
BESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE VON FESTKÖRPERN MITTELS
ADSORPTIONSMESSUNGEN (AD)

Praktikanten: Alexander Wieland, Rahel Eisele
Betreuer: Benjamin Marchetti, Matthias Abele
Gruppen-Nr.: 130

1 Aufgabenstellung

Durch Adsorption von Essigsäure an Aktivkohle wird die spezifische Oberfläche der Aktivkohle bestimmt. Die adsorbierte Menge an Essigsäure wird dabei durch Titration ermittelt.

2 Theoretische Grundlagen

Unter Adsorption versteht man die Anlagerung oder Anreicherung eines gasförmigen oder gelösten Stoffes an die innere und äußere Oberfläche eines festen oder flüssigen Stoffes. Das Gegenteil der Adsorption ist die Desorption. Der noch nicht angelagerte Stoff wird als Adsorptiv bezeichnet, der angelagerte als Adsorbat. Adsorbens ist der Stoff, an den sich das Adsorptiv anlagert. Ist das Adsorbat kovalent an das Adsorbens gebunden spricht man von Chemisorption. Bei einer Physisorption wirken dagegen Van-der-Waals-Kräfte zwischen Adsorbat und Adsorbens. Die beiden Adsorptionsarten unterscheiden sich in ihrer Adsorptionsenthalpie, die bei der Chemisorption vergleichbar mit Reaktionsenthalpien chemischer Reaktionen und bei der Physisorption vergleichbar mit Kondensationsenthalpien ist.

Die Menge des Adsorbats lässt sich über den Bedeckungsgrad θ angeben. Er ist definiert als:

$$\theta = \frac{N_s}{N} = \frac{V_{ges}}{V_m} \quad (1)$$

wobei N_s für die Anzahl der belegten Adsorptionsplätze steht, N für die Gesamtzahl der Adsorptionsplätze, also der Anzahl der adsorbierten Moleküle in einer voll besetzten Monolage, V_{ges} für das Volumen der adsorbierten Moleküle und V_m für das Volumen der adsorbierten Moleküle in einer Monolage.

Wird der Bedeckungsgrad in Abhängigkeit des Druckes des Adsorptivs bei konstanter Temperatur gemessen, so bezeichnet man die daraus erhältliche $\theta(p)$ -Kurve als Adsorptionsisotherme. Sie kann durch die theoretischen Modelle von Langmuir und von Brunauer, Emmett und Teller (BET) beschrieben werden.

Für die Langmuirsche Adsorptionsisotherme werden folgende Annahmen gemacht:

- die Adsorption erfolgt in nur einer Schicht
- die Zahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit ist konstant
- alle Adsorptionsplätze sind energetisch gleich
- es gibt keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen

Schematisch lässt sich dies folgendermaßen darstellen:

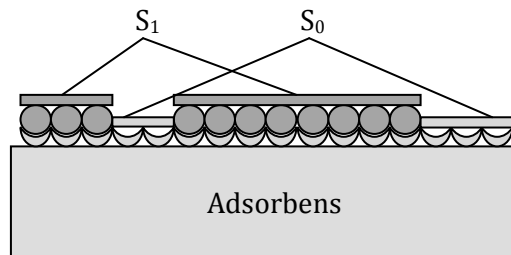


Abbildung 1: Schema zur Verdeutlichung des Modells zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen nach Langmuir.

Im dynamischen Gleichgewicht adsorbieren genauso viele Moleküle an die Oberfläche wie von dieser desorbieren. Das heißt die Adsorptionsrate entspricht der Desorptionsrate.

Die Adsorptionsrate R_{ads} ist proportional zum Druck p in der gasförmigen Phase. Da nicht alle Teilchen an der Oberfläche adsorbieren, wird eine Adsorptionskonstante $k_{ads,1}$ für die erste Schicht eingeführt. Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen an der Oberfläche adsorbiert wird. Außerdem hängt die Adsorptionsrate davon ab, wie groß die Anzahl der noch freien Adsorptionsplätze ist. Diese Anzahl lässt sich auch mit der noch freien Oberfläche S_0 (siehe Abb.1) beschreiben, die sich lediglich um einen Faktor von dieser unterscheidet. Wird dieser Faktor in die Adsorptionskonstante mit einbezogen, so gilt für die Adsorptionsrate:

$$R_{ads} = k_{ads,1} \cdot p \cdot S_0 \quad (2)$$

Die Desorptionsrate R_{des} ist in Analogie zur Adsorptionsrate proportional zur Oberfläche der ersten Schicht S_1 (siehe Abb.1). Die Desorptionskonstante $k_{des,1}$ wird ebenfalls analog eingeführt.

Allerdings muss hier noch mit dem Boltzmann-Faktor $e^{-\frac{E_1}{k_B T}}$ multipliziert werden, der die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein Teilchen, das mit der Energie E_1 und der Temperatur T an die Oberfläche gebunden ist, desorbiert wird. Somit gilt:

$$R_{des} = k_{des,1} \cdot S_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (3)$$

wobei k_B der Boltzmann-Konstanten entspricht.

