

Versuch 31: Adsorption

durchgeführt am 25.06.2004

Zielsetzung:

Ziel des Versuches ist es, die Adsorption von Essigsäure an Kohle zu untersuchen und durch Herleitung der Adsorptionsisotherme nach *Langmuir* zu zeigen, dass Adsorption als thermodynamisches Gleichgewicht an einer Phasengrenze aufgefasst werden kann.

Theoretischer Hintergrund:

Unter dem Begriff der Adsorption versteht man die Anlagerung von Molekülen eines Stoffes an einen anderen Stoff an einer Phasengrenze. Dabei dringt das angelagerte Molekül (Adsorptiv bzw. Adsorbat) nicht in die zweite Phase ein (vgl. **A**bsorption), sondern bleibt an ihrer Oberfläche entweder *koordinativ* („Physisorption“) oder *kovalent* („Chemisorption“) gebunden. Der Vorgang der Adsorption wird durch ein Gleichgewicht beschrieben, welches von der Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit bestimmt wird. Die Physiker *Langmuir* und *Freundlich* haben zur mathematischen Beschreibung von Adsorptionsvorgängen jeweils eine Formel entwickelt, die in diesem Versuch verwendet wird:

Freundlich:
$$y = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

Langmuir:
$$y = \frac{a \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

mit **y** gleich der adsorbierten Menge. Diese ist auf die Oberflächeneinheit bezogen, die jedoch bei fein verteilten Suspensionen (wie der im Versuch verwendeten Tierkohle) zur Masse proportional ist, so dass gilt

$$y = \frac{x}{m}$$

mit **x** gleich der gesamten von der Masse **m** an Adsorbat gebundene Menge ist, deren Konzentration in der Lösung **c** ist.

Im beschriebenen Versuch wird die Gleichgewichtskonzentration titrimetrisch durch Neutralisation der Essigsäure mit 0,1 N NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt.

Durchführung:

a) Adsorption von Essigsäure an Tierkohle

Gemäß der Praktikumsanweisung werden 6 Erlenmeyerkolben mit ca. 3 g Tierkohle beschickt und mit Essigsäure der Konzentrationen 0,05 N; 0,1 N; 0,2 N; 0,4 N und 0,5 N versetzt. Da diese Verdünnungen von den Praktikanten selbst erstellt wurden, wird die genaue Konzentration durch Titration ermittelt (in der Tabelle 1 als c_0 notiert).

Die Kolben werden sodann verschlossen und etwa 30 Minuten lang stehen gelassen, um das Adsorptionsgleichgewicht einzustellen. Anschließend wird die Säure von der Kohle abfiltriert und die Gleichgewichtskonzentration (in der Tabelle 1 als c_{gl} notiert) ebenfalls durch Titration mit 0,1 N NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt.

Die Meßtemperatur betrug während der gesamten Messdauer **25 ° C**.

