

Alexander Schödel  
LMU - Department Chemie  
Veranstaltung: Chemisches Grundpraktikum  
WS 2003/2004

## Protokoll

Versuch Nr. 60:

# ERMITTLUNG EINER ADSORPTIONSISOTHERME

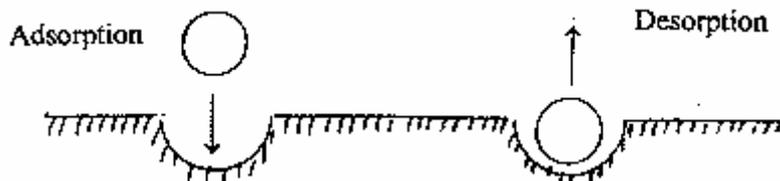
Essigsäure an Aktivkohle

## 1. THEORETISCHER HINTERGRUND

### Abstract:

The adsorption equilibrium of acid on charcoal is described by either a Freundlich or Langmuir type isotherm.

Die Ansammlung von Teilchen gasförmiger oder gelöster Stoffe an der Oberfläche von Festkörpern (oder Flüssigkeiten) wird



als Adsorption bezeichnet. Der umgekehrte Vorgang heißt Desorption. Die adsorbierte Substanz ist das Adsorbat. Das

Material, aus dem die Oberfläche besteht, wird entweder Adsorbens oder Substrat genannt.

Es gibt zwei verschiedene Arten der Anhaftung von Molekülen und Atomen auf Festkörperoberflächen. Zum einen die Physisorption (physikalische Adsorption), bei der zwischen Adsorbat und Adsorbens, physikalische Kräfte, die sog. Van-der-Waals-Kräfte wirken. Sie wechselwirken nur sehr schwach und auch relativ kurzreichweitig, da sie indirekt proportional zur sechsten Potenz des Abstandes sind.

$$E_{\text{van-der-Waals}} \sim \frac{1}{r^6}$$

Sie hängen jedoch von der Anzahl der Elektronen ab, die „synchronisiert“ werden. Die Energie, die dabei frei wird, hat die gleiche Größenordnung wie die Kondensationsenthalpie; sie liegen ungefähr um  $-20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Diese Energie reicht nicht zum Aufbrechen von Bindungen aus, ein physisorbiertes Molekül behält seine Struktur, kann aber an der Oberfläche deformiert, d.h. polarisiert werden.

Auf der anderen Seite gibt es die Chemisorption (= chemische Adsorption), bei der die Teilchen über eine chemische Bindung an die Oberfläche gebunden. Diese Bindungen sind entweder kovalent oder ionogen. Jedoch darf die Chemisorption nicht als chemische Bindung verstanden werden, da sie sich dahingehend unterscheidet, daß die chemisorbierten Teilchen auf der Oberfläche durchaus beweglich sein können. Die Enthalpie der Chemisorption ist infolge der chemischen Bindungskräfte sehr viel größer als die der Physisorption. Typische Werte liegen um den Faktor 10 höher, bei ungefähr  $-200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Diese

### III

Energie ist hinreichend groß um adsorbierte Moleküle auseinander zu brechen, was für die katalytische Aktivität von Festkörperoberflächen bedeutungsvoll ist.

Daher kann man aus der entsprechenden Adsorptionsenthalpie erschließen, ob in einem gegebenen Fall Chemisorption oder Physisorption vorliegt. Bei Werten bis zu  $-25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  spricht man von Physisorption, bei Werten unter  $-40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  geht man von Chemisorption aus. Eine solche Einteilung ist etwas willkürlich, liefert jedoch eine gewisse Orientierung. Mit Hilfe spektroskopischer Methoden kann der Bindungszustand adsorbierter Teilchen anschließend sehr genau bestimmt werden. Bei der Versuchsdurchführung im Praktikum soll es jedoch nur um Physisorption, bei Essigsäure an Aktivkohle, gehen.

