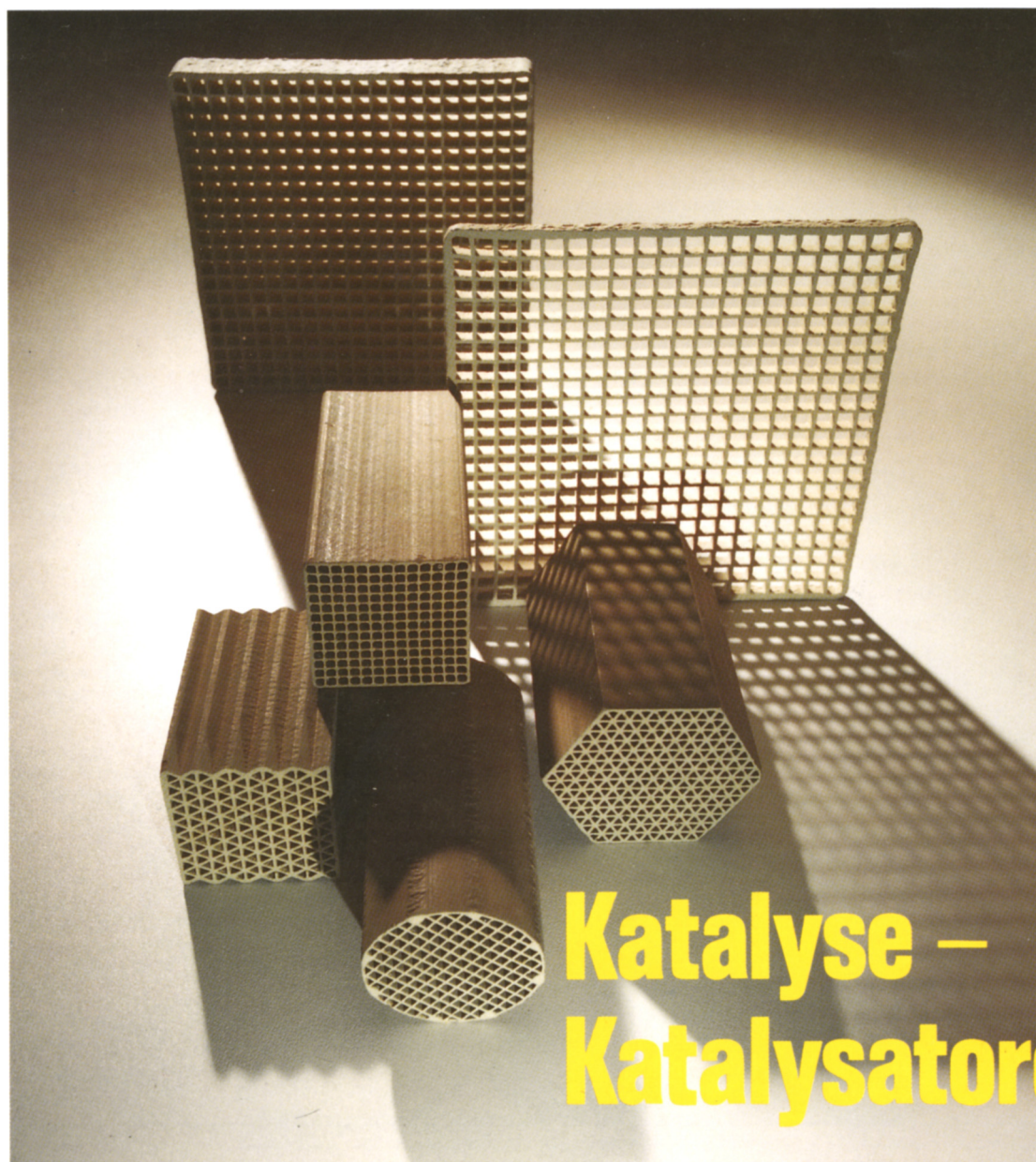


Praxis der Naturwissenschaften

Chemie

Aulis Verlag Deubner & Co KG · Köln



Modellvorstellungen zur Adsorption

Von Markus Elswirth und Robert Schwankner

1. Grundbegriffe

Teilchen an der Oberfläche eines Festkörpers sind naturgemäß in einem anderen Zustand als solche im Innern, da sie nur einseitig mit Nachbaratomen in Wechselwirkung stehen. Häufig weisen sie nicht abgesättigte Valenzen auf, an denen Fremdatome oder -moleküle gebunden werden können. Diesen Vorgang bezeichnet man als Adsorption. Die adsorbierende Substanz heißt Adsorbens, die zu adsorbierende Adsorptiv bzw. nach erfolgter Adsorption Adsorpt. Unter Adsorbat versteht man die Gesamtheit aus Adsorbens und Adsorpt.

