

Zur Bestimmung von Adsorptionsenthalpien mit Hilfe der Gaschromatographie Teil III

HANS SPANNHEIMER und HELMUT KNÖZINGER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **21 a**, 256—259 [1966]; eingegangen am 30. November 1965)

Es wird durch Anwendung der Theorie der Eluierungsdiagramme gezeigt, daß auch im Falle der Bestimmung von Adsorptionsenthalpien aus der Temperaturabhängigkeit des Retentionsvolumens im Bandenmaximum die Bedingung isosteren Oberflächenzustandes gilt. Möglichkeiten zur Ermittlung des herrschenden Grades der Oberflächenbedeckung werden angegeben. Für zwei Substanzen, für die der gleiche Isothermentyp vorliegt, kann bei Dosierung gleicher Molzahlen auf einfache Weise die Differenzenthalpie gemessen werden. Diese Methode kann auch zum Vergleich der Zahlen der den beiden Stoffen zugänglichen Adsorptionszentren dienen.

Adsorptionsenthalpien lassen sich mit Hilfe der Gaschromatographie nach zwei verschiedenen Methoden bestimmen. Die einfachste Möglichkeit bietet die Temperaturabhängigkeit des Retentionsvolumens¹⁻³. Zum anderen lassen sich aus den Desorptionskurven eines Eluierungs- oder Frontaldiagramms die Adsorptionsisothermen und aus diesen über die Isothermen die Adsorptionsenthalpien bestimmen⁴⁻⁷. Diese zweite Methode hat den Vorteil, daß die Oberflächenbedeckung jeweils bekannt ist. Bezüglich der ersten Methode besteht die allgemeine Meinung, die Angabe des Bedeckungsgrades der Oberfläche, dem die erhaltene Adsorptionsenthalpie zuzuordnen ist, sei nicht möglich. Nach ROSS, SAELENS und OLIVIER⁸ ist mit einer gegen Null gehenden Bedeckung zu rechnen. Es kann jedoch gezeigt werden, daß unter Anwendung der Theorie der Konzentrationsprofile von Eluierungsdiagrammen^{4, 5, 9-11} eine Aussage

auch über den Bedeckungsgrad einer Oberfläche möglich ist, falls die Adsorptionsenthalpie aus der Temperaturabhängigkeit des Retentionsvolumens des Bandenmaximums bestimmt wird.

Die allgemein bekannte Beziehung^{1-3, 12}

$$\ln V_g^m = \Delta H / (RT_s) + C \quad (1)$$

liegt der Berechnung der Adsorptionsenthalpie ΔH aus gemessenen Werten von Retentionsvolumen und Säulentemperatur zugrunde. Wie in allen Fällen der Berechnung von Adsorptionsenthalpien aus der Temperaturabhängigkeit irgendwelcher Meßgrößen ist auch für den Gültigkeitsbereich der Gl. (1) die Voraussetzung isosteren Zustandes der Oberfläche über den gesamten Meßbereich zu machen. Auch in der Praxis ist diese Bedingung offenbar gut erfüllt, wie sich experimentell prüfen läßt. Zur Bestimmung der unter gegebenen Bedingungen adsorbierten Menge

¹ S. A. GREENE u. H. PUST, J. Phys. Chem. **62**, 55 [1958].

² A. B. LITTLEWOOD, C. S. G. PHILLIPS u. D. T. PRICE, J. Chem. Soc. **1955**, 1480.

³ D. AMBROSE, A. I. M. KEULEMANS u. J. H. PURNELL, Anal. Chem. **30**, 1582 [1958].

⁴ E. CREMER u. H. HUBER, Angew. Chem. **73**, 461 [1961].

⁵ J. F. K. HUBER u. A. I. M. KEULEMANS, 4. Intern. Gas Chromatography Symposium, Hamburg 1962, Butterworths, London 1962, S. 255.

⁶ H. KNÖZINGER u. H. SPANNHEIMER, J. Chromatog. **16**, 1 [1964].

⁷ H. KNÖZINGER u. H. SPANNHEIMER, Z. Phys. Chem. Frankfurt **45**, 117 [1965].