Den Anteil der Oberfläche, der mit adsorbierten Teilchen bedeckt ist, nennt man die Belegung oder Bedeckung. Mit der Angabe einer Oberflächenkonzentration adsorbierter Teilchen meint man die adsorbierte Stoffmenge des Adsorbats pro Flächeneinheit des Adsorbens. Die spezifische Oberfläche des Adsorbens Aktivkohle beträgt bei einem Gramm ungefähr  $800\text{m}^2$ , d.h. man könnte  $800\text{m}^2$  Fläche mit einer monomolekularen Schicht an Aktivkohle benetzen. Häufig benutzt man die der Oberflächenkonzentration proportionale Größe  $n$ , welche die adsorbierte Stoffmenge pro Masseneinheit des festen Adsorbens ausdrückt.

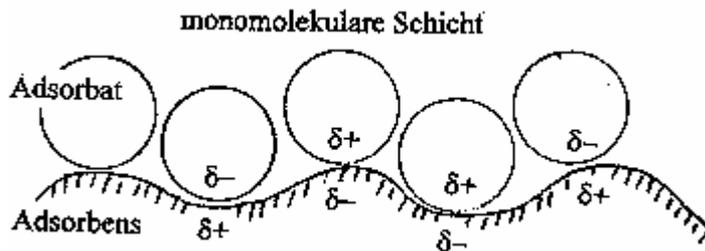
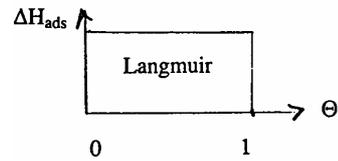
Außerdem ist die Oberflächenkonzentration adsorbierter Teilchen abhängig von der Temperatur und der Teilchendichte in der gasförmigen (Druck) oder flüssigen Phase (Konzentration). Hat sich an der Festkörperoberfläche ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt, dann ist die Zahl der pro Zeiteinheit von der Festkörperoberfläche adsorbierten Teilchen ebenso groß wie die Zahl der Teilchen, die das Adsorbens wieder verlassen.

Grundsätzlich gibt es drei unterschiedliche Isothermen, die Freundlich, Langmuir und die BET-Isotherme (Akronym nach Brunauer, Emmett, Teller), wobei die BET-Isotherme, die tatsächliche Adsorption am besten widerspiegelt, im Praktikum wird aber nur mit Freundlich- und Langmuir-Isothermen gearbeitet.

#### *1.1. Isotherme nach Langmuir*

Der amerikanische Chemiker Irving Langmuir hat aus kinetischen Überlegungen eine Isotherme abgeleitet und dabei vier Postulate aufgestellt:

- Die Anzahl der Adsorptionsplätze ist konstant.
- Jeder Adsorptionsplatz nimmt nur ein Teilchen auf, sodass sich eine monomolekulare Schicht bildet.
- Die Adsorptionseenthalpie ist für alle Plätze gleich. (Abb. Rechts)
- Zwischen den adsorbierten Teilchen finden keine Wechselwirkungen statt.



Nomenklatur:

$n_{\infty}$  (mol) = alle Plätze  
 $n$  (mol) = besetzte Pl.  
 $n_{\infty} - n$  (mol) = freie Pl.  
 $C_{gl}$  = Gleichgewichtskonzentration in Lsg.  
 $\theta$  = Bedeckungsgrad

Es wird nun die Adsorption eines gelösten Stoffes an einem pulverförmigen, oder porösen (Aktivkohle) Adsorbens betrachtet. Die Adsorptiongeschwindigkeit  $v_{ads}$  (Ableitung der Anzahl adsorbierter Teilchen  $n$  nach der Zeit) ist der unbesetzten Oberfläche ( $n_{\infty} - n$ ) und der Konzentration  $C_{gl}$  des gelösten Stoffes proportional. ( $k$  = Geschwindigkeitskonstanten)

$$v_{ads} = \frac{dn}{dt} = k_1 * (n_{\infty} - n) * c_{gl}$$

Die Desorptiongeschwindigkeit ist unabhängig von  $C_{gl}$ , aber proportional der Bedeckung der Oberfläche des Adsorbens:

$$v_{des} = k_2 * n$$

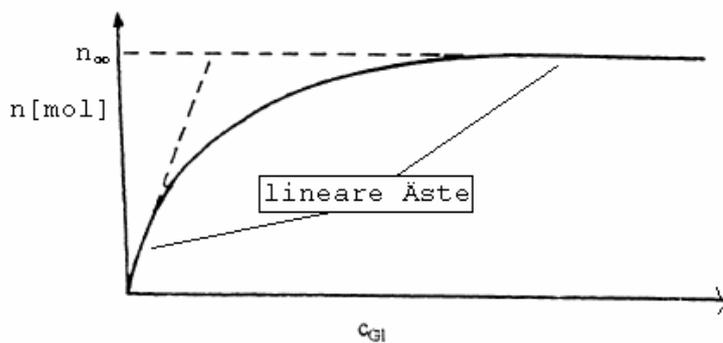
Für eine im dynamischen Gleichgewicht befindliche Adsorption gilt also,  $v_{ads} = v_{des}$ , da Adsorption und Desorption gleich schnell vorangehen.

