierbei zeigte sich, daß bei tieferen Temperaturen zuerst CH<sub>4</sub> eluiert wird und oberhalb einer Inversionstemperatur  $T_i$ , die von dem Adsorbens abhängt, sich der Adsorptions-Isotopie-Effekt (AIE) umkehrt. Dementsprechend wurde von Constabaris et al.<sup>3</sup> bei der Adsorption an graphitisiertem Kohlenstoff bei 230 K gefunden, daß Methan bevorzugt adsorbiert wird (isostere Adsorptionswärmen:  $q_{st}(\text{CH}_4) = 3,032$  kcal/mol;  $q_{st}(\text{CD}_4) = 3,005$  kcal/mol). Diese zunächst überraschende Umkehrung des AIE war Anlaß zu einer Reihe von theoretischen Arbeiten<sup>2, 13, 14</sup>.

In jedem Fall wird der Isotopie-Effekt in zwei mit der Temperatur gegenläufige Effekte aufgeteilt. Ein Beitrag rührt her von dem quantenmechanischen Masseneffekt auf die Schwingungen der adsorbierten Moleküle gegen die Oberfläche oder gegeneinander. Der andere Beitrag wird entweder auf die Beeinflussung der Dispersions-Wechselwirkungs-

Energie durch die Isotopensubstitution<sup>14</sup> oder auf unterschiedliche Beeinflussung der inneren Molekülschwingungen bei der Adsorption der isotopen Moleküle zurückgeführt<sup>2</sup>. Beide Betrachtungsweisen führen zur gleichen Temperaturabhängigkeit des AIE.

Die theoretische Behandlung von van Hook<sup>2</sup> geht aus von der Analogie zwischen der Physisorption und der Kondensation im Anschluß an die Theorie von Bigeleisen<sup>1</sup> über Dampfdruck-Isotopie-Effekte. Bei den flüssigen Methanen ist der Dampfdruck des CD<sub>4</sub> unterhalb der Inversionstemperatur von 73 K niedriger und oberhalb größer als der Dampfdruck des CH<sub>4</sub><sup>15</sup>. Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckverhältnisses  $p'/p$  (gestrichene Größen beziehen sich auf das leichtere Isotop) kann gut dargestellt werden durch:

$$\ln p'/p = A/T^2 - B/T, \quad (5)$$

wobei sich nach Bigeleisen<sup>1</sup> für die temperaturunabhängigen Konstanten  $A$  und  $B$  ergibt:

$$A = \frac{1}{24} \left( \frac{h}{k} \right)^2 [\Sigma (\nu_i'^2 - \nu_i^2)] \quad \text{„äußere“ Schwingungen,}$$

$$B = \frac{1}{2} \left( \frac{h}{k} \right) \cdot [\Sigma (\nu_{qi}' - \nu_{qi}') - \Sigma (\nu_{ci} - \nu_{ci}')] \quad \text{„innere“ Schwingungen.} \quad (6)$$

Die  $\nu_i$  stellen dabei die Eigenfrequenzen der verschiedenen Schwingungen dar. Durch  $A$  ist der Isotopie-Effekt für die zwischenmolekularen Oszillationen und Librationen der Moleküle in der kondensierten Phase gegeben.  $B$  berücksichtigt den Unterschied der Frequenzverschiebungen der inneren Molekülschwingungen, die beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase auftreten.

Gleichung (5) beschreibt den Isotopie-Effekt nicht für alle Temperaturen<sup>16</sup>, da bei hinreichend tiefen Temperaturen lediglich Nullpunktsschwingungen angeregt sind. In diesem Fall weist auch der erste Term eine  $1/T$ -Abhängigkeit auf und bestimmt im wesentlichen die Größe des Isotopie-Effekts. Dies entspricht dem „normalen“ Verhalten, bei dem die Flüssigkeit der schwereren isotopen Molekülarart den geringeren Dampfdruck besitzt. Bei höheren Temperaturen ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit gemäß Gleichung (5). Dabei sind höhere Energiezustände der inneren Schwingungen (hohe Frequenzen) noch nicht angeregt, so daß der  $B$ -Term weiterhin von  $1/T$  abhängt. Der Beitrag der äußeren Schwingungen läßt sich durch eine Quantenkorrektur 1. Ordnung mit einer  $1/T^2$ -Abhängigkeit be-

