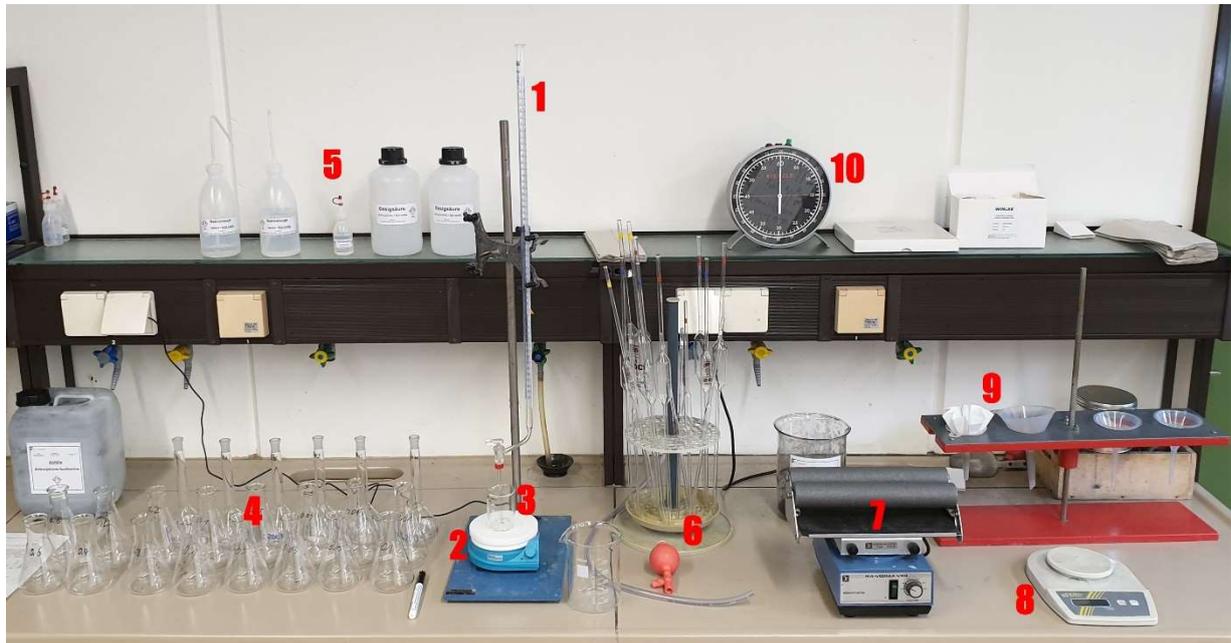


# ADSORPTIONS-ISOTHERME

**WICHTIG:**  
Vor dem Versuch Adsorption  
ist der Versuch Oberflächenaktivität  
durchzuführen !!



## 1. Versuchsplatz

- 1 - Bürette
- 2 - Magnetrührer
- 3 - Becherglas für die Vorlage zum Titrieren
- 4 - Mess- und Erlenmeyerkolben
- 5 - Essigsäure, Natronlauge und Indikator
- 6 - Vollpipetten und Peleusball
- 7 - Schütteltisch
- 8 - Waage
- 9 - Filtriergestell mit Trichter und Faltenfilter
- 10 – Stoppuhr

## 2. Allgemeines zum Versuch

Bringt man einen adsorbierenden Stoff (**Adsorbens**) in die Lösung oder in den Gasraum einer adsorbierbaren Substanz (**Adsorbat**), so stellt sich ein so genanntes **Adsorptionsgleichgewicht** ein. Ein Teil des Adsorbats befindet sich auf der Oberfläche des Adsorbens, während die übrige Menge in der Lösung bzw. im Gasraum verbleibt. Für die Einstellung eines solchen Gleichgewichts ist maßgebend, dass die Zahl der pro Zeiteinheit auf die freie Oberfläche auftretenden und dort adsorbierten Teilchen des Adsorbats ebenso groß ist wie die Zahl der Teilchen, die das Adsorbens wieder verlassen (**dynamisches Gleichgewicht**). Die Zahl der pro Zeiteinheit adsorbierten Teilchen, die Adsorptions- oder Kondensationsgeschwindigkeit, ist proportional der unbedeckten Adsorbens-Oberfläche und steigt linear mit der Konzentration  $c$  in der Lösung an.