$K_2$  ist die Gleichgewichtskonstante für die Desorption. Die molare freie Standardadsorptionseenthalpie

$$\Delta G_{ads}^0 = RT * \ln \frac{K_2}{c^{\phi}}$$

( $K_2$  hat eine Dimension, die durch die Standardkonzentration  $c^{\phi} = 1 \frac{mol}{L}$  ausgeglichen werden muss, da der Logarithmus einheitenlos vorkommt.)

Aus  $v_{ads} = v_{des}$  folgt durch mathematische Umformung, für die besetzten Plätze die Formel:



$$n = \frac{n_{\infty} * c_{gl}}{\frac{k_2}{k_1} + c_{gl}}$$

Daraus ergibt sich folgende hyperbolische Kurve, die zwei lineare Äste besitzt, die zum einen auf sehr

kleiner  $c_{gl}$  beruhen  $c_{gl} \ll \frac{k_2}{k_1}$ . Es folgt ein linearer Zusammenhang zwischen

$$\lim_{c_{gl} \rightarrow 0} \frac{n_{\infty} * c_{gl}}{\frac{k_2}{k_1} + c_{gl}} = \frac{n_{\infty}}{\frac{k_2}{k_1}} * c_{gl}$$

Entsprechend ergibt sich für große Werte von  $c_{gl}$  (Sättigung), dass  $c_{gl} \gg \frac{k_2}{k_1}$ , woraus ebenfalls ein linearer Zusammenhang entsteht:

$$\lim_{c_{gl} \rightarrow \infty} \frac{n_{\infty} * c_{gl}}{\frac{k_2}{k_1} + c_{gl}} = n_{\infty}$$

Um die Langmuir-Isotherme linear darstellen zu können muss man

die Gleichung nach  $\frac{1}{n}$  auflösen und kann dies dann auf der

Ordinate auftragen, gegen  $\frac{1}{c_{gl}}$  auf der Abszisse. Man erhält als

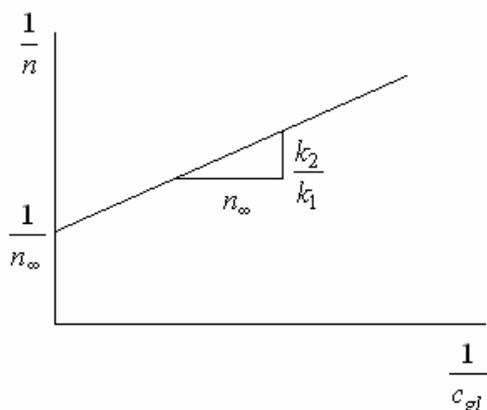
neue Gleichung:

$$\frac{1}{n} = \frac{k_2}{n_{\infty}} * \frac{1}{c_{gl}} + \frac{1}{n_{\infty}}$$

Dies versteht man als linearen Zusammenhang zwischen der

Variablen  $\frac{1}{c_{gl}}$  mit der Steigung  $\frac{k_2}{k_1 n_\infty}$  und dem Ordinatenabschnitt

$\frac{1}{n_\infty}$ . Daraus ergibt sich nun folgendes Diagramm:

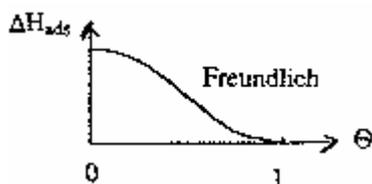


Diese Adsorptionsisotherme gibt also die lineare Abhängigkeit zwischen  $n$  und  $c_{gl}$  im Bereich kleiner Konzentrationen sowie das Erreichen des Grenzwertes der monomolekularen Bedeckung bei höheren Konzentrationen gut wieder. Es gibt jedoch viele Adsorptionssysteme, die in ihrem Verhalten beträchtlich von der Langmuir'schen Isothermen abweichen. Diese Abweichungen lassen sich darauf zurückführen,

dass in diesen Fällen die Voraussetzungen der Langmuir'schen Ableitung nicht erfüllt sind. So beobachtet man u.a. häufig eine deutliche Abnahme der Adsorptionsenergie mit wachsender Bedeckung der Oberfläche. Es gibt verschiedene Versuche, dies bei der theoretischen Ableitung von Adsorptionsisothermen zu berücksichtigen. Das Ergebnis sind eine Reihe analytischer Ausdrücke für Adsorptionsisothermen. Man findet für diese in einem begrenzten Bereich der Konzentration (des Drucks) eine mehr oder weniger gute Übereinstimmung mit dem Experiment, sie bleiben aber stets empirische Formeln.

## 1.2 Isotherme nach Freundlich

Neben der Langmuir'schen Isotherme gibt es noch die Freundlich-Isotherme, die auch von einer monomolekularen Bedeckung ausgeht, sowie keiner Wechselwirkung der



adsorbierten Teilchen untereinander. Der gravierende Unterschied zur Langmuir-Isotherme besteht jedoch darin, dass Freundlich annimmt, dass die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{ads}$  nicht für alle adsorbierten Teilchen gleich ist, sondern

mit dem Bedeckungsgrad  $\theta$  in Form einer Gauß-Funktion abnimmt. Die Zahl der besetzten Plätze  $n$  ist somit eine Funktion der Gleichgewichtskonzentration  $c_{gl}$ :

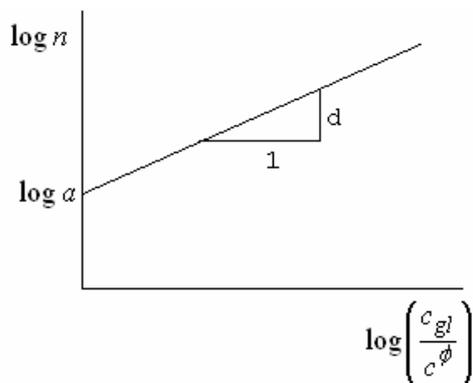
$$n = a * \left( \frac{c_{gl}}{c^\phi} \right)^d$$

(a; d = empirische Größen;  $c^\phi$  = Standardkonzentration:  $1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ )

Im Gegensatz zur hyperbolischen Kurve der Langmuir'schen Isotherme ergibt sich hier eine parabolische Form ohne oberen Grenzwert, welcher dadurch nicht richtig wiedergegeben wird. Die Beladung steigt mit der Konzentration linear. Im Bereich der mittleren Konzentrationen ist die Freundlich-Isotherme gut anwendbar. Die Parameter a und d sind temperaturabhängige Konstanten, die das System Adsorbens/Adsorbat charakterisieren. Die Größe d kann nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Durch Logarithmieren (dekadisch) erhält man eine Geradengleichung:

$$\log n = d * \log \left( \frac{c_{gl}}{c^\phi} \right) + \log a$$

Deren Parameter  $\log a$  und d können durch lineare Regression aus experimentellen Daten gewonnen werden. Man kann dies nun



wieder in einer linearen Darstellung im Diagramm verdeutlichen: Es wird der  $\log n$

gegen  $\log \left( \frac{c_{gl}}{c^\phi} \right)$  aufgetragen, wobei

$\log a$  der Ordinatenabschnitt, und die Steigung durch d definiert ist.

In vielen Systemen wird diese Isothermenform auch im Bereich niedriger Konzentrationen gefunden,

bei höheren Konzentrationen dagegen ist sie gänzlich ungeeignet, da die Werte stark von der o.g. Gleichung abweichen.

## 2. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Es werden sechs verschiedene Essigsäure-Lösungen mit Gehalten zwischen 0,05 mol/L und 1,20 mol/L hergestellt. Das Volumen jeder Lösung beträgt 200mL.