Adsorptionsuntersuchungen sind nicht nur für die Grundlagenforschung von Interesse, da sie Einblick in Größe und spezifische Eigenschaften von Oberflächen gewähren, sondern haben auch große technische Bedeutung: so stellt die Adsorption den Primärschritt bei Korrosionserscheinungen dar, außerdem ist sie Grundvoraussetzung für jede heterogene Katalyse. Einige technisch in großem Maßstab durchgeführte Prozesse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

2. Energetik der Adsorption

Bei Adsorptionsvorgängen können verschiedene Kräfte wirksam werden [1].

a) Dispersionskräfte (*van-der-Waals*-Kräfte)

Diese relativ weitreichende attraktive Wechselwirkung kommt durch das kurzzeitige Auftreten unsymmetrischer Ladungsverteilungen (auch bei unpolaren Teilchen) zustande.

b) Repulsionskräfte

Sie treten auf, wenn sich die Partner sehr nahe kommen, so daß sich die negativen Ladungswolken abstoßen.

c) Dipolwechselwirkungen

Ist mindestens einer der Partner polar, so kommt es zu Anziehungskräften zwischen elektrischen Dipolen,

z. B. der Adsorption eines polaren Moleküls an einen Ionenkristall (Wechselwirkung permanenter Dipole). Dipolkräfte treten auch auf, wenn nur einer der Partner polar ist, da durch dessen elektrisches Feld in der unpolaren Spezies ein induziertes Dipolmoment hervorgerufen wird.

d) Valenzkräfte

Besitzen die Partner geeignete nicht voll besetzte Orbitale, so können diese bei hinreichender Annäherung überlappen. Es liegt somit eine echte chemische Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt vor.

e) Wechselwirkungen zwischen den Adsorptteilchen

Sie können unterschiedlicher Art sein und treten i. a. nur in Erscheinung, wenn die Oberfläche ziemlich dicht besetzt ist, der mittlere Abstand zwischen den Adsorptteilchen also klein wird.

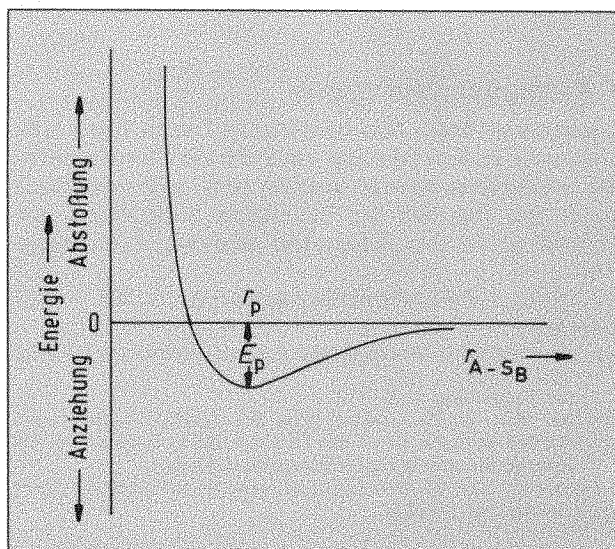
Je nach Art der zur Wirkung kommenden Kräfte unterscheidet man verschiedene Arten der Adsorption: Kommt die Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt nur durch die unter a—c genannten Wechselwirkungen zustande, so spricht man von *Physisorption*. Die Bindungsenergie ist hier relativ klein (ca. 4—40 kJ/mol) und liegt in der Größenordnung von Kondensationswärmen. Eine typische Potentialkurve für Physisorption ist in Abb. 1 wiedergegeben. Als Energienullpunkt wird der Zustand bei unendlich weit entferntem Adsorptiv gewählt. Bei Annäherung an die Adsorbensoberfläche nimmt die potentielle Energie infolge zunehmendem Wirksamwerden von *van-der-Waals*- und ggf. Dipolkräften zunächst ab, durchläuft dann im Gleichgewichtsabstand r_0 ein Minimum (die Energie an dieser Stelle entspricht der Adsorptionswärme), um bei noch kleinerem Abstand rasch wieder anzusteigen, da die repulsiven Kräfte die attraktiven überkompensieren.

