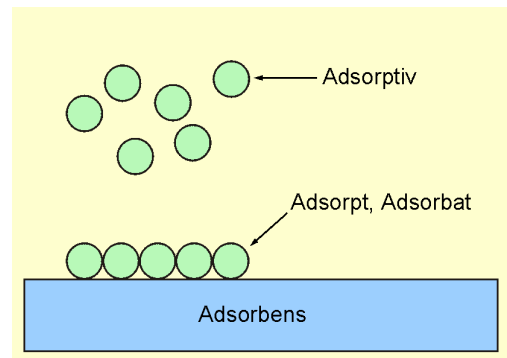


Adsorption

Grundlagen

Grundbegriffe

Lagern sich Teilchen an einer Oberfläche an, nennt man diesen Vorgang **Adsorption**. So können sich zum Beispiel Gasteilchen und in Flüssigkeiten gelöste Stoffe (Adsorptiv) an Festkörperoberflächen (Adsorbens) anlagern. Den angelagerten Stoff nennt man Adsorpt oder Adsorbat. Die Umkehrung der Adsorption ist die **Desorption**. Wird ein Stoff aus einer Phase von einer anderen aufgenommen, so spricht man von **Sorption**.



Man unterscheidet zwei Arten der Adsorption: die Physisorption und die Chemisorption.

Bei der Physisorption wirken ausschließlich van-der-Waals Kräfte, wie Dispersions- und Dipolwechselwirkungen zwischen Adsorpt und Adsorbens. Die Adsorptionsenthalpie Δ_{ADH} beträgt meist weniger als 50 kJ/mol. Damit ist sie geringer als die Bindungsenergien der angelagerten Moleküle, weshalb diese erhalten bleiben, jedoch deformiert und polarisiert werden können. Die Ausbildung mehrmolekularer Schichten ist möglich.

Liegt Chemisorption vor, so besteht zwischen Adsorpt und Adsorbens eine chemische Bindung. Die Adsorptionsenthalpie ist hierbei viel größer als bei der Physisorption ($\Delta_{ADH} > 100$ kJ/mol). Infolgedessen können Bindungen in adsorbierten Molekülen aufgebrochen werden, so ist beispielsweise Wasserstoff an Übergangsmetallen atomar adsorbiert. Bei der Chemisorption kommt es ausschließlich zur Ausbildung monomolekularer Schichten.

Ausmaß und Art der Adsorption hängen von folgenden Faktoren ab:

- 1.) von der chemischen Natur des Adsorptivs und des Adsorbens,
- 2.) von der Größe und Struktur der Oberfläche,
- 3.) von dem Druck (Gas) oder der Konzentration (Lösung) des Adsorptivs,
- 4.) von der Temperatur.

Für den Zusammenhang zwischen der Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen und dem Druck bzw. der Konzentration des Adsorptivs wurden mehrere mathematische Beziehungen aufgestellt.

Freundlich'sche Adsorptionsisotherme

Ist die Adsorptionseenthalpie abhängig vom Belegungsgrad, so gilt die empirisch gefundene **Freundlich'sche Adsorptionsisotherme** für die Konzentration oder den Druck (in allen folgenden Formeln kann c durch p ersetzt werden):

$$n_a = c_1 \cdot c^{c_2} \quad (c_1, c_2 \text{ sind empirische Konstanten})$$

Hier ist die Umformung in eine Geradengleichung zur Bestimmung von c_1 und c_2 sinnvoll:

$$\ln n_a = c_2 \cdot \ln c + \ln c_1$$

Die von Freundlich gefundene Beziehung beschreibt meist nur den Anfangsverlauf der Isotherme gut.

Langmuir'sche Adsorptionsisotherme

Die **Langmuir'sche Adsorptionsisotherme** gilt für die Ausbildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht. Vorausgesetzt wird, dass die Adsorptionseenthalpie unabhängig von der Belegung ist und dass eine homogene Adsorbensoberfläche vorliegt. Die Temperatur wird konstant gehalten.