⁸ S. ROSS, J. K. SAELENS u. P. OLIVIER, J. Phys. Chem. **66**, 696 [1962].

⁹ E. WICKE, Kolloid-Z. **86**, 167 [1939]; **93**, 129 [1940].

¹⁰ E. CREMER, Monatsh. Chem. **92**, 112 [1961].

¹¹ J. J. v. DEEMTER, F. J. ZUIDERWEG u. A. KLINKENBERG, Chem. Engng. Sci. **5**, 271 [1962].

¹² Zusammenstellung der verwendeten Symbole:

V_g^m Spezifisches Retentionsvolumen des Bandenmaximums in ml

ΔH Adsorptionsenthalpie in kcal/Mol

R Allgemeine Gaskonstante

T_s Säulentemperatur in °K

p Partialdruck des Adsorptivs im Trägergas in Torr

$f(p)$ Adsorbierte Menge in Mol/g

n Menge des Adsorptivs in Mol

W Menge des Adsorbens in g

λ Retentionszeit in cm Papiervorschub des Schreibers

λ^m Retentionszeit des Bandenmaximums in cm Papiervorschub des Schreibers

$\dot{\lambda}$ Papiervorschubgeschwindigkeit des Schreibers in cm/min

h Höhe eines Punktes der Bande über der Nulllinie in cm

h^m Höhe im Bandenmaximum in cm

A Bandenfläche in cm²

F_m Volumengeschwindigkeit des Trägergases bei der Temperatur des Strömungsmessers in ml/min

a Detektorempfindlichkeit in cm²/Mol.



eines Adsorptivs wurde früher⁶ die Gl. (2)

$$f(p) = \frac{n \int_{-\infty}^{h^m} \lambda \, dh}{W \int_{-\infty}^{+\infty} h \, d\lambda} = (n/W) B \quad (2)$$

abgeleitet. Zur Erfüllung der Bedingung isosteren Verhaltens $f(p) = \text{const.}$ über einen vorgegebenen Temperaturbereich muß bei konstanter Adsorptivmenge n in einer Säule mit der Adsorbensmenge W das Verhältnis B konstant sein. Die Tab. 1 bestätigt diese Voraussetzung für drei Beispiele hinreichend, wenn man die recht starken Fehlerquellen bei Proben-gabe und graphischer Integration in Betracht zieht. Es wurden mit einer HAMILTON-Spritze jeweils 5 μl -Proben aufgegeben.

$T(^{\circ}\text{C})$	B		
	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	C_6H_{10}
119	1,88	—	1,87
120,5	1,94	1,59	1,78
145	1,90	1,48	1,95
171	1,82	1,75	1,73
174	1,81	—	1,83
226	1,78	1,66	1,80

Tab. 1. Zur Konstanz der B -Werte der Gl. (2) für Benzol, Toluol und Cyclohexan an Aluminiumoxid.

Bei konstantem Schreibervorschub $\dot{\lambda}$ und konstanter Volumengeschwindigkeit F_m des Trägergases läßt sich Gl. (1) ohne Einschränkung der Allgemeinheit für zwei Temperaturen T_1 und T_2 umformen in

$$\Delta H = \frac{\ln \lambda(T_1) - \ln \lambda(T_2)}{1/(RT_1) - 1/(RT_2)} \quad (3)$$

Dabei gilt jetzt auch die Nebenbedingung gleichen Bedeckungsgrades bei den Temperaturen T_1 und T_2 :

$$\frac{n}{W A(T_1)} \int_0^{h^m(T_1)} \lambda(T_1) \, dh = \frac{n}{W A(T_2)} \int_0^{h^m(T_2)} \lambda(T_2) \, dh \quad (4)$$

Damit ist die Möglichkeit der Bestimmung des Bedeckungsgrades der Oberfläche gegeben, da nur durch das Experiment bekannte Größen in Gl. (4) eingehen.