Physisorption ist in mehreren Schichten möglich, wobei sich die energetischen Verhältnisse in den höheren

Tab. 1. Heterogene Katalyse in ihrer großchemischen Anwendung

Prozeß	Reaktion(en)	Katalysator
Haber-Bosch-Verfahren (Ammoniak)	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$	Fe [5]
Ostwald-Verfahren (Ammoniak-Verbrennung)	$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$	Pt/Rh
Kontaktverfahren (Schwefelsäure)	$SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$	V_2O_5
Reforming-Verfahren (Benzin)	Isomerisierung von Paraffinen	a) Cr_2O_3/Al_2O_3 b) Pt/ Al_2O_3 („Platforming“)
Ziegler-Natta-Verfahren (Kunststoffe)	Propen \rightarrow isotaktisches Polypropen 1-Buten \rightarrow isotaktisches Polybuten	$AlR_3/\alpha-TiCl_3$

Abb. 1. Potentialverlauf für die Physisorption eines Moleküls S_2 an eine Festkörperoberfläche A in Abhängigkeit vom Abstand r_{A-S_2} ; aus [1]



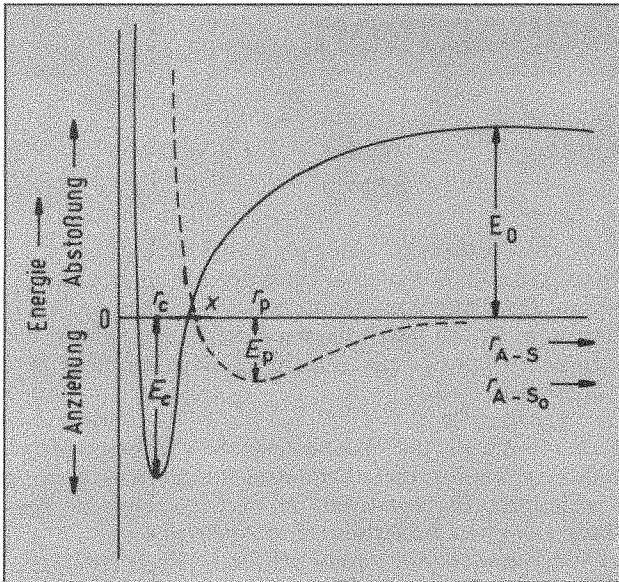


Abb. 2. Potentialverlauf für die Physisorption und dissoziative Chemisorption eines Moleküls;
 E_D = Dissoziationsenergie, X = Aktivierungsenergie der Chemisorption; aus [1]

Schichten naturgemäß von denen in der ersten unterscheiden.

Kommt es durch Überlappung geeigneter Orbitale zu einer chemischen Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt, so liegt *Chemisorption* vor. Die Adsorptionsenergien liegen typischerweise in der Größenordnung von 20 bis 400 kJ/mol. Chemisorption ist auf eine monomolekulare Schicht beschränkt; an dieser kann jedoch Physisorption erfolgen. Die Bindungsverhältnisse in einem Molekül können infolge Chemisorption beträchtlich verändert werden, was die Ursache für die erhöhte Reaktivität dieser Moleküle bei heterogenen Katalysevorgängen darstellt. Häufig zerfällt ein Molekül an der Adsorbensoberfläche. So liegen zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff auf bestimmten Übergangsmetallen atomar vor (dissoziative Chemisorption). Die Potentialkurve eines solchen Prozesses kann man sich als Überlappung der (u. U. hypothetischen) Kurve für Physisorption des intakten Moleküls und der für Chemisorption eines einzelnen Atoms vorstellen (Abb. 2). Der Abstand der beiden Kurven im Unendlichen entspricht der Dissoziationsenergie des Teilchens, ihr Schnittpunkt der Aktivierungsenergie der Chemisorption (diese kann auch verschwinden).

3. Adsorptionsisothermen

Adsorption findet fast immer statt, wenn Gase oder Lösungen in Kontakt mit einer festen Phase stehen. Die adsorbierte Menge an Gas bzw. gelöstem Stoff hängt von der Art der beteiligten Substanzen, der Konzentration des Adsorptivs und der Temperatur ab:

$$n_{\text{ads}} = f(\text{Adsorbens, Adsorptiv, } x, T) \quad (a)$$

Dabei bedeuten

n_{ads} die adsorbierte Menge, die meist in mol Adsorpt pro g Adsorbens angegeben wird

T die Temperatur und

x ein Maß für die Konzentration des Adsorptivs. Bei Gasen wählt man in der Regel den Druck p , bei Lösungen z. B. die Konzentration c in mol/l des gelösten Stoffes.