Am einfachsten kann man diese Adsorptionsisotherme über eine Betrachtung der Kinetik von Adsorption und Desorption herleiten. Hat sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingestellt, so sind die Geschwindigkeiten der Stoffanlagerung und -abgabe gleich:

$$r_A = r_D$$

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist proportional dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionspartner Adsorptiv und freier Oberfläche. Die Konzentration des Adsorptivs wird durch die Konzentration c oder den Druck p dargestellt. Die freie Oberfläche lässt sich durch $1 - \frac{n_a}{n_\infty}$ mit $\frac{n_a}{n_\infty} =$ Belegungsgrad, $n_a =$ Zahl der adsorbierten Moleküle und $n_\infty =$ Zahl der Moleküle einer vollständig gepackten monomolekularen Schicht definieren.

Damit gilt:

$$r_A = a \cdot c \cdot \left(1 - \frac{n_a}{n_\infty}\right)$$

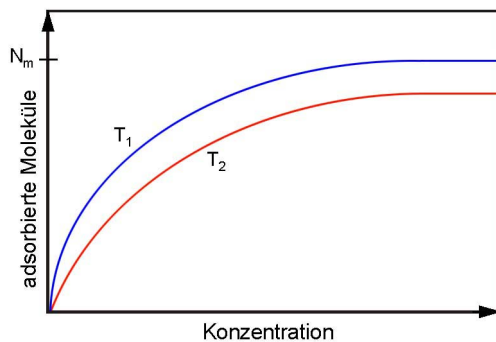
und, weil die Desorptionsgeschwindigkeit dem Belegungsgrad proportional ist:

$$r_D = a' \cdot \frac{n_a}{n_\infty}$$

Gleichsetzen und Auflösen nach n_a ergibt:

$$n_a = \frac{n_\infty \cdot c}{k + c}$$

$$\text{mit } k = \frac{a'}{a}$$



Das Diagramm zeigt Langmuir'sche Adsorptionsisotherme für zwei Temperaturen ($T_1 < T_2$):

Um die Konstanten n_∞ und k bestimmen zu können, ist es sinnvoll, die obige Gleichung zu einer Geradengleichung umzuformen:

$$\frac{1}{n_a} = \frac{k}{n_\infty \cdot c} + \frac{1}{n_\infty}$$

k und n_∞ lassen sich nun über Steigung und Achsenabschnitt der Geraden bestimmen.

Die BET-Adsorptionsisotherme

Zur Beschreibung der mehrmolekularen Adsorption, wie sie bei der Physisorption häufig eintritt, leiteten Brunauer, Emmet und Teller die nach ihnen benannte BET-Isotherme ab:

$$\frac{p}{n_a (p^* - p)} = \frac{1}{n_\infty b} + \frac{b-1}{n_\infty b} \frac{p}{p^*}$$

Mit p = Gleichgewichtsdruck bei der Belegung n_a
 p^* = Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs bei T
 n_∞ = monomolekulare Belegung
 $b = e^{\frac{-(E_A - E_K)}{R \cdot T}}$

Es handelt sich um eine Geradengleichung, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt n_∞ und bei Kenntnis von b die Adsorptionseenthalpie bestimmbar sind. Große Bedeutung hat diese Formel bei der Berechnung von Oberflächen, wenn man den Molekülradius des Adsorpts kennt.

Die Clausius-Clapeyronsche Gleichung

Koexistieren zwei Phasen α und β in einem System, so stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein. In einem Phasendiagramm ist der Existenzbereich dieses Zustandes durch die Phasengrenzlinie dargestellt. Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale der beiden Phasen gleich:

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$$

Das chemische Potential ist eine Funktion des Druckes p und der Temperatur T . Die Gleichung der Phasengrenzlinie errechnet sich aus dieser Beziehung in Form der Funktion $p(T)$. Das wichtige Merkmal dieser Funktion ist allerdings die Steigung $\frac{dp}{dT}$, weshalb dieser Zusammenhang hergeleitet werden soll.

Um das System im Gleichgewicht zu halten werden p und T theoretisch in infinitesimalen Schritten geändert. Dadurch kann man die Änderungen des chemischen Potentials in beiden Phasen gleichsetzen:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

Für die Ableitung des chemischen Potentials gilt $d\mu = -S_m dT + V_m dp$, für das Gleichgewicht gilt also

$$-S_{\alpha,m} dT + V_{\alpha,m} dp = -S_{\beta,m} dT + V_{\beta,m} dp$$

S_m : molare Entropie
 V_m : molares Volumen

Umgeformt folgt aus dieser Gleichung

$$(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) dp = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})}{(V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})}$$