Im dynamischen Gleichgewicht entspricht die Adsorptionsrate der Desorptionsrate. Durch Gleichsetzen von Gleichung (2) und (3) folgt:

$$k_{ads,1} \cdot p \cdot S_0 = k_{des,1} \cdot S_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \quad (4)$$

Wird Gleichung (4) mit der Stoffmenge des Adsorbats pro Flächeneinheit multipliziert, so ergibt sich:

$$p(n_0 - n_{ads}) = K \cdot e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \cdot n_{ads} \quad \text{mit} \quad K = \frac{k_{des,1}}{k_{ads,1}} \quad (5)$$

Hierbei steht n_0 für die Stoffmenge des adsorbierten Stoffes bei einer perfekten Monolage und n_{ads} für die tatsächlich adsorbierte Stoffmenge.

Durch Umformen von Gleichung (5) und Ersetzen von $K \cdot e^{-\frac{E_1}{k_B T}}$ durch K' folgt die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme bei konstanter Temperatur T :

$$\frac{1}{n_{ads}} = \frac{1}{n} + \frac{K'}{n} \cdot \frac{1}{p} \quad (6)$$

Erfolgt die Adsorption in Lösung, so wird der Druck p durch die Konzentration c des Adsorptivs ersetzt. Wird $1/n_{ads}$ gegen $1/p$ aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade mit der Geradensteigung $\frac{K'}{n}$ und dem y-Achsenabschnitt $\frac{1}{n}$.

Wird Gleichung (6) nach n_{ads} umgestellt ergibt sich:

$$n_{ads} = n \cdot \frac{c}{c+K'} \quad (7)$$

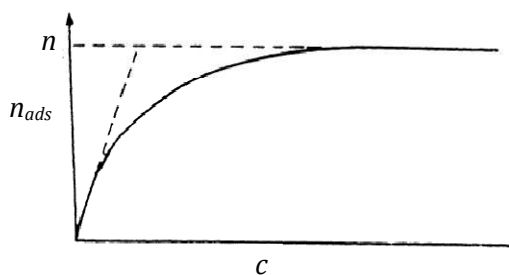


Abbildung 2: Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR. [2]

Durch Auftragen von n_{ads} nach c ergibt sich der graphische Verlauf der Langmuir'schen Adsorptionsisothermen wie in Abbildung 2. Im Bereich kleiner Konzentrationen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen n_{ads} und c . Bei höheren Konzentrationen wird der Grenzwert der monomolekularen Bedeckung erreicht.

Aus diesem Grenzwert lässt sich die spezifische Oberfläche des Festkörpers bestimmen:

$$A_{spez} = N_A \cdot \sigma \cdot n \quad (8)$$

Hierbei steht N_A für die Avogadro-Konstante, die die Zahl der Teilchen in einem Mol angibt, σ für die Fläche, die ein Molekül auf einer Oberfläche benötigt und n für die Stoffmenge des Adsorbats in einer perfekten Monolage.

Das BET-Modell zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen ist eine Erweiterung des Langmuir'schen Adsorptionsmodells. Hier wird beachtet, dass Adsorption nicht nur in einer Schicht stattfindet, sondern dass sich mehrere Schichten von adsorbierten Molekülen bilden können. Es wird vor allem angewandt, wenn Adsorption im Gasförmigen stattfindet.

3 Versuchsdurchführung

3.1 Herstellung der verwendeten Lösungen

Zunächst werden aus der schon vorhandenen 1 M Essigsäure (Volumen $V = x$) fünf weitere Verdünnungen erstellt. Hierfür wird zunächst eine kleine Menge destilliertes Wasser in die entsprechenden Messkolben gegeben, anschließend die berechnete Menge an 1 M Essigsäure (s. Tab. 1) zugegeben und bis zum Eichstrich mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die Kolben werden verschlossen und mehrmals auf den Kopf und wieder zurückgedreht, um die Lösungen homogen zu vermischen. Das Vorlegen von Wasser ist nötig, da die Essigsäure in Wasser dissoziiert, wobei Wärme frei wird. Wird zu viel Essigsäure wenig Wasser gegeben ist das eine heftigere Reaktion als wenn auf viel Wasser wenig Säure gegeben wird.

Die Menge der 1 M Essigsäure, die auf das angegebene Volumen verdünnt wird lässt sich berechnen mit:

$$V_{\text{Essigsäure (1 M)}} = \frac{V_{\text{Verdünnung}} \cdot c_{\text{Verdünnung}}}{c_{\text{Essigsäure (1 M)}}} \quad (9)$$

Tabelle 1: Angaben zur Erstellung der Essigsäureverdünnungen.

