



# PROTOKOLL PHYSIKALISCHE CHEMIE

## Adsorptionsisotherme (ADS) Erscheinungen an Phasengrenzen

Gruppe 3.2 (BCUC4)

### Teilnehmer:

Roman-Luca Zank

<b>Protokollführer:</b>	Roman-Luca Zank
<b>Datum der Versuchsdurchführung:</b>	Online
<b>Abgabedatum:</b>	09.08.2020
<b>Status:</b>	Erstabgabe

Merseburg den 09.08.2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Versuchsziel</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Versuchsdurchführung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Fehlerbetrachtung</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>10</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Fazit</b>	<b>10</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>11</b>

# 1 Einleitung und Versuchsziel

Im theoretischen Praktikumsversuch „Adsorptionsisotherme“ werden die zur Verfügung gestellten Messdaten, für die Adsorption einer wässrigen Kaliumiodid-Lösung an Aktivkohle, ausgewertet. Es ist anzunehmen, dass die Messdaten unter Raumtemperatur aufgenommen wurden. Zur Beschreibung der Adsorptionsisotherme sind die Modelle von FREUNDLICH und LANGMUIR anzuwenden.

## Theoretische Grundlagen

Um das sich einstellende Gleichgewicht der Beladung  $b$  bei konstanter Temperatur beschreiben zu können, werden Adsorptionsisotherme genutzt. Sie geben als Funktion die Beladung  $b$ , je nach Aggregatzustand des Adsorptives, in Abhängigkeit vom Druck  $p$  oder der Konzentration  $c$  an. Alternativ kann auch anstelle der Beladung  $b$  der Bedeckungsgrad  $\Theta$  genutzt werden.

### Grundbegriffe [1]

#### Adsorption und Desorption

Wird das Binden von Teilchen an eine flüssige oder feste Phasengrenze provoziert, so spricht man bei diesem Vorgang von Adsorption. Das Ablösen der Teilchen von einer solchen Phasengrenze nennt sich Desorption. Die Teilchen, welche an eine feste oder flüssige Phasengrenze adsorbieren können selbst aus einer festen, flüssigen oder gasförmigen Phase entstammen. In der Praxis findet sich häufiger die Adsorption von Teilchen an eine feste Phasengrenze.

Je nachdem welcher Mechanismus beim Adsorptionsprozess wirkt, wird dieser entweder der Chemisorption, aufgrund von sich ausbildenden chemischen Bindungen oder der Physisorption zugeordnet. Letztere liegt in diesem theoretischen Versuch vor und beruht auf physikalischen Wechselwirkungen zwischen der Phasengrenze und den zu adsorbierenden Teilchen.

#### Nomenklatur von Adsorptionsvorgängen

Um die Mechanismen der Adsorption beschreiben zu können, werden verschiedene Fachtermini genutzt, welche zum Teil in Abbildung 1 dargestellt sind.

Im folgenden ist eine Kurzbeschreibung der wichtigsten Begriffe aufgelistet:

- **Adsorbat, hier Iod:** der adsorbierter Stoff
- **Adsorbens, hier Aktivkohle:** das adsorbierende Material
- **Adsorptiv, hier Kaliumiodid-Lösung:** stoffabgebende Phase