Darin ist $\frac{dp}{dT}$ die Steigung der Phasengrenzlinie. Fasst man die Änderungen der molaren Entropien und Volumina der Phasen zusammen, erhält man die allgemeine Form der **Clapeyronschen** Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Aus den folgenden Näherungen erhält man die **Clausius-Clapeyronsche** Gleichung:

$$S = \frac{\Delta H}{T} \quad \text{und} \quad \Delta V_m = \frac{R \cdot T}{p} \quad \Rightarrow \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}$$

Sicherheit**Natronlauge****NaOH**

R 35	Verursacht schwere Verätzungen
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
S 37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
C	Ätzend

Essigsäure**CH₃COOH**

R 10	Entzündlich
R 35	Verursacht schwere Verätzungen
S 23	Dampf nicht einatmen
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)
C	Ätzend

Versuchsdurchführung

Um das Adsorptionsverhalten von Essigsäure an Aktivkohle zu untersuchen, wird zunächst mittels mehrmaliger Titration mit Natronlauge der Faktor der ausstehenden Essigsäure bestimmt. Letztere wird anschließend mit Wasser auf 5 weitere Konzentrationen verdünnt.

Daraufhin wird in sechs 100 ml Schliff Flaschen eine genau abgewogene Menge an Aktivkohle gegeben (jeweils etwa ein Gramm) und die Flaschen nach Zugabe von je 75 ml Essigsäure der unterschiedlichen Konzentrationen eine Stunde lang in eine Schüttelmaschine eingespannt, um bestmögliche Durchmischung zu gewährleisten.

Danach wird die Aktivkohle abfiltriert und durch zweimalige Rücktitration mit Natronlauge die verbleibende Konzentration an Essigsäure bestimmt.

Messergebnisse**Bestimmung des Faktors der Essigsäure**

Die ausstehende Essigsäure wurde mit der 0.1 molaren Natronlauge Maßlösung titriert.

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 0.4 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 5 \text{ ml}$$

$$c(\text{NaOH}) = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{Titration 1: } V_1(\text{NaOH}) = 21.2 \text{ ml}$$

$$\text{Titration 2: } V_2(\text{NaOH}) = 21.3 \text{ ml}$$

$$\text{Titration 3: } V_3(\text{NaOH}) = 21.2 \text{ ml}$$

$$\text{Titration 4: } V_4(\text{NaOH}) = 21.2 \text{ ml}$$

$$\text{Mittelwert: } V(\text{NaOH}) = 21.23 \text{ ml}$$

Theoretischer Verbrauch:

$$V(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{NaOH})} = \frac{0.4 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ l}}{0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}} = 20 \text{ ml}$$

Faktor

$$F = \frac{21.23 \text{ ml}}{20 \text{ ml}} = 1.062$$

Mit diesem Faktor wird die Konzentration der Essigsäure multipliziert. Die tatsächliche Konzentration der angeblich 0.4 molaren Säure ist also 0.42 M.

Die Essigsäure wird nun mit destilliertem Wasser auf 5 weitere Konzentrationen verdünnt, wobei natürlich der Faktor mit berücksichtigt werden muss.

Bestimmung der Restkonzentration

Nach dem die Lösungen eine Stunde geschüttelt wurden, wurde die Aktivkohle abfiltriert und die verbliebene Konzentration der Essigsäure im Filtrat untersucht.

Konzentration Essigsäure	Volumen Essigsäure	Verbrauch 1 Natronlauge	Verbrauch 2 Natronlauge	Mittelwert Natronlauge
$c_A(\text{HAc})$ in mol/l	$V(\text{HAc})$ in ml	$V_1(\text{NaOH})$ in ml	$V_2(\text{NaOH})$ in ml	$V(\text{NaOH})$ in ml
0.425	10	38.20	38.30	38.25
0.212	10	17.80	17.80	17.80
0.106	30	23.50	23.60	23.55
0.053	30	10.50	10.50	10.50
0.042	30	9.10	9.00	9.05
0.027	30	4.70	4.70	4.70

Über den Verbrauch an Natronlauge kann nun die Endkonzentration der Essigsäure bestimmt werden. Die adsorbierte Stoffmenge an Essigsäure errechnet sich dann nach

$$n_a(\text{HAc}) = \frac{(c_A(\text{HAc}) - c_E(\text{HAc})) \cdot V(\text{HAc})}{m(\text{C})}$$

Im Versuch wurden jeweils 75 ml Essigsäure mit 1 g Kohle vermischt.