Nr.	V (Verdünnung) [mL]	c (Verd.) [mol/L]	V (1 M Essigsäure) [mL]
1	100	0,05	5,0
2	100	0,10	10,0
3	50	0,20	10,0
4	50	0,35	17,5
5	50	0,50	25,0
6	x - 67,5	1,00	x - 67,5

3.2 Rücktitration

Zur Bestimmung der tatsächlichen Konzentration der Essigsäurelösungen wird eine bestimmte Menge der Lösungen (s. Tab. 2) in einem Erlenmeyer-Kolben jeweils mit zwei Tropfen des Indikators Phenolphthalein versehen und anschließend mit einer schon vorhandenen 1 M Natronlauge titriert. Der Farbumschlag des Indikators von farblos auf rosa zeigt den Äquivalenzpunkt an, bei dem die zur Neutralisation erforderliche Menge an Natronlauge gerade zugesetzt ist. Über die zugesetzte Menge an Natronlauge lässt sich die Konzentration der Essigsäurelösungen ermitteln. Jede Verdünnung wird zweimal titriert. Die dabei verwendete Menge ist in Tabelle 2 aufgelistet.

3.3 Adsorption

Zu den Essigsäurelösungen – Volumen der Lösungen ist in Tabelle 4 aufgelistet – wird nun eine bestimmte Menge an Aktivkohle (s. Tab. 4) gegeben und gerührt. Nach zehn Minuten wird die Aktivkohle abfiltriert und von einer bestimmten Menge des Filtrats (s. Tab. 4) die Konzentration der Essigsäurelösungen nach der Adsorption durch Titration bestimmt. Jede Verdünnung wird zweimal titriert.

4 Ergebnisteil und Auswertung

4.1 Rücktitration

Tabelle 2 zeigt die verbrauchte Menge an Natronlauge bei der Titration bis zum Umschlagpunkt des Indikators.

Tabelle 2: Titration der verdünnten Essigsäurelösungen zur Konzentrationsbestimmung.

Nr.	Aliquot für Rücktitration [mL]	Skalenwert [mL]		Verbrauch an NaOH [mL]	gemittelter Verbrauch an NaOH [mL]
		vor Titration	nach Titration		
1	10	0,00	0,60	0,60	0,575
		1,55	2,10	0,55	
2	10	0,60	1,55	0,95	0,975
		2,10	3,10	1,00	
3	5	3,10	4,15	1,05	1,050
		4,15	5,20	1,05	
4	10 (auf 50 mL verd.)	5,20	8,10	2,90	2,900
		8,10	(13,30)	(5,20)	
5	10 (auf 50 mL verd.)	13,30	18,70	5,40	4,900
		18,70	23,10	4,40	
6	10 (auf 50 mL verd.)	0,10	10,15	10,05	10,025
		10,15	20,15	10,00	

Bei der zweiten Messung der Verdünnung 4 wurde der Indikator vergessen. Der geklammerte Wert entspricht dem Skalenwert nach später Zugabe des Indikators, woraufhin sofort ein Farbumschlag beobachtbar war.

Aus der verbrauchten Menge an Natronlauge kann die genaue Konzentration der verdünnten Essigsäurelösungen ermittelt werden. Bei der Titration läuft folgende Reaktion ab:



Hieraus folgt für das Stoffmengenverhältnis am Äquivalenzpunkt:

$$n(\text{OH}^-) = n(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (10)$$

$$\Rightarrow c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot V(\text{H}_3\text{O}^+) \quad \Leftrightarrow \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (11)$$

Beispielrechnung für Verdünnung 1:

$$c_0 = c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,575 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,0575 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Die weiteren Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Für die Verdünnungen 4 bis 6 muss die mit der Titration bestimmte Konzentration auf die 10 mL Ursprungslösung mit folgender Gleichung umgerechnet werden:

$$c_{10 \text{ mL}} = c_{50 \text{ mL}} \cdot \frac{V_{50 \text{ mL}}}{V_{10 \text{ mL}}} \quad (12)$$

Hierbei entspricht $c_{50 \text{ mL}}$ der durch Titration bestimmten Essigsäurekonzentration der auf 50 mL verdünnten Lösung, $c_{10 \text{ mL}}$ der Essigsäurekonzentration nach der Adsorption, $V_{10 \text{ mL}}$ dem Volumen der Lösung nach Adsorption und $V_{50 \text{ mL}}$ dem verdünnten Volumen der Lösung nach Adsorption.

Beispielrechnung für Verdünnung 4:

$$c_{50 \text{ mL}} = c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 2,9 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 0,058 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$c_0 = c_{10 \text{ mL}} = c_{50 \text{ mL}} \cdot \frac{V_{50 \text{ mL}}}{V_{10 \text{ mL}}} = 0,058 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{50 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = \mathbf{0,29 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

Die weiteren Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Tatsächliche Essigsäurekonzentration der Essigsäurelösungen.

