

Adsorptionskalorimetrie

Versuch zum Praktikum Physikalische Chemie im Hauptstudium
an der Humboldt-Universität zu Berlin

Betreuer:

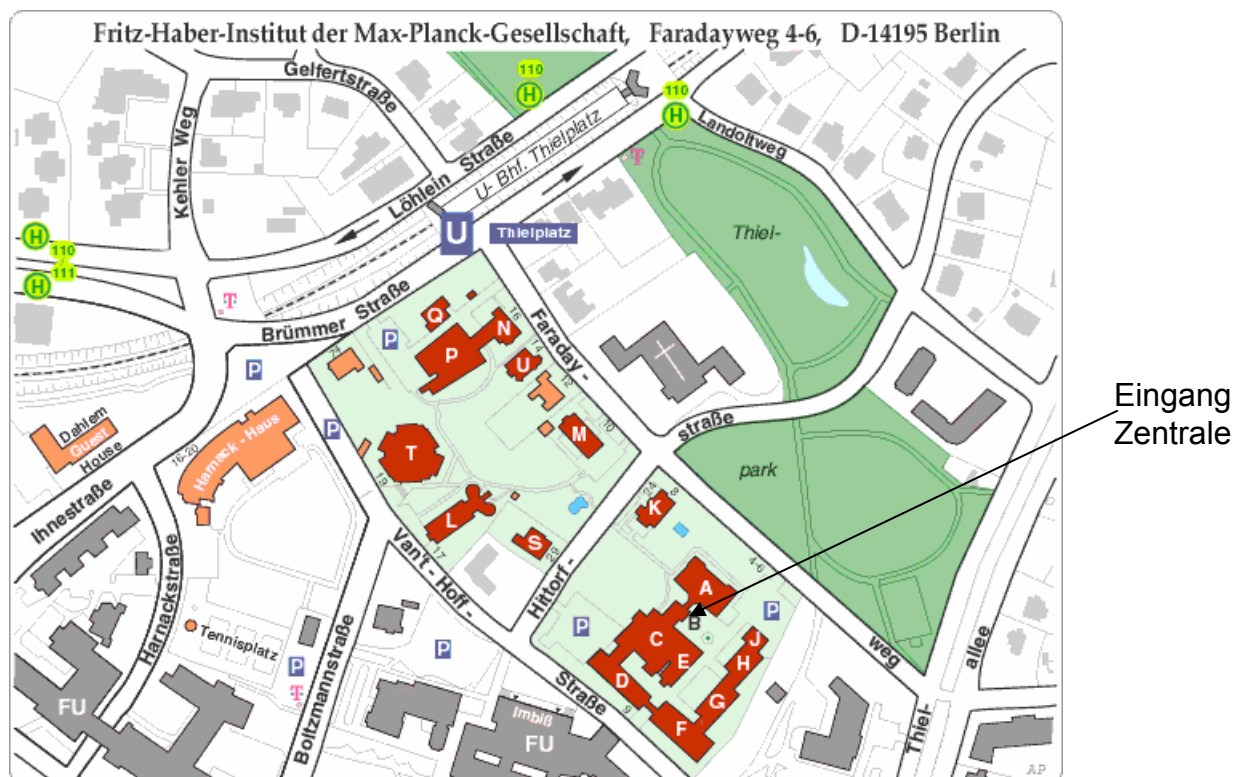
Dr. Friederike Jentoft (Dr. Sabine Wrabetz)

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Anorganische Chemie,
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Dahlem)

Kontakt: Tel. 8413-4408, Fax 8413-4621, email: jentoft@fhi-berlin.mpg.de

Kalorimetrielabor Tel. 8413-4566

Der Versuch findet in Raum 1.05 im Gebäude F des Fritz-Haber-Institutes (U-Bahnhof Thielplatz, U1 Richtung Krumme Lanke), statt. Bitte melden Sie sich zum vereinbarten Termin an der Zentrale (Gebäude B, Eingang an der Haber-Linde) und lassen Sie sich vom Empfang mit der Betreuerin (Durchwahl 4408) verbinden. Sie werden dann abgeholt. Nach dem ersten Versuchstag muß aus experimentellen ein Tag Zwischenraum eingelegt werden (z.B. Montag/Mittwoch). Auch während des Versuches gibt es Wartezeiten, die für die Auswertung oder auch für eigene Zwecke genutzt werden können. Direkt gegenüber von Gebäude F befindet sich eine Cafeteria der FU, eine Mensa ist in wenigen Minuten zu Fuß erreichbar.



