

Versuch: Adsorption — Oberflächenbestimmung nach der BET Methode

8. Januar 2008

1 Einleitung

Unter Adsorption (lat.: adsorbere: ansaugen) versteht man die Anlagerung von Teilchen (z.B. Atome, Moleküle, Ionen usw.) einer oder mehrerer Teilchensorten aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an die Oberfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit. Die Adsorption ist in vielen Bereichen der Chemie von großer Bedeutung. Auch bei der Reinigung, Trennung oder Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten, wie zum Beispiel bei den chromatographischen Methoden (HPLC, GC, usw.) ist Adsorption das grundlegende Prinzip. Ein grundlegendes Verständnis der Adsorption ist daher hilfreich. So kann z.B. durch Untersuchung des Adsorptionsverhaltens mit Hilfe der BET-Methode die Oberfläche von Feststoffen bestimmt werden.

2 Grundlagen

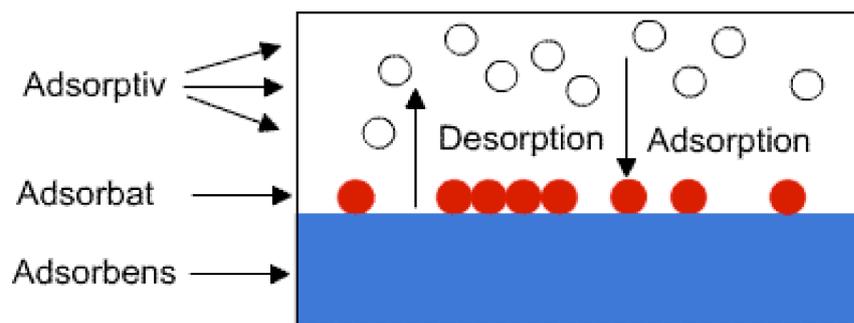


Abbildung 1: Definition der an der Adsorption beteiligten Komponenten. [2]

Zuerst sollen einige Grundbegriffe definiert werden (siehe Abb. 1). Ein Stoff, der Teilchen aus einer benachbarten gasförmigen oder flüssigen Phase an seiner Grenzfläche anreichert (adsorbiert), wird als **Adsorbens** oder Substrat bezeichnet. Die Teilchen, die sich in der benachbarten gasförmigen oder flüssigen Phase befinden und sich auf dem Adsorbens anlagern, werden als **Adsorptiv** bezeichnet. Ein an der Oberfläche eines Adsorbens angelagertes (adsorbiertes) Teilchen wird als **Adsorbat** bezeichnet. In der Literatur wird die

Kombination aus Adsorbens mit dem an ihm adsorbierten Stoff (Adsorptiv) auch als Adsorbat bezeichnet.

2.1 Adsorptionsisotherme

Bei der Adsorption stellt sich nach einer bestimmten Zeit ein dynamisches Gleichgewicht ein, das von Temperatur, Druck, Konzentrationen und adsorbierter Menge abhängig ist. Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge vom Partialdruck in der Gasphase (oder von der Konzentration in Lösung) bei konstanter Temperatur wird *Adsorptionsisotherme* genannt. Analog wird bei konstantem Druck und variabler Temperatur von *Adsorptionsisobaren* bzw. bei der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes bei konstanter Menge (Konzentration) der adsorbierten Komponente von *Adsorptionsisosteren* gesprochen. Aus praktischen Gründen werden meist Adsorptionsisothermen verwendet. Nach IUPAC wurden die experimentell gefundenen Isothermen in sechs verschiedene Typen eingeteilt (siehe Abb. 2).

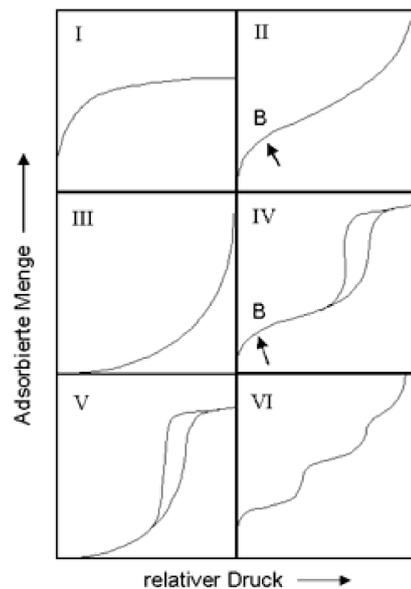


Abbildung 2: Klassifizierung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC: (a) Typ I: Langmuir-Adsorptionsisotherme; Monoschichtadsorption in Mikroporen (b) Typ II: Mehrschichtadsorption, im Bereich B (durch den Pfeil gekennzeichnet) ist die erste Monoschicht vollständig (c) Typ III: Schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv; Multischichten erst bei hohem relativen Druck (d) Typ IV: Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation (e) Typ V: Mehrschichtadsorption und Kapillarkondensation bei schwacher Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorptiv (f) Typ VI: stufenweise Mehrschichtadsorption an energetisch heterogener Oberfläche

- Die reversible **Typ I-Isotherme** ist spezifisch für mikroporöse Substanzen mit relativ kleiner äußerer Oberfläche, z.B. für Aktivkohlen, Zeolithe und poröse Oxide. Nachdem sich die Mikroporen des Adsorbens bei steigendem Druck gefüllt haben, bildet

sich selbst bei Sättigungsdampfdruck maximal eine Monolage auf der äußeren Oberfläche aus. Da diese Art der Adsorption sehr gut mit dem Modell nach Langmuir^[3,7,8] beschrieben werden kann, wird diese Isotherme auch Langmuir-Adsorptionsisotherme genannt.