Nr.	Aliquot für Rücktitration [mL]	gemittelter Verbrauch an NaOH [mL]	c_0 (Essigsäure) [mol/L]
1	10	0,575	0,0575
2	10	0,975	0,0975
3	5	1,050	0,2100
4	10 (auf 50 mL verd.)	2,900	0,2900
5	10 (auf 50 mL verd.)	4,900	0,4900
6	10 (auf 50 mL verd.)	10,025	1,0025

4.2 Adsorption

Tabelle 4 zeigt die verbrauchte Menge an Natronlauge bei der Titration bis zum Umschlagpunkt des Indikators nach der Adsorption von Essigsäure.

Tabelle 4: Titration der Essigsäurelösungen zur Konzentrationsbestimmung nach Zugabe von Aktivkohle.

Nr.	V für Ads. an Aktivkohle [mL]	m Aktivkohle [g]	Aliquot für Titration nach Ads. [mL]	Skalenwert		Verbrauch an NaOH [mL]	Gemittelter Verbrauch an NaOH [mL]
				vor Titration	nach Titration		
1	30	1	10	2,05	2,25	0,20	0,200
				2,25	2,45	0,20	
2	30	1	10	1,00	1,55	0,55	0,525
				1,55	2,05	0,50	
3	15	0,5	5	2,45	3,15	0,70	0,700
				3,15	3,85	0,70	
4	15	0,5	5	3,85	4,35	0,50	0,900
				4,35	5,65	1,30	
5	15	0,5	5	5,65	7,30	1,65	-
			4,3	7,30	9,30	2,00	
6	15	0,5	5	9,30	13,20	3,90	-
			3,5	13,20	17,15	3,95	

Um die adsorbierte Menge an Essigsäure bestimmen zu können, wird zunächst die Essigsäurekonzentration nach der Adsorption c_{ads} bestimmt.

Die Konzentrationen der Lösungen 1 bis 4 werden über den gemittelten Wert an verbrauchter Natronlauge nach Gleichung (11) ermittelt. Für Lösung 5 und 6 wird für jede Messung die Konzentration einzeln bestimmt und hieraus der Mittelwert gebildet, da unterschiedliche Mengen zur Titration verwendet wurden. Dies liegt daran, dass das Filtrat weniger als 10 mL ergab. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Konzentration der Essigsäurelösungen nach der Adsorption.

Nr.	Aliquot für Titration nach Ads. [mL]	Gemittelter Verbrauch an NaOH [mL]	c_{ads} (Essigsäure) [mol/L]
1	10	0,200	0,0200
2	10	0,525	0,0525
3	5	0,700	0,1400
4	5	0,900	0,1800
5	5	1,650	0,330
	4,3	2,000	0,465
6	5	3,900	0,780
	3,5	3,950	1,129

Die adsorbierte Stoffmenge n_{ads} an Essigsäure pro Gramm Aktivkohle wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$n_{ads} = \frac{V \cdot (c_0 - c_{ads})}{m_{Aktivkohle}} \quad (13)$$

Wobei V dem Volumen an Essigsäurelösung für die Adsorption entspricht, c_0 der Ausgangskonzentration der Lösungen und c_{ads} der Konzentration der Lösungen nach der Adsorption.

Beispielrechnung für Verdünnung 1:

$$n_{ads} = \frac{V \cdot (c_0 - c_{ads})}{m_{Aktivkohle}} = \frac{30 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot (0,0575 - 0,0200) \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{1 \text{ g}} = 1,125 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

Die weiteren Werte zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6: Adsorbierte Stoffmenge an Essigsäure pro Gramm Aktivkohle.

Nr.	V für Ads. an Aktivkohle [10^{-3} L]	c_0 (Essigsäure) [mol/L]	c_{ads} (Essigsäure) [mol/L]	m Aktivkohle [g]	n_{ads} [10^{-3} mol/g]
1	30	0,0575	0,0200	1	1,123
2	30	0,0975	0,0525	1	1,350
3	15	0,2100	0,1400	0,5	2,100
4	15	0,2900	0,1800	0,5	3,300
5	15	0,4900	0,3975	0,5	2,775
6	15	1,0025	0,9545	0,5	1,440

4.3 Bestimmung der Stoffmenge n bei vollständiger Besetzung der Monolage und Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Aktivkohle

Zur Bestimmung der Stoffmenge n bei vollständiger Besetzung der Monolage wird der reziproke Wert der ermittelten adsorbierten Stoffmenge an Essigsäure gegen die Ausgangskonzentration der Lösungen, die durch Rücktitration bestimmt wurde aufgetragen. Nach Gleichung (6)