Die Adsorptionseenthalpie läßt sich in ähnlicher Weise auch nach einer der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung analogen Beziehung bestimmen:

$$\Delta H = \frac{\ln p(T_1) - \ln p(T_2)}{1/(RT_2) - 1/(RT_1)} \quad (5)$$

Diese Gleichung gilt für beliebige Drucke $p(T_1)$ und $p(T_2)$, die bei den Temperaturen T_1 und T_2 gleiche

Belegung erzeugen. Sie gilt also auch für zwei korrespondierende Punkte auf den Desorptionskurven der beiden bei T_1 und T_2 eluierten Banden, unter Berücksichtigung isosteren Zustandes also mit der Nebenbedingung

$$\frac{n}{W A(T_1)} \int_0^{h(T_1)} \lambda(T_1) \, dh = \frac{n}{W A(T_2)} \int_0^{h(T_2)} \lambda(T_2) \, dh \quad (6)$$

Wählt man speziell $h(T_1) = h^m(T_1)$, so folgt aus Gl. (4) auch $h(T_2) = h^m(T_2)$. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit kann man für die Registrierung der Elutionsbanden bei T_1 und T_2 sonst gleiche apparative Bedingungen, insbesondere für den Detektor, wählen. In diesem Falle gilt

$$A(T_1) = A(T_2) = A, \quad (7)$$

so daß Gl. (6) übergeht in

$$\int_0^{h^m(T_1)} \lambda(T_1) \, dh = \int_0^{h^m(T_2)} \lambda(T_2) \, dh \quad (8)$$

Die auftretenden Integrale seien für den idealen Fall vernachlässigbarer Diffusionseinflüsse diskutiert:

a) Die Isotherme sei zur Druckachse hin konkav, d. h. die Front der Elutionsbande kann als vertikal angenommen werden. Die Integrale lassen sich also in der folgenden Form darstellen:

$$\int_0^{h^m(T_v)} \lambda(T_v) \, dh = \lambda^m(T_v) h^m(T_v) + A, \quad v = 1, 2. \quad (8a)$$

b) Die Isotherme sei linear. Der Symmetrie der zugehörigen Elutionsbande wegen folgt

$$\int_0^{h^m(T_v)} \lambda(T_v) \, dh = \lambda^m(T_v) h^m(T_v) + A/2, \quad v = 1, 2. \quad (8b)$$

c) Die Isotherme sei zur Druckachse hin konvex, die Desorptionskurve der eluierten Bande verläuft also vertikal. Es folgt

$$\int_0^{h^m(T_v)} \lambda(T_v) \, dh = \lambda^m(T_v) h^m(T_v) - A, \quad v = 1, 2. \quad (8c)$$

Da mit diesen drei Typen alle einfachen Isothermengestalten erfaßt sind, lassen sich bei vernachlässigbarem Diffusionseinfluß die Integrale der Gl. (8) allgemein in der Form (9) schreiben

$$\lambda^m(T_1)/\lambda^m(T_2) = h^m(T_2)/h^m(T_1). \quad (9)$$

Durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen läßt sich der Fall vernachlässigbaren Diffusionseinflusses mit genügender Genauigkeit realisieren. Es war

schon früher ⁶ gezeigt worden, daß der Druck p proportional sein muß der Bandenhöhe h für jeden Punkt der Desorptionskurve, so daß durch die Beziehung (9) die Gl. (5) in Gl. (3) überführt werden kann. Demnach ist die Adsorptionseenthalpie prinzipiell gleichwertig zu bestimmen aus der Temperaturabhängigkeit entweder des Retentionsvolumens des Bandenmaximums oder der Bandenhöhe im Bandenmaximum. Die zuletzt genannte Möglichkeit dürfte allerdings bei kleinen Bandenhöhen die ungenaueren Werte liefern, sollte aber bei extrem kurzen Retentionszeiten mit Vorteil Anwendung finden können.