Betrachtet man ein Adsorbens mit der Einheitsoberfläche und bezeichnet den besetzten Teil dieser Fläche mit  $\Theta$ , so ergibt sich die freie Adsorbens-Oberfläche ein Anteil von  $1-\Theta$ . Für die Adsorptions-Geschwindigkeit gilt somit:

$$u_A = k_A \cdot c \cdot (1 - \Theta)$$

Die Desorptions-Geschwindigkeit ist proportional der besetzten Oberfläche, unabhängig von der Konzentration:

$$u_D = k_D \cdot \Theta$$

$k_A$  und  $k_D$  sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption und Desorption.

Für das Gleichgewicht gilt:

$$u_A = u_D$$

und also:

$$k_A \cdot c \cdot (1 - \Theta) = k_D \cdot \Theta$$

Daraus folgt für den Bruchteil der besetzten Oberfläche:

$$\Theta = \frac{c}{\frac{k_D}{k_A} + c}$$

und mit

$$\frac{k_D}{k_A} = B$$

folgt:

$$\Theta = \frac{c}{B + c}$$

Hierbei hat man mit **Langmuir** eine maximal monomolekulare Belegung vorausgesetzt. Da der besetzte Oberflächenteil proportional der adsorbierten Menge ist ( $a = A\Theta$  mit  $A$  der Maximalbelegung), erhält man die Langmuirsche Adsorptions-Isotherme

$$a = \frac{A \cdot c}{B + c}$$

die in Abb. 1 graphisch dargestellt ist ( $a$ : adsorbierte Menge,  $c$ : Konzentration,  $A$ ,  $B$ : Konstanten).

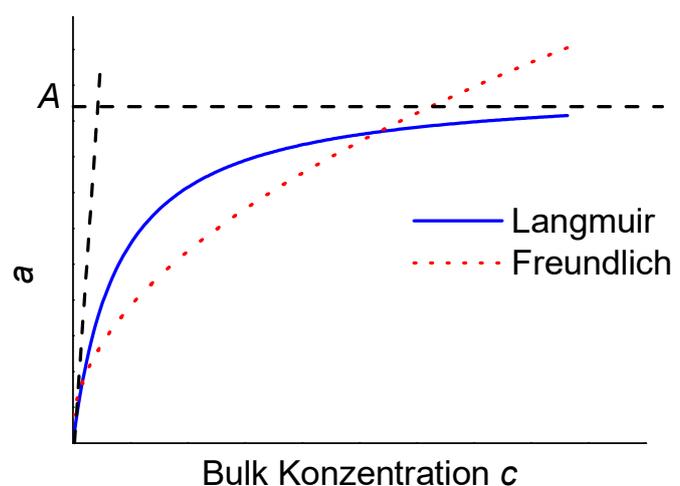


Abb. 1: Adsorptions-Isotherme nach **Langmuir**

Wie man aus den Grenzbetrachtungen  $c \rightarrow 0$  und  $c \rightarrow \infty$  ersieht, nähert sich die Funktion  $a(c)$  für kleiner werdende Konzentrationen einer Ursprungsgeraden und für hohe Konzentrationen einer horizontalen Asymptote. Bei kleinen Konzentrationen ist die adsorbierte Menge proportional der Konzentration, bei hohen Konzentrationen nähert sich die Kurve einem Grenzwert an, der der vollständigen Belegung der Oberfläche entspricht.