Für die linearisierten Kurven werden außerdem die natürlichen Logarithmen der adsorbierten Stoffmenge und der Endkonzentration berechnet.

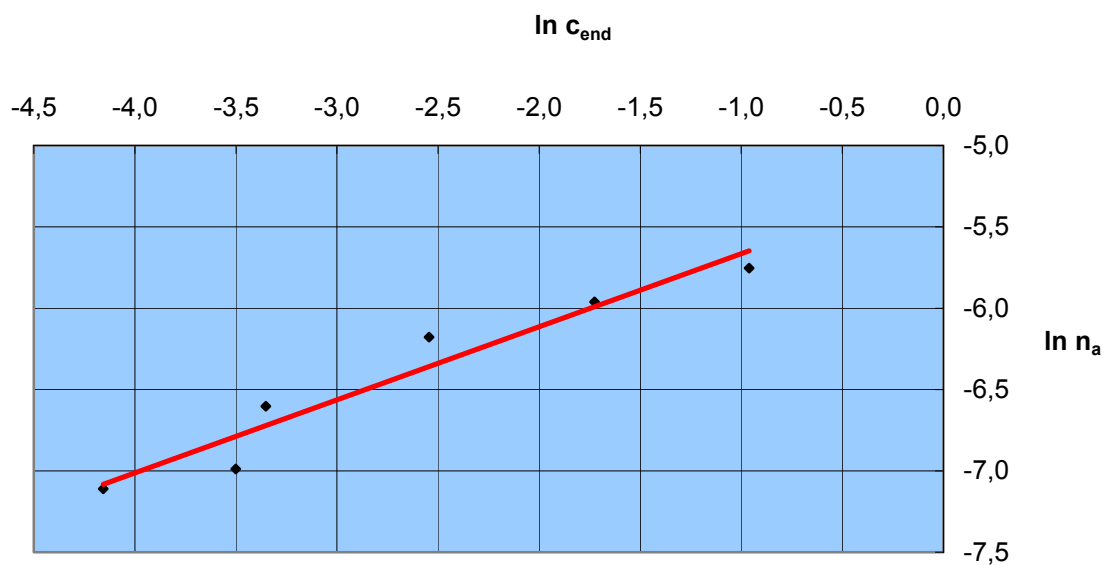
Anfangs-Konzentration	End-Konzentration	Adsorbierte Stoffmenge	$\ln n_a$	$\ln c_E(\text{HAc})$
$c_A(\text{HAc})$ in mol/l	$c_E(\text{HAc})$ in mol/l	$n_a(\text{HAc})$ in mol	in mol	in mol/l
0.425	0.383	$3.17 \cdot 10^{-03}$	-5.753	-0.961
0.212	0.178	$2.58 \cdot 10^{-03}$	-5.960	-1.726
0.106	0.079	$2.08 \cdot 10^{-03}$	-6.177	-2.545
0.053	0.035	$1.36 \cdot 10^{-03}$	-6.602	-3.352
0.042	0.030	$9.24 \cdot 10^{-04}$	-6.987	-3.501
0.027	0.016	$8.16 \cdot 10^{-04}$	-7.111	-4.156

AuswertungFreundlich'sche Adsorptionsisotherme

Es wird zunächst $\ln c_E$ gegen $\ln n_a$ aufgetragen und die Regressionsgerade durch die Punkte berechnet. Aus der linearisierten Gleichung

$$\ln n_a = c_2 \cdot \ln c_E + \ln c_1$$

ist ersichtlich, dass $\ln c_1$ dem Achsenabschnitt und c_2 der Steigung der Regressionsgeraden entsprechen.