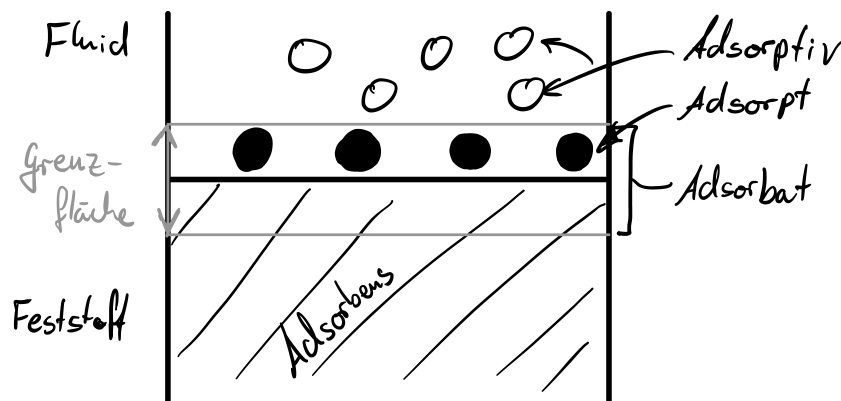


Abb. 1: Skizze zu Begriffen der Adsorption

Um zu quantifizieren wie gut oder in welchem Ausmaß ein Adsorptionsprozess abläuft oder abgelaufen ist, werden die Begriffe Beladung  $b$  und Bedeckungsgrad  $\Theta$  eingeführt. Die Beladung  $b$  beschreibt dabei das Verhältnis zwischen der Masse von Adsorbat zur Masse des Adsorbens (siehe Gl. 1).

$$b = \frac{m_{\text{Adsorbat}}}{m_{\text{Adsorbens}}} \quad (1)$$

Für die relative Beladung, sprich dem Bedeckungsgrad  $\Theta$ , wird eben diese Beladung in das Verhältnis für die maximale Beladung des Adsorbens gesetzt (siehe Gl. 2). Die maximale Beladung  $b_{\infty}$  wird dabei unter der Annahme bestimmt, dass die Adsorptionsplätze der Adsorbensoberfläche alle monomolekular besetzt sind.

$$\Theta = \frac{b}{b_{\infty}} \quad (2)$$

Da sich bei konstanter Temperatur nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewicht einstellt, welches von der Konzentration bzw. vom Druck abhängig ist, können daraus sogenannte Adsorptionsisotherme aufgetragen werden. Diese beschreiben den funktionellen Zusammenhang zwischen Beladung und Konzentration bzw. Druck. Zwei solcher Adsorptionsisotherme werden in diesem Praktikumsversuch näher untersucht.

## Freundlich-Isotherme

Der Ansatz der FREUNDLICH-Isotherme erfolgt mathematisch nach einer Potenzfunktion. Hierbei wird angenommen, dass bei stärkerer Beladung weniger des zu adsorbierenden Stoffes aufgenommen werden kann. Aufgrund der Beschreibung mithilfe einer Potenzfunktion kann eine vollständige Beladung nicht beschrieben werden.

$$b = k \cdot c^n \quad | \ln(\dots)$$

$$\ln(b) = \ln(k) + n \cdot \ln(c) \quad (3)$$

## Langmuir-Isotherme

Ein weiteres Adsorptionsmodell stellt die LANGMUIR-Isotherme dar. Sie ist ein simples Modell zur Beschreibung der vollständigen Adsorption an der Adsorbensoberfläche. Es werden jedoch erhebliche Vereinfachungen getroffen, wie dass die Adsorption lediglich in einer einzelnen molekularen Schicht statt findet, sowie das alle Plätze für die Adsorption gleichwertig und gleichförmig sind. Zu dem werden bei LANGMUIR Wechselwirkungen zwischen benachbarten Plätzen und den adsorbierenden Teilchen vernachlässigt. [2]

$$\begin{aligned}\frac{1}{b_{\infty}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{b_{\infty}} &= \frac{1}{b} & | \cdot c \\ \frac{1}{b_{\infty}} \cdot \frac{1}{K} + \frac{1}{b_{\infty}} \cdot c &= \frac{c}{b} & | \cdot b \\ \frac{b}{b_{\infty}} \cdot \frac{1}{K} + \frac{b}{b_{\infty}} \cdot c &= c & | \frac{b}{b_{\infty}} = \Theta \\ \Theta \cdot \frac{1}{K} + \Theta \cdot c &= c \\ \Theta \cdot \left( \frac{1}{K} + c \right) &= c \\ \Theta &= \frac{b}{b_{\infty}} = \frac{c}{\frac{1}{K} + c} & (4)\end{aligned}$$