- Die reversible **Typ II-Isotherme** stellt die häufigste Form der Isotherme für nicht-poröses Material oder für Material mit Makroporen dar. Im Bereich B (durch den Pfeil gekennzeichnet) ist die erste Monolage vollständig belegt. Im dann folgenden linear ansteigenden Teil der Isotherme ist durch leichte Drucksteigerung keine weitere Adsorption zu erreichen. Erst bei stärkerer Drucksteigerung beginnt die Adsorption weiterer Lagen. Ein Beispiel für diese Art der Adsorption ist die Adsorption von N_2 an Kieselgel.
- Die reversible **Typ III-Isotherme** weist keine identifizierbare Monolage auf. Im oberen Druckbereich gleicht sie der Typ II-Isotherme. Die Typ III-Isotherme wird nur selten beobachtet. Als Beispiel ist die Adsorption von Wasser an hydrophoben Substanzen oder die Adsorption von Brom an Silica-Gel zu nennen. Diese Art der Adsorption ist durch die schwachen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv bedingt, wodurch die Adsorption der ersten Schicht erschwert ist und erst bei höheren relativen Drücken Adsorption beobachtet wird.
- Ein charakteristisches Merkmal der **Typ IV-Isotherme** ist die sogenannte Adsorptionshysterese, die durch Kapillarkondensation in den Mesoporen des Substrats erzeugt wird. Der erste Teil der Isotherme entspricht dem Verlauf der Typ II-Isotherme, wobei Bereich B wieder die Vervollständigung der ersten Monolage markiert. Hier verläuft die Adsorption nur bis zu einem Grenzwert (wie bei Typ I), der dem vollständigen Füllen des Porenvolumens der Mesoporen entspricht. Typ IV-Isothermen erhält man für viele mesoporöse technische Adsorbentien, z.B. für die Adsorption von Wasser an Silica-Gel.
- **Typ V-Isothermen** sind sehr selten und entsprechen der Typ III-Isotherme bei porösen Materialien. Bei niedrigem Druck erfolgt nur eine geringe Adsorption an der Oberfläche. Die weitere Adsorption wird durch bereits adsorbierte Teilchen begünstigt. Dies zeigt sich im folgenden steilen Anstieg der Kurve. Sind die Kapillaren und Poren des Substrats gefüllt, bewirkt auch die weitere Druckerhöhung keine weitere Adsorption. Durch erniedrigten Sättigungsdampfdruck des Adsorbens bei Kapillarkondensation kann es zu verzögerter Desorption und damit zur Adsorptionshysterese kommen. Dieser Verlauf der Adsorption wird vor allem bei der Adsorption polarer Komponenten an hydrophoben Oberflächen beobachtet. Ein Beispiel ist die Adsorption von Wasserdampf an Holzkohle bei $100^\circ C$.
- Die **Typ VI-Isotherme** zeigt den seltenen Fall einer schrittweise verlaufenden Mehrschichtadsorption an einer nicht-porösen Oberfläche. Eines der besten Beispiele für einen Adsorptionsverlauf des Typs VI ist die Adsorption von Stickstoff oder Krypton an graphitisiertem Ruß.

Die häufig verwendete und in der Literatur zitierte Klassifikation der Isothermen nach BET^[7,8] ist identisch zur IUPAC-Einteilung, wobei allerdings die Hysterese nicht berücksichtigt ist und Typ VI nicht vorkommt.

2.2 Chemisorption und Physisorption

Es wird zwischen zwei verschiedenen Phänomenen unterschieden (Abb. 3).

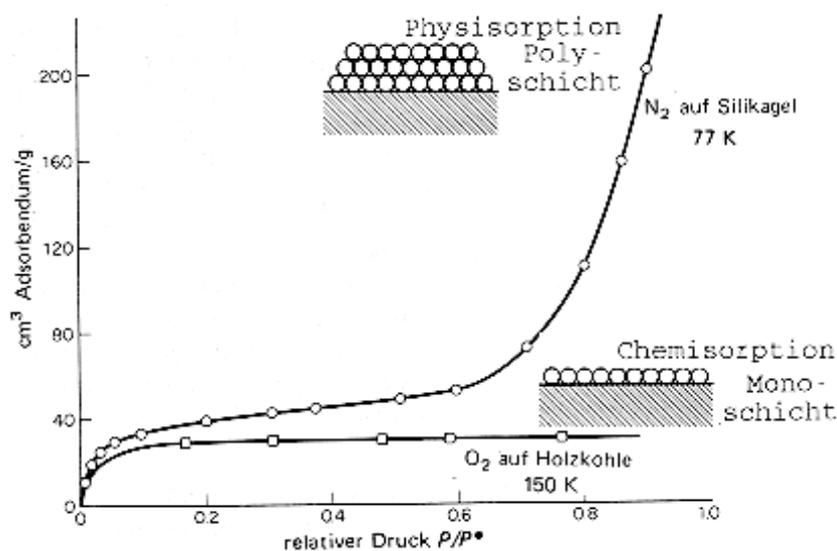


Abbildung 3: Typische Isothermen für Chemisorption und Physisorption [6].

Werden bei der Adsorption neue Bindungen gebildet, wird von einer chemischen Adsorption oder **Chemisorption** gesprochen. Die Wärme, die dabei frei wird, liegt in der Größenordnung von chemischen Reaktionen. Bei der Ausbildung einer monomolekularen Schicht des Adsorbats, sind die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv stark.

Sind dagegen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat relativ schwach, können sich mehrere Schichten ausbilden. Diese können wieder komplett reversibel desorbieren. Dieses Phänomen wird physikalische Adsorption oder **Physisorption** genannt. Hier wirken relativ schwache Kräfte (van-der-Waals-Wechselwirkungen). Es können bis ca. 50 kJmol^{-1} freigesetzt werden. Ist das Gasmolekül aufgrund freier Orbitale, passender Orbitalüberlappung, usw. in der Lage mit den Oberflächenatomen in chemische Wechselwirkung zu treten, so erfolgt nach Überwinden der Aktivierungsenergie die Chemisorption. Durch Wechselwirkung mit Oberflächenatomen werden Bindungen des adsorbierten Moleküls geschwächt, gespalten oder neugebildet. Hierbei können Energiebeträge größer 100 kJmol^{-1} frei werden.

Der Übergang von Physisorption zu Chemisorption ist fließend und von vielen Faktoren abhängig. So findet man z.B. für H_2 an Nickel oder N_2 an Eisen bei 77K eine starke Physisorption, bei 273K dagegen Chemisorption.