1. Einführung

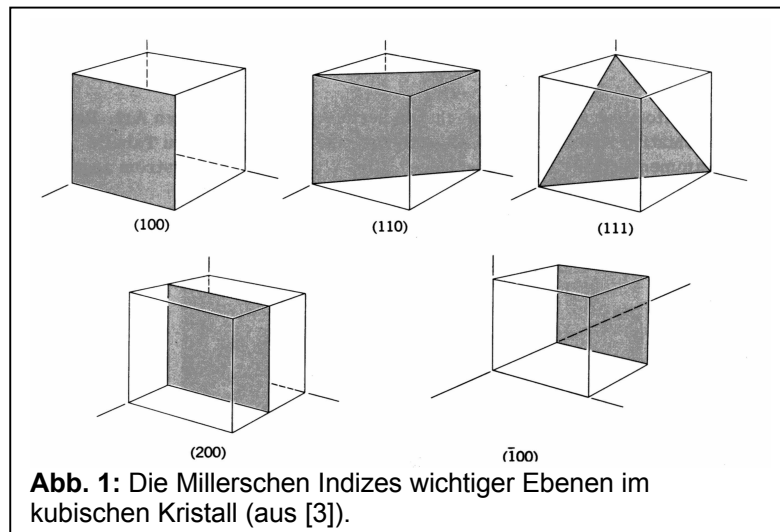
1.1 Problemstellung und Zielsetzung

Die Adsorption eines Reaktanden ist die Voraussetzung für eine heterogen katalysierte Reaktion. Die Beschreibung von Adsorptionsplätzen auf Festkörperoberflächen ist für die heterogene Katalyse daher von enormer Bedeutung. Adsorptions- und Desorptionsvorgänge können mit verschiedenen Methoden verfolgt werden, die man z.B. wie folgt unterteilen kann: Untersuchung der Adsorption (Abhängigkeit der adsorbierten Menge von Druck, Temperatur und Bedeckung, Bestimmung der Adsorptionswärme), Untersuchungen am adsorbierten Molekül bzw. von Veränderungen des Substrats durch die Adsorption (hier können eine Vielzahl von Methoden zum Einsatz kommen), Untersuchung der Desorption (durch Thermische Desorptionsspektroskopie).

1.2. Struktur von Oberflächen

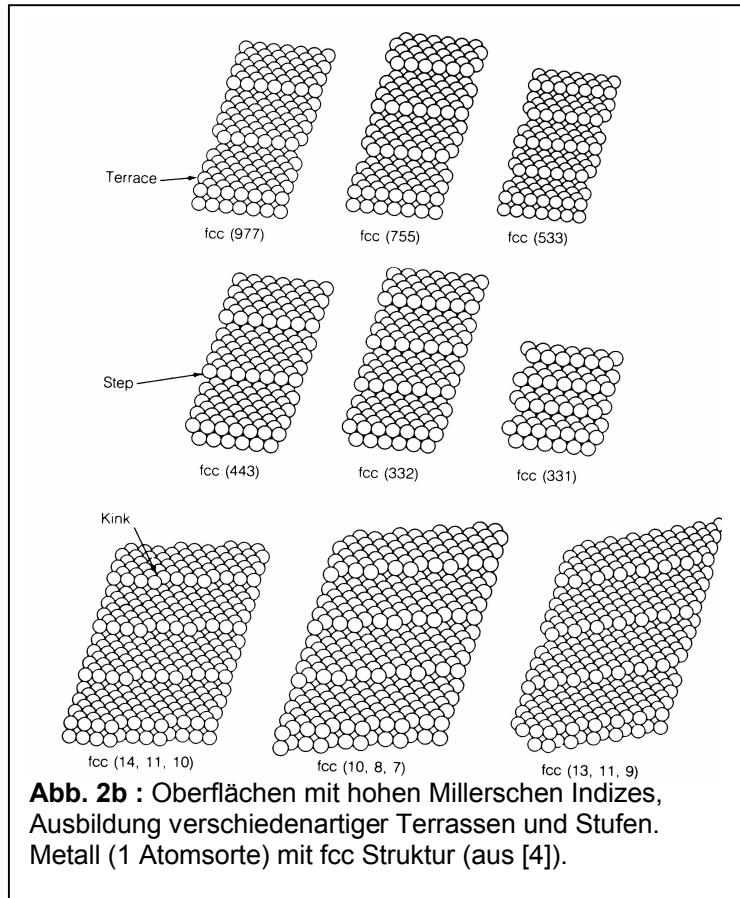
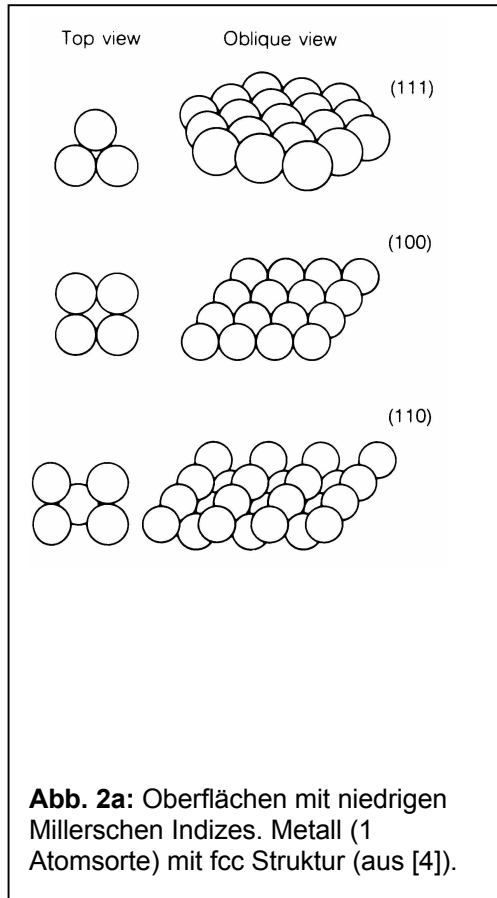
1.2.1. Oberflächen von Einkristallen

Oberflächen werden mit Hilfe der Millerschen Indizes (Abb. 1) in Analogie zu Ebenen im Kristall bezeichnet. Je nach Schnitt durch den Kristall werden Oberflächen mit unterschiedlicher Symmetrie erzeugt (Abb. 2a), wobei bei sehr flachen Schnitten (hohe Millersche Indizes) Stufen und Terrassen entstehen (Abb. 2b). Die Anordnung der Atome in der obersten Lage (an der Oberfläche) bzw. der Abstand der obersten Atomlagen voneinander kann im Vergleich zum Zustand im Volumen des Festkörpers verändert sein (Rekonstruktion und Relaxation). Die Symmetrie der Oberfläche bzw. die Anordnung der Atome kann mit Beugungsmethoden (Low Energy Electron Diffraction, LEED) bzw. mit abbildenden Methoden (Rastertunnelmikroskopie, STM) sichtbar gemacht werden. Bei Oxiden ist häufig unbekannt, mit welchen Atomen ein Kristall terminiert ist