## 2 Versuchsdurchführung

### Geräte und Chemikalien

- Spektralfotometer
- Schüttelmaschine
- Pipetten
- ERLENMEYER-Kolben
- Maßkolben
- Aktivkohle
- Kaliumiodid-Lösung
- Iod-Lösung

### Theoretische Versuchsbeschreibung

#### Ansetzten der Systeme Aktivkohle - Iodlösung für unterschiedliche Aktivkohlemassen

Es würden zunächst 10 Proben mit verschiedenen Massen an Aktivkohle und je 20 mL Iod-Stammlösung vorbereitet werden. Die Aktivkohle würde von 0,10 g bis 1,00 g in 0,10 g-Schritten jeweils in einen ERLENMEYER-Kolben eingewogen werden. Die Stammlösung wird aus 10 g Iod und 57 g Kaliumiodid auf 1 L hergestellt. Um die Gleichgewichtseinstellung sicherzustellen zu können, würden die jeweiligen Gemische anschließend 2 h lang geschüttelt werden. Im Versuch müsste auch eine Mindest-Schüttelgeschwindigkeit mit Hilfe einer Markierung am Schüttelgerät beachtet und kontrolliert werden.

*Warum wird bei diesen Versuchen eine Kaliumiodid-Lösung benutzt ?*

Kaliumiodid ist nötig um ein sinnvolles chemisches Gleichgewicht zwischen Aktivkohle und der zu testenden Lösung herzustellen. Für die Vergleichbarkeit wird jedes Mal dieselbe Stammlösung genutzt.

Zusätzlich finden Iod-Lösungen auch allgemein Verwendung für die Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften von Aktivkohle. So lässt sich mit Hilfe von Iod nach DIN EN 12902 die sogenannte Iodzahl (IAN) bestimmen. Hierbei wird stets von einer monomolekularen Bedeckung an Iod auf der Aktivkohle ausgegangen. [3]

## Vorbereitung der fotometrischen Konzentrationsbestimmung

In diesem Abschnitt der Versuchsdurchführung würde die Kalibriergerade für Bestimmung der Iod-Konzentration aufgenommen werden. Hierfür würde zunächst das Absorptionsmaximum einer stark verdünnten Iod-Lösung mittels Fotometrie bestimmt werden. Es würden Wellenlängen zwischen 325 – 375 nm als Suchbereich festgelegt werden. Für die Kalibrierung werden nun die Kalibrierlösungen mit 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 und 24  $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$  mit einem Gesamtvolumen von je 25 mL hergestellt. Als zweite Stammlösung für die Kalibrierlösungen würde eine Iod-Lösung mit 100  $\frac{\text{mg}}{\text{L}}$  bereitgestellt werden. Mit dem bestimmten Absorptionsmaximum würden nun die Kalibrierlösungen fotometrisch gemessen werden. Im Anschluss würde die Extinktion über die Iod-Konzentration grafisch aufgetragen werden. Zu beachten ist hierbei, dass die genutzten Messzellen identisch sind.

## Fotometrische Messung der Gleichgewichtskonzentrationen

Nach dem Aufstellen der Kalibriergerade und dem zweistündigen Schütteln der Proben würde sich im Anschluss der vorangegangenen Versuchsschritte nun die Konzentrationsbestimmung der Proben anschließen.

Diese erfolgt ebenfalls fotometrisch und die Konzentration wird mit der bestimmten Kalibriergerade berechnet. Bei Extinktionswerten über 1,5 werden die Proben entsprechend verdünnt.

*Welche Gesetzmäßigkeit ist im linearen Bereich der Kalibrierkurve gültig?*

Im linearen Bereich der Kalibrierkurve ist das LAMBERT-BEER'sche Gesetz gültig. Es beschreibt mithilfe der Schichtdicke der Küvette und dem Extinktionskoeffizienten einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration einer Lösung und der Extinktion.

$$E = \varepsilon \cdot d \cdot c \quad (5)$$

*Warum sind Extinktionswerte über 1,5 als kritisch zu sehen?*

Da bei höheren Konzentration nicht mehr für alle Moleküle die gleiche Wahrscheinlichkeit für die Absorption vorliegt, können lediglich Extinktionswerte bis 1,5 als nicht-kritisch bewertet werden. Über diesem Wert ist kein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration gegeben, da sich der Absorptionsquerschnitt ändert. Der Extinktionskoeffizient wird eine funktionelle Größe, welche von der Konzentration abhängig ist.