Generell sind folgende Unterschiede zwischen Physisorption und Chemisorption festzustellen: Physisorption erfolgt an allen Feststoffen und mit allen Gasen unterhalb ihrer kritischen Temperatur. Chemisorption findet dagegen nur an spezifischen Substraten mit entsprechend chemisch reaktiven Stoffen statt. Die Adsorptionswärmen entsprechen Reaktions- oder Dissoziationsenergien. Durch starke Bindung oder katalytische Desaktivierung ist die Chemisorption oft irreversibel. Durch die nötige Aktivierungsenergie geschieht Chemisorption bevorzugt bei höheren Temperaturen. Physisorption findet bevorzugt bei tiefen Temperaturen statt, führt zu Mehrfachschichten und ist vollständig reversibel. Die freiwer-

denden Adsorptionswärmern entsprechen etwa den Kondensationswärmern der Gase.

2.2.1 Langmuir-Isotherme

Eine Möglichkeit monomolekulare Adsorption mathematisch zu beschreiben, ist die von Irving Langmuir 1918 aus kinetischen Überlegungen hergeleitete Langmuir-Isotherme^[7,8]. Langmuir ging bei der Herleitung von den folgenden Voraussetzungen aus:

- Adsorption und Desorption befinden sich im dynamischen Gleichgewicht.
- Das Adsorptiv bildet auf einer Oberfläche nur eine monomolekulare Schicht.
- Die Oberfläche besteht aus energetisch gleichwertigen Stellen, die je ein Gasmolekül binden können, d.h. die Adsorption ist lokalisiert und die adsorbierten Moleküle sind nicht auf der Oberfläche beweglich.
- Zwischen den adsorbierten Molekülen finden keine Wechselwirkungen statt. Die Adsorptionswärme ist für alle adsorbierten Moleküle konstant und vom Bedeckungsgrad Θ , dem Verhältnis von bedeckten Stellen zur Gesamtzahl aller Adsorptionsstellen, unabhängig.

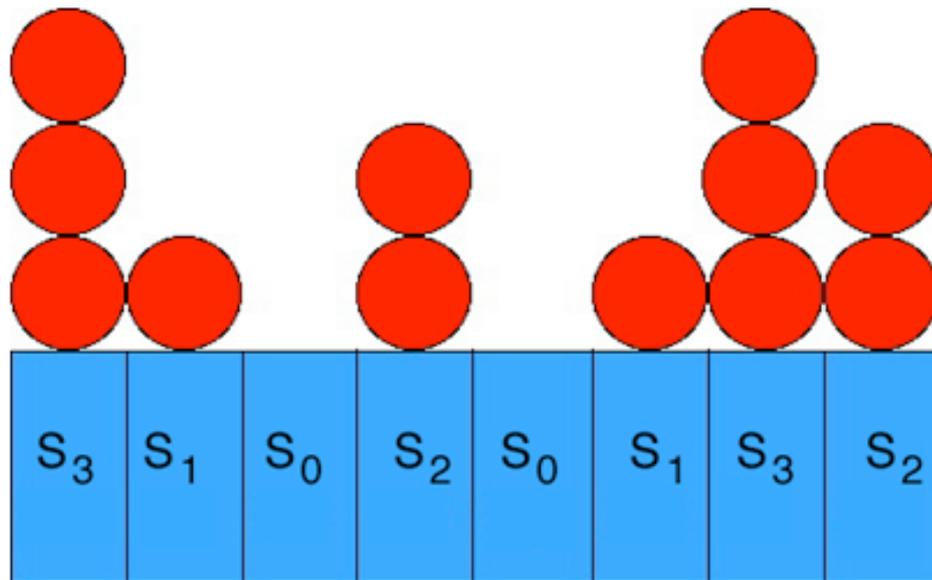


Abbildung 4: Die Oberfläche wird in freie (s_0) und belegten Adsorptionsstellen (s_1) unterteilt. Die Anzahl aller freien Stellen ist $S_0 = \sum s_0$ bzw. die Anzahl der belegten ist $S_1 = \sum s_1$

Die Oberfläche soll aus $S = S_0 + S_1$ Adsorptionsstellen mit S_1 belegten und S_0 freien Stellen (Abb. 4) bestehen. Bei konstanter Temperatur und gegebenem Druck p wird sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einstellen. Die Adsorptionsrate R_a

ist dann proportional zum Druck und den freien Stellen, die Desorptionsrate R_d abhängig von den besetzten Stellen:

$$R_a = k_a p S_0 \text{ und } R_d = k_d S_1$$

mit k_a und k_d als entsprechende Proportionalitätsfaktoren. Im Gleichgewicht ist:

$$R_a \stackrel{!}{=} R_d \Rightarrow k_d S_1 = k_a p S_0 = k_a p (S - S_1)$$

Mit der Definition des Bedeckungsgrades Θ als Verhältnis aus S_1/S und b als k_a/k_d wird

$$\Theta := \frac{S_1}{S} = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} = \frac{b p}{1 + b p} \text{ mit } b := \frac{k_a}{k_d} \propto V_{m,a} e^{\left(\frac{\Delta U_{m,a}}{RT}\right)}$$

erhalten. b ist der sogenannte Adsorptionskoeffizient und ist von der molaren Adsorptionsenergie $\Delta U_{m,a}$ und dem molaren Volumen $V_{m,a}$ des Adsorbats abhängig^[1].

Θ kann durch das Verhältnis n/n_{Mono} ersetzt werden, wobei n die adsorbierte Stoffmenge auf den Stellen S_1 und n_{Mono} die Stoffmenge bei maximaler Bedeckung aller Stellen (Monoschicht) bedeuten. Durch Umstellen wird die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme erhalten:

$$n = n_{Mono} \frac{b p}{1 + b p} \text{ oder für Lösungen } n = n_{Mono} \frac{b c}{1 + b c} \quad (1)$$

Diese Gleichung stellt eine durch den Ursprung gehende Hyperbel dar, die sich mit steigendem Druck p (Konzentration c) asymptotisch der maximalen Bedeckung n_{Mono} nähert (siehe Abb. 2, Isotherme Typ I).

Durch entsprechendes Auftragen der linearisierten Form der Gleichung (1):

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{b n_{Mono}} + \frac{1}{n_{Mono}} p$$

Wird eine Gerade mit der Steigung $1/n_{Mono}$ und dem Achsenabschnitt $1/b n_{Mono}$ erhalten.