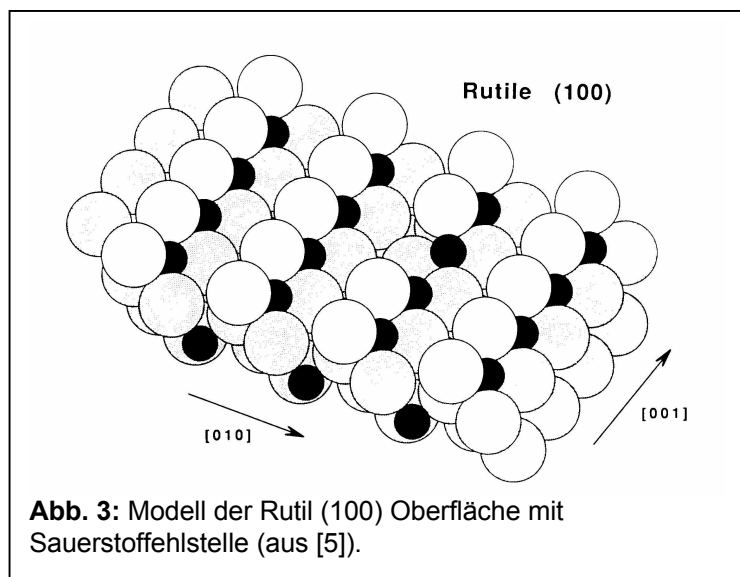
Terrassen entstehen (Abb. 2b). Die Anordnung der Atome in der obersten Lage (an der Oberfläche) bzw. der Abstand der obersten Atomlagen voneinander kann im Vergleich zum Zustand im Volumen des Festkörpers verändert sein (Rekonstruktion und Relaxation). Die Symmetrie der Oberfläche bzw. die Anordnung der Atome kann mit Beugungsmethoden (Low Energy Electron Diffraction, LEED) bzw. mit abbildenden Methoden (Rastertunnelmikroskopie, STM) sichtbar gemacht werden. Bei Oxiden ist häufig unbekannt, mit welchen Atomen ein Kristall terminiert ist

(Sauerstoff, Metall, gemischt), hier kann auch die Atmosphäre eine Rolle spielen. An Oberflächen können Defekte auftreten, so z.B. das fehlende Sauerstoffatom in Abb. 3. Stufen und Defekte sind bevorzugte Adsorptionsplätze, da dort die Oberflächenatome koordinativ noch weniger abgesättigt sind als an anderen Oberflächenplätzen.



1.2.2 Oberflächen von Pulverkatalysatoren

Pulverförmige Katalysatoren bestehen häufig aus einer oder mehreren kristallinen Phasen einer oder mehrerer Substanzen und können zusätzlich röntgenamorphe Anteile enthalten. Bei kristallinen Phasen sind in der Regel einige wenige Ebenen bevorzugt exponiert (vgl. Tracht und Habitus von Kristallen).



Der Ladungsausgleich an einer Oberfläche kann auch durch Fremdionen erfolgen, so sind viele Oxide durch OH-Gruppen terminiert bzw. Metalle sind mit einer Oxidhaut überzogen. Oberflächen, die nicht speziell gereinigt bzw. frisch hergestellt wurden und nicht unter Ultrahochvakuumbedingungen aufbewahrt werden, sind stets mit Adsorbaten kontaminiert.

1.3. Adsorption

1.3.1 Definition

- *Adsorption*: Bindung von Atomen/Molekülen einer Spezies an ein festes/flüssiges Material einer anderen Spezies entlang einer Grenzfläche
- gleiche Spezies: *Kondensation*
- nicht entlang einer Grenzfläche: *Absorption* (z.B. Lösen von Wasserstoff in Metall)

1.3.2. Begriffe

- *Adsorbens*: Spezies, auf die adsorbiert wird (Substrat)
- *Adsorptiv*: die zu adsorbierende Spezies (Gasphase vor Adsorption)
- *Adsorbat*: adsorbierte Spezies
- *Bedeckung* Θ : Zahl der adsorbierten Teilchen / Zahl der Adsorptionsplätze;
alternativ: Zahl der adsorbierten Teilchen / Zahl der Oberflächenatome des Substrats
- *Adsorptionsisobare*: $p = \text{const.}$, Θ als $f(T)$
- *Adsorptionsisostere*: $\Theta = \text{const.}$, p als $f(T)$
- *Adsorptionsisotherme*: $T = \text{const.}$, Θ als $f(p)$

1.3.3 Thermodynamik der Adsorption

Bedingung für eine erfolgreiche Adsorption ist:

$$\Delta G < 0; \text{ mit } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Dabei ist in der Regel $\Delta H < 0$ (siehe Physi-, Chemisorption) und auch $\Delta S < 0$, da nach der Adsorption ein "ordentlicherer Zustand" vorliegt. Dissoziieren die Moleküle auf der Oberfläche oder handelt es sich um ein frei bewegliches Adsorbat, kann ΔS auch > 0 sein.