Es gibt Adsorptionssysteme, die nicht diesen Gesetzmäßigkeiten gehorchen, wo also die Langmuirsche Annahme der maximal monomolekularen Belegung nicht zutrifft. Für Fälle, bei denen mit zunehmender Konzentration kontinuierlich neue Adsorbat-Schichten aufgebaut werden, hat **Freundlich** empirisch die folgende Beziehung postuliert (gepunktete Linie in Abb. 1):

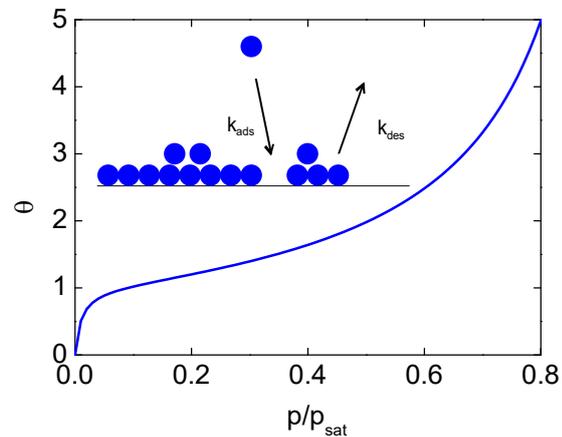
$$a = \alpha \cdot c^\beta$$

Geschieht der Aufbau dieser Adsorbat-Schichten-Aufbau diskontinuierlich, wie dies von **Brunauer, Emmett** und **Teller** an einigen Systemen gefunden wurde, so wird der Zusammenhang zwischen  $a$  und  $c$  von der sogenannten **BET**-Gleichung beschrieben, die eine Aufsummierung von **Langmuir**-Isothermen darstellt.

$$a = A \frac{K \left( \frac{c}{L} \right)}{\left( 1 - \left( \frac{c}{L} \right) \right) \left[ 1 - (1 - K) \left( \frac{c}{L} \right) \right]}$$

$K, L$  = Konstanten der BET-Isothermen

Die BET Isotherme hat eine beträchtliche Bedeutung bei der Bestimmung der aktiven Oberfläche von porösen Medien. Abb. 2 zeigt eine BET-Isotherme. Es gibt einen Plateaubereich, der einer Monolagen-Bedeckung entspricht. Wenn man (a) die adsorbierte Menge einer Testsubstanz auf dem Plateau experimentell bestimmt hat und (b) eine Vorstellung davon hat, welche Menge pro Einheitsfläche einer Monolage entspricht (dieser Wert ist häufig bekannt), dann kann aus dem Quotienten dieser beiden Größen die aktive Fläche errechnen. Die so gemessene Fläche heißt auch „BET-Oberfläche“.

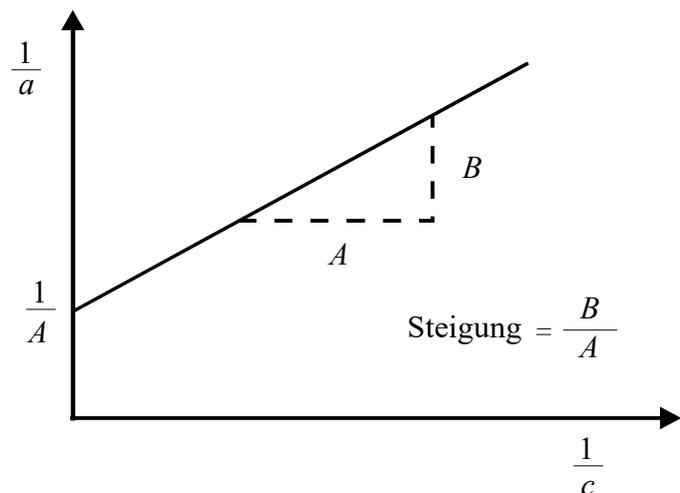


**Abb. 2: BET Isotherme.**

$\theta$ : Bedeckung in Einheiten einer Monolage,  
 $p, p_{sat}$ : Dampfdruck und Sättigungsdampfdruck