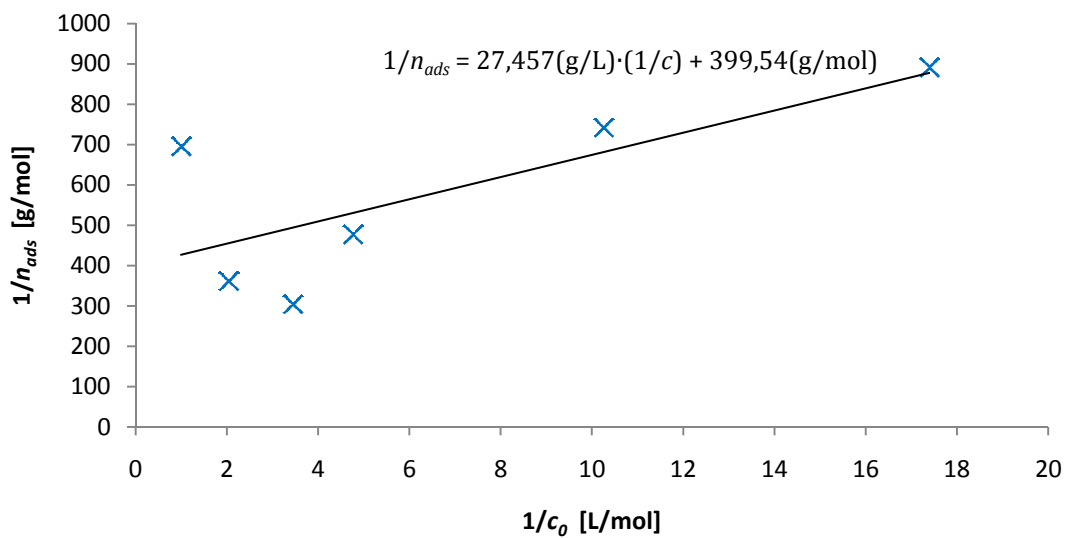
$$\frac{1}{n_{ads}} = \frac{1}{n} + \frac{K'}{n} \cdot \frac{1}{p}$$

erhält man dabei eine Gerade mit y-Achsenabschnitt $1/n$, aus welchem die Stoffmenge n bei vollständig besetzter Monolage berechnet werden kann.

Tabelle 7 zeigt die verwendeten Werte zur Erstellung der folgenden Abbildungen.

Tabelle 7: Adsorbierte Stoffmenge an Essigsäure und Ausgangskonzentration der Lösungen und deren reziproke Werte.

Nr.	c_0 (Essigsäure) [mol/L]	n_{ads} [10^{-3} mol/g]	$1/n_{ads}$ [g/mol]	$1/c_0$ [L/mol]
1	0,0575	1,123	890,472	17,391
2	0,0975	1,350	740,741	10,256
3	0,2100	2,100	476,190	4,762
4	0,2900	3,300	303,030	3,448
5	0,4900	2,775	360,360	2,041
6	1,0025	1,440	694,444	0,998

**Abbildung 3:** $1/n_{ads}$ - $1/c_0$ - Diagramm.

Die Werte der Essigsäurelösungen 5 und 6 werden geklammert, da die n_{ads} - Werte nach Langmuir (s. Gl. 7 und Abb. 2) mit steigender Konzentration steigen bzw. sich einem Maximalwert annähern müssen.

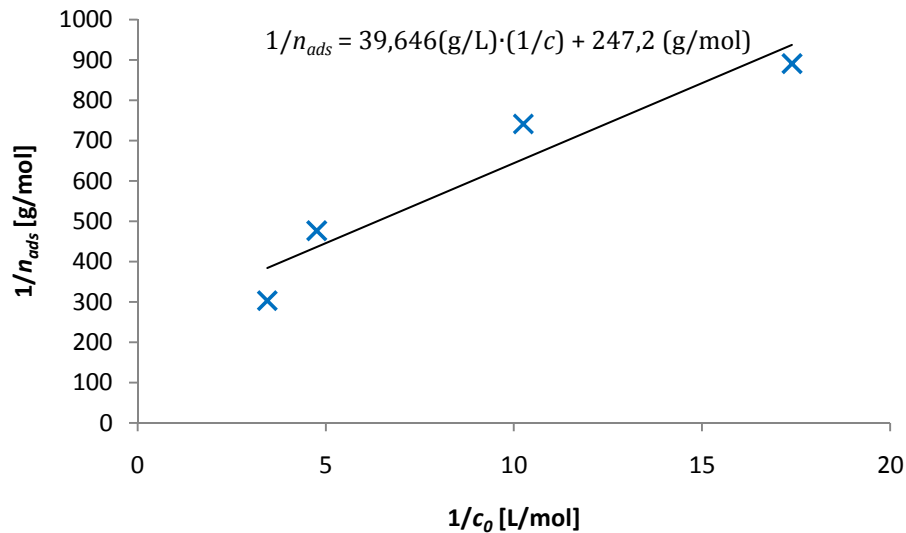


Abbildung 4: $1/n_{ads} - 1/c_0$ - Diagramm ohne Werte für Essigsäurelösung 5 und 6.

Aus dem y-Achsenabschnitt lässt sich die Stoffmenge n bei vollständiger Besetzung der Monolage bestimmen.