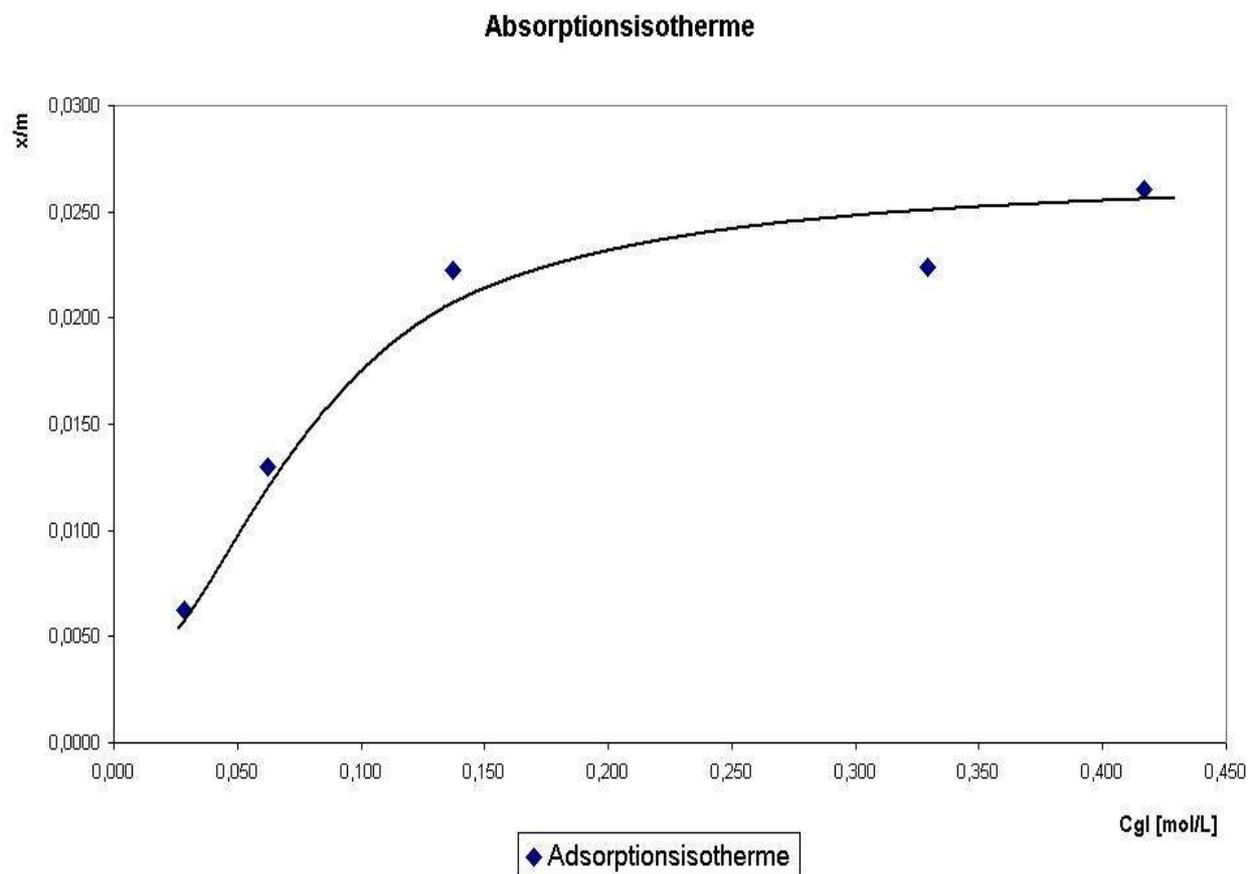
Nach Erhalten der Ergebnisse wird eine Adsorptionsisotherme (x/m gegen c) erstellt, wobei sich zeigen soll, welche der beiden Gleichungen von Freundlich oder Langmuir den Adsorptionsprozess besser beschreibt (eher linearen Verlauf zeigt).

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

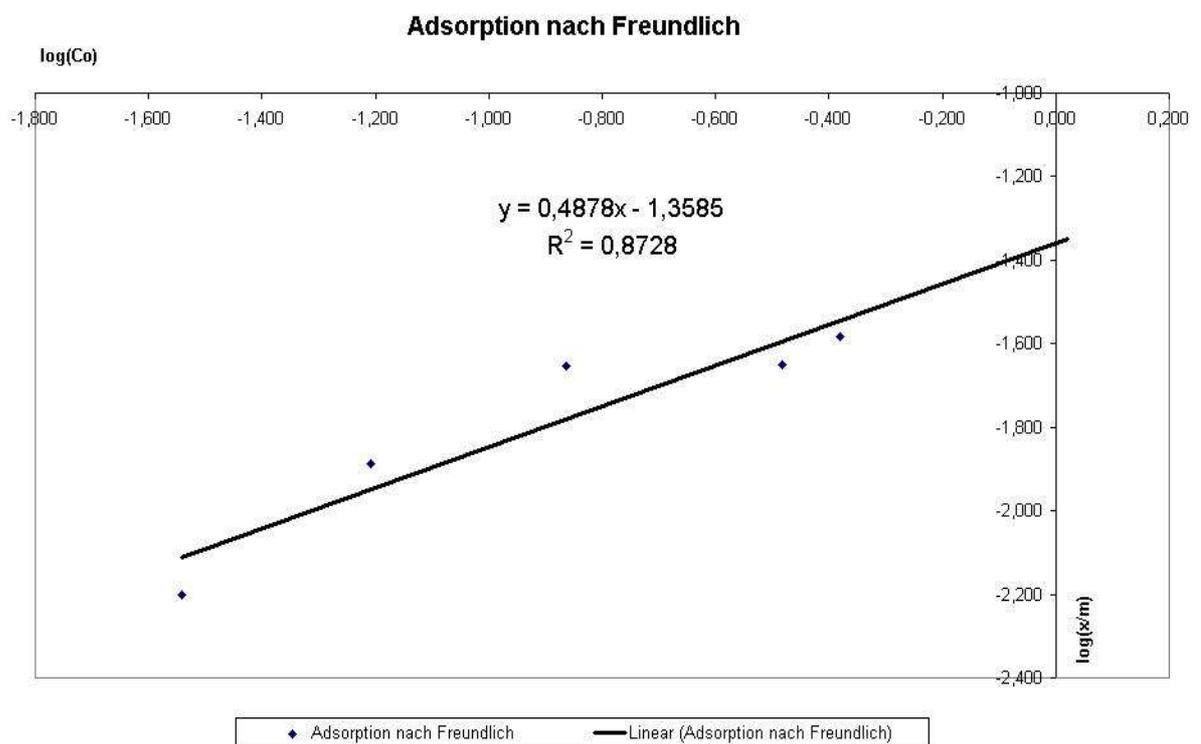
Masse Kohle [g]	NaOH (Co) [ml]	Co [mol/L]	NaOH Cgl [ml]	Cgl [mol/L]	1/Cgl	$x = C_0 - C_{gl}$	x/m	m/x	$\log(x/m)$	$\log(C_{gl})$
3,09	24,05	0,048	14,35	0,029	34,843	0,019	0,0063	159,28	-2,202	-1,542
3,08	10,2	0,102	6,2	0,062	16,129	0,040	0,0130	77,00	-1,886	-1,208
3,01	20,4	0,204	13,7	0,137	7,299	0,067	0,0223	44,93	-1,652	-0,863
3,13	39,9	0,399	32,9	0,329	3,040	0,070	0,0224	44,71	-1,650	-0,483
3,09	49,75	0,498	41,7	0,417	2,398	0,081	0,0261	38,39	-1,584	-0,380