(x bezieht sich auf das Gleichgewicht zwischen der Zahl der freien und adsorbierten Teilchen)

Trägt man bei konstanter T n_{ads} gegen x auf, so erhält man eine Adsorptionsisotherme. Es existieren einige Modelle theoretisch abgeleiteter Isothermen, die jedoch alle nur für bestimmte Adsorbate und/oder in beschränkten Bereichen von x mit den experimentell erhaltenen Kurven übereinstimmen. In den theoretischen Modellen werden bestimmte, mehr oder weniger willkürliche Annahmen über die Anzahl der adsorbierten Schichten sowie über den Verlauf der Adsorptionsenergie in den einzelnen Schichten gemacht, aus denen die Form der Isotherme abgeleitet werden kann. Eine zeitliche Veränderung (Alterung) der Oberfläche wird im folgenden ausgeschlossen.

3.1 Langmuir-Isotherme

Das *Langmuir-Modell* beruht auf folgenden Hypothesen:

— Pro Flächeneinheit des Adsorbens existiert eine bestimmte (i. e. konstante) Anzahl von Adsorptionsstellen.

— Jede Adsorptionsstelle kann genau ein Teilchen adsorbieren (monomolekulare Schicht).

— Die Adsorptionsenergie ist für alle Adsorptionsstellen gleich (d. h. die Oberfläche ist energetisch homogen) und unabhängig vom Bedeckungsgrad (d. h. es gibt keine Wechselwirkung zwischen Adsorptmolekülen).

— Trifft ein Teilchen auf einen besetzten Platz, so wird es reflektiert, stößt es auf einen unbesetzten, so erfolgt Adsorption. Der Bruchteil der besetzten Adsorptionsstellen im Verhältnis zur Gesamtzahl wird mit Θ bezeichnet, der der unbesetzten beträgt demnach $1-\Theta$. Für die Geschwindigkeiten von Adsorption v_{ads} und Desorption v_{des} ergeben sich mit Hilfe der obigen Annahmen folgende Ausdrücke:

$$v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \cdot x \cdot (1 - \Theta) \quad (b)$$

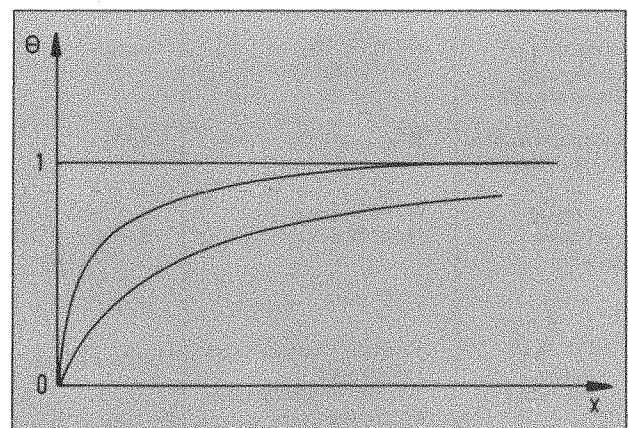
$$v_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot \Theta \quad (c)$$

Dabei sind k_{ads} und k_{des} die entsprechenden (temperaturabhängigen) Geschwindigkeitskonstanten. Im Gleichgewicht ist nun die Adsorptions- gleich der Desorptionsgeschwindigkeit; setzt man außerdem $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$ gleich einer Konstanten c (konstante Temperatur!) so erhält man als Ausdruck für die *Langmuir-Isotherme*:

$$\Theta = \frac{cx}{1 + cx} \quad (d)$$

Der Verlauf solcher Kurven ist in Abb. 3 dargestellt.