schreiben<sup>1</sup>. Die Richtung des Isotopie-Effekts hängt dann davon ab, welcher der beiden Summanden größer ist. Überwiegt der *A*-Term, so geht das Dampfdruck-Verhältnis mit steigender Temperatur asymptotisch gegen eins. Bei Überwiegen des *B*-Terms kehrt sich das Dampfdruck-Verhältnis nach Überschreiten der Inversionstemperatur um, durchläuft bei weiterer Temperatursteigerung ein Minimum und geht dann ebenfalls asymptotisch gegen eins. Analoge Überlegungen hat van Hook<sup>2</sup> für den AIE angestellt, wobei sich nunmehr Gl. (5) entsprechend auf den adsorbierten Zustand bezieht.

Zur Auswertung der Strömungsversuche muß das Verhältnis der Gleichgewichtsdrucke  $p'/p$  durch die Meßgrößen  $t_{50}'$  und  $t_{50}$  ausgedrückt werden. Nach Gl. (2) gilt für das Verhältnis der Halbwertszeiten bei gleichem Druck:

$$\frac{t_{50}'}{t_{50}} = \left(\frac{k_r'}{k_r}\right)^z \cdot \left(\sqrt{\frac{M}{M'}}\right)^{z-1}. \quad (7)$$

Für gleichen Oberflächenbedeckungsgrad  $\Theta$  gilt nach Gl. (3) für die Größen  $k_r'$  und  $k_r$ :

$$k_r'/k_r = \tau'/\tau. \quad (8)$$

Im Adsorptionsgleichgewicht ist die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich der Desorptionsgeschwindigkeit:

$$\frac{1}{4} \cdot \frac{p}{kT} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \cdot s(\Theta, T) = \frac{n^s}{\tau(\Theta, T)}, \quad (9)$$

wobei  $s$  den Haftkoeffizienten darstellt, der für beide isotope Moleküle gleich groß angenommen wird. Damit erhält man:

$$\frac{p'}{p} = \left(\frac{t_{50}}{t_{50}'}\right)^{1/2} \cdot \left(\sqrt{\frac{M'}{M}}\right)^{1/2} \quad (10)$$

und in Gl. (5) eingesetzt:

$$\frac{1}{\alpha} \cdot \ln\left(\frac{t_{50}'}{t_{50}} \cdot \sqrt{\frac{M}{M'}}\right) = \frac{B}{T} - \frac{A}{T^2}. \quad (11)$$

Bei den gaschromatographischen Trennversuchen tritt an Stelle der linken Seite von Gl. (11) nur der Logarithmus des Verhältnisses der korrigierten Retentionszeiten<sup>2</sup>. Da der Transport der Moleküle im Gegensatz zum Molekularströmungsverfahren mit der Geschwindigkeit des Trägergases erfolgt, geht das Verhältnis der Molmassen bei den gaschromatographischen Experimenten nicht ein. Der Faktor  $1/\alpha$  hat den Wert eins, wenn die Adsorption durch lineare Adsorptions-Isothermen beschrieben werden kann.

Die Meßwerte  $t_{50}'$  und  $t_{50}$  im Temperaturbereich von 90 bis etwa 115 K sind in Abb. 3 in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur dargestellt. Gleichzeitig sind Ausgleichskurven eingezeichnet, die so bestimmt wurden, daß die Quotienten der Halbwertszeiten die durch Gl. (11) gegebene Temperaturabhängigkeit befolgen. Die auf diese Weise gewonnenen Kurven geben die Meßpunkte sehr gut wieder. Die daraus bestimmten  $t_{50}'/t_{50}$ -Werte sind in Abb. 5 durch die ausgezogene Kurve dargestellt.