Ein Weg zur Bestimmung des Grades der Oberflächenbedeckung durch n Mole Substrat wurde schon durch Gl. (4) eröffnet. Wegen der Ungenauigkeit der Aufzeichnung kleiner Bandenflächen (Nullpunktsdrift bei hoher Meßempfindlichkeit) ist diese Methode bei kleinen Molzahlen n wenig geeignet. Es läßt sich aber in bekannter Weise ⁶ aus der Desorptionskurve einer Bande, die mit höherer Molzahl unter gleichen experimentellen Bedingungen eluiert werden muß, die Adsorptionisotherme des untersuchten Systems bestimmen. Über die Bandenhöhe h^m der kleineren Meßbande kann aus der Adsorptionisotherme der Bedeckungsgrad ermittelt werden. Dabei können die Isothermen häufig in doppelt-logarithmischer Darstellung bei Erfüllung der FREUNDLICHschen Beziehung hinreichend genau zu niedrigeren Drucken extrapoliert werden. Den so ermittelten Bedeckungsgraden sind die nach Gl. (3) bestimmten Adsorptionseenthalpien zuzuordnen.

Diese Betrachtungen gelten für die Absolutbestimmung der Adsorptionseenthalpie eines bestimmten Systems. Es können aber auch kleine Unterschiede in den Adsorptionseenthalpien $\Delta(\Delta H)$ zweier am gleichen Adsorbens adsorbierter Stoffe gemessen werden. CREMER und PRIOR ¹³ haben dazu unter der Annahme, daß beide Stoffe an den gleichen Zentren des Adsorbens adsorbiert werden, die Gleichung

$$\Delta(\Delta H) = R T_s \cdot \ln(\lambda_1^m / \lambda_2^m) \quad (10)$$

abgeleitet, wobei die Retentionszeiten des Bandenmaximums λ_1^m und λ_2^m der beiden Adsorptive unter gleichen experimentellen Bedingungen bestimmt werden müssen. Von CREMER und PRIOR wurde gefordert, die beiden zu vergleichenden Banden sollten gleiche Höhe haben. In dem Sonderfall gleicher Detektorempfindlichkeit für beide Stoffe bedeutet diese Forderung gleichen Partialdruck für beide

Stoffe im Bandenmaximum. Um vergleichbare Retentionszeiten zu erhalten, sollte jedoch gleicher Bedeckungsgrad für die verglichenen Stoffe gefordert werden. Es stellt sich also die Aufgabe, die Molzahlen n_1 und n_2 zu ermitteln, die unter gleichen experimentellen Bedingungen und unter Ausnutzung der gleichen Adsorptionzentren durch beide Stoffe 1 und 2 gleichen Bedeckungsgrad liefern. Es muß daher in Analogie zu Gl. (4) gelten:

$$\frac{n_1}{W A_1} \int_0^{h_1^m} \lambda_1 dh = \frac{n_2}{W A_2} \int_0^{h_2^m} \lambda_2 dh. \quad (11)$$

Außerdem müssen die Bandenflächen den Molzahlen proportional sein

$$A = a n. \quad (12)$$

Es sei als Beispiel der Fall der zur Druckachse hin konkaven Adsorptionisotherme bei vernachlässigbarem Diffusionseinfluß für beide Stoffe angenommen, so daß mit (8 a) aus (11) folgt:

$$(1/a_1) (A_1 + \lambda_1^m h_1^m) = (1/a_2) (A_2 + \lambda_2^m h_2^m) \\ \text{oder} \quad n_1 + \lambda_1^m h_1^m / a_1 = n_2 + \lambda_2^m h_2^m / a_2. \quad (13)$$

Für die Fälle (8 b) und (8 c) ergeben sich analoge Gleichungen, so daß Gl. (13) allgemeine Gültigkeit besitzt, sofern für beide Stoffe der gleiche Adsorptionstyp vorliegt. Es sei wie bei CREMER und PRIOR angenommen, daß in der Gleichung

$$\ln \lambda^m = \Delta H / (R T_s) + C \quad (1 a)$$

die Konstante C für beide Stoffe die gleiche sei. Wegen Gl. (9) muß auch

$$-\ln p^m = \Delta H / (R T_s) + C' \quad (1 b)$$

mit gleichem C' für beide Stoffe gelten, woraus folgt

$$\Delta(\Delta H) = R T_s \cdot \ln(\lambda_1^m / \lambda_2^m) = R T_s \cdot \ln(p_2^m / p_1^m) \quad (14)$$