Zur genauen Bestimmung der in den Gleichungen vorkommenden Konstanten  $A$  und  $B$  (Langmuir) oder  $\alpha$  und  $\beta$  (**Freundlich**) wählt man abweichend von Abb. 1 andere Auftragsarten. Bei Systemen, die der Langmuir Theorie gehorchen, wählt man eine Auftragung der reziproken adsorbierten Menge gegen die reziproke Konzentration (linearisierte Auftragung, **Abb. 3**):

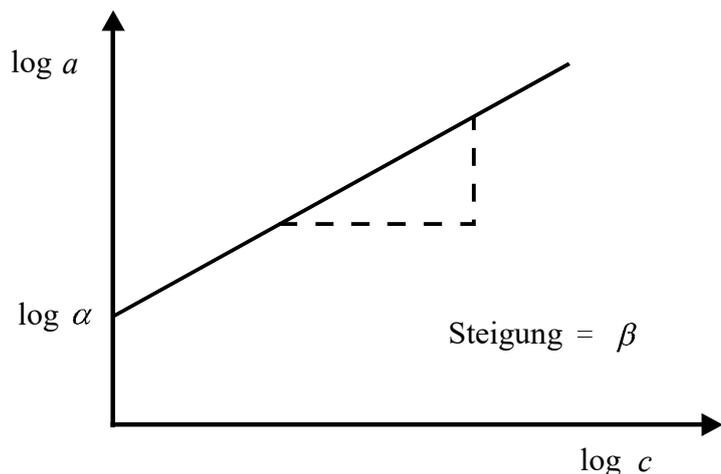
$$\frac{1}{a} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \cdot \frac{1}{c}$$



**Abb. 3:** Linearisierte Auftragung nach **Langmuir**

Zur Charakterisierung der Adsorptions-Isotherme nach **Freundlich** trägt man den Logarithmus der adsorbierten Menge gegen den Logarithmus der Konzentration auf (**Abb. 4**)

$$\log a = \log \alpha + \beta \cdot \log c$$



**Abb. 4:** Doppelt-logarithmische Auftragung nach **Freundlich**

Bei den so gewählten Auftragungsarten ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Dies hat den Vorteil, dass man bei der graphischen Wiedergabe des Adsorptionsgleichgewichts sehr schnell eine Ausgleichsgerade durch die Messpunkte legen kann. Außerdem lassen sich aus Ordinaten-Abschnitt und Steigung schnell und relativ genau die Konstanten  $A$  und  $B$  bzw.  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmen. Wie der Begriff Adsorptions-Isotherme bereits besagt, gelten die hier besprochenen Gleichgewichtslinien nur für den isothermen Fall. Bei Temperaturerhöhung wird bei gleicher Konzentration weniger adsorbiert. Dies hängt damit zusammen, dass Adsorptionsvorgänge analog zu Kondensationsvorgängen exotherm verlaufen. Der oben beschriebene Einfluss der Temperatur lässt sich mit Hilfe des Prinzips von **Le Chatelier** deuten.

Man beachte den Unterschied zwischen Adsorptions-Isotherme (adsorbierte Menge als Funktion der Konzentration) und Adsorptionskinetik (adsorbierte Menge als Funktion der Zeit nach Zugabe des Adsorbats)!

### **3. Orientieren Sie sich über**

Physikalische und chemische Adsorption

Prinzip von Le Chatelier

Grundlagen der Fehlerrechnung

### **4. Literatur**

P. W. Atkins

Physikalische Chemie 4. Aufl.

25.2.2 Adsorptions-Isothermen

D. Rein

Mathematik für die Praxis des Naturwissenschaftlers und Ingenieurs

de Gruyter 1979

„Grundbegriffe der Fehlerrechnung“

### **5. Aufgabe**

Bestimmen Sie die Adsorptions-Isotherme für das System Essigsäure / Aktivkohle und ermitteln Sie anhand der entsprechenden graphischen Auftragung Ihrer Versuchsergebnisse, ob der wahrscheinliche Mechanismus der Adsorption bestimmbar ist. Bestimmen Sie anschließend für die jeweiligen Modelle die Konstanten  $A$  und  $B$  bzw.  $\alpha$  und  $\beta$ .