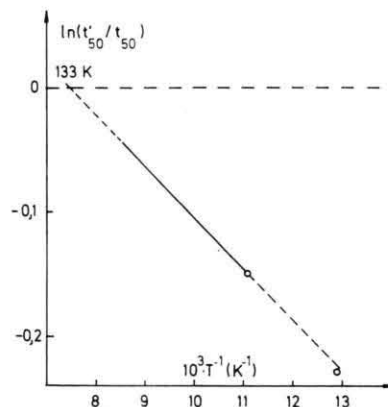


Abb. 5. Verhältnis der Halbwertszeiten von CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ferner sind die aus Abb. 2 entnommenen Halbwertszeitverhältnisse bei 77,4 und 90,2 K eingezeichnet, die mit der weiten Kapillare erhalten wurden. Man erkennt, daß diese Punkte gut auf der extrapolierten Kurve liegen. Durch Extrapolation zu höheren Temperaturen ergibt sich der Wert eins für  $t_{50}'/t_{50}$  bei 133 K. Dies stellt jedoch noch nicht die Inversionstemperatur des AIE dar, da nach Gl. (11) noch der Einfluß der unterschiedlichen Massen sowie des  $\alpha$ -Wertes entsprechend Gl. (4) zu berücksichtigen ist. Auf diese Weise ergibt sich  $T_i$  zu 100 K. Diese hier unter UHV-Bedingungen aus Molekularströmungsversuchen gewonnene Inver-

Tab. 1. Inversionstemperaturen  $T_i$  und Konstanten  $A$  und  $B$  bei der Adsorption von CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> an verschiedenen Oberflächen.

	$T_i$ (K)	$A$ (K <sup>2</sup> )	$B$ (K)	Literatur-Zitate
Pyrex-Glas	100	1780	17,8	diese Arbeit
'Wet'-Glass	133	1766	13,8	7
Etched Glass	132	—	—	6
Vycor Glass	~400	—	—	5
Graph. Carbon Black	110	1150	25,4	6
VB Carbon	—	1600	33,2	6

sionstemperatur liegt etwas niedriger als die bei gaschromatographischen Untersuchungen gefundenen (Tabelle 1). Dies kann durch unterschiedliche chemische Beschaffenheit der Glaskapillaren sowie deren unterschiedlicher Oberflächen-Vorbereitung bedingt sein. Besonders die Vorbereitung beeinflusst entscheidend die adsorbierten Mengen sowie die Adsorptionsenergien<sup>17</sup>.

In Tab. 1 sind neben den Inversionstemperaturen auch die Konstanten  $A$  und  $B$  aufgeführt, aus denen entsprechend Gl. (6) Rückschlüsse auf die verschiedenen Schwingungsfrequenzen gezogen werden können. Unter der Voraussetzung harmonischer Schwingungen und gleicher Kraftkonstanten für die isotopen Moleküle läßt sich  $A$  schreiben als<sup>2</sup>:

$$A = \frac{1}{24} \left( \frac{h}{k} \right)^2 \left[ \sum \nu'_{i,\text{tr}}{}^2 \left( 1 - \frac{M'}{M} \right) + \sum \nu'_{i,\text{rot}}{}^2 \left( 1 - \frac{I'}{I} \right) \right], \quad (12)$$

wobei  $\nu'_{i,\text{tr}}$  die Frequenzen der Oszillationen und  $\nu'_{i,\text{rot}}$  die Frequenzen der gehinderten Rotationen des leichteren adsorbierten Moleküls sind.  $I'$ ,  $I$  sind die Trägheitsmomente des CH<sub>4</sub>- und CD<sub>4</sub>-Moleküls. Die Separation in einen Librations- und einen Oszillationsanteil läßt sich mit Hilfe einer Messung von Bruner et al.<sup>7</sup> durchführen, die bei 84 K den Isotopie-Effekt für <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> und <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> bestimmt haben. Die Autoren haben einen Trennfaktor (Verhältnis der korrigierten Retentionszeiten) von 1,012 erhalten. Da sich die genannten Moleküle lediglich in ihrer Masse, nicht aber in ihren Trägheitsmomenten unterscheiden, läßt sich der gefundene Isotopie-Effekt allein auf den Oszillationsanteil in  $A$  zurückführen, wenn man in erster Näherung einen Isotopie-Effekt der Frequenzverschiebungen der inneren Molekülschwingungen bei der Adsorption ( $B$ -Term) vernachlässigt. Berücksichtigt man nur eine Schwingung des Moleküls gegen die Oberfläche und vernachlässigt wegen des kleinen Bedeckungsgrades ( $\theta \leq 1/100$ ) weitere äußere Schwingungen der adsorbierten Moleküle gegeneinander, so erhält man:  $\nu'_{\text{tr}} = 3,9 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{tr}} = 3,5 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ . Etwa gleich große Werte haben Olivier und Ross<sup>13</sup> für die Schwingungen von CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> senkrecht zur Kohlenstoffoberfläche aus den Daten von Constabaris et al.<sup>3</sup> ermittelt. Mit Hilfe dieser Oszillationsfrequenzen und des experimentell bestimmten  $A$ -Wertes können unter Annahme dreier isotroper Librationen die Frequenzen der gehinderten Rotationen angegeben werden zu:  $\nu'_{\text{rot}} = 3,2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ ;