Nach Gleichung (6)

$$\frac{1}{n_{ads}} = \frac{1}{n} + \frac{K'}{n} \cdot \frac{1}{c}$$

und Abbildung 4 ergibt sich für den y-Achsenabschnitt und aus diesem für die Stoffmenge bei vollständiger Besetzung der Monolage:

$$\frac{1}{n} = 247,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \Leftrightarrow n = \frac{1}{247,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4,045 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

Hieraus lässt sich schließlich die spezifische Oberfläche der Aktivkohle bestimmen:

$$A_{spez} = N_A \cdot \sigma \cdot n = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,44 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot 4,045 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 350,77 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

5 Diskussion der Ergebnisse

Nach Gleichung (7) und Abbildung 2 muss die adsorbierte Stoffmenge n_{ads} an Essigsäure mit steigender Konzentration c der Essigsäurelösung für kleine Konzentrationen linear ansteigen und für große Konzentrationen einen Maximalwert anstreben.

Werden die erhaltenen Ergebnisse der adsorbierten Stoffmenge in Bezug auf die Konzentration der Essigsäurelösung betrachtet (Tabelle 7) so ist ersichtlich, dass die Stoffmengenwerte mit steigender Konzentration bis zu Verdünnung 4 ansteigen, danach allerdings wieder abfallen, was nach dem Modell von Langmuir nicht sein dürfte.

Beim Vergleich der erhaltenen spezifischen Oberfläche der Aktivkohle von $A_{spez} = 350,77 \text{ m}^2/\text{g}$ mit Richtwert von $A_{spez} = 1300 \text{ m}^2/\text{g}$ ist ersichtlich, dass der ermittelte Wert zu niedrig ist. Hieraus lässt sich schließen, dass die adsorbierten Stoffmengen alle etwas zu niedrig sind.

Eine Rückrechnung des Richtwertes auf die Stoffmenge n bei vollständiger Besetzung der Monolage ergibt:

$$n = \frac{A_{\text{spez}}}{N_A \cdot \sigma} = \frac{1300 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,44 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2} = 0,01499 \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

Als y-Achsenabschnitt resultiert hieraus ein Wert von:

$$\frac{1}{n} = \frac{1}{0,01499 \frac{\text{mol}}{\text{g}}} = 66,71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem Ergebnis aus Abbildung 4, so ergibt sich, dass die gesamte Gerade ungefähr um das 4-fache zu hoch liegt.

6 Fehlerbetrachtung

6.1 Fehler der Konzentrationen der Essigsäurelösungen

Da die Konzentrationen der Essigsäurelösungen aus fehlerbehafteten Werten bestimmt wurden wird deren Fehler mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt.

Für die Konzentration der Natronaugenlösung wird ein Fehler von $\Delta c(\text{OH}^-) = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ abgeschätzt.

Für das Volumen der verbrauchten Menge an Natronlauge und das Volumen der Essigsäurelösung wird ein Fehler von $\Delta V(\text{OH}^-) = V(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,05 \text{ mL}$ abgeschätzt.

Die Konzentrationen c_0 und c_{ads} wurden über folgende Gleichung ermittelt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

Der Fehler der Konzentrationen beträgt somit:

$$\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+) = \left| \frac{\partial c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\partial c(\text{OH}^-)} \right| \cdot \Delta c(\text{OH}^-) + \left| \frac{\partial c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\partial V(\text{OH}^-)} \right| \cdot \Delta V(\text{OH}^-) + \left| \frac{\partial c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\partial V(\text{H}_3\text{O}^+)} \right| \cdot \Delta V(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+) = \left| \frac{V(\text{OH}^-)}{V(\text{H}_3\text{O}^+)} \right| \cdot \Delta c(\text{OH}^-) + \left| \frac{c(\text{OH}^-)}{V(\text{H}_3\text{O}^+)} \right| \cdot \Delta V(\text{OH}^-) + \left| -\frac{c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)}{V(\text{H}_3\text{O}^+)^2} \right| \cdot \Delta V(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Beispielrechnung für Verdünnung 1 bei der Rücktitration:

$$\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+) = \left| \frac{0,575 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \right| \cdot 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} + \left| \frac{1 \text{ mol/L}}{10 \text{ mL}} \right| \cdot 0,05 \text{ mL} + \left| -\frac{1 \text{ mol/L} \cdot 0,575 \text{ mL}}{(10 \text{ mL})^2} \right| \cdot 0,05 \text{ mL}$$

$$\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx \mathbf{0,063 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

Die weiteren Werte sind in Tabelle 8 unter 6.2 aufgelistet.

6.2 Fehler der adsorbierten Stoffmenge n_{ads}

Da die adsorbierte Stoffmenge aus fehlerbehafteten Werten berechnet wurde, wird ihr Fehler mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung berechnet.

Für das Volumen an Essigsäurelösung, das zur Adsorption verwendet wurde, wird ein Fehler von $\Delta V = 0,05$ mL abgeschätzt.

Für die abgewogene Menge an Aktivkohle wird ein Fehler von $\Delta m_{Aktivkohle} = 0,0005$ g abgeschätzt.

