

Untersuchung der Adsorption langkettiger n-Alkane aus Lösungen
an Graphitoberflächen mit Hilfe der Adsorptions-Strömungs-
kalorimetrie

von H. Kern u. G.H. Findenegg
Physikalische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum

Langkettige n-Alkane werden aus Lösungen stark präferentiell an Graphitoberflächen adsorbiert, so daß schon in verdünnten Lösungen eine komplette Monoschicht gebildet wird. Aus diesem Adsorptionsverhalten wurde von Groszek auf starke Wechselwirkungen zwischen der hexagonalen Graphit-Basisfläche und den einzelnen n-Alkan-Molekülen geschlossen. Zur Überprüfung dieser Annahme haben wir nun genaue Messungen der Adsorptionseenthalpie aus stark verdünnten Lösungen langkettiger n-Alkane in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Für diese Messungen verwendeten wir die Durchflußanordnung eines Sorption Microcalorimeters, Typ 2107 von LKB (Wärmeflußkalorimeter in Zwillingsanordnung). Die beobachteten Wärmemengen lagen zwischen 3 mJ und 1 J, die Meßgenauigkeit betrug über den ganzen Bereich etwa $\pm 3 \%$. Als Adsorptionsmittel wurde Graphon (ein graphitierter Ruß) verwendet.

Isothermen der integralen Adsorptionseenthalpie $\Delta_a H$ von n-C₂₂H₄₆ aus Lösungen in Heptan sind in Abb.1 dargestellt. Sie besitzen im Bereich geringer Konzentrationen einen ausgeprägten Wendepunkt. Aus der geringen Adsorptionstendenz im Bereich hochverdünnter Lösungen und dem steilen Anstieg der Isothermen in der Umgebung des Wendepunktes läßt sich schließen, daß für die Adsorption starke laterale Wechselwirkungen zwischen benachbarten Kettenmolekülen auf der Oberfläche maßgebend sind und daß daher die übliche Langmuir-Beschreibung der Adsorption aus Lösungen für diese Systeme physikalisch nicht gerechtfertigt ist. Die Lage des Wendepunktes hängt auch vom verwendeten Lösungsmittel ab (s. Abb.2).

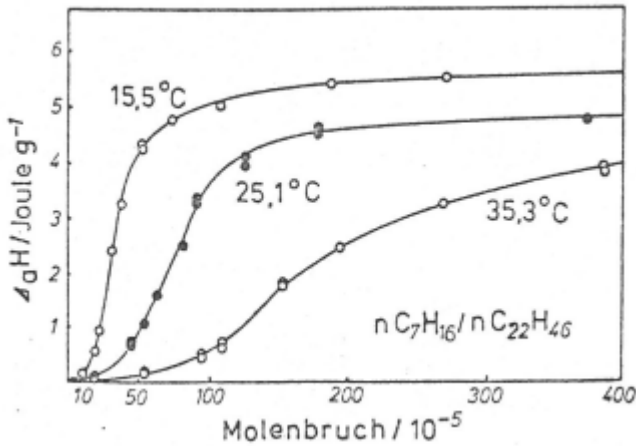


Abb. 1

Adsorptionsenthalpie $\Delta_a H$ für $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ / $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ /Graphon

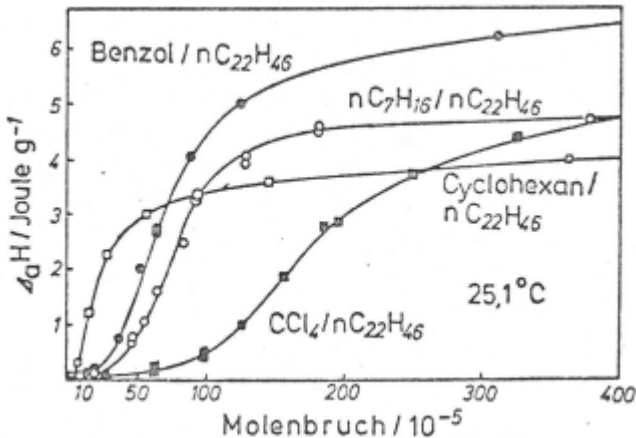


Abb. 2

$\Delta_a H$ für $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ aus verschiedenen Lösungsmitteln an Graphon bei $25,1^\circ\text{C}$

Die Stärke der präferentiellen Adsorption nimmt mit steigender Kettenlänge der n-Alkane deutlich zu. Für Lösungen von $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ in Heptan konnten wir zeigen, daß bei 25°C bereits bei einem Molenbruch $<10^{-4}$ das Plateau der Isotherme erreicht ist. Auch ist im Gegensatz zu $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ die Desorption von $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ langsam. Sie folgt innerhalb der Meßgenauigkeit einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die starke Abhängigkeit des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von der Kettenlänge ist von Interesse in Hinblick auf Fragen der Adsorption von Hochpolymeren.