Grund für dieses Verhalten leitet sich aus den Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ab, welche sich in Form von Dissoziation und Aggregation beschreiben lassen können.[4]

# 3 Ergebnisse

## Kalibriergerade

Tab. 1: Messwerte für die Kalibriergerade zur Bestimmung der Iod-Konzentration mittels Fotometrie

Konzentration	$\frac{\text{mg}}{\text{L}}$	Extinktion [-]
2		0,3770
4		0,5740
6		0,7970
8		0,9895
10		1,2015
12		1,3925
16		1,8815
20		2,5880

Extinktion unter 1,5 - innerhalb des Kalibrierbereiches

Extinktion über 1,5 - außerhalb des Kalibrierbereiches

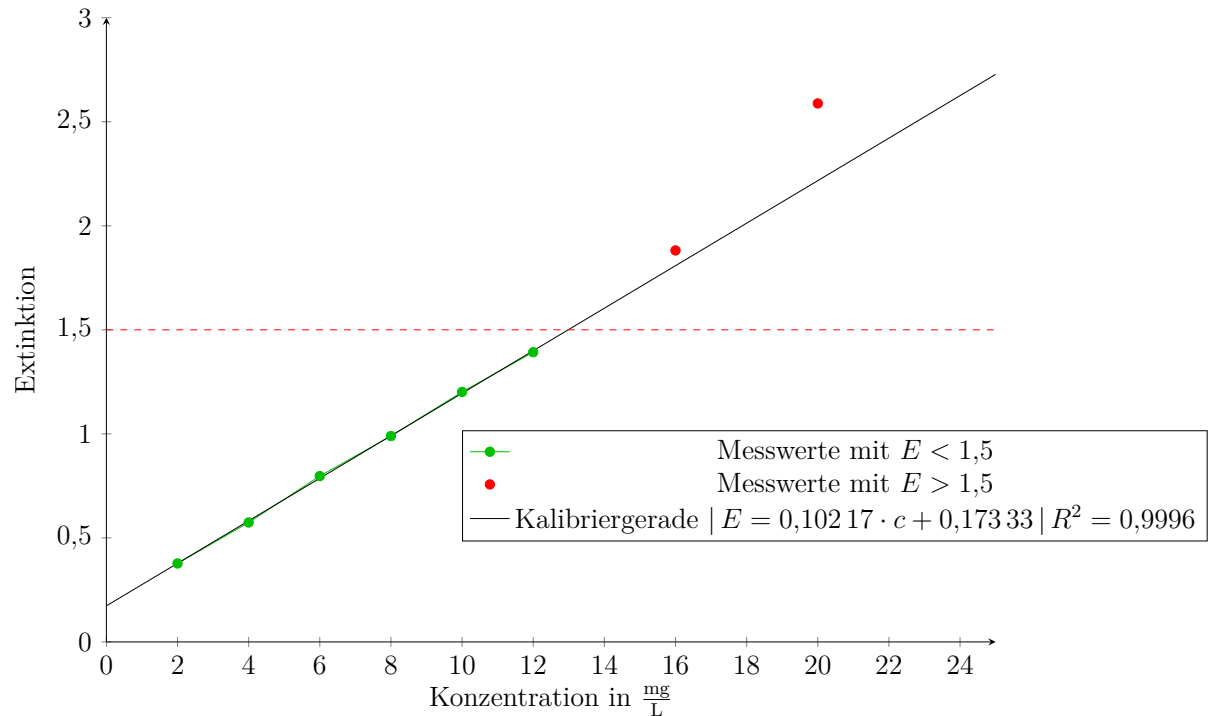


Abb. 2: Kalibriergerade zur fotometrischen Bestimmung der Iod-Konzentration



## Messwerte

Tab. 2: Einwaagen an Aktivkohle und Extinktionswerte für 20 mL Iod-Stammlösung

Sollmasse Aktivkohle [g]	Istmasse Aktivkohle [g]	Verdünnung	Extinktion [-]
0,1	0,10705	1:500	1,287
0,2	0,19927	1:200	1,396
0,3	0,30557	1:100	0,786
0,4	0,40078	1:25	0,963
0,5	0,50025	1:10	0,953
0,6	0,60068	1:10	0,587
0,7	0,70079	1:10	0,373
0,8	0,8035	-	1,329
0,9	0,90485	-	0,886
1,0	1,00149	-	0,554

Tab. 3: Berechnete GGW-Konzentrationen, Massen und Beladung für die jeweilige Masse an Aktivkohle