$$\text{und} \quad \lambda_1^m / \lambda_2^m = p_2^m / p_1^m. \quad (14 a)$$

Da für die Bandenhöhe

$$h \sim a p \quad (15)$$

gilt, folgt

$$\lambda_1^m / \lambda_2^m = (h_2^m a_1) / (h_1^m a_2) \\ \text{oder} \quad \lambda_1^m h_1^m / a_1 = \lambda_2^m h_2^m / a_2. \quad (16)$$

Damit ergibt Gl. (13) die Beziehung

$$n_1 = n_2 \quad (17)$$

als Bedingung gleichen Bedeckungsgrades im Bandenmaximum zweier am gleichen Adsorbens adsorbierter Substanzen unter gleichen experimentellen Be-

¹³ E. CREMER u. F. PRIOR, Z. Elektrochem. 55, 66 [1951].

dingungen, falls für beide Stoffe der gleiche Isothermentyp vorliegt. In manchen Fällen kann die Aufgabe gleicher Molzahlen durch die Aufgabe gleicher Probenvolumina mit nur geringfügigem Fehler ersetzt werden, während sich die Bedeckungen für Banden gleicher Höhe z. B. bei der Adsorption von Cyclohexan und Toluol an Al_2O_3 um mehr als einen Faktor 5 unterscheiden können.

Die Bestimmung der $\Delta(\Delta H)$ -Werte zweier Stoffe kann unter Berücksichtigung der eben genannten Voraussetzungen auch vorteilhaft zum Vergleich der Zahl verfügbarer Adsorptionszentren z_1 und z_2 herangezogen werden. Dazu werden einmal die Adsorptionseenthalpien der beiden Stoffe bei bekanntem gleichem Bedeckungsgrad gemessen. Die Differenz der beiden Werte ergibt $\Delta(\Delta H)$, bestimmt als kleine Differenz zweier großer Werte. Deshalb müssen die ΔH -Werte mit äußerster Genauigkeit gemessen werden, um den Fehler von $\Delta(\Delta H)$ in Grenzen zu halten. Zum anderen wird $\Delta'(\Delta H)$ direkt nach Gl. (10) bestimmt. Falls die Bedingung für die Gültigkeit dieser Gleichung

$$z_1 = z_2 \quad (18)$$

erfüllt ist, muß auch

$$\Delta(\Delta H) = \Delta'(\Delta H) \quad (19)$$

¹⁴ Erscheint in Ber. Bunsenges. Phys. Chem.

sein. Sind diese Differenzen dagegen verschieden, so muß auch $z_1 \neq z_2$ sein, d. h. die beiden verglichenen Stoffe werden entweder an grundsätzlich verschiedenen oder an einer unterschiedlichen Zahl gleichartiger (sich evtl. energetisch unterscheidender) Zentren adsorbiert. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, daß ein Stoff an einer Zentrenart, der andere gleichzeitig auch an einer zweiten adsorbiert wird. Über den Vergleich der nach den beiden geschilderten Methoden bestimmten Differenzenthalpien läßt sich also auf verhältnismäßig einfache Weise entscheiden, ob zwei verschiedenen Stoffen bei der Adsorption eine gleiche Anzahl gleichartiger Adsorptionszentren zur Verfügung stehen. Eine Angabe über die Verteilung der z -Werte bei deren Ungleichheit ist aus den gewonnenen Daten nicht ohne weiteres möglich.

Experimentelle Anwendungen dieser Überlegungen werden in einer späteren Mitteilung über das Adsorptionsverhalten von Aluminiumoxid zu finden sein ¹⁴.

Herrn Prof. Dr. G.-M. SCHWAB sind wir für sein Interesse und seine Unterstützung zu Dank verpflichtet. Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanziellen Beistand und Gerätebeschaffung und der Stiftung „Volkswagenwerk-Stipendien“ für die Gewährung eines Stipendiums an einen (H. S.) von uns.