2.2.2 BET-Isotherme

Im Gegensatz zur Chemisorption läßt die Physisorption mehrere Schichten übereinander zu. Für diesen Fall leiteten Stephen Brunauer, P.H. Emmett und Edward Teller 1938 eine verallgemeinerte Gleichung^[9] her, die auf ähnlichen kinetischen Überlegungen wie für die Langmuir-Isotherme beruht. Diese Verallgemeinerung beschreibt das Verhalten von Gasen mit Isothermen des Typs I-III in Abb. 2 sehr gut. Die BET-Gleichung basiert auf folgenden Voraussetzungen:

- Adsorption und Desorption befinden sich im dynamischen Gleichgewicht.
- Die Oberfläche ist energetisch homogen, d.h. die Adsorptionswärmen sind für alle Stellen gleich.
- Die Adsorption findet an definierten Stellen statt. Es existieren keine lateralen Wechselwirkungen.
- Die Langmuir-Adsorptionsisotherme gilt für jede einzelne Multischicht.
- Die Adsorptionswärme der ersten Schicht unterscheidet sich von den Adsorptionswärmen der folgenden. Für die folgenden Schichten wird eine dichteste Packung der adsorbierten Moleküle angenommen. Die Adsorptionswärme entspricht somit der Kondensationswärme des Gases.

Die Herleitung für die erste Schicht ist analog 2.2.1. Im Gleichgewichtsfall gilt:

$$R_{a,1} \stackrel{!}{=} R_{d,1} \Rightarrow k_{d,1}S_1 = k_a p S_0 = k_a p (S - S_1)$$

Der Index i gibt die Anzahl der Teilchen pro Adsorptionsplatz an (Abb. 5).

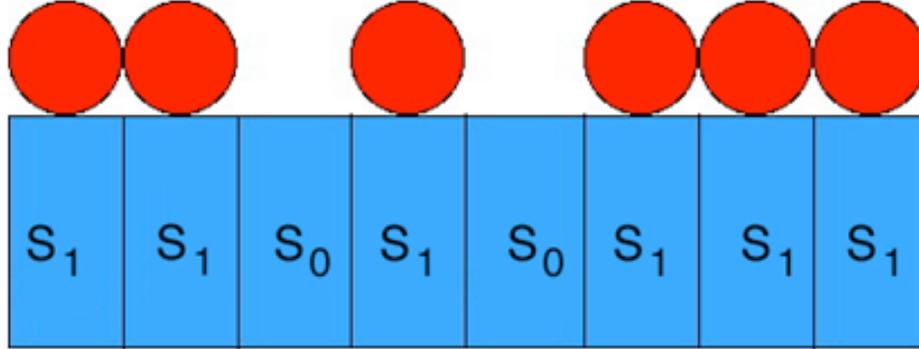


Abbildung 5: Die Oberfläche wird in freie (s_0) und belegte Adsorptionsstellen (s_i) unterteilt. Die Anzahl aller freien Stellen ist $S_0 = \sum s_0$ bzw. die Anzahl der belegten ist $s_i = \sum s_i$

Somit ergibt sich die Gesamtzahl aller Adsorptionsstellen S aus der Summe von freien Adsorptionsstellen S_0 , mit einer Schicht besetzten Stellen S_1 , mit einer Doppelschicht besetzten Stellen S_2 , usw.:

$$S = S_0 + S_1 + \dots = \sum_{i=0}^n S_i$$

Die Adsorptionsrate $R_{a,2}$ für die zweite Schicht ist abhängig von p und S_1 , die Desorption ist abhängig von der Anzahl der doppelt bedeckten Stellen S_2 .

$$R_{a,2} = k_a p S_1 = R_{d,2} = k_{d,2} S_2$$

Die Desorption kann hier als Verdampfung einer Flüssigkeit betrachtet werden, da die Moleküle aller Lagen (Ausnahme: erste Schicht) von einer Schicht gleicher Moleküle desorbieren. Daher entspricht die Desorptionenthalpie für alle Schichten, mit Ausnahme der ersten, der Verdampfungsenthalpie ΔU_V . $k_{d,i>1}$ ist somit proportional zur Verdampfungsenthalpie ΔU_V . Für die erste Schicht entspricht die Desorptionenthalpie der Adsorptionenthalpie ΔU_a und $k_{d,1}$ ist proportional zu ΔU_a :

$$k_{d,i>1} \propto e^{\left(\frac{\Delta U_V}{RT}\right)} \quad \text{und} \quad k_{d,1} \propto e^{\left(\frac{\Delta U_a}{RT}\right)}$$

Damit wird für alle Schichten $i > 1$:

$$k_a S_1 p = k_{d,2} S_2 \quad \dots \quad k_a S_{i-1} p = k_{d,i} S_i$$

und

$$S_{i-1} = \left(\frac{k_a}{k_{d,i}} p\right) S_{i-2} \quad \dots \quad S_i = \left(\frac{k_a}{k_{d,i}} p\right) S_{i-1}$$

erhalten. Diese Reihenentwicklung wird zu einem Ausdruck für S_i in Abhängigkeit von S_0 zusammengefasst:

$$S_i = \left(\frac{k_a}{k_{d,i}} p \right)^{i-1} S_{i-(i-1)} = \left(\frac{k_a}{k_{d,i}} p \right)^{i-1} S_1 = \left(\frac{k_a}{k_{d,i}} p \right)^{i-1} \frac{k_a}{k_{d,1}} p S_0$$

Nach Ersetzen von $k_{d,1}$ und $k_{d,i>1}$ ergibt sich folgender Ausdruck:

$$S_i = \frac{k_a^i p^i S_0}{\left(e^{\frac{\Delta U_v}{RT}} \right)^{i-1} \left(e^{\frac{\Delta U_a}{RT}} \right)} = \frac{k_a^i p^i S_0}{\left(e^{\frac{\Delta U_v}{RT}} \right)^i \left(e^{\frac{\Delta U_a}{RT}} \right)}$$

Durch Substitution wird dieser Ausdruck vereinfacht zu:

$$S_i = x^i C S_0 \text{ mit } C = e^{\frac{\Delta U_a - \Delta U_v}{RT}} \text{ und } x = \frac{k_a p}{e^{\frac{\Delta U_v}{RT}}} = \frac{k_a}{k_{d,i \geq 2}} p = \frac{p}{p_0}$$

Die Proportionalitätskonstante C ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Ist die Verdampfungsenthalpie ΔU_v bekannt, so kann die Adsorptionenthalpie ΔU_a berechnet werden. Unter Annahme einer unendlichen Bedeckung beim Sättigungsdruck p_0 des adsorbierenden Gases kann gezeigt werden, dass der relative Druck $x = \frac{p}{p_0}$ ist (vgl. [10]).