GGW-Konzentration (o. Verdünnung) $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$	GGW-Konzentration (m. Verdünnung) $\left[\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right]$	Masse an ad. Iod [mg]	Masse an nicht-ad. Iod [mg]	Bela- dung [-]
10,90	5449,61	91,008	108,992	0,85
11,97	2393,20	152,136	47,864	0,76
6,00	599,60	188,008	11,992	0,62
7,73	193,21	196,136	3,864	0,49
7,63	76,30	198,474	1,526	0,40
4,05	40,48	199,190	0,810	0,33
1,95	19,54	199,609	0,391	0,28
11,31	11,31	199,774	0,226	0,25
6,97	6,97	199,861	0,139	0,22
3,73	3,73	199,925	0,075	0,20

Tab. 4: gefittete Messwerte der Adsorptionsisothermen-Modelle nach FREUNDLICH und LANGMUIR

Freundlich				Langmuir				
$\ln(b)$	$\ln(c)$	$c$	$b_{\text{fit}}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{b_{\text{fit}}}$	$c$	$b_{\text{fit}}$
-0,162	8,603	5449,61	0,83	1,176	0,000	1,391	5449,61	0,72
-0,270	7,780	2393,20	0,71	1,310	0,000	1,403	2393,20	0,71
-0,486	6,396	599,60	0,54	1,625	0,002	1,468	599,60	0,68
-0,715	5,264	193,21	0,43	2,043	0,005	1,651	193,21	0,61
-0,924	4,335	76,30	0,36	2,520	0,013	2,064	76,30	0,48
-1,104	3,701	40,48	0,32	3,016	0,025	2,667	40,48	0,37
-1,256	2,973	19,54	0,28	3,511	0,051	4,046	19,54	0,25
-1,392	2,426	11,31	0,25	4,022	0,088	5,985	11,31	0,17
-1,510	1,942	6,97	0,23	4,527	0,143	8,847	6,97	0,11
-1,611	1,315	3,73	0,20	5,009	0,268	15,358	3,73	0,07