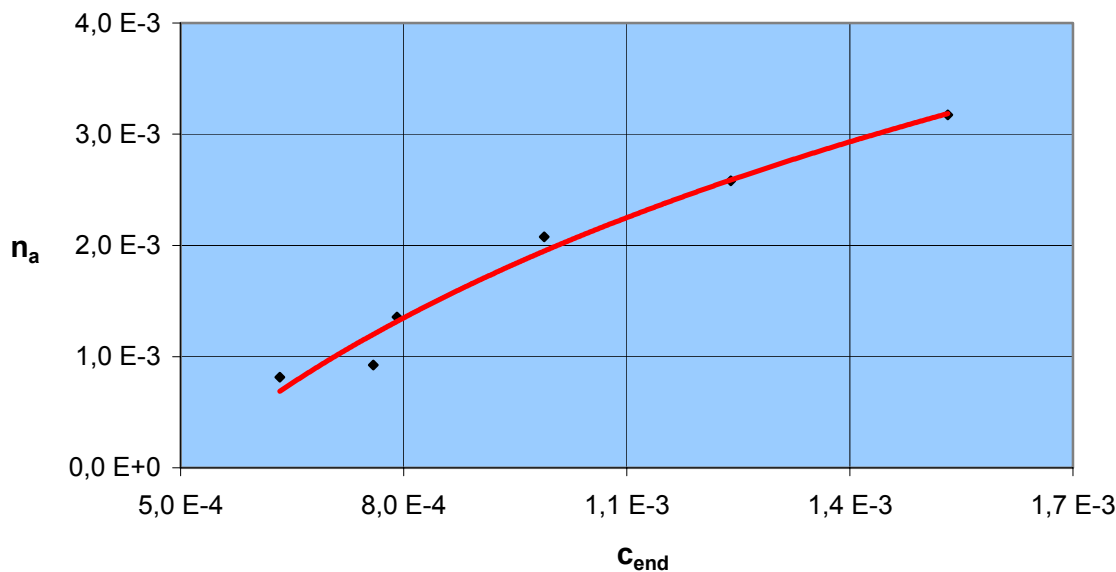
Achsenabschnitt der Regressionsgeraden: $\ln c_1 = -6.2157$
 $\Rightarrow c_1 = e^{\ln c_1} = e^{-6.2157} = 2 \cdot 10^{-3}$

Steigung der Regressionsgeraden: $c_2 = 0.2764$

Anhand der nun bekannten Konstanten c_1 und c_2 kann nun über die Gleichung

$$n_a = c_1 \cdot p^{c_2}$$

die Freundlich'sche Adsorptionsisotherme errechnet werden.



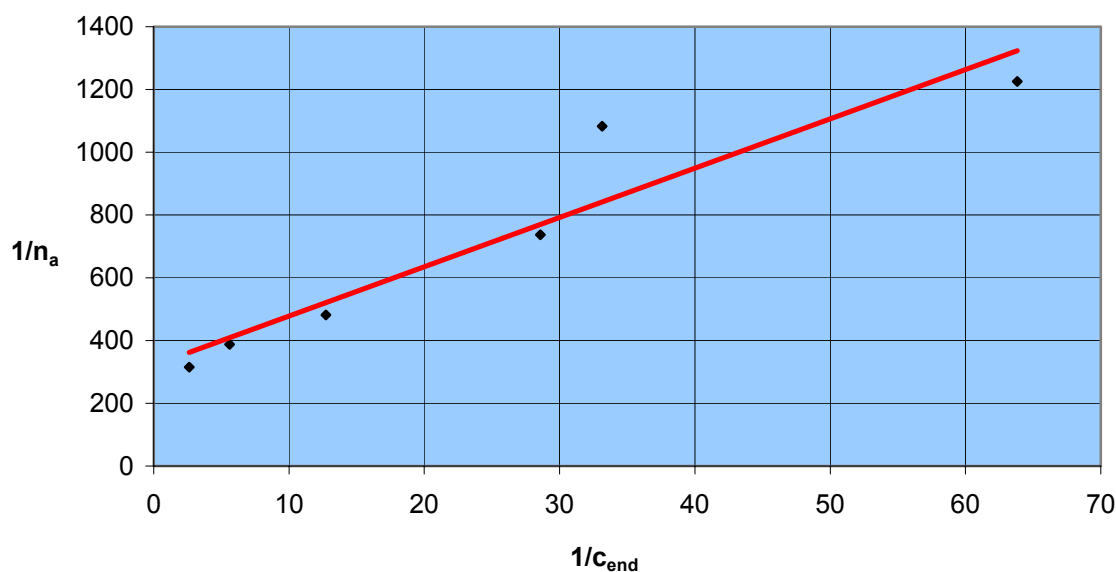
Der Korrelationskoeffizient der Regressionskurve beträgt 97.5 %.