S kann nun in Abhängigkeit von S_0 folgendermaßen beschrieben werden:

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + \dots = S_0 + \sum_{i=1}^n x_i C S_0$$

Nach Einführung des gesamten adsorbierten Volumens V des Gases (\sim zur Anzahl der Adsorptionsstellen mal den enthaltenen Molekülen), sowie des Volumens bei Bedeckung der Monoschicht V_{Mono} (\sim zur Gesamtzahl der Adsorptionsstellen) wird:

$$V = \sum_{i=1}^n V_i \propto \sum_{i=1}^n i S_i \text{ und } V_{Mono} \propto S = S_0 + \sum_{i=1}^n S_i$$

erhalten. Damit kann der Bedeckungsgrad Θ beschrieben werden:

$$\Theta = \frac{V}{V_{Mono}} = \frac{\sum_i i S_i}{S_0 + \sum_i S_i} = \frac{C \sum_i i x^i}{1 + C \sum_i x^i}$$

Durch Substitution der Summen durch die geometrischen Reihen

$$\sum_{i=1}^n x^i = x (1 + x + x^2 + \dots) = x (1 - x)^{-1} \text{ (für } x < 1)$$

und

$$\sum_{i=1}^n i x^i = x \sum_{i=1}^n i x^{i-1} = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^n x^i \Rightarrow \sum_i i x^i = x \frac{d}{dx} [x (1 - x)^{-1}] = \frac{x}{(1-x)^2}$$

wird der Ausdruck für die BET-Isotherme erhalten:

$$\frac{V}{V_{Mono}} = \frac{C x (1 - x)^{-2}}{1 + C x (1 - x)^{-1}} = \frac{C x}{(1 - x) (1 + (C - 1) x)} = \frac{C p}{(p_0 - p) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right)} \quad (1)$$

Grenzfälle:

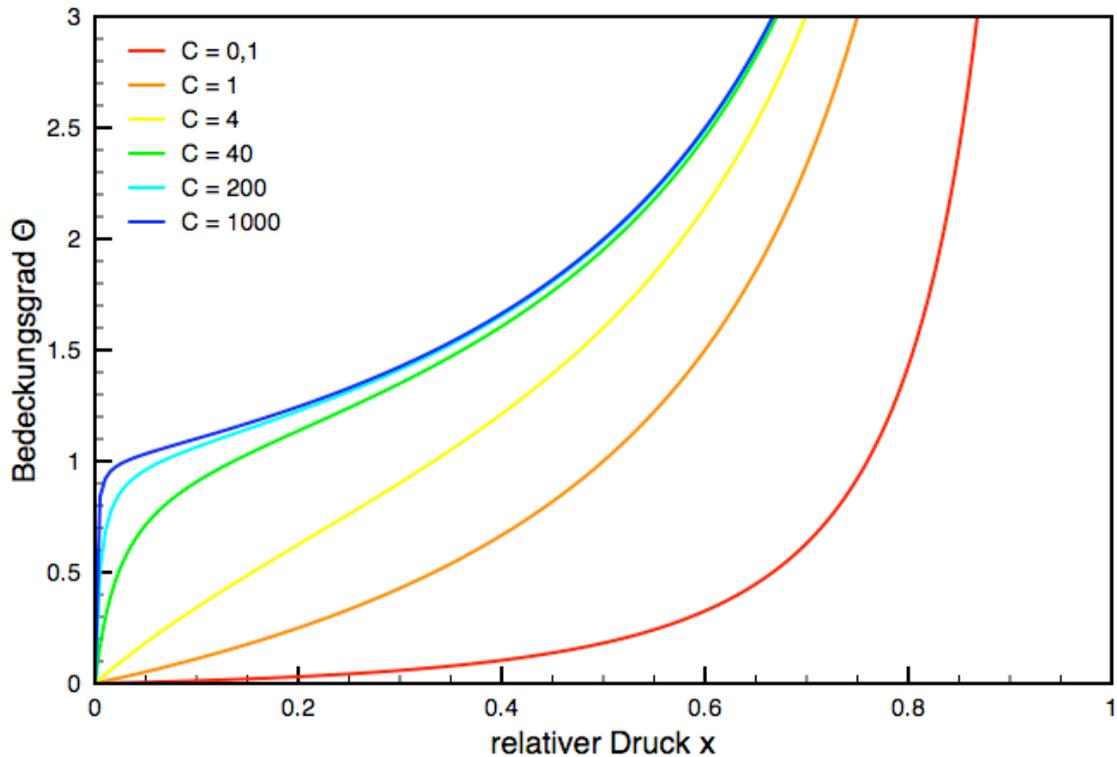


Abbildung 6: Berechnete BET-Isothermen für verschiedene C

Die BET-Gleichung (1) nähert sich für große C ($\Delta U_a \gg \Delta U_v$) der Langmuir-Isotherme (Typ I, bei niedrigem Druck) an. Für kleine C ergibt sich die Isotherme des Typs III (siehe Abb. 6). C ist ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv. Für große C , d.h. starke Wechselwirkungen, erfolgt die Adsorption der ersten Schicht sehr schnell und zeigt Isothermen des Typs I bzw. II, für Monoschicht, bzw. Multischichtadsorption. Bei schwachen Wechselwirkungen dagegen ist die Adsorption gehemmt und erfolgt erst bei Drücken nahe des Sättigungsdampfdruckes. Dies resultiert in Isothermen des Typs III.

Aus entsprechender Auftragung der linearisierten BET-Isotherme (Gl. 2):

$$\frac{1}{V} \frac{x}{1-x} = \frac{(C-1)}{C V_{Mono}} x + \frac{1}{C V_{Mono}} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{V} \frac{p}{p_0 - p} = \frac{(C-1)}{C V_{Mono}} \frac{p}{p_0} + \frac{1}{C V_{Mono}}$$

sind über den Achsenabschnitt und die Steigung der Geraden das Volumen bei Bedeckung einer Monoschicht V_{Mono} und die Konstante C erhältlich. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der durchgeführten Näherungen die BET-Gleichung nur im Bereich von $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$ gültig ist.