Da bei der Herstellung vordefinierter Konzentrationen kleine Abweichungen auftreten können, werden 2 bis 3 mal 25 mL der hergestellten Essigsäurelösung mit 0,2M bzw. 0,5M NaOH gegen Phenolphthalein als Indikator titriert und die genauen Konzentrationen daraus ermittelt. Es ergeben sich folgende Werte:

## VIII

Essigsäuregehalt (mol/L) <b>Soll</b>	0,05	0,15	0,30	0,70	0,90	1,20
Tatsächlicher Gehalt (mol/L)	0,0452	0,149	0,318	0,728	0,832	1,098

Von den sechs Essigsäure-Lösungen werden jeweils 100mL unter Verwendung eines Peleusballs in Erlenmeyerkölbchen pipettiert. Dann gibt man jeweils 2,00g Aktivkohle, die man vorher bei 110°C im Trockenschrank getrocknet, und im Exikkator abkühlen ließ, dazu. Nun schüttelt man gut um und lässt über Nacht zum Gleichgewicht kommen. Die Kölbchen müssen dazu verschlossen und im Abzug gearbeitet werden.

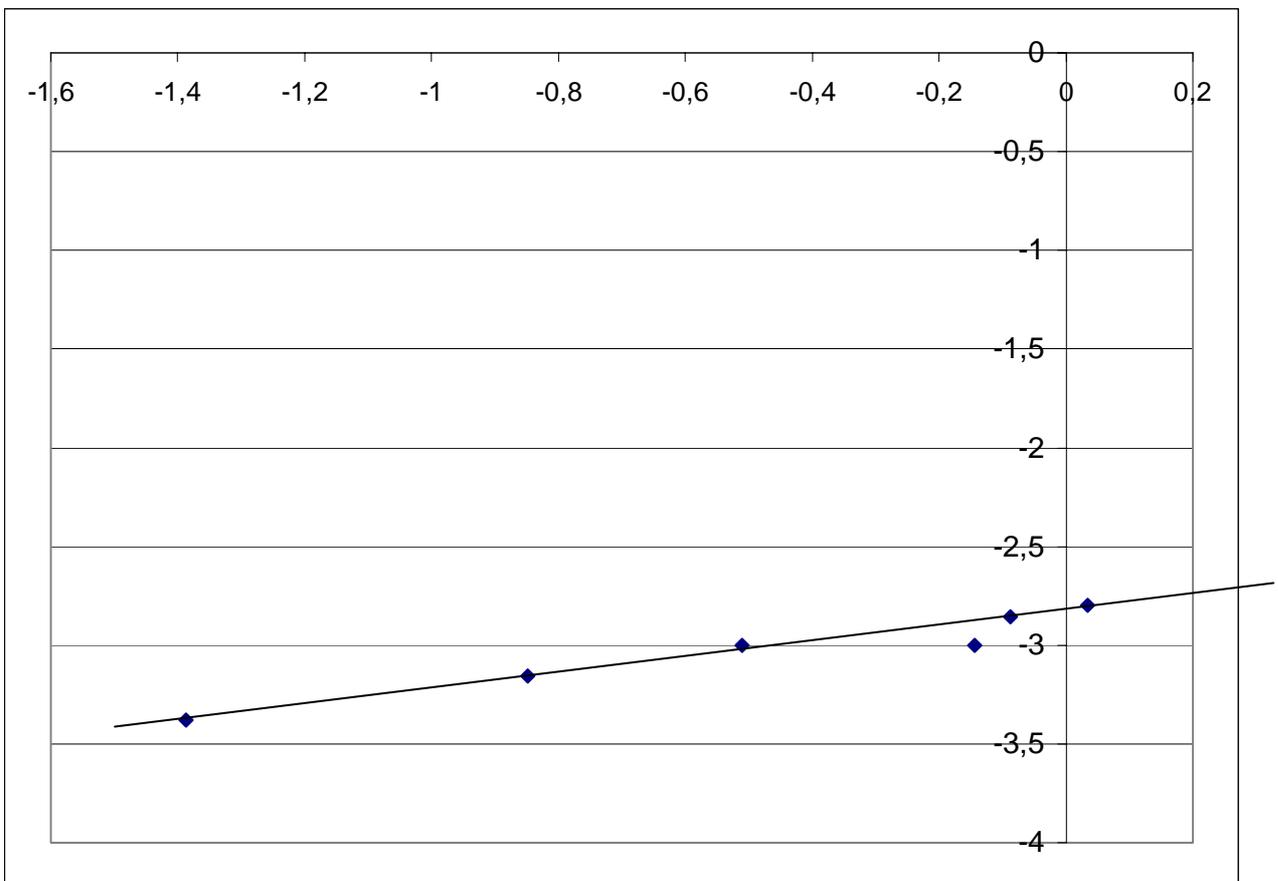
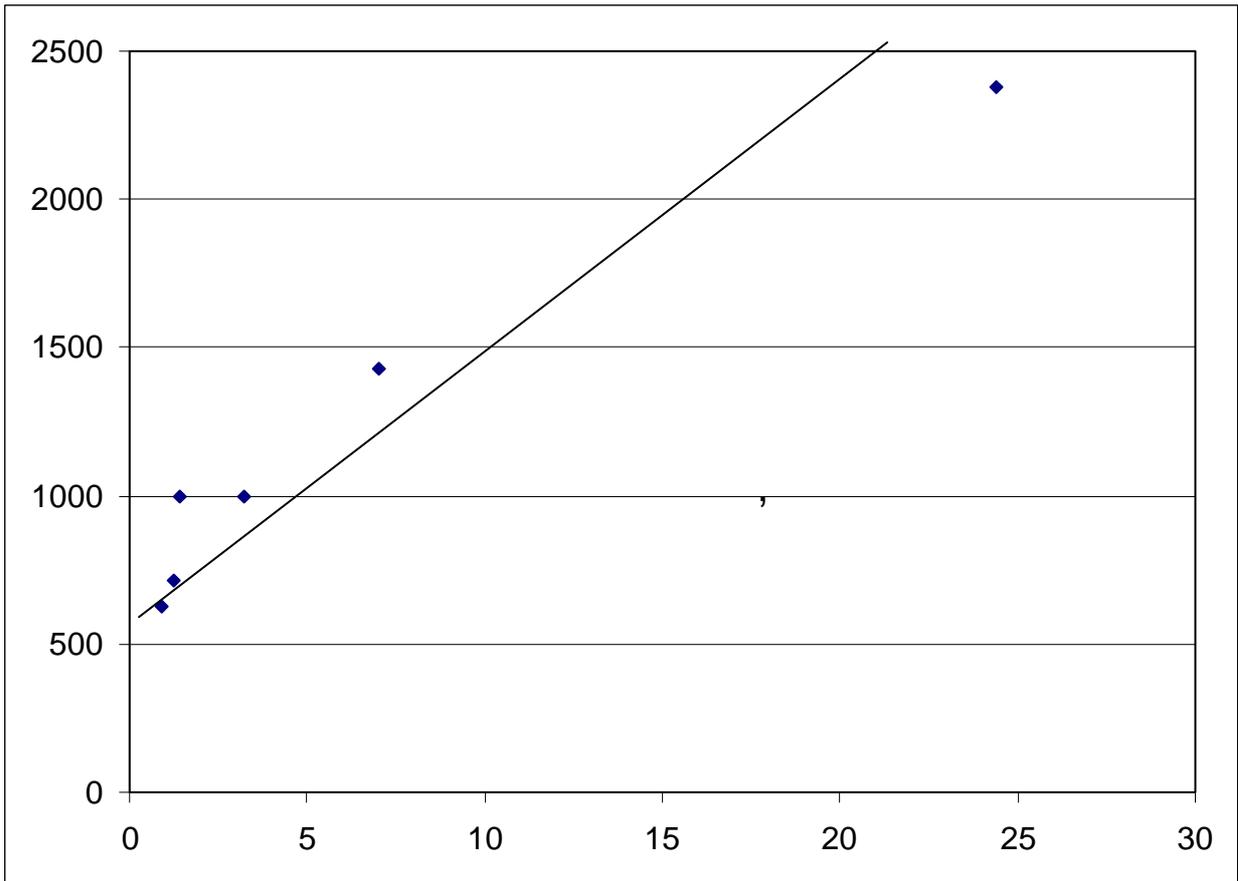
Nach der Gleichgewichtseinstellung pipettiert man 1x50mL und 1x25mL der klaren Lösung ab, wobei keine Aktivkohle mitgeschleppt werden darf. Es wird erneut titriert und die Gleichgewichtskonzentration  $c_{g1}$  errechnet. Häufig wird die Lösung nicht klar, weil kleine Teilchen der Aktivkohle in der Schwebel bleiben. Dann wird vor dem Pipettieren filtriert. Dazu müssen Trichter, Filter und Vorlage trocken sein. Da auch das Filterpapier Säuremoleküle adsorbieren kann, gießt man die ersten mL des Filtrats weg.