Die adsorbierte Stoffmenge wurde über folgende Gleichung berechnet:

$$n_{ads} = \frac{V \cdot (c_0 - c_{ads})}{m_{Aktivkohle}}$$

Ihr Fehler beträgt somit:

$$\Delta n_{ads} = \left| \frac{\partial n_{ads}}{\partial V} \right| \cdot \Delta V + \left| \frac{\partial n_{ads}}{\partial c_0} \right| \cdot \Delta c_0 + \left| \frac{\partial n_{ads}}{\partial c_{ads}} \right| \cdot \Delta c_{ads} + \left| \frac{\partial n_{ads}}{\partial m_{Aktivkohle}} \right| \cdot \Delta m_{Aktivkohle}$$

$$\Delta n_{ads} = \left| \frac{c_0 - c_{ads}}{m_{Aktivkohle}} \right| \cdot \Delta V + \left| \frac{V}{m_{Aktivkohle}} \right| \cdot \Delta c_0 + \left| -\frac{V}{m_{Aktivkohle}} \right| \cdot \Delta c_{ads} + \left| -\frac{V \cdot (c_0 - c_{ads})}{m_{Aktivkohle}^2} \right| \cdot \Delta m_{A.kohle}$$

Beispielrechnung für Verdünnung 1:

$$\begin{aligned} \Delta n_{ads} &= \left| \frac{0,0375 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}}{1 \text{ g}} \right| \cdot 0,05 \text{ mL} + \left| \frac{30 \text{ mL}}{1 \text{ g}} \right| \cdot 0,063 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}} + \left| -\frac{30 \text{ mL}}{1 \text{ g}} \right| \cdot 0,0061 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}} \\ &\quad + \left| -\frac{30 \text{ mL} \cdot 0,0375 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}}{(1 \text{ g})^2} \right| \cdot 0,0005 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\Delta n_{ads} \approx 2,075 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \Rightarrow \Delta \frac{1}{n_{ads}} = \frac{1}{\Delta n_{ads}} = \frac{1}{2,075 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}} \approx 482 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Tabelle 8: Ermittelte Werte mit angegebenem Fehler.

Nr.	c_0 (Essigsäure) [mol/L]	c_{ads} (Essigsäure) [mol/L]	n_{ads} [10^{-3} mol/g]	$1/n_{ads}$ [g/mol]
1	0,0575±0,063	0,0200±0,0061	1,123±2,075	890,472±482
2	0,0975±0,010	0,0525±0,0079	1,350±0,540	740,741±1852
3	0,2100±0,023	0,1400±0,0184	2,100±1,251	476,190±799
4	0,2900±0,040	0,1800±0,0208	3,300±1,838	303,030±544
5	0,4900±0,060	0,3975±0,0351	2,775±2,865	360,360±349
6	1,0025±0,011	0,9545±0,0718	1,440±2,490	694,444±402

6.3 Fehler der Stoffmenge bei vollständig besetzter Monolage

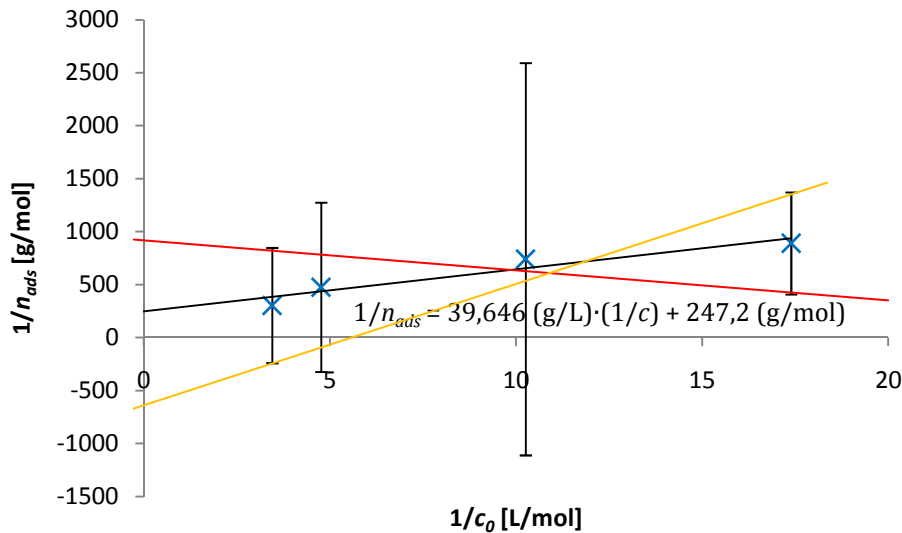


Abbildung 5: $1/n_{ads} - 1/c_0$ - Diagramm mit Fehlerbalken. Rot - flachste Ausgleichsgerade, orange - steilste Ausgleichsgerade.