2.2.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET

Zur Oberflächenbestimmung wird ein inertes Gas auf das zu untersuchende Adsorptiv physisorbiert. Bei einer Monoschichtbedeckung bei etwa $p/p_0 \approx 0,15$ (siehe Abb. 7 kann

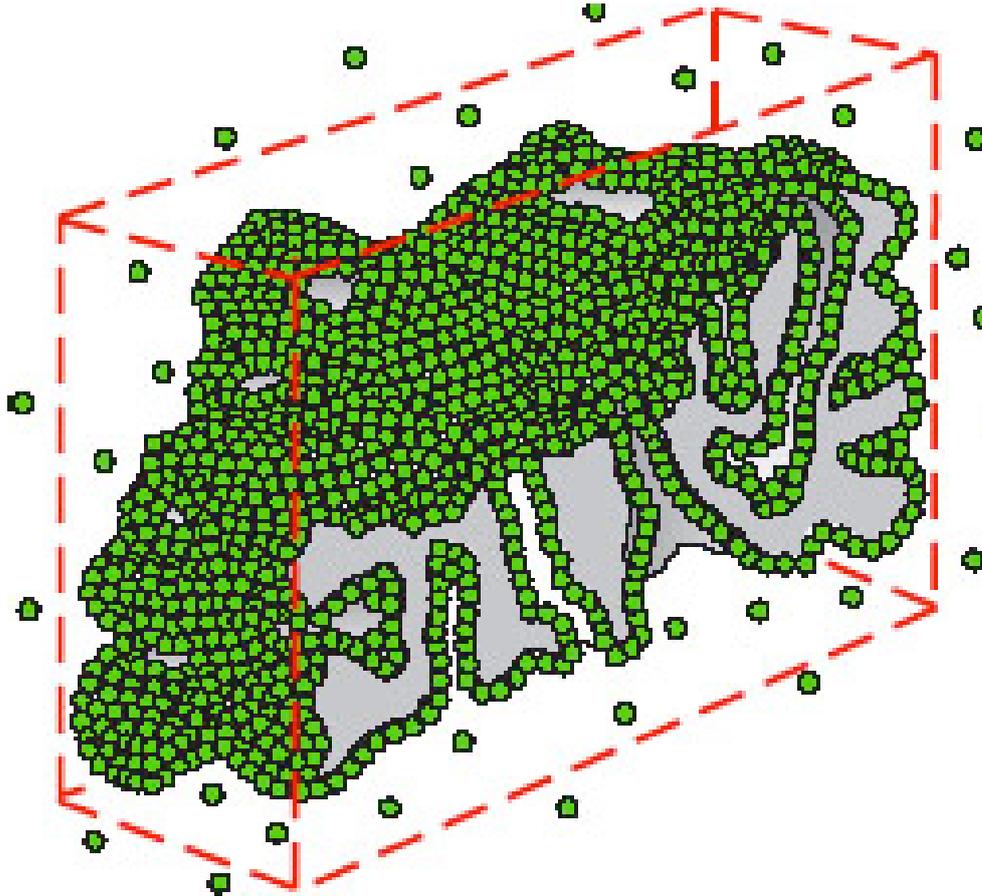


Abbildung 7: Partikel mit Monoschicht bei $x \approx 0,15$

über die Größe eines Gasmoleküls auf die Oberfläche geschlossen werden. Mit Hilfe der BET-Gleichung kann so die spezifische Oberfläche eines Substrats ermittelt werden. Über die Auswertung der Isotherme wird das Volumen einer Monoschicht V_{Mono} des Adsorbats bestimmt. Unter Kenntnis des Platzbedarfs A_m eines Adsorbatmoleküls, kann daraus die belegte Oberfläche des Adsorbens abgeschätzt werden.

Durch Multiplikation von V_{Mono} mit der Avogadro-Konstanten N_A und dem Platz A_m , den ein Gasmolekül auf der Oberfläche einnimmt, ist die gesamte spezifische Oberfläche O_{spez} des Adsorbens (in m^2 pro Gramm Adsorbens) berechenbar.

$$O_{spez.} = \frac{N_A \cdot A_m \cdot V_{Mono}}{m_p \cdot V_m} \quad \text{bzw.} \quad O_{spez.} = \frac{N_A \cdot A_m \cdot m_{Mono}}{m_p \cdot M} \quad \left[\frac{m^2}{g} \right]$$

Hier sind V_{Mono} bzw. m_{Mono} das Volumen bzw. die Masse des Adsorbats bei einer Monoschichtbedeckung. Diese werden experimentell aus den Adsorptionsisothermen über die BET-Gleichung bestimmt. V_m bzw. M sind das molare Volumen bzw. Molmasse des Adsorbats, m_p ist die Masse des Probenmaterials ^[6].

Den Platzbedarf A_m eines Moleküls wird etwa unter Annahme einer hexagonal dichtesten Packung der adsorbierten Teilchen und Berücksichtigung ihres van-der-Waals-Radius oder ihres Platzbedarf im kristallisierten festen oder im flüssigen Zustand erhalten. Da dies nur eine Näherung ist, kann der daraus resultierende Fehler relativ groß sein. Daher ist es

empfehlenswert, die spezifische Oberfläche mit verschiedenen Gasen zu bestimmen, wobei aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen die resultierenden Oberflächen variieren können.

Als praktischste Methode stellte sich das Messen der Adsorption von N_2 bei der Temperatur von Flüssigstickstoff heraus (mit einem angenommenen Platzbedarf von $16,2 \text{ \AA}^2$ bei 77K für ein N_2 -Molekül), so dass die Oberflächenbestimmung nach BET mit Stickstoff trotz der teilweise unrealistischen Annahmen, eine Standardmethode zur Bestimmung von Oberfläche poröser Feststoffe wurde (DIN 66131 und ISO 9277).