1.3.4 Physisorption und Chemisorption

Man unterscheidet Physisorption und Chemisorption anhand der Adsorptionswärme; die Grenze wurde dabei willkürlich festgelegt. Unterscheidungsmerkmale und Beispiele sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Physisorption	Chemisorption
Art der Wechselwirkung und Adsorptionswärme (Enthalpie)	van der Waals-Kräfte 10-20 kJ/mol Edelgase, CH ₄ , N ₂ Dipol-Dipol 20-50 kJ/mol Wasser auf Oxiden	chemische Bindung, Elektronentransfer 80-500 kJ/mol CO auf Metall dissoziative Adsorptionen (O ₂ , H ₂ auf Pt, H ₂ O auf Oxiden)
Reversibilität	reversibel	reversibel oder irreversibel
Geschwindigkeit	schnell	u.U. langsam (z.B. bei aktivierter Adsorption)
Bedeckung	Multischichten möglich	Monoschicht

1.3.5 Adsorption an Katalysatoren

Es kann die Adsorption von Edukten, Produkten und Intermediaten unter verschiedenen Bedingungen (reaktiv / nicht reaktiv) untersucht werden. Es werden aber auch sogenannte Sondenmoleküle adsorbiert, um gezielt bestimmte Eigenschaften der Katalysatoroberfläche zu charakterisieren (CO oder H₂ zum Ermitteln der Dispersion von Edelmetallen; Ammoniak oder Pyridin zur Beschreibung von sauren Oberflächeneigenschaften).

Die Oberfläche eines realen Katalysators bietet für ein Molekül i.d.R. verschiedene Adsorptionsplätze an, die sich durch unterschiedliche Adsorptionswärmen auszeichnen. Jede Sorte von Adsorptionsplätzen kann auf der Oberfläche in unterschiedlicher Anzahl vertreten sein.

Ziel des Versuches ist die Bestimmung von isothermen differentiellen Adsorptionswärmen. Durch die schrittweise Adsorption eines Sondenmoleküls wird

eine Adsorptionsisotherme aufgenommen; die adsorbierte Menge wird dabei über den Druckabfall in der Gasphase bestimmt. Gleichzeitig wird für jeden Adsorptionsschritt i die freigewordene Wärme q_i gemessen. Für jeden Dosierschritt läßt sich durch Quotientenbildung aus der freigewordenen Wärme und der adsorbierten Menge die differentielle Adsorptionswärme $q_{i,diff}$ errechnen, die dann in Abhängigkeit von der Bedeckung dargestellt wird.

2. Vorbereitung

Es sollten Vorkenntnisse zu folgenden Stichwörtern bestehen

Allgemeines:

ideale Gasgleichung, Funktionsweise von Thermoelementen, Grob-, Fein-, Hoch-, Ultrahochvakuum, heterogene Katalyse

Adsorption:

Adsorption - Absorption, Adsorbens, Adsorptiv, Adsorbat

Physisorption, Chemisorption, Monoschichtadsorption, Multischichtadsorption;

Adsorptionsisotherme nach Langmuir, nach Freundlich, nach Brunauer, Emmett & Teller, BET-Oberfläche

Adsorptionsisobaren, Adsorptionsisosteren

Kalorimetrie:

Adsorptionseenthalpie und –entropie, integrale und differentielle Adsorptionswärme; isotherme, isobare und isostere Adsorptionswärmen

adiabatische und isotherme Kalorimeter, Prinzip des Wärmeflußkalorimeters, Tian-Gleichung

3. Versuchsbeschreibung

3.1 Zeitplanung

Bei der zu untersuchenden Substanz handelt es sich um einen Katalysator aus der aktuellen Forschung am FHI.

Tag 1: Einführung und Probenvorbereitung

Tag 2(-3): Messung der Adsorptionsisotherme und der zugehörigen Wärmen

3.2 Das Dosiersystem und die Bestimmung der Adsorptionsisotherme

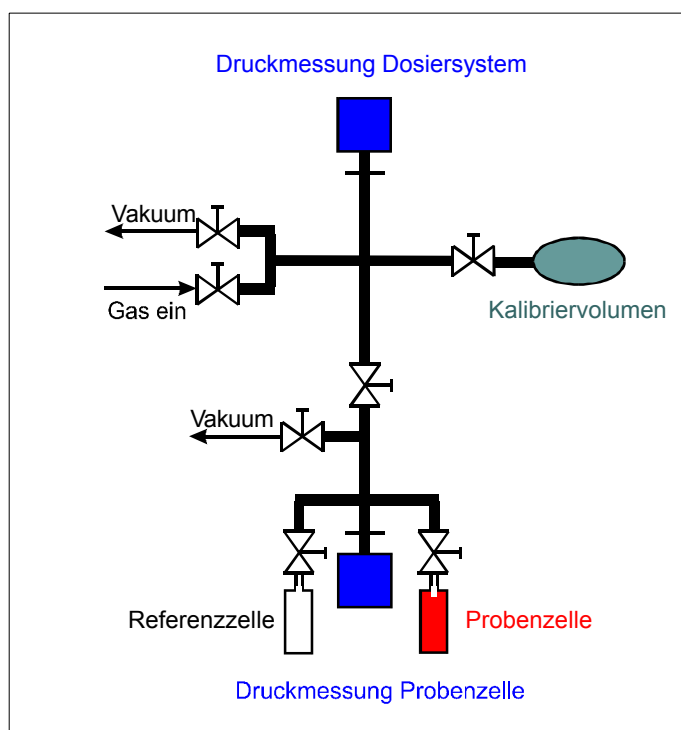


Abb. 4: Schemazeichnung des Dosiersystems mit Probenzelle

Es wird zunächst die Größe des Kalibriervolumens V_{Kal} ermittelt. Der Kalibrierkörper besteht aus einem Glasgefäß und einem Ventil. Das Volumen wird bestimmt, in dem der Kalibrierkörper mit einer Flüssigkeit gefüllt wird und die benötigte Menge Flüssigkeit entweder volumetrisch oder gravimetrisch bestimmt wird. Besonders gut ist die gravimetrische Bestimmung mit Flüssigkeiten hoher Dichte (z.B. Quecksilber).