Der y-Achsenabschnitt der flachsten (roten) Ausgleichsgeraden ergibt $\frac{1}{n} = 900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Der y-Achsenabschnitt der steilsten (orangenen) Ausgleichsgeraden ergibt $\frac{1}{n} = -650 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Die größte Differenz des y-Achsenabschnittes zu dem der Ausgleichsgeraden (schwarz) liegt zwischen der steilsten (orangenen) und der Ausgleichsgeraden (schwarz):

$$\Delta \frac{1}{n} = 247,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} - (-650 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = \mathbf{897,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

Somit erhält man für den y-Achsenabschnitt einen Wert von $\frac{1}{n} = (247,2 \pm 897,2) \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Der Fehler für die Stoffmenge einer perfekten Monolage ist somit:

$$\Delta n = \left(\Delta \frac{1}{n}\right)^{-1} = \left(897,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)^{-1} \approx \mathbf{1,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}}$$

Hieraus folgt für die Stoffmenge einer perfekten Monolage ein Wert von:

$$\mathbf{n = (4,045 \pm 1,1) \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}}$$

6.4 Fehler der spezifischen Oberfläche der Aktivkohle

Da die spezifische Oberfläche der Aktivkohle aus einem fehlerbehafteten Wert berechnet wurde, wird ihr Fehler mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung bestimmt:

Die spezifische Oberfläche der Aktivkohle wurde mit folgender Gleichung berechnet:

$$A_{spez} = N_A \cdot \sigma \cdot n$$

Ihr Fehler ist somit:

$$\Delta A_{spez} = \left| \frac{\partial A_{spez}}{\partial n} \right| \cdot \Delta n = |N_A \cdot \sigma| \cdot \Delta n = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,44 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

$$\Delta A_{spez} = \mathbf{95,39 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}}$$

Für die spezifische Oberfläche der Aktivkohle ergibt sich somit ein Wert von $A_{spez} = (350,77 \pm 95,39) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$

Die Annahmen des Langmuir'schen Modells zur Beschreibung der Adsorptionsisothermen führen zu fehlerbehafteten Werten. Zu diesen Annahmen zählt unter anderem, dass nur in einer Schicht adsorbiert wird oder dass es keine Wechselwirkungen zwischen Adsorbateilchen innerhalb einer Schicht gibt.

Ansonsten liegen Messungenauigkeiten als Fehlerquellen vor. Die verwendete Natronlauge besitzt keine exakte Konzentration von 1 mol/L. Um trotzdem noch genauere Werte zu bekommen, müsste man vor der Titration den Kalibrierungsfaktor $f = \frac{c_{ist}}{c_{soll}}$ der Natronlauge bestimmen.

Da, wie in Abschnitt 5 schon bemerkt wurde, die adsorbierten Stoffmengen alle zu niedrig sind, könnte man durch Erhöhung der Zeit, in der sich die Aktivkohle in den Essigsäurelösungen befindet, genauere Werte für die spezifische Oberfläche erhalten.

7 Zusammenfassung

Aus der Differenz der Konzentrationen der verdünnten Essigsäurelösungen vor und nach der Adsorption c_0 und c_{ads} wurde die adsorbierte Stoffmenge n_{ads} der Essigsäure bestimmt. Hieraus konnte durch Auftragung von $1/n_{ads}$ nach $1/c_0$ aus dem y-Achsenabschnitt die Stoffmenge n einer perfekten Monolage ermittelt werden. Diese Stoffmenge war schließlich Ausgangswert zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche A_{spez} der Aktivkohle.

Tabelle 9: Ergebniszusammenstellung.

Nr.	c_0 (Essigsäure) [mol/L]	c_{ads} (Essigsäure) [mol/L]	n_{ads} [10^{-3} mol/g]	$1/n_{ads}$ [g/mol]	$1/c_0$ [L/mol]
1	0,0575±0,063	0,0200±0,0061	1,123±2,075	890,472±482	17,391
2	0,0975±0,010	0,0525±0,0079	1,350±0,540	740,741±1852	10,256
3	0,2100±0,023	0,1400±0,0184	2,100±1,251	476,190±799	4,762
4	0,2900±0,040	0,1800±0,0208	3,300±1,838	303,030±544	3,448
5	0,4900±0,060	0,3975±0,0351	2,775±2,865	360,360±349	2,041
6	1,0025±0,011	0,9545±0,0718	1,440±2,490	694,444±402	0,998

Die Stoffmenge einer perfekten Monolage beträgt: $n = (4,045 \pm 1,1) \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$.

Die spezifische Oberfläche der Aktivkohle beträgt: $A_{spez} = (350,77 \pm 95,39) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$.

Richtwert^[1]: $A_{spez} = 1300 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$

8 Literatur

- [1] Dr. Dieter Leicht et al., Praktikumsskript, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Adsorptionsmessungen AD, Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart, SS 09
- [2] <http://www.tu-ilmeneau.de/grimm/fileadmin/template/ifp/Chemie/teaching/internship/Versuche/V7.pdf> (letzter Zugriff: 16.09.09 um 20.11 Uhr)