3 Vorbereitende Aufgaben

1. Leiten Sie die linearisierte Form der BET-Gleichung aus (1) her.
2. Die Auswertung der Oberfläche durch die „Sorpty“-Apparatur basiert auf der Annahme, dass die Konstante $C \gg 1$ ist. Diskutieren Sie diese Annahme und ihre Konsequenzen. Welche physikalische Bedeutung hat die Konstante C ?
3. Es soll ein Katalysator untersucht werden, bei dem Nickel auf ein Trägermaterial aufgebracht wurde. Die Probenmenge beträgt $0,7\text{g}$. Die Adsorption bei 77K liefert folgende Werte für das adsorbierte Volumen V (umgerechnet auf Standardbedingungen):

p [Torr]	30	50	100	150	200	250
V [cm^3]	29,1	32,0	36,3	40,0	44,0	48,5

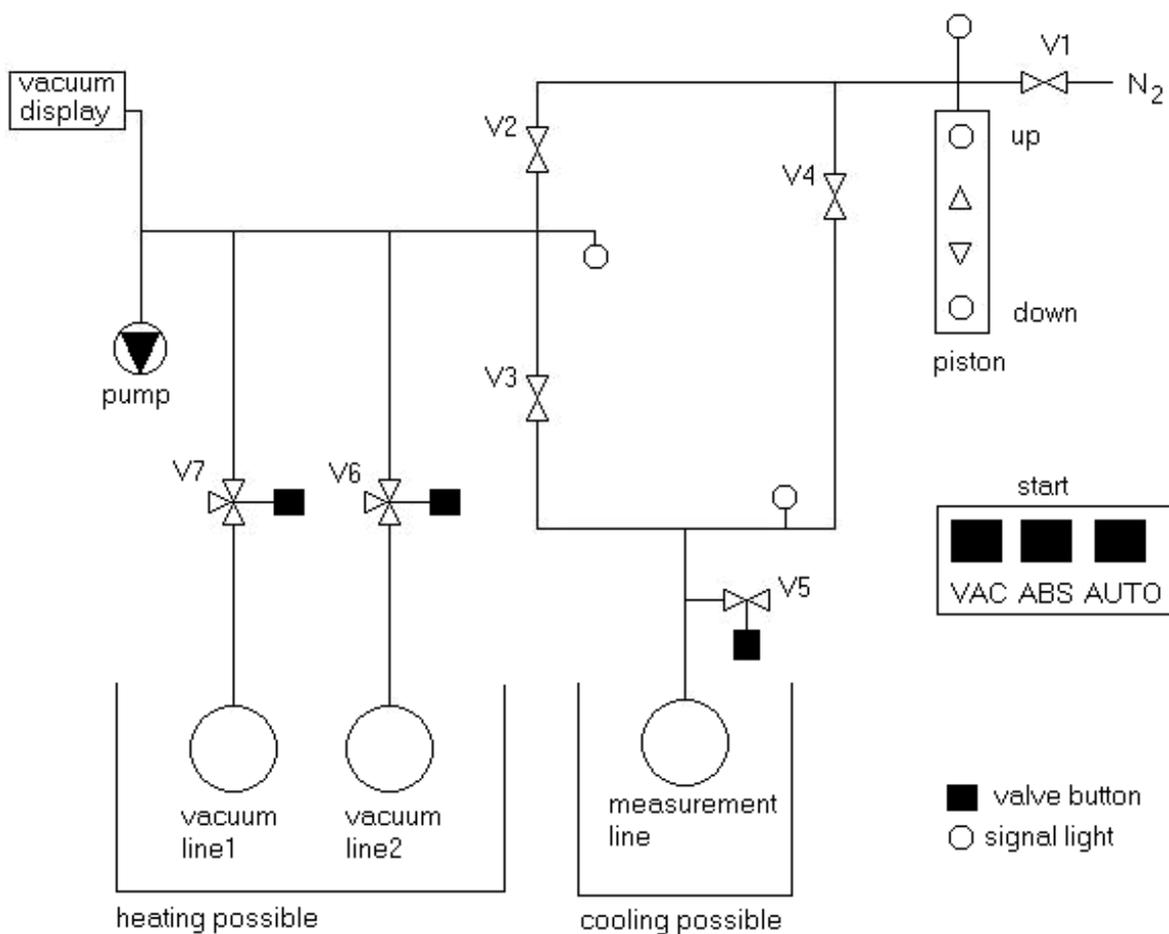
Bestimmen Sie die Oberfläche nach der BET-Methode mit einer geeigneten Auftragung. (Die einem Ni-Atom entsprechende Oberfläche beträgt $6,7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{Atom}$. Der Platzbedarf eines Gasmoleküls ist für $N_2 = 16,2 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{Molekül}$)

4 Aufgaben

1. Sie erhalten vom Betreuer zwei Proben unbekannter Oberfläche. Messen Sie diese mindestens je dreimal an der BET-Apparatur (mit unterschiedlichen Einwaagen) und ermitteln Sie deren Oberfläche.
2. Beschreiben Sie mögliche Fehlerquellen und schätzen sie deren Einfluss auf die Messung ab.

5 Versuchsdurchführung

5.1 Schematischer Aufbau der Messapparatur:



5.2 Versuchsvorbereitung

1. Flüssigstickstoff besorgen
2. Messgerät einschalten

3. Stickstoffhahn (Gasleitung) öffnen, so dass der Druck am Messgerät ca. 20 bar beträgt. Danach wieder schließen, da der Druck im Gerät dann meist für einen Tag reicht. Gegebenenfall wieder öffnen, um Druck wieder zu erhöhen.
4. Die Einstellungen des Geräts überprüfen und ggf. neu einstellen:
P1 = 795 Torr, P2 = 135 Torr, Delay Time = 3-4 Minuten, Heiztemperatur: je nach Probe
5. Leermessungen der Messkolben durchführen (analog normaler Messung, nur ohne Probe)