Abb. 3. Adsorptionsisothermen nach dem *Langmuir-Modell*; je größer die Konstante c , desto schneller nähert sich die Kurve dem Grenzwert $\Theta = 1$



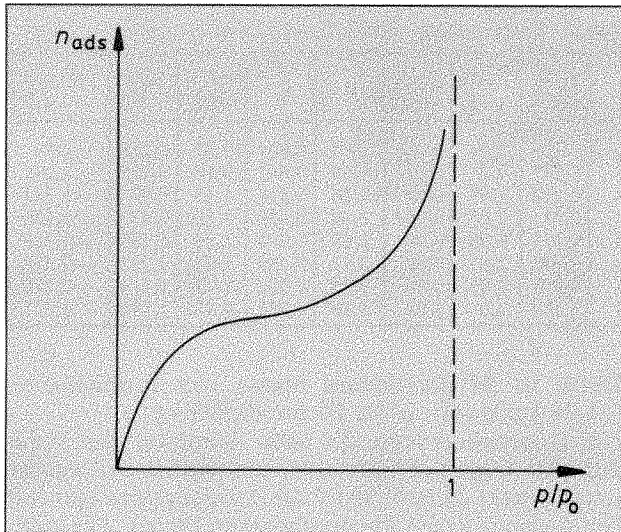


Abb. 4. Verlauf einer BET-Isotherme bei großem c

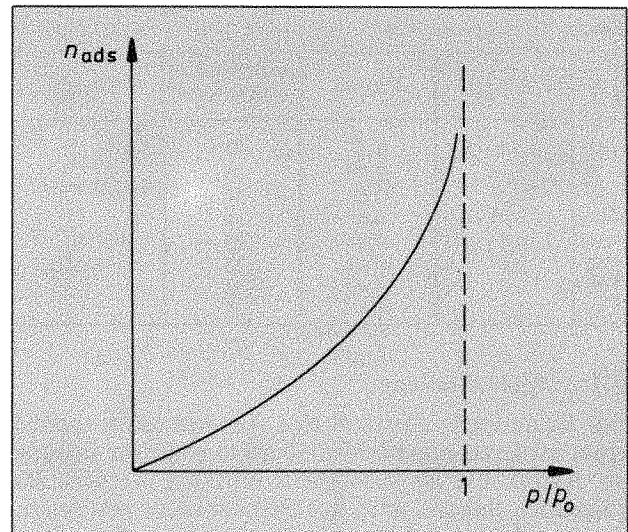


Abb. 5. Verlauf einer BET-Isotherme bei kleinem c

Für große x ($cx \gg 1$, d. h. $cx + 1 \approx cx$) nähert sich Θ asymptotisch 1, es liegt also vollständige monomolekulare Bedeckung vor. Für kleine x ($cx \ll 1$, d. h. $cx + 1 \approx 1$) verläuft die Kurve annähernd linear ($\Theta \approx cx$).

3.2 Temkin-Isotherme

Hier wird angenommen, daß die Adsorptionsenergie infolge zunehmender Wechselwirkung der Adsorptteilchen untereinander und/oder infolge des Vorhandenseins von Adsorptionsstellen unterschiedlicher Energie mit zunehmendem Bedeckungsgrad linear abnimmt. Die Isotherme nimmt folgende Form an:

$$\Theta = c_1 \ln(c_2 x) \quad (e)$$

c_1 und c_2 sind von der Temperatur und dem System abhängige Parameter.

3.3 Freundlich-Isotherme

Diese Isotherme genügt der Gleichung

$$\Theta = c_1 x^{1/c_2} \quad (c_2 \geq 1) \quad (f)$$

Ihre Ableitung erfolgt unter der Annahme, daß die Adsorptionsenergie mit zunehmendem Bedeckungsgrad logarithmisch abnimmt.

3.4 BET-Isotherme¹⁾

Eine weitere Beschreibung für Adsorptionsvorgänge ist das BET-Modell, das auf folgenden Annahmen beruht:

- Die Adsorption erfolgt in beliebig vielen Schichten (multimolekulare Bedeckung)
- Die Energie der Teilchen in der ersten Schicht ist eine vom System abhängige Adsorptionsenergie; in allen höheren Schichten ist sie gleich der Kondensationsenergie (gasförmiges Adsorpt), da es sich um eine Wechselwirkung zwischen gleichen Teilchen handelt. Die BET-Isotherme stellt in gewisser Hinsicht eine Erweiterung der idealen Monoschichten nach Langmuir dar. Es ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{n_{\text{ads}}}{n_m} = \frac{c(p/p_0)}{(1 - p/p_0)(1 + (c - 1)p/p_0)} \quad (g)$$

¹⁾ benannt nach Brunauer, Emmett und Teller (1935–1940) [3, 4].