$\nu_{\text{rot}} = 2,3 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ . Man erkennt, daß sich die Librationsfrequenzen stärker voneinander unterscheiden als die Oszillationsfrequenzen. Dementsprechend ist der Librationsanteil an der Konstante  $A$  mit  $A_{\text{rot}} = 1488 \text{ K}^2$  erheblich größer als der Oszillationsanteil mit  $A_{\text{tr}} = 292 \text{ K}^2$ . Daraus läßt sich schließen, daß der größte Teil des „normalen“ AIE ( $\sim 70\%$ ) auf die unterschiedlichen gehinderten Rotationen zurückgeführt werden kann.

Die Größe der Konstanten  $B$ , Gl. (6), läßt sich prinzipiell mit Hilfe spektroskopischer Messungen der Frequenzverschiebungen der inneren Molekülschwingungen überprüfen. Solche Messungen haben Sheppard und Yates<sup>18</sup> für die Adsorption von Methan an Silika-Gel und Zehne et al.<sup>19</sup> für die Adsorption von Methan an verschiedenen Alkalihalogenid-Oberflächen durchgeführt. Sheppard und Yates haben die Verschiebung der symmetrischen CH-Streckschwingung  $\nu_1$ , der dreifach entarteten Streckschwingung  $\nu_3$  sowie der Summenfrequenz  $\nu_1 + \nu_4$  gemessen. Es stellte sich heraus, daß Frequenzverschiebungen bei der Adsorption hauptsächlich bei  $\nu_1$  und  $\nu_3$  auftreten. Ähnliches haben Zehne et al. bei Untersuchung der Frequenzen  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  und  $\nu_4$  gefunden. Es sollte daher in erster Näherung erlaubt sein, nur für  $\nu_1$  und  $\nu_3$  Frequenzverschiebungen zu berücksichtigen und diejenigen für  $\nu_2$  und  $\nu_4$  zu vernachlässigen. Leider liegen analoge Messungen für die Adsorption des deuterierten Methans nicht vor. Aus diesem Grund wurden Abschätzungen für die beim CD<sub>4</sub> auftretenden Frequenzverschiebungen durchgeführt, wobei wie beim CH<sub>4</sub> Änderungen von  $\nu_2$  und  $\nu_4$  bei der Adsorption vernachlässigt wurden. Da die Frequenzverschiebungen  $\Delta\nu_1$ ,  $\Delta\nu_3$  klein im Vergleich zu den entsprechenden  $\nu$ -Werten sind, wurden im adsorbierten Zustand die gleichen Beziehungen<sup>20</sup> zwischen den inneren Frequenzen der isotopen Moleküle verwendet wie in der Gasphase. Mit den auf diese Weise für CD<sub>4</sub> abgeschätzten sowie den für CH<sub>4</sub> gemessenen Verschiebungen errechnen sich  $B$ -Werte zwischen 13 K (Sheppard-Daten) und etwa 17 K (Zehne-Daten). Das ist etwa der Bereich, in dem auch der mit der Molekularströmungsmethode experimentell ermittelte  $B$ -Wert liegt (Tabelle 1).