### 3. AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

Die Ergebnisse der Titration werden in einer Tabelle zusammengestellt und sodann geprüft, ob eine Langmuir- oder Freundlich-Isotherme vorliegt.

Einwaage an Aktivkohle [g]	Konzentration $c_A$ [mol/L]	Konzentration $c_{g1}$ [mol/L]	$1/c_{g1}$	$\log c_{g1}$	Adsorbierte Menge $n=(c_A-c_{g1})\cdot V$	$1/n$	$\log n$
2,00g	0,0452	0,041	24,39	-1,387	$4,2\cdot 10^{-4}$	2380,95	-3,377
2,00g	0,149	0,142	7,042	-0,848	$7,0\cdot 10^{-4}$	1428,57	-3,155
2,00g	0,318	0,308	3,247	-0,511	$1,0\cdot 10^{-3}$	1000,00	-3,000
2,00g	0,728	0,718	1,393	-0,144	$1,0\cdot 10^{-3}$	1000,00	-3,000
2,00g	0,832	0,818	1,222	-0,087	$1,4\cdot 10^{-3}$	714,29	-2,854
2,00g	1,098	1,082	0,924	0,034	$1,6\cdot 10^{-3}$	625,00	-2,796

Die Werte werden nun im Folgenden für die Langmuir-Isotherme von  $1/n$  auf  $1/c_{g1}$  aufgetragen; für die Freundlich-Isotherme von  $\log n$  auf  $\log c_{g1}$ .



Man kann zusammenfassend festhalten, dass eine Freundlich-Isotherme vorliegt, was am besten an den Graphen auf S.IX festgestellt werden kann. Bei Grafik 1 ist es absolut unmöglich, eine Eichkurve zu legen, die alle Punkte in mehr oder weniger kleinem Abstand mit einschließt. Da ist man bei Grafik 2 schon wesentlich erfolgreicher, den fünf der sechs Messpunkte liegen exakt auf der Eichgeraden. Lediglich der Wert der vierten Messung weicht von den anderen etwas ab, was aber auch in der Tabelle aufgrund desselben  $\log n$  Wertes zu erkennen war. Da es sich um eine graphische Auswertung handelt, kann auch der Ordinatenabschnitt  $\log a = -2,8$  ungefähr bestimmt werden, woraus ein Wert von  $a = 10^{-2,8}$  folgt, was bedeutet  $a = 1,585 \cdot 10^{-3}$ . Auch die Konstante  $d$  ist berechenbar

über die Steigung der Geraden von  $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{-2,8 - (-3,0)}{0 - (-0,6)} = \frac{1}{3}$ . Daraus

folgt die Freundlich-Isotherme für Essigsäure an Aktivkohle von

$$n = 1,585 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{c_{gl}}{c_{\phi}} \right)^{\frac{1}{3}} = 10^{-2,8} \cdot 3 \sqrt{\frac{c_{gl}}{c_{\phi}}}$$

Es können nun verschiedene, niedrige bis mittlere Konzentrationen in die Gleichung eingesetzt werden, und man erhält die Anzahl der besetzten Plätze.

Berechnet man die Steigung und den Ordinatenabschnitt genau, so erhält man eine exakte Gleichung für  $n$ , die im mittleren Fehler nicht so weit von der graphischen Auswertung entfernt liegt:

$$n = 1,23 \cdot 10^{-3} \cdot \left( \frac{c_{gl}}{c_{\phi}} \right)^{\frac{581}{1727}} = 10^{-2,91} \cdot 1727 \sqrt{\left( \frac{c_{gl}}{c_{\phi}} \right)^{581}}$$

#### 4. GEFAHRENSTOFFE\*)

CH <sub>3</sub> COOH	: C ätzend bei Hautkontakt, Augenkontakt, brennbar
NaOH	: C ätzend beim Einatmen und bei Hautkontakt
Phenolphthalein	: leichtenzündlich
Aktivkohle	: keine Gefährdung