Dabei sind

n_{ads} adsorbierte Menge

n_m adsorbierte Menge in einer vollständigen Schicht (Monoschichtkapazität)

p Druck des gasförmigen Adsorptivs

p_0 Sättigungsdruck des Adsorptivs bei der entsprechenden Temperatur (Für $p = p_0$ erfolgt natürlich Kondensation, n_{ads} geht dementsprechend gegen unendlich)

c ist eine Konstante, die (außer von der Temperatur) nur vom System abhängt. Sie entspricht dem Verhältnis zwischen der durchschnittlichen Lebensdauer der adsorbierten Teilchen in der ersten Schicht und jener von denen in höheren Schichten. Bei großen Werten von c wird zunächst nur eine Monoschicht aufgebaut, bei weiterer Druckerhöhung entstehen die höheren Schichten. In diesem Bereich macht die $n_{\text{ads}}(p/p_0)$ -Kurve einen Knick (Abb. 4). Ist c klein, so werden höhere Schichten gleichzeitig mit der ersten ausgebildet, es ergibt sich kein Knick (Abb. 5).

Das BET-Modell hat sich für zahlreiche verschiedenen Systeme bewährt. Sein Gültigkeitsbereich beschränkt sich jedoch meist auf $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$, da sich bei niedrigeren Drücken die Inhomogenität der Oberfläche bemerkbar macht, bei höheren keine unbegrenzte Zahl von Adsorptionsschichten ausgebildet wird. Da aus Gleichung (g) die Monoschichtkapazität n_m bestimmt werden kann, läßt sich durch Messen einer Isotherme bei bekanntem Platzbedarf A eines adsorbierten Teilchens die spezifische Oberfläche O einer Substanz ermitteln:

$$O = N_A \cdot A \cdot n_m \quad (h)$$

(n_m in mol/g)

Die Genauigkeit dieser Methode beträgt etwa $\pm 10\%$.

4. Ermittlung einer Adsorptionsisotherme

Chemikalien und Material:

8 Erlenmeyerkolben (300 ml); 8 Kolben mit Schliff (150 ml) und Stopfen; 1 Bürette; 1 Vollpipette (50 ml); 1 Vollpipette (25 ml); 1 Glasrichter; 1 Trockenschrank; 1 Exsiccator; 1 Meßpipette (10 ml); 1 Becherglas; 1 Magnetrührer; Natronlauge ($c = 0,2$ mol/l); Natronlauge ($c = 1$ mol/l); Aktivkohle (granuliert); Propionsäure; Phenolphthalein

Tab. 2. Versuchsansätze mit Propionsäure (von $c = 0,1$ – $1,1$ mol/l)

	c in mol/l	V in ml	Volumen zur Titration (ml)	Titer
1	0,1	1,5	25	NaOH, $c = 0,2$ mol/l
2	0,15	2,25	25	
3	0,2	3,0	50	
4	0,3	4,5	50	
5	0,5	7,45	25	NaOH, $c = 1$ mol/l
6	0,7	10,45	25	
7	0,9	13,45	25	
8	1,1	16,4	25	

4.1 Aufgabenstellung

Bei Raumtemperatur soll eine Adsorptionsisotherme einer niederen organischen Säure in wäßriger Lösung an Aktivkohle als Adsorbens ermittelt werden. Im folgenden Beispiel wird mit Propionsäure gearbeitet. Auf gleiche Weise können z. B. auch Essigsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure verwendet werden. Bei letzterer muß allerdings wegen der geringen Wasserlöslichkeit verdünnter gearbeitet werden (höchstens 0,35 mol/l). Der Verlauf der Isotherme hängt natürlich auch von der Art (insbesondere der spezifischen Oberfläche) der Aktivkohle ab. Liegt eine *Langmuir*-Isotherme vor, so kann die Monoschichtkapazität des betreffenden Materials in bezug auf das verwendete Adsorpt bestimmt werden.