Bei den bisher betrachteten Messungen wurden Strömungsversuche mit den reinen isotopen Gasen CH<sub>4</sub> und CD<sub>4</sub> unter gleichen Versuchsbedingungen nacheinander durchgeführt. Im Vergleich hierzu soll im folgenden die Messung des AIE mit Hilfe von

Gemischen der beiden Komponenten diskutiert werden. Der Vorteil solcher Messungen besteht darin, daß bei gleichzeitiger Molekularströmung identische Versuchsbedingungen gewährleistet sind. So können auch relativ kleine Isotopie-Effekte, z. B. bis in die Nähe der Inversionstemperatur, gemessen werden. Bei der Auswertung der simultan aufgenommenen Anlaufvorgänge (Abb. 1) ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei der Adsorption eines Gasgemisches ein Teil der Adsorptionsplätze durch die jeweils andere Komponente belegt ist. Im Gegensatz hierzu tritt bei der Elutions-Gaschromatographie, mit deren Hilfe die in Tab. 1 zitierten  $\text{CH}_4/\text{CD}_4$ -Adsorptions-Isotopie-Effekte bestimmt wurden, mit zunehmender Laufzeit der Moleküle in der Kolonne eine Auftrennung der Komponenten des Gemisches auf. Daher handelt es sich letztlich um die gleichen Vorgänge wie bei der Adsorption der reinen Komponenten. Bei der Auswertung der Molekularströmungsversuche mit Gemischen müssen diese Unterschiede berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck wurden Modellrechnungen für die Ausströmung von Gasgemischen aus einer Kapillare durchgeführt<sup>10, 11</sup>. Dabei wurden die Auftreff- und Desorptionsraten längs der Kapillare ermittelt, die durch die sog. Clausingschen Integralgleichungen<sup>21</sup> beschrieben werden. Aus deren numerischer Lösung erhält man auch die Ausströmung aus der Kapillare, die mit den Meßkurven verglichen werden kann. Im einzelnen wurden den Berechnungen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen mit den reinen Gasen folgende Annahmen zugrunde gelegt:

1. Die Adsorption der beiden isotopen Gase läßt sich durch Freundlich-Isothermen mit dem gleichen Exponenten  $\alpha$  beschreiben.
2. Die mittlere Verweilzeit der adsorbierten Teilchen einer Komponente an der energetisch heterogenen Oberfläche hängt vom Bedeckungsgrad ab unabhängig von der Isotopenzusammensetzung der Adsorptionsschicht. Dies bedeutet, daß es für das auftreffende Molekül gleichgültig ist, ob der betreffende Adsorptionsplatz durch ein  $\text{CH}_4$ - oder durch ein  $\text{CD}_4$ -Molekül besetzt ist. Diese Annahme ist konsistent mit dem für Freundlich-Isothermen üblicherweise diskutierten Modell, wonach die Adsorption auf den einzelnen homo-energetischen Oberflächenbereichen gemäß Langmuir-Isothermen erfolgt.

Die so durchgeführten Rechnungen für  $\alpha = 0,33$  entsprechend einer Temperatur von 77,4 K ergaben

die in Abb. 6 dargestellten Kurven. Die durchgezogenen und strichpunktiierten Kurven stellen die Anlaufvorgänge der Komponenten zweier Gasgemische dar (durchgezogene Kurve: 70% Komponente 1, strichpunktiierte Kurve: 30% Komponente

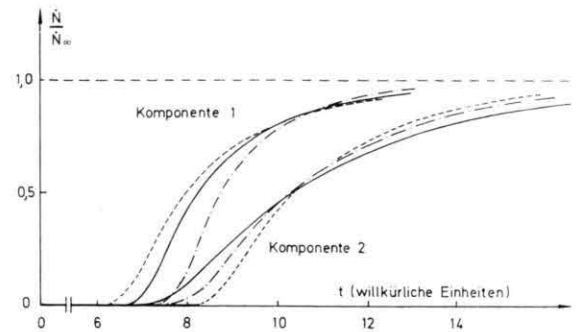


Abb. 6. Berechnete Anlaufvorgänge der Molekularströmung von binären Gemischen bei 77,4 K: durchgezogene Kurven: 1 : 0,43 Gemisch; strichpunktiierte Kurven: 1 : 2,33 Gemisch; gestrichelte Kurven: reine Komponenten.