## 6. Versuchsdurchführung

### a) Herstellen der Essigsäurelösungen:

Von den Stammlösungen der Essigsäure (0,6 mol/L und 0,4 mol/L) werden je 25 mL gegen die 0,5 mol/L Natronlauge titriert. Anschließend werden die in der Tabelle angegebenen Konzentrationen durch Verdünnen hergestellt. Achtung: Da die Konzentrationen der verdünnten Lösungen nicht durch titrieren ermittelt werden, ist sehr sauberes Arbeiten nötig!!

Es werden die angegebenen Volumina in einen 200 ml Messkolben pipettiert, mit H<sub>2</sub>O dest. aufgefüllt und durchgeschüttelt.

Benötigte Essigsäurekonzentrationen [mol/L]	Herstellen der benötigten Essigsäurekonzentrationen in einem 200 mL Messkolben	
	benötigtes Volumen der Stammlösung [mL]	Konzentration der Stammlösung [mol/L]
0,600	-	-
0,400	-	-
0,200	100	0,4
0,100	50	0,4
0,050	25	0,4
0,030	10	0,6
0,015	5	0,6
0,010	5	0,4

### b) Herbeiführen des Absorptionsgleichgewichtes:

Je 100 mL der verschiedenen konzentrierten Essigsäure-Lösungen werden in 200 mL Erlenmeyerkolben pipettiert und mit je 3,0 g Aktivkohle 10 min lang geschüttelt. Dann wird in 100 mL - Kolben abfiltriert, so dass klare Lösungen vorliegen.

### c) Bestimmung der Konzentration **nach** der Adsorption:

Erfolgt durch Titration der unter b) abfiltrierten Essigsäure-Lösungen:

Konzentrationen der Essigsäure [mol/L]	Titration gegen 0,5 mol/L bzw. 0,05 mol/L NaOH	
	Vorlage in [mL]	Titration gegen NaOH [mol/L]
0,600	25	0,5
0,400	25	0,5
0,200	50	0,5
0,100	50	0,5
0,050	25	0,05
0,030	25	0,05
0,015	50	0,05
0,010	50	0,05

## 7. Auswertung

Die Konzentrationen  $c_A$  der Ausgangslösungen werden berechnet. Aus den Titrationen nach c) wird die Konzentration  $c$  der ausgeschüttelten Lösungen bestimmt. Durch Multiplikation der Differenz ( $c_A - c$ ) mit dem Volumen  $V_{Ad}$  (100 mL, s. 6b) erhält man die adsorbierte Menge  $a$ .

Bestimmen Sie die Adsorptions-Isotherme durch Auftragung der adsorbierten Menge  $a$  gegen die Gleichgewichtskonzentration  $c$  (Konzentration der ausgeschüttelten Lösungen **nach der Adsorption**).

Versuchen Sie den Mechanismus durch reziproke bzw. logarithmische Auftragung und lineare Regression zu bestimmen. Diskutieren Sie anhand der erhaltenen Korrelationskoeffizienten den wahrscheinlichsten Mechanismus. Bewerten Sie Ihr Ergebnis kritisch.

Führen Sie eine nichtlineare Datenanalyse (wie bereits für die Auswertung zum Versuch Oberflächenspannung erlernt) unter Verwendung von Gl.(1) (BET-Isotherme) durch. Hierzu steht Ihnen der Praktikums-PC zur Verfügung.