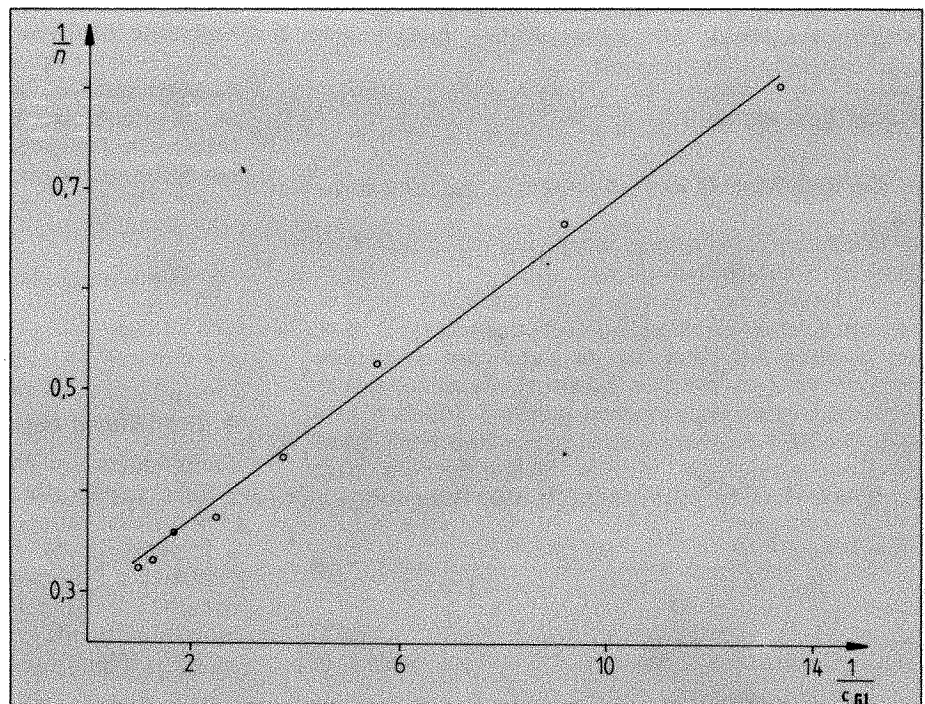
4.2 Durchführung der Messungen

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, die Aktivkohle bei 110°C zu trocknen und im Exsiccator abkühlen zu lassen.

Es werden acht verschieden konzentrierte Lösungen von Propionsäure in dest. Wasser durch Auffüllen einer bestimmten Menge Säure auf 200 ml hergestellt und anschließend durch Schütteln gut durchgemischt. Beträgt die gewünschte Konzentration c (in mol/l), so erhält man das Volumen V (in ml), das an reiner Säure zugegeben werden muß, nach:

$$V = \frac{M \cdot c \cdot 0,21}{\rho} \quad (i)$$

Abb. 6. Graphischer Nachweis des Vorliegens einer *Langmuir*-Isotherme bei Adsorption von Propionsäure an Aktivkohle



Tab. 3. Test aus Isothermentyp (siehe Text)

	c_A in mol/l	m in g	c_{Gl} in mol/l	n	$\frac{1}{n}$	$\frac{1}{c_{Gl}}$	$\ln n$	$\ln c_{Gl}$
1	0,10	2,01	0,075	1,24	0,804	13,33	0,218	-2,59
2	0,14	2,0	0,11	1,50	0,667	9,09	0,405	-2,207
3	0,214	1,99	0,177	1,86	0,538	5,65	0,62	-1,732
4	0,31	2,05	0,263	2,30	0,436	3,802	0,83	-1,336
5	0,453	1,98	0,40	2,68	0,374	2,50	0,985	-0,916
6	0,675	2,0	0,62	2,71	0,369	1,633	0,997	-0,478
7	0,901	1,97	0,84	3,05	0,328	1,19	1,114	-0,174
8	1,142	2,0	1,08	3,10	0,323	0,926	1,131	0,077

Dabei ist M die molare Masse von Propionsäure (74,08 kg/kmol), ρ die Dichte (0,993 kg/l).

Um Ungenauigkeiten, die beim Abmessen der Volumina unweigerlich auftreten, auszuschalten, werden jeweils exakt 25 bzw. 50 ml der Ausgangslösungen mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Die empfohlenen Ansätze sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Ausgangskonzentrationen sind natürlich mehr oder weniger willkürlich; günstig für die spätere graphische Auswertung ist es, die Abstände bei niedrigen Konzentrationen kleiner zu wählen als bei höheren. Für die Titrationen ist es empfehlenswert, den ungefähren Verbrauch an Titerlösung vorher abzuschätzen (bei zu niedrigen Werten fällt der Fehler stark ins Gewicht).

Aus dem Titerverbrauch wird die genaue Ausgangskonzentration c_A errechnet.

$$c_A = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Lösung}}} \cdot c_{\text{NaOH}} \quad (j)$$

V_{NaOH} = verbrauchte Natronlauge, $V_{\text{Lösung}}$ = Volumen der titrierten Säurelösung, c_{NaOH} = Konzentration der Natronlauge

Nun werden exakt 100 ml jeder Ausgangslösung in je ein Kölbchen pipettiert, mit einer genau eingewogenen Menge (ca. 2 g) Aktivkohle versetzt (Masse m), gut verschlossen und mehrmals umgeschüttelt. Zur Gleichgewichtseinstellung läßt man einige Stunden, am besten über Nacht, stehen.