1), die gestrichelten Kurven sind die entsprechenden Anlaufvorgänge der reinen Komponenten. Die Rechnungen ergeben die gleichen charakteristischen Unterschiede, wie sie auch bei den Experimenten festgestellt wurden (vgl. Abb. 1 und 6): Bei den Versuchen mit den reinen Gasen unterscheiden sich die infolge der energetischen Heterogenität auftretenden Totzeiten deutlich voneinander. Demgegenüber sind die Totzeiten der einzelnen Komponenten bei Strömung eines Gemisches gleich groß. Dies liegt daran, daß die mittlere Verweilzeit wie oben angenommen vom Bedeckungsgrad, nicht jedoch von der Zusammensetzung der Adsorptionsschicht abhängt. Abbildung 6 läßt auch den Einfluß des Mischungsverhältnisses erkennen. Beim Überschuss einer Komponente verschiebt sich die Totzeit  $t_0$  in Richtung der für diese Komponente im reinen Zustand beobachteten Totzeit. Das gleiche gilt für die Kurvenform der jeweiligen Überschusskomponente. Dementsprechend ist der Meßeffect, z. B. hinsichtlich des Unterschieds der Halbwertszeiten  $t_{50}$  oder der Streckungsfaktoren  $a$ , vom Mischungsverhältnis abhängig. Dieses Verhalten rührt letztlich daher, daß die Oberflächen-Belegungsichte an der Kapillaroberfläche bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine Funktion der Isotopenzusammensetzung des Gasgemisches ist. Über die instationäre Strömung von Gasgemischen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung der Arbeit

- <sup>1</sup> J. Bigeleisen u. M. Goeppert Mayer, *J. chem. Phys.* **15**, 261 [1947]; J. Bigeleisen, *J. chem. Phys.* **34**, 1485 [1961]; J. Bigeleisen in: *Separation of Isotopes* (Ed. H. London), George Newnes, London 1961.
- <sup>2</sup> W. A. van Hook, *J. phys. Chem.* **71**, 3270 [1967].
- <sup>3</sup> G. Constabaris, J. R. Sams u. G. D. Halsey, *J. phys. Chem.* **65**, 367 [1961].
- <sup>4</sup> P. L. Gant u. K. Yang, *J. Am. chem. Soc.* **86**, 5063 [1964].
- <sup>5</sup> J. T. Phillips u. W. A. van Hook, *J. phys. Chem.* **71**, 3276 [1967].
- <sup>6</sup> A. Di Corcia u. A. Liberti, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 967 [1970].
- <sup>7</sup> F. Bruner, G. P. Cartoni u. A. Liberti, *Anal. Chem.* **38**, 298 [1966].
- <sup>8</sup> R. Haul u. B. A. Gottwald, *Surf. Sci.* **4**, 321, 334 [1966]; B. A. Gottwald u. R. Haul, *Surf. Sci.* **10**, 76 [1968]; W. Großmann u. R. Haul, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **76**, 1229 [1972].
- <sup>9</sup> B. A. Gottwald, R. Haul u. W. Roth, *Vakuum-Technik* **22**, 6 [1973].
- <sup>10</sup> W. Roth, Dissertation, TU Hannover 1973.
- <sup>11</sup> B. A. Gottwald u. W. Roth, *Z. phys. Chem. NF* **82**, 83 [1972].
- <sup>12</sup> G. Halsey, *Advances in Catalysis IV*, 259 [1952].
- <sup>13</sup> J. P. Olivier u. S. Ross, *Proc. Roy. Soc. London A* **265**, 447 [1962].
- <sup>14</sup> R. Yaris u. J. R. Sams, *J. chem. Phys.* **37**, 571 [1962].
- <sup>15</sup> G. T. Armstrong, F. G. Brickwedde u. R. B. Scott, *J. Res. Nat. Bureau Stand.* **55**, 39 [1955].
- <sup>16</sup> M. J. Stern, W. A. van Hook u. M. Wolfsberg, *J. chem. Phys.* **39**, 3179 [1963].
- <sup>17</sup> J. R. H. Ross u. M. W. Roberts, *J. Catalysis* **4**, 620 [1965].
- <sup>18</sup> N. Sheppard u. D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. London A* **238**, 69 [1956].
- <sup>19</sup> S. Zehne, J. Heidberg u. H. Hartmann, *Fortschr. Kolloide und Polymere* **55**, 65 [1971].
- <sup>20</sup> G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II*, D. Van Nostrand, New York, Toronto, London 1951.
- <sup>21</sup> P. Clausing, *Ann. Physik* **7**, 489, 521 [1930]; P. Clausing, *Ann. Physik* **12**, 961 [1932].
- <sup>22</sup> D. Beckert, *Z. phys. Chem.* **246**, 161 [1974].