Langmuir'sche Adsorptionsisotherme

Die Geradengleichung der Langmuir'schen lautet

$$\frac{1}{n_a} = \frac{k}{n_\infty} \cdot \frac{1}{c_E} + \frac{1}{n_\infty},$$

es muss also der Reziprokwert der adsorbierten Stoffmenge gegen die reziproke Endkonzentration aufgetragen werden. Aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden kann dann auf n_∞ geschlossen werden, aus der Steigung erhält man den Wert für k .



Achsenabschnitt der Regressionsgeraden: $\frac{1}{n_{\infty}} = 814.86$

$\Rightarrow n_{\infty} = \frac{1}{814.86} = 1.23 \cdot 10^{-3}$

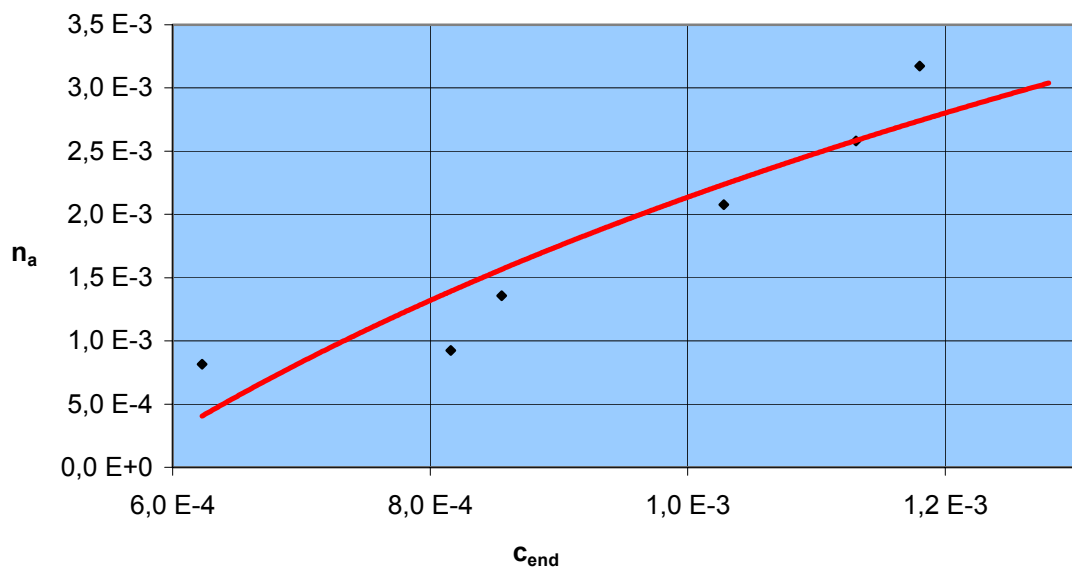
Steigung der Regressionsgeraden: $\frac{k}{n_{\infty}} = 12.386$

$\Rightarrow k = 12.386 \cdot 1.23 \cdot 10^{-3} = 1.52 \cdot 10^{-2}$

Die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme kann jetzt nach

$$n_a = \frac{n_{\infty} \cdot c_E}{k + c_E}$$

berechnet werden.



Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden beträgt 85.7 %.

Fehlerbetrachtung

Geringfügige Messfehler können beim Wiegen der Kohle und Abmessen der Volumina aufgetreten sein. Insgesamt konnten die Messwerte jedoch überzeugen.

Anhand der Korrelationskoeffizienten ist ersichtlich, dass die Regressionskurve der Freundlich'schen Isotherme das Verhalten der Adsorption um 11.8 % besser beschreibt.

Gesamtdiskussion

Vergleich der beiden Adsorptionsisothermen

Die Abweichungen der Messpunkte von der Regressionsgeraden zeigen eindeutig, dass die Freundlich'sche Kurve den Verlauf der Adsorption weitaus besser beschreibt, als die Langmuir'sche.

Dies erklärt sich dadurch, dass die Langmuir'sche Herleitung von einer explizit monomolekularen Schicht ausgeht, wovon die Adsorption an der Aktivkohle stark abweicht. Aufgrund der Physisorption der Essigsäure an der Aktivkohle bilden sich mehrmolekulare Schichten aus. Die Adsorptionsenthalpie ist wahrscheinlich nicht unabhängig vom Belegungsgrad. Außerdem ist die Adsorbensoberfläche nicht ideal homogen.

Die Freundlich'sche Isotherme wurde empirisch entwickelt und beschreibt die Realität daher besser, weil sie nicht auf idealen Voraussetzungen beruht.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

Frank Bock

Benjamin Bulheller