## Grafische Bestimmung der jeweiligen Modellparameter

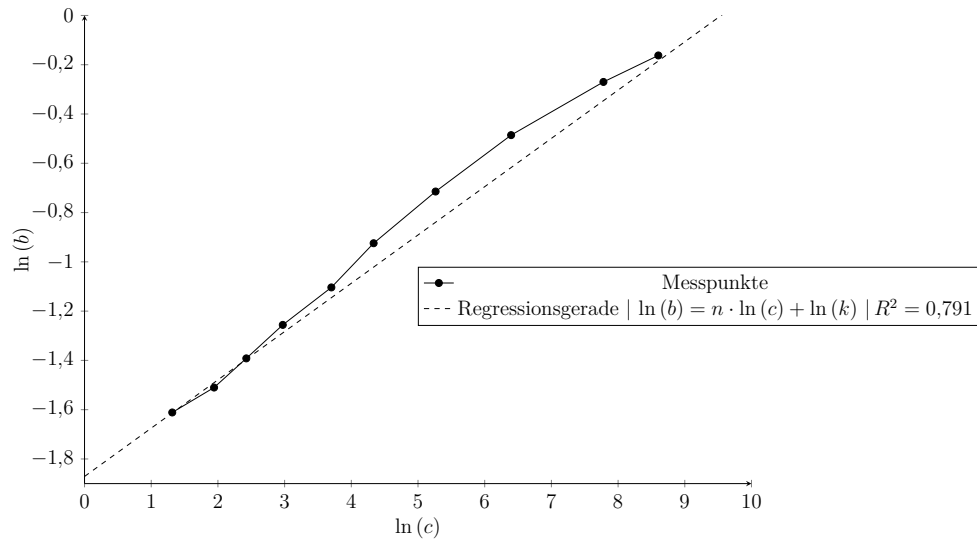


Abb. 3: Natürlich logarithmierte Beladung in Abhängigkeit der natürlich logarithmierten Konzentration zur Bestimmung der FREUNDLICH-Parameter

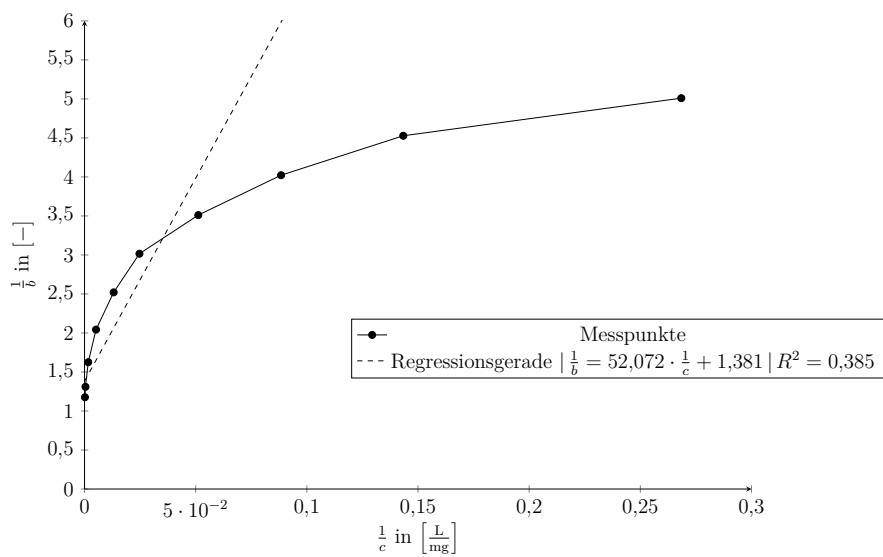


Abb. 4: Reziproke Beladung in Abhängigkeit der reziproken Konzentration zur Bestimmung der LANGMUIR-Parameter