Berechnen Sie den mittleren Gesamtfehler  $\Delta a/a$ , um die Zuverlässigkeit Ihrer Messungen abschätzen zu können. Gehen Sie dabei von folgender Formel zur Berechnung von  $a$  aus:

$$a = \frac{V_{Ad}}{V_{Vorlage}} \cdot \Delta V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}$$

$V_{Ad}$	Adsorptionsvolumen
$\Delta V_{NaOH}$	Volumendifferenz der verbrauchten NaOH vor und nach der Adsorption. (Da der Wert vor der Adsorption nicht titriert wird ist er rechnerisch zu ermitteln)
$c_{NaOH}$	Konzentration der Natronlauge
$V_{Vorlage}$	Volumen der Titrationsvorlage

Bei der Berechnung des mittleren Gesamtfehlers verfährt man ähnlich wie bei der Berechnung des mittleren Fehlers, indem man zunächst ein totales Differential aufstellt und dann von differentiellen Größen zu Differenzen übergeht. Als nächstes muss man berücksichtigen, dass sich die auftretenden Fehler prinzipiell kompensieren können, wenn sie verschiedene Vorzeichen haben. Während beim mittleren Fehler einfach der Betrag jedes Summanden verwendet wird, bildet man bei der Berechnung des mittleren Gesamtfehlers das Quadrat jedes einzelnen Summanden und zieht aus der sich ergebenden Summe die Wurzel.

Beispiel:

Die Größe  $Z$  hänge von  $h$ ,  $k$  und  $l$  ab:  $Z = f(h, k, l)$

Das totale Differential ist:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial h}\right)_{k,l} dh + \left(\frac{\partial Z}{\partial k}\right)_{h,l} dk + \left(\frac{\partial Z}{\partial l}\right)_{h,k} dl$$

Der mittlere relative Gesamtfehler ist:

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{1}{Z} \cdot \sqrt{\left[\left(\frac{\partial Z}{\partial h}\right)_{k,l} \Delta h\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial k}\right)_{h,l} \Delta k\right]^2 + \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial l}\right)_{h,k} \Delta l\right]^2}$$

Führen Sie die Berechnung des mittleren Gesamtfehlers  $\Delta a/a$  durch. Berücksichtigen Sie dabei, dass sich die einzelnen Summanden nach Bilden der partiellen Ableitungen und Einsetzen der oben genannten Beziehung

$$a = f(V_{Ad}, \Delta V_{NaOH}, c_{NaOH}, V_{Vorlage})$$

durch Kürzen erheblich vereinfachen lassen.

Geben Sie einen Wert für den mittleren Gesamtfehler an, indem Sie für die in der Gleichung auftretenden Größe folgende Werte annehmen:

$$\frac{\Delta V_{Ad}}{V_{Ad}} \leq 1\%, \quad \frac{\Delta c_{NaOH}}{c_{NaOH}} \leq 0,1\%$$

$$\frac{\Delta \Delta V_{NaOH}}{\Delta V_{NaOH}} \leq 2\%, \quad \frac{\Delta V_{Vorlage}}{V_{Vorlage}} \leq 1\%$$

Bestimmen Sie jetzt den Fehler  $\Delta a$  für Ihre sechs Messpunkte und tragen Sie die sich ergebenden Fehlerbreiten in Ihr Diagramm  $a(c)$  ein.

## 7. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

### Natronlauge:



H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen
P303+P361+P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen [oder duschen].
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

### Essigsäure:



H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
P280	Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen. Reaktion
P301 + P330 + P331	BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P305 + P351 + P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P308 + P310	BEI Exposition oder falls betroffen: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

## Anhang

### Linearisierte Auftragungen

In diesem Versuch haben Sie an zwei Stellen nicht direkt die Messdaten gegeneinander aufgetragen, sondern Auftragungen gewählt, die eine einfache graphische Auswertung erlauben. Z.B. haben Sie nach Langmuir nicht  $a$  gegen  $c$  sondern  $1/a$  gegen  $1/c$  aufgetragen. Diese Auftragung kommt dem menschlichen Auge entgegen. Wir sehen sofort, ob eine Linie gerade oder krumm ist. Ob die Messdaten in der Auftragung  $a$  gegen  $c$  mit der Langmuir-Isotherme übereinstimmen, würde man normalerweise durch einen „Fit“ der theoretischen Kurve an die Daten feststellen.