Da die Säure an die Aktivkohle adsorbiert wird, ist ihre Konzentration c_{Gl} in der Lösung im Gleichgewicht

geringer als zu Beginn. Aus der Differenz kann die adsorbierte Menge berechnet werden. Dazu werden aus jedem Kölbchen 25 bzw. 50 ml vorsichtig abpipettiert (keine Aktivkohle verschleppen!) und wie oben titriert. Gelegentlich ist die Lösung nicht klar, da feine Kohleteilchen in der Schwebel bleiben. Tritt dies ein, so muß vor dem Abpipettieren filtriert werden. Die ersten Tropfen des Filtrats werden verworfen, da auch das Filterpapier Säure adsorbieren kann. Wie in Gleichung (j) wird nun c_{GI} berechnet. Die pro Masseneinheit Adsorbens adsorbierte Menge n an Propionsäure ergibt sich nach:

$$n = \frac{100 \text{ ml } (c_A - c_{GI})}{m} \quad (\text{k})$$

Die Ergebnisse der Meßreihe sind in den ersten fünf Spalten von Tabelle 3 zusammengestellt.

4.3 Auswertung

Es soll untersucht werden, welcher Isothermentyp vorliegt. Dazu wird in Gleichung (d)

$$\Theta = \frac{n}{n_\infty}, \quad b = \frac{1}{c} \quad \text{und } x = c_{GI} \text{ gesetzt:}$$

$$n = \frac{n_\infty \cdot c_{GI}}{b + c_{GI}} \quad (\text{l})$$

(n_∞ ist die adsorbierte Menge für $c_{GI} \rightarrow \infty$)
Umformen ergibt:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{n_\infty} + \frac{b}{n_\infty} \cdot \frac{1}{c_{GI}} \quad (\text{m})$$

Entsprechend Gleichung (m) erhält man, falls eine *Langmuir*-Isotherme vorliegt, einen linearen Kurven-

verlauf, wenn $1/n$ gegen $1/c_{GI}$ aufgetragen wird. Aus dem Achsenabschnitt kann n_∞ bestimmt werden. Im Falle einer *Temkin*-Isotherme ergibt Auftragen von n gegen $\ln c_{GI}$ eine Gerade (Gleichung e). Resultiert dagegen bei der Darstellung von $\ln n$ gegen $\ln c_{GI}$ ein linearer Verlauf, so liegt eine *Freundlich*-Isotherme vor, wie durch Logarithmieren aus Gleichung (f) hervorgeht. Die Reziprokwerte und Logarithmen von m und c_{GI} sind in Tabelle 3 eingetragen. Die rechnerische Auswertung (lineare Regression) liefert bei Zugrundelegen des *Langmuir*-Modells mit 0,993 die höchste Korrelation. Zeichnet man den Graphen von $1/n$ gegen $1/c_{GI}$ (Abb. 6), so erkennt man, daß die Punkte im Rahmen der Meßgenauigkeit auf einer Geraden liegen und somit durch das *Langmuir*-Modell beschrieben werden können. Die Bestimmung von n_∞ kann durch graphische Extrapolation $1/c_{GI} \rightarrow 0$ oder durch lineare Regression erfolgen. Im vorliegenden Fall ergibt sich der Achsenabschnitt zu $0,3 \pm 0,01 \text{ g/mmol}$. n_∞ ergibt sich somit zu $3,3 \pm 0,1 \text{ mmol/g}$. (Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.) n_∞ stellt (bei gegebenem Adsorptiv) eine für die verwendete Aktivkohle charakteristische Größe dar.

Literatur

- [1] G. Wedler, Adsorption — Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Weinheim 1970
- [2] P. W. Atkins, Physical Chemistry. Oxford 1979
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938)
- [4] A. Meffert und A. Langenfeld, Z. Anal. Chem. **238**, 187 (1968)
- [5] G. Ertl, Nachr. Chem. Tech. Lab. **31**, 178 (1983)

Anschriften der Verfasser:

Markus Eiswirth, Waganstr. 15, 6744 Kandel; Dipl. Chem. Robert Schwankner, Scheibenstr. 18, 8220 Traunstein