5.3 Probenpräparation

1. Proben ausheizen (im Trockenschrank (Kieselgel bis ca. 200 ° - andere Proben je nach Eigenschaften) oder am Messgerät für mindestens 30 min bis das Vakuum wenigstens 4 Pa erreicht und für 5 min stabil bleibt)
2. Für jeden Messkolben vor den Messreihen eine Leermessung unter gleichen Bedingungen durchführen
3. Messkolben sauber und ohne Schliff fett mit der Probe befüllen
4. Probe mit Messkolben wiegen
5. Wattestopfen locker in das Verbindungsstück geben, um zu vermeiden, dass Probenmaterial in die Apparatur gesogen wird
6. Schliff des Kolbens fetten, Hahn aufsetzen und schließen, an die Vakuumlinie 1 oder 2 anschließen
7. bei geschlossenem Ventil V3 und geschlossenem Hahn des Messgefäßes Ventil V7 oder V6 öffnen und warten bis Vakuum etwa 4 Pa erreicht. Dann **VORSICHTIG(!)** den Hahn ein wenig öffnen, um die Probe zu evakuieren. Sobald der Druck etwas zunimmt Hahn wieder etwas schließen bis sich Vakuum wieder aufbaut, dann wiederholen bis Hahn ganz geöffnet. Zu abrupte Drucksprünge vermeiden (manche Proben neigen zu „eruptionsartigem“ Ausgasen) damit kein Probenmaterial ins Messgerät und die Vakuumpumpe gezogen wird. (Aufwendiges Öffnen und Reinigen der Messapparatur wäre der Fall!)
8. Allmählich den Hahn öffnen, bis das Vakuum 4 Pa erreicht, noch einige Minuten warten (insgesamt sind mind. 30 Min. zu empfehlen, abhängig von der Probe, deren Oberfläche und der eingesetzter Masse). Dann den Hahn des Messkolben fest schließen, V7 (oder V6) öffnen und den Messkolben von der Vakuumlinie entfernen (**Vorsicht!** Kann je nach Ausheiztemperatur sehr heiß sein!)

! Ausheizen kann je nach Oberfläche und Masse der Probe sehr lange dauern (von 30 min. bis 1,5 h), daher ggf. vorher über Nacht (oder mindestens 3h) im Trockenschrank ausheizen!

5.4 Messung

1. Den entgasten Messkolben aus der Vakuumlínie 1 (oder 2) an die Messlínie anschließen, dann den VAC-Button drücken um V3 zu öffnen und die Messlínie zu evakuieren. Sobald das Vakuum ≤ 4 Pa ist, den Hahn des Messkolben öffnen (**VORSICHTIG!** Zu schnelles Öffnen könnte Probenmaterial in die Apparatur ziehen). Sobald Vakuum ≤ 4 Pa (erst dann startet die automatische Messung) erreicht hat, den Messkolben in den halb mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewar geben und dann den Dewar bis zum Rand füllen.
2. Den AUTO-Button drücken, nach einigen Sekunden startet die automatische Messung.
3. Nach 15 – 45 min (je größer die Oberfläche und je mehr Masse gemessen wird, desto länger dauert die Adsorption!) ist die Messung beendet (Messwert notieren!). Dann V5 öffnen und den Dewar entfernen. Den Messkolben erwärmen lassen, dann abschrauben. **Vorsicht!** Messkolben ist sehr kalt!
4. Sobald man den Messkolben anfassen kann, den Hahn entfernen, das Schliff Fett und am Kolben ankondensiertes Wasser möglichst vollständig abwischen, dann erneut den Messkolben **genau** wiegen und die Probenmasse **exakt** bestimmen
5. Messkolben reinigen (bei Silicagel reicht mit Druckluft ausblasen)

NB:

Während eine Messung läuft, kann bereits die nächste Probe ausgegast werden. Dabei ist allerdings darauf zu achten, dass solange V3 offen ist, **keine** Vakuumlínie (also V6 oder V7) geöffnet wird. Auch dürfen keine zwei Proben zeitgleich an Vakuumlínie 1 und 2 ausgeheizt werden, da dadurch die Pumpe sehr lange braucht um das notwendige Vakuum zu erreichen, so dass man dabei keine Zeit gewinnt.

Was macht das Messgerät während der Messung?

Sobald in der Messlínie der Druck ≤ 4 Pa ist, kann die Messung gestartet werden. Nach Drücken des AUTO-Buttons wird V3 geschlossen, und dann mit Öffnen von V1 der Vorratsbehälter P1 mit Stickstoff gefüllt, bis dort ein Druck von 795 Torr herrscht. Dann wird V4 geöffnet und die Messlínie langsam mit N_2 gefüllt, so dass die Adsorption beginnen kann. V4 bleibt solange geöffnet, bis der Druck in P2 135 Torr erreicht hat, wird dann geschlossen und erst wieder geöffnet, sobald der Druck in P2 unter 133 Torr fällt. Der „Vorrat“ in P2 wird solange aufgefüllt bis das Adsorptionsgleichgewicht bei 135 Torr für eine vorgegebene Zeit (eingestellte Delay Time) stabil ist. Sobald das der Fall ist, bleibt V4 geschlossen und der Kolben bewegt sich nach oben bis der Druck in P1 wieder 795 Torr erreicht. Aus der Druckdifferenz und dem bekannten Vorratsvolumen berechnet das Gerät das adsorbierte Volumen und daraus automatisch die entsprechende Oberfläche (in m^2/g eingesetzter Probe!).

!Leermessung berücksichtigen!

6 Literatur

Grundlagen:

1. G. Wedler; *Adsorption*; Verlag Chemie; Weinheim; **1970**.
2. Vernetztes Studium Chemie [www.vs – c.de](http://www.vs-c.de)(Stand : 02/2006)
oder über www.chemgapedia.de(Stand : 05/2006)
3. Skript zum Grundpraktikum Physikalische Chemie; *Versuch: Adsorption*; Universität Bayreuth; **2004**.

Lehrbücher:

4. P. W. Atkins; *Physikalischen Chemie*; 3. Auflage; Wiley-VCH; Weinheim; **2002**.
5. W. Moore, D. Hummel; *Physikalische Chemie*; DeGruyter; Berlin; **1986**.
6. H. Dörfler; *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*; Springer Verlag; Berlin; **2002**.

Originalliteratur:

7. I. Langmuir; *J. Am. Chem. Soc.*; **1917**; 39; 1848.
8. I. Langmuir; *J. Am. Chem. Soc.*; **1918**; 40; 1361.
9. S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*; **1938**; 60; 309.
10. S. Brunauer, L. Deming, E. Deming, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc.*; **1940**; 62; 1732.

Literatur

- [WA81] R. C. Weast und M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida, 1981.