Solche linearisierten Darstellungen haben ihr gutes Recht. Wir möchten Sie jedoch auf ein Problem aufmerksam machen, das häufig übersehen wird. Sie benutzen die linearisierte Auftragung zunächst, um zu prüfen, ob die Langmuir-Hypothese für dieses System zutrifft. In einem zweiten Schritt bestimmen Sie die Parameter  $A$  und  $B$  durch lineare Regression, also durch einen „Fit“ einer Geraden an Ihre Daten. Hier liegt das Problem. Der Computer erstellt einen „Fit“, in dem er die Summe der Fehlerquadrate minimiert. Diese Summe („ $\chi^2$ “) ist wie folgt definiert:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{[y(i) - y_{fit}(i)]^2}{\sigma(i)^2}$$

wobei  $\sigma(i)$  der Fehler des  $i$ -ten Datenpunktes ist. Wenn der Computer keine Angaben für diese Fehler vorfindet, nimmt er an, dass alle  $\sigma(i)$  identisch gleich 1 sind. Insbesondere nimmt er an, dass alle  $\sigma(i)$  gleich groß sind! Genau das ist aber bei Langmuir-Auftragung eigentlich nicht der Fall. Wenn man den Kehrwert einer Größe betrachtet, dann ist der relative Fehler dieses Kehrwerts etwa so groß wie der relative Fehler der ursprünglichen Größe. Nehmen wir an, der Messwert sei  $100 \pm 10$ . Dann ist Kehrwert  $0.01 \pm 0.001$ , nicht etwa  $0.01 \pm 10$ .

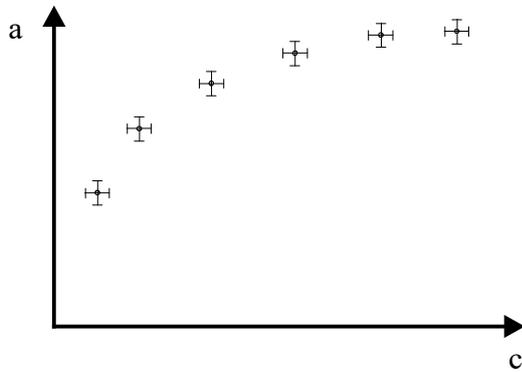
Für die Originaldaten kann man oft davon ausgehen, dass alle Fehler ungefähr gleich groß sind. Bei einer reziproken Auftragung ist das aber oft falsch.

Dieser Anhang dient als Hintergrundinformation und zu Ihrer Warnung. Bitte führen sie die Auswertung nicht „blauäugig“ aus, sondern seien Sie sich des Problems bewusst.

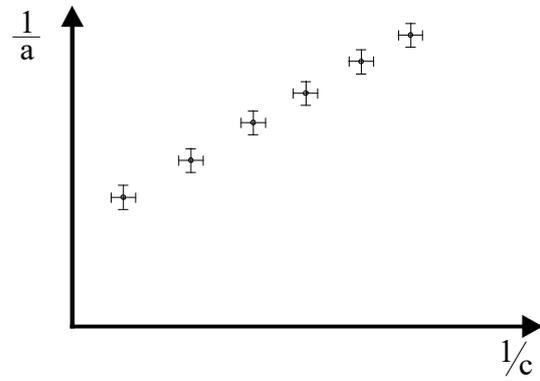
Illustration:

**falsch**

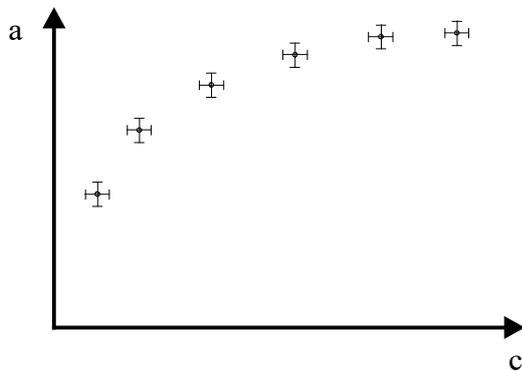
Originaldaten



Langmuir-Auftragung

**richtig**

Originaldaten



Langmuir-Auftragung