Das Kalibriervolumen wird dann verwendet, um das effektive Dosiervolumen der kalorimetrischen Apparatur zu ermitteln. Ein unbekanntes Volumen kann bestimmt werden, indem ein ideales Gas aus einem bekannten Volumen V_1 in das unbekannte Volumen V_2 expandiert und der Druck vor (p_1) und nach (p_{res}) der Expansion gemessen wird (n , $T = \text{konst.}$).

Es gilt

bei zunächst evakuiertem V_2 :

$$p_1 \cdot V_1 = p_{\text{res}} \cdot (V_1 + V_2)$$

bei einem Anfangsdruck von p_2 in V_2 :

$$p_1 \cdot V_1 + p_2 \cdot V_2 = p_{\text{res}} \cdot (V_1 + V_2)$$

Im konkreten Fall ist der Druck im Dosiervolumen und Kalibriervolumen zunächst gleich, so daß der abgelesene Druck zunächst dem Druck p_{Kal} im Kalibriervolumen V_{Kal} entspricht. Danach wird das Ventil zwischen Dosier- und Kalibriervolumen geschlossen, der Druck im Dosiervolumen V_{Dos} auf p_{Dos} eingestellt und anschließend das Ventil zwischen V_{Kal} und V_{Dos} geöffnet, so daß Druckausgleich stattfindet und sich im Gesamtvolumen ($V_{\text{Kal}} + V_{\text{Dos}}$) der Druck p_{res} einstellt.

Zur Messung wird das Kalibriervolumen abgetrennt. Vom effektiven Dosiervolumen wird durch Öffnen des Ventils zwischen Dosiervolumen und Probenzelle in die Probenzelle dosiert. Die bei einem Dosierschritt in die Probenzelle eingeführte Menge Gas $n_{\text{PZ},i}$ läßt sich berechnen nach:

$$n_{\text{PZ},i} = (p_{\text{Dos},v} - p_{\text{Dos},n}) \cdot V_{\text{Dos}} / (R \cdot T)$$

wobei $p_{\text{Dos},v}$ der Druck im Dosiervolumen *vor* und $p_{\text{Dos},n}$ der Druck im Dosiervolumen *nach* Öffnen des Ventils ist.

Die Gesamtmenge Gas in der Probenzelle nach dem i -ten Dosierschritt berechnet sich nach:

$$n_{\text{ges},i} = n_{\text{ges},i-1} + n_{\text{PZ},i}$$

d.h. aus der bereits vorhandenen Menge + der jeweils zugegeben Menge.

Im Idealfall würde sich der jeweilige Druck in der leeren Probenzelle errechnen nach

$$p_{\text{PZ},i} = n_{\text{ges},i} \cdot R \cdot T / V_{\text{PZ}}$$

d.h. die Auftragung $p_{\text{PZ},i}$ gegen $n_{\text{ges},i}$ sollte eine Gerade liefern, aus deren Steigung sich V_{PZ} berechnen läßt. Wird das Adsorptiv jedoch stark an den Wänden der Apparatur adsorbiert (z.B. Wasser oder Ammoniak haften gut an Edelstahl), ist der tatsächlich gemessene Druck $p_{\text{PZ},i}$ niedriger. Der Zusammenhang zwischen allen an

der Wand und in der Gasphase befindlichen Molekülen $n_{(w+g)} = n_{\text{ges},i}$ und $p_{\text{PZ},i}$ läßt sich durch ein Polynom annähern:

$$n_{(w+g)} = a \cdot p_{\text{PZ},i} - b \cdot (p_{\text{PZ},i})^2 + c \cdot (p_{\text{PZ},i})^3 - d \cdot (p_{\text{PZ},i})^4 + \dots$$

Für einen Druck $p_{\text{PZ},i}$ läßt sich aus diesem Zusammenhang ablesen, wieviele Moleküle sich an der Wand adsorbiert und in der Gasphase befinden.

Die Gesamtmenge Adsorptiv in der Probenzelle berechnet sich nach dem i-ten Schritt zu:

$$n_{\text{ges,PZ},i} = n_{\text{ads, ges},i} + n_{(w+g),i}$$

d.h. aus der nach i Schritten insgesamt adsorbierten Menge sowie der in der Gasphase und an den Wänden befindlichen Menge $n_{(w+g),i}$.

Die Gesamtmenge Adsorptiv in der Probenzelle berechnet sich nach dem (i+1)-ten Schritt zu:

$$n_{\text{ges, PZ},(i+1)} = n_{\text{ads,ges},i} + n_{\text{ads},(i+1)} + n_{(w+g),(i+1)}$$

Die Differenz der Gesamtmengen entspricht genau der im (i+1)-ten Schritt zugegebenen Menge $n_{\text{Dos},(i+1)}$. Die im (i+1)-ten Schritt adsorbierte Menge $n_{\text{ads},(i+1)}$ läßt sich also berechnen nach:

$$n_{\text{ads},(i+1)} = n_{\text{Dos},(i+1)} + n_{(w+g),i} - n_{(w+g),(i+1)}$$

Die gesamt adsorbierte Menge nach (i+1) Schritten berechnet sich nach:

$$n_{\text{ads,ges},(i+1)} = n_{\text{ads,ges},i} + n_{\text{ads},(i+1)}$$

Die in der Gasphase und an den Wänden befindliche Menge $n_{(w+g),i}$ wird für den jeweiligen Gleichgewichtsdruck $p_{\text{PZ},i}$ aus der Polynomgleichung berechnet.

3.3 Das Kalorimeter und die Bestimmung der Adsorptionswärme

Die Bestimmung von differentiellen Adsorptionswärmern erfolgt durch infinitesimale Änderung von n (Anzahl der Mole Adsorptiv) oder p (Gleichgewichtsdruck) bei konstanter Temperatur und konstanter Oberfläche des Sorbats. Das verwendete Kalorimeter ist vom Tian-Calvet-Typ und stellt eine Zwischenlösung zwischen adiabatischem und isothermem Kalorimeter dar, bei dem Wärmefluß zwischen einem mikrokalorimetrischen Element und einem thermostatisierten Block als Funktion der Zeit aufgenommen wird.

Das kalorimetrische Element besteht aus einer Thermosäule und einer zylindrischen Zelle (siehe Abb. 5). Die Thermosäule, die aus in Serie geschalteten Thermoelementen (gelb hinterlegt) mit Kontaktpunkten alternierend an der Zelle und am umgebenden Block besteht, erfüllt zwei Funktionen: Zum einen überträgt sie die bei der Adsorption entstehende Wärme von der Zelle auf den thermostatisierten Block, zum anderen generiert sie ein Signal, das es erlaubt, den Wärmefluß zu bestimmen.

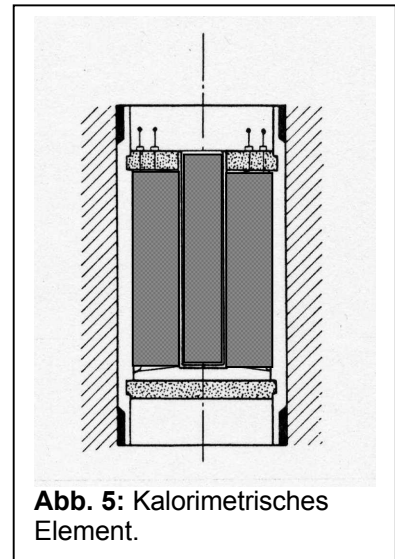


Abb. 5: Kalorimetrisches Element.

Zur Kompensation von Störeffekten ist der Thermosäule in der Meßzelle eine zweite Thermosäule in einer identisch angelegten Referenzzelle entgegengeschaltet (Abb. 6).

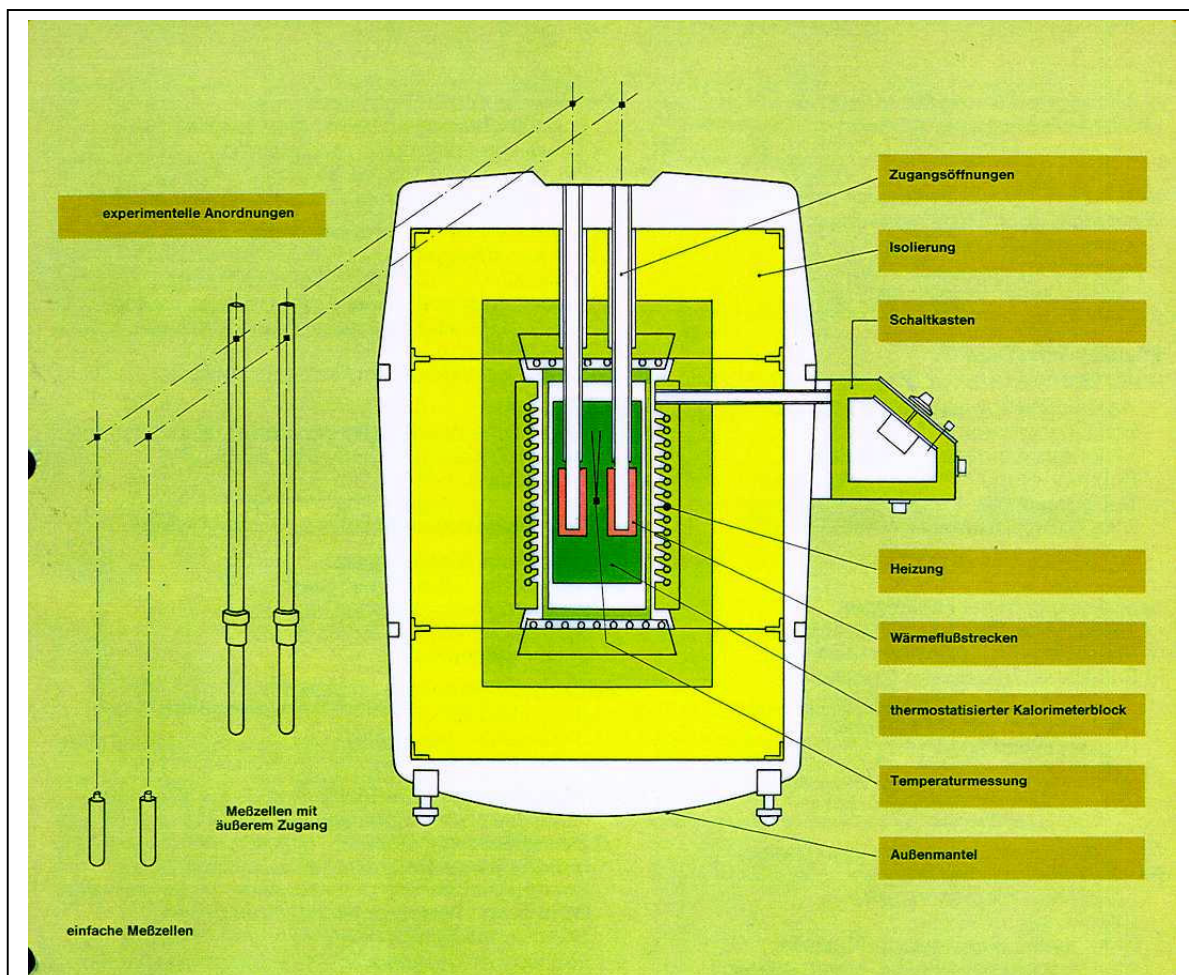


Abb. 6: Schemazeichnung des gesamten Kalorimeters

Wird im Innern der Zelle Wärme frei, fließt ein Teil über die Thermosäule ab, während der andere Teil die Temperatur in der Zelle erhöht:

Die Wärmefluß (abfließende Leistung, [W]) ist proportional dem Temperaturgradienten:

$$\Phi = G * (\theta_Z - \theta_B) = G * \Delta\theta$$

mit G = thermischer Leitwert [$W \cdot K^{-1}$]

sowie θ_Z und θ_B den Temperaturen der Zelle und des Blockes.

Die Leistung P [W], die bei der Erwärmung der Zelle um $d\theta$ verbraucht wird, ist proportional zur Wärmekapazität C [J/K] der Zelle:

$$P = C \cdot d\theta/dt$$

Die Temperaturänderung ist so klein, daß die Reaktionsführung immer noch als isotherm betrachtet werden kann.

Die Gesamtleistung der Zelle ergibt sich zu:

$$P_{ges} = G * \Delta\theta + C \cdot d\theta/dt$$

Das elektrische Signal der Thermosäule U_{Th} ist proportional dem Wärmefluß Φ [W] und damit proportional $\Delta\theta$:

$$U_{Th} = g * \Delta\theta$$

Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Signal und Gesamtleistung:

$$P_{ges} = (G/g) * U_{Th} + (C/g) * (d U_{Th}/dt) = (G/g) * (U_{Th} + (C/G) * (d U_{Th}/dt))$$

Das Leistung ist also nicht proportional dem Signal U , sondern das beobachtete Signal ist zeitverzögert. Ersetzt man C/G durch den Parameter τ , der die Einheit Sekunden hat und die Trägheit der Apparatur charakterisiert, erhält man die sog. Tian-Gleichung:

$$P_{ges} = (G/g) * (U_{Th} + \tau \cdot (d U_{Th}/dt))$$

Wird in der Kalorimeterzelle kurzzeitig Wärme (z.B. Adsorptionswärme) frei, erhält man für das Thermosignal U_{Th} einen Peak mit exponentiellem Abfall. Die Fläche unterhalb des Thermosignals (d.h. die Integration über die Zeit) liefert die insgesamt freigesetzte Wärme Q [J]:

$$Q = G/g \int U_{Th} dt = f \cdot A$$

A: Fläche unterhalb des Wärmesignals [V*s]

f: Kalibrierfaktor [J/(V*s)]

Der Kalibrierfaktor des Kalorimeters wird bestimmt, indem in der Meßzelle eine bekannte Wärmemenge freigesetzt wird. Dazu wird ein ohmscher Widerstand in die Meßzelle eingesetzt und durch diesen Widerstand für eine bestimmte Zeit ein bestimmter Strom geleitet. Es gilt:

$$W = U_{Kalib} \cdot I_{Kalib} \cdot t$$

U_{Kalib} : Spannung [V]

I_{Kalib} : Strom [A]

t: Zeitdauer [s]

5. Versuchsdurchführung

DIE PROBENZELLE DARF NUR DURCH DEN ASSISTENTEN IN DAS KALORIMETER EINGESETZT WERDEN!!!

ALLE CF16-GANZMETALLECKVENTILE DÜRFEN NUR MIT DREHMOMENTSCHLÜSSEL GESCHLOSSEN WERDEN!!!

PULVER KÖNNEN FLIEGEN! PLÖTZLICH AUFTRETENDE DRUCKDIFFERENZEN IN DEN APPARATUREN SIND DAHER ZU VERMEIDEN. VENTILE LANGSAM ÖFFNEN!!!

5.1 Bestimmung von Apparaturparametern

Die für die Bestimmung der Apparaturparameter vorzunehmenden Meßreihen sind äußerst zeitaufwendig. Daher werden vom Assistenten Datensätze (Tabellen 1-3) zur Verfügung gestellt, aus denen das effektive Dosiervolumen, die Wandadsorptionsisotherme und der Kalibrierfaktor zu bestimmen sind.

5.2 Probenvorbereitung

Um ein Verblasen der feinteiligen Katalysatorprobe in den Apparaturen zu vermeiden, wird das Pulver zunächst verpreßt und gesiebt, bis eine ausreichende Menge Material in der gewünschten Siebfraktion vorhanden ist. Eine sinnvolle Probenmenge läßt sich bei ungefährender Kenntnis der Adsorptionswärmen und der BET-Oberfläche des Materials abschätzen und liegt typischerweise im Grammbereich (0,5-2 g). Es wird i.d. Regel die Siebfraktion 0,4 –0,7 mm verwendet. Für die jeweilige Katalysatorprobe geeignete Werte sind beim Assistenten zu erfragen.

Die Meßzelle (Abb. 7) wird befüllt und mit dem Verlängerungsrohr unter Verwendung einer Kupferdichtung verschraubt. Meßzelle und Verlängerungsrohr werden über das am oberen Ende des Verlängerungsrohres angebrachten Eckventil, ebenfalls unter Verwendung einer



Abb. 7: Probenzelle

Kupferdichtung, mit dem Pumpstand zur Probenvorbehandlung verbunden. Flansche sind "über Kreuz" anzuziehen. Der Ofen wird so plaziert, daß sich die Probe in der Mitte des Ofens (in der isothermen Zone) befindet.

Die Zelle wird zunächst mit Hilfe einer Drehschieberpumpe über ein Leckventil vorsichtig evakuiert (erst Pumpe starten, dann Ventil vorsichtig öffnen), bis das

Manometer den unteren Anschlag erreicht. Dann wird der Turbopumpstand, bestehend aus Turbomolekular- und Drehschieberpumpe, gestartet. Das Ventil zur zunächst benutzten Drehschieberpumpe wird geschlossen und die Pumpe abgeschaltet, dann wird vorsichtig das Eckventil zum Turbopumpstand geöffnet. Im Anschluß wird das Heizprogramm gestartet. Die Aktivierung der Probe und der Abkühlvorgang dauern zusammen mehrere Stunden, verlangen aber nicht der Anwesenheit des Experimentators. Nach dem Abkühlen wird das Eckventil geschlossen und die Meßzelle samt Probe vorsichtig in das Kalorimeter eingesetzt (nur durch den Assistenten vorzunehmen). Auch nach dem Einbau der Meßzelle in das Kalorimeter muß mehrere Stunden bis zum thermischen Ausgleich gewartet werden. Die Fortsetzung des Versuches findet daher am übernächsten Tag statt.

5.3 Messung der Adsorptionsisotherme und der zugehörigen Wärmen

Das Kalorimeter wird bereits am Vorabend eingeschaltet. Nach dem Einbau der Zelle wird das Dosiersystem mit dem Kalorimeterpumpstand evakuiert. Ist der Druck $< 2 \cdot 10^{-7}$ mbar, wird das Ventil zur Probenzelle geöffnet und für eine Stunde evakuiert. Anschließend wird der Pumpstand von Dosiervolumen und Zelle und dann die Probenzelle vom Dosiervolumen abgetrennt. Das Dosiervolumen wird mit dem Adsorptiv, das sich in der Regel in einer über Verschraubungen angeschlossenen Druckdose oder Kleinstahlflasche befindet, befüllt, und zwar bis zu einem Druck von 9,6 mbar (Druckmessung Dosiervolumen). Anschließend wird das Ventil zum Adsorptivbehälter wieder verschlossen. Durch vorsichtiges Öffnen des Leckventils wird nun ein wenig Adsorptiv in die Probenzelle dosiert (entsprechend einer kurzzeitigen Erhöhung des Druckes in der Probenzelle um etwa $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ mbar). Vor dem nächsten Schritt muß sowohl der Druck in der Probenzelle auf ± 0.001 mbar konstant sein, als auch das Wärmesignal wieder auf die Basislinie abgefallen sein. Es wird nun Schritt für Schritt mehr Adsorptiv zudosiert, wobei das Dosiervolumen ab und zu neu befüllt werden muß (wenn sich der Druck im Dosiervolumen dem Druck in der Probenzelle annähert). **Oberhalb von 10 mbar zeigt der Druckmeßkopf für das Dosiervolumen keine zuverlässigen Werte mehr an! Sollte versehentlich zu viel Gas in das Dosiervolumen gefüllt werden, muß dieses abgepumpt werden. Holen Sie dazu bitte den Assistenten.**

6. Auswertung

6.1 Bestimmung von Apparaturparametern

Berechnen Sie aus den Werten in Tabelle 1 die Größe des effektiven Dosier-
volumens V_{Dos} .

Tragen Sie die in Tabelle 2 gegebenen Werte von $n_{(w+g)}$ gegen p_{PZ} auf. Passen Sie
die Daten mit Hilfe von Excel mit einem Polynom 3. Ordnung an und geben Sie die
Parameter a, b und c an.

Berechnen Sie aus den Daten für Spannung, Zeit und Stromstärke in Tabelle 3 die
jeweils freigesetzte Wärmemenge. Integrieren Sie mit Hilfe von Origin die Wärme-
signale nach Basislinienkorrektur. Berechnen Sie aus Fläche und Wärmemenge den
Kalibrierfaktor. Geben Sie einen Fehler für den Kalibrierfaktor an. Besteht im
untersuchten Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen Fläche unter dem
Wärmesignal und freigesetzter Wärmemenge?

6.2 Ermittlung der Adsorptionsisotherme

Berechnen Sie unter Berücksichtigung der Wandadsorption für jeden Dosierschritt
die in diesem Schritt adsorbierte Menge $n_{\text{ads},i}$ (in mol) sowie die nach jedem Schritt
insgesamt adsorbierte Menge $n_{\text{ads,ges},i}$. Stellen Sie die insgesamt adsorbierte Menge
pro g Probe als Funktion des Gleichgewichtsdruckes graphisch dar
(Adsorptionsisotherme). Überprüfen Sie, ob eine Langmuir-Adsorption vorliegt.

6.3 Ermittlung der differentiellen Adsorptionswärmen

Ermitteln Sie mit Hilfe des Kalibrierfaktors für jeden Dosierschritt die freigesetzte
Wärmemenge q_i . Berechnen Sie für jeden Dosierschritt die differentielle Adsorp-
tionswärme $q_{\text{diff},i}$. Stellen Sie die differentielle Adsorptionswärme als Funktion der
insgesamt adsorbierten Menge pro g Probe graphisch dar.

7. Literatur

1. A. Auroux "Thermal Methods: Calorimetry, Differential Thermal Analysis, and Thermogravimetry" in "Catalyst Characterization – Physical Techniques for Solid Materials", Hrsg. B. Imelik, J.C. Védrine, Plenum Press , New York, 1994, p. 611 ff.
2. G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Kapitel über Adsorption an Festkörperoberflächen.
3. C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1996.
4. B.C. Gates, Catalytic Chemistry, John Wiley & Sons Inc. New York, 1992.
5. Victor E. Henrich, P.A. Cox, The Surface Science of Metal Oxides, Cambridge University Press, 1994.

Falls Sie das Protokoll per email schicken, senden Sie bitte in jedem Fall EINE Datei, die das ganze Protokoll inklusive aller Abbildungen und Tabellen darstellt. Sie können Excel-Dateien zusätzlich zur Kontrolle mitschicken.