

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Adsorption an Festkörperoberflächen

Hausarbeit zur Vorlesung
„Physikalische Chemie der Grenzflächen“

Autoren: Maike Clemens Wibke Exner

Matrikelnummer: 2784520 2770929

Seminarleiter: Dr. Rudolf Tuckermann

Abgabe: 03. Juli 2006

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung	1
2	Theorie	2
2.1	Grundlagen der Adsorption	2
2.2	Adsorptionsisothermen.....	4
2.3	Thermodynamik.....	7
2.4	Kinetik	8
3	Anwendungen	10
3.1	Heterogene Katalyse.....	11
3.2	Flotation	13
3.3	Chromatographie.....	14
4	Versuche	17
4.1	Reinigung von ölverschmutztem Wasser mit Adsorptionsmitteln	17
4.2	Wechselwirkungen zwischen Laufmittel und Adsorbat.....	18
4.3	Adsorption von Farbstoffen an Aluminiumoxid und Kieselgel.....	19
5	Literatur	21

1 Einleitung

Die Adsorption von Fluiden an Festkörperoberflächen ist in den letzten Jahren vermehrt in den Blickpunkt der Forschung gerückt. Dies beruht vor allem auf der Tatsache, dass dieses Phänomen die Grundlage der heterogenen Katalyse bildet. Die heterogene Katalyse ist eine der wichtigsten Reaktionstypen in der Industrie. Beim größten Teil aller industriell hergestellten Verbindungen verläuft mindestens ein Reaktionsschritt mit Hilfe eines heterogenen Katalysators. Aber auch in vielen anderen technischen Prozessen machen sich Adsorptionsphänomene fördernd bemerkbar.

Neben der heterogenen Katalyse spielt die Adsorption vor allem bei der Trennung von Substanzen und der Benetzung von Feststoffen eine wichtige Rolle.

Aufgrund der großen technischen Bedeutung der Adsorption wird im zweiten Teil dieser Ausarbeitung verstärkt auf Anwendungsbeispiele eingegangen. Dabei werden repräsentativ die Beispiele heterogene Katalyse, Flotation und Chromatographie vorgestellt.

Der erste Teil der Ausarbeitung beschäftigt sich hingegen mit der Theorie der Adsorption an Festkörperoberflächen und dient somit als Grundlage für das Verständnis des zweiten Teils.

Hierbei kann erkannt werden, dass noch nicht alle Adsorptionsphänomene genauestens verstanden sind. Vor allem bei der Entwicklung neuer Katalysatoren stellt dies ein Problem dar. Um sich stärker von empirischen Entwicklungsverfahren zu lösen, wird sich die Forschung auf diesem Gebiet in den nächsten Jahren sicherlich verstärken.

Im dritten Teil der Hausarbeit werden abschließend drei exemplarische Versuche zur Veranschaulichung der Thematik beschrieben.

2 Theorie

2.1 Grundlagen der Adsorption

Bei der Adsorption (lat. adsorptio bzw. adsorbere = (an-)saugen) werden Teilchen aus der Fluidphase an die Festkörperoberfläche angelagert. Dies ist möglich, weil Teilchen an der Oberfläche einer Substanz oft über nicht abgesättigte Valenzen verfügen, da diese nicht, wie die Teilchen im Inneren einer Phase, rundum von anderen Teilchen der gleichen Phase umgeben sind. Es werden aber keine Teilchen aus der Fluidphase in den Festkörper aufgenommen, diese würde als Absorption bezeichnet werden.

Die zu adsorbierende Spezies bezeichnet man als Adsorptiv oder im adsorbierten Zustand als Adsorbat. Die adsorbierende Spezies wird Adsorbens genannt.