## Darstellung der modellierten Adsorptionsisotherme

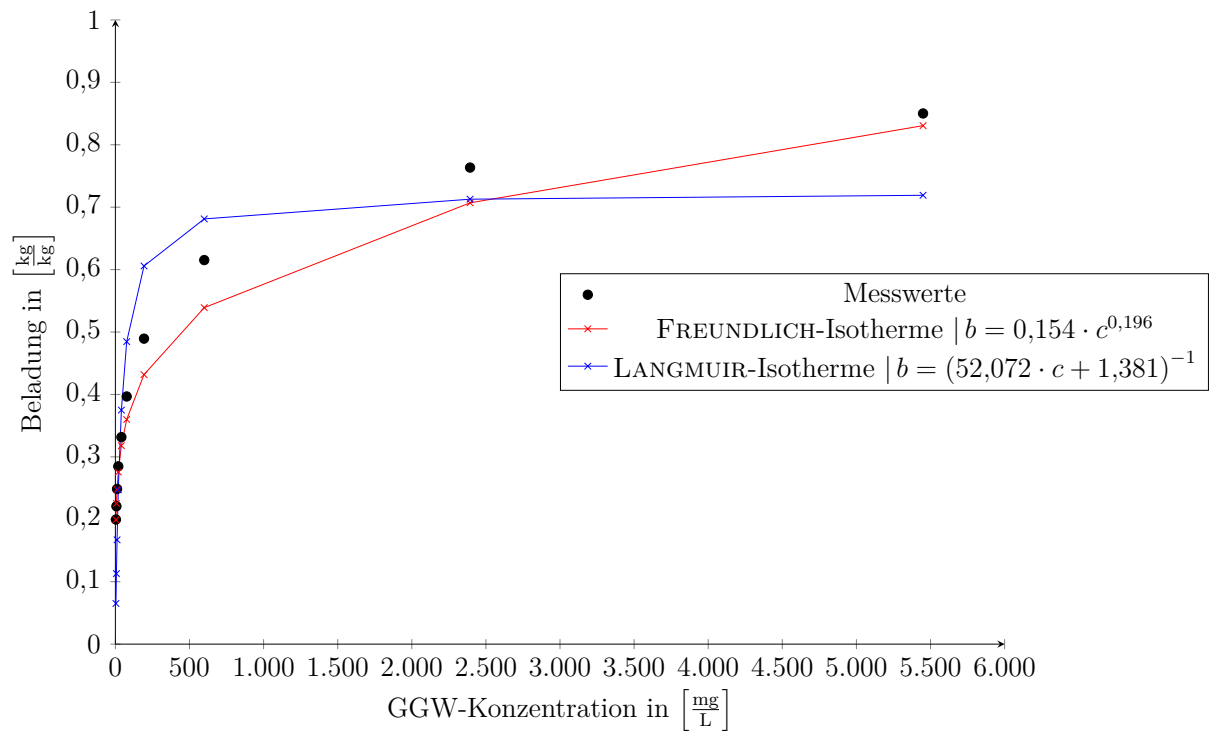


Abb. 5: Messwerte und auf Messwerten gefittete Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH und LANGMUIR

## 4 Fehlerbetrachtung

## 5 Diskussion der Ergebnisse

## 6 Zusammenfassung und Fazit

# Literatur

- [1] PROF. BERNHARD NEUMANN: *Virtueller Versuch: ADS - Adsorptionsisotherme*
- [2] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Sorptionsisotherme*. Version: 2020. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Sorptionsisotherme&oldid=200648256>, Abruf: 2020-08-05
- [3] UNIVERSITÄT DUISBURG-ESSEN: *Research Praktikum zum Thema „Charakterisierung von Aktivkohle anhand der Iodzahl“*. [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwja9bGMI47rAhUJCuwKHTITCDAQFjAAegQIAxAB&url=https%3A%2F%2Fwww.uni-due.de%2Fimperia%2Fmd%2Fcontent%2Fwassertechnik%2Fresearch\\_iodzahl.pdf&usg=AOvVaw2w3eRV9Aj-Td1hAZaW6jm0](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwja9bGMI47rAhUJCuwKHTITCDAQFjAAegQIAxAB&url=https%3A%2F%2Fwww.uni-due.de%2Fimperia%2Fmd%2Fcontent%2Fwassertechnik%2Fresearch_iodzahl.pdf&usg=AOvVaw2w3eRV9Aj-Td1hAZaW6jm0)
- [4] FH MÜNCHEN: *Lambert-Beersches Gesetz*. [https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiExKyppY7rAhUH6aQKHYeCDikQFjAJegQIChAB&url=http%3A%2F%2Fdodo.fb06.fh-muenchen.de%2Fmaier%2Fanalytik%2FBlaetter%2FN071\\_Absorptionsspektrometrie1\\_a\\_BAneu.pdf&usg=AOvVaw165iKLdZEFoJPZBZcYF-aa](https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiExKyppY7rAhUH6aQKHYeCDikQFjAJegQIChAB&url=http%3A%2F%2Fdodo.fb06.fh-muenchen.de%2Fmaier%2Fanalytik%2FBlaetter%2FN071_Absorptionsspektrometrie1_a_BAneu.pdf&usg=AOvVaw165iKLdZEFoJPZBZcYF-aa)