Tabelle 1

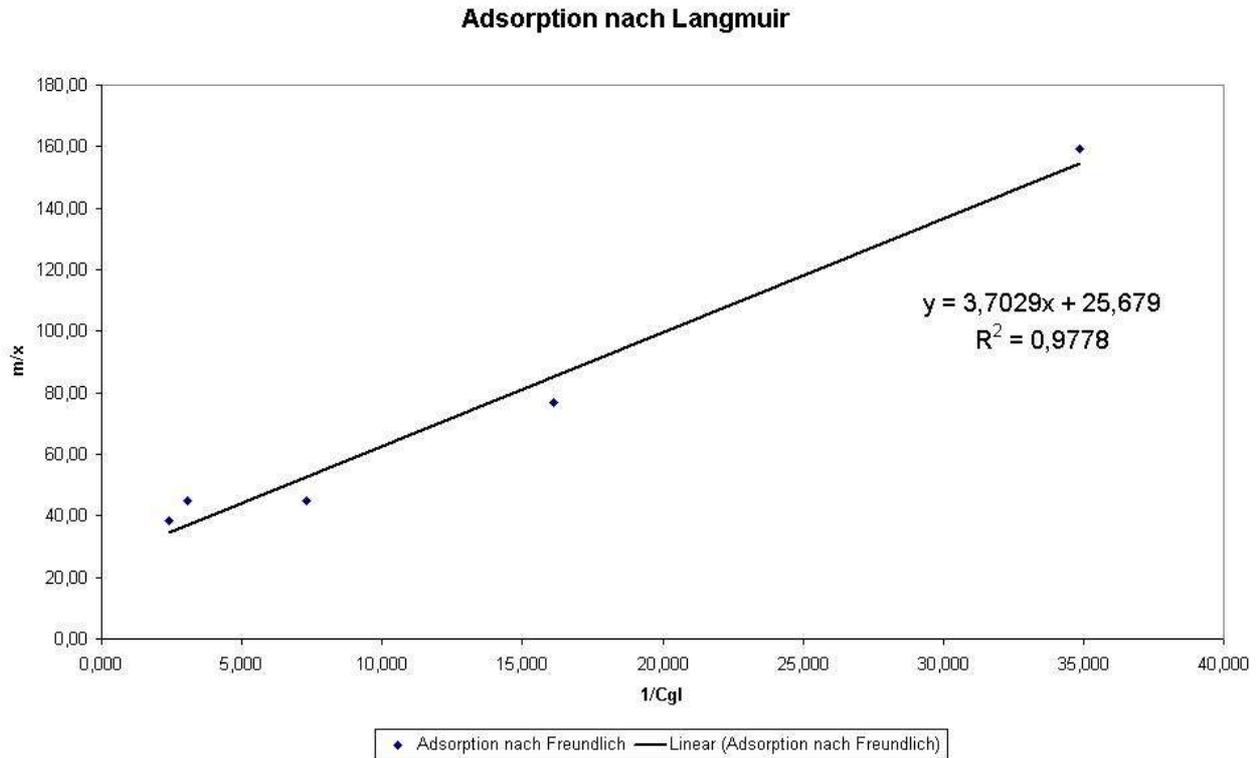
Aus den erhaltenen Werten wird folgende Adsorptionsisotherme erstellt:



Nach der **Freundlich**-Gleichung ergibt sich folgender Graph (eine Gerade resultiert, wenn man $\log(x/m)$ gegen $\log(c)$ aufträgt):



Nach **Langmuir** erhält man ein recht ähnliches Bild (hier ist eine Gerade zu erwarten, wenn man m/x gegen $1/c$ aufträgt):



Hierbei zeigt sich, dass die Langmuir-Gerade besser zu den Messwerten passt (Korrelationskoeffizient von **97,8 %**) als die Freundlich-Gerade (Korrelationskoeffizient von **87,3 %**), was sich nicht mit der Erwartung deckt. Der Unterschied in der Auffassung Freundlichs von der Langmuirs besteht darin, dass nach Langmuir die Adsorptionenthalpie stets konstant ist und nicht vom Grad der bereits besetzten Plätze abhängt, was Freundlich hingegen annimmt. Die Freundlich-Isotherme ist empirisch bestimmt und beruht somit nicht auf idealem Verhalten wie die von Langmuir. Daher wäre es zu erwarten gewesen, dass die Freundlich-Isotherme eine bessere Übereinstimmung liefert, als es der Fall war, denn nach den hier erhaltenen Ergebnissen ist die Enthalpie nicht von der Anzahl der besetzten Plätze auf der Kohle bzw. von der Dicke der Adsorbatschicht abhängig, was der Logik eines physikalischen Chemikers widerspricht. Wo jedoch der Fehler gelegen haben könnte, ist unklar und konnte nachträglich nicht eruiert werden.

b) Untersuchung der Reversibilität der Adsorption

Hierzu werden 3 Kolben ebenso mit ca. 3 g Aktivkohle beschickt, wobei ein vierter Kolben als Referenz dient und nicht mit Kohle befüllt wird. Die Konzentration beträgt **0,05 N** betragen, sie wurde titrimetrisch neu bestimmt.

Die Adsorption wird nun unter unterschiedlicher Reihenfolge der Zugaben der Reaktanden vollzogen:

- Kolben 1 wird zunächst mit 50 ml AcOH, dann mit 50 ml H₂O versetzt;
- Kolben 2 wird nur mit 50 ml AcOH versetzt;
- Kolben 3 wird zunächst mit 50 ml H₂O, dann mit 50 ml AcOH versetzt.

Anschließend wurde das Adsorptionsgleichgewicht abgewartet und wie in Teil a) die Gleichgewichtskonzentration c_{gl} durch Titration bestimmt.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Masse Kohle [g]	NaOH Cgl [ml]	Cgl [mol/L]
Kolben 1	2,9	2,7	0,027
Kolben 2	3	4,5	0,023
Kolben 3	2,97	2,7	0,027
Kolben 4	0	26,5	0,053
T = 25°C			

Man erkennt anhand dieser Ergebnisse, dass die Gleichgewichtskonzentration an Essigsäure geringer ist, falls kein zusätzliches Wasser anwesend ist (dies ist in Kolben 2 der Fall).

Sobald jedoch Wasser hinzugegeben wird, vermag dieses offensichtlich mit der Essigsäure um Adsorptionsplätze auf der Kohleoberfläche zu konkurrieren, was an der höheren Gleichgewichtskonzentration an Essigsäure zu erkennen ist.

Da Kolben 1 und Kolben 4 die gleiche Gleichgewichtskonzentration enthalten, ist es *unerheblich, in welcher Reihenfolge* Wasser und Essigsäure hinzugegeben werden. Die untersuchte Adsorption ist somit reversibel, sie ist bezüglich Wasser und Essigsäure kompetitiv.

v.d.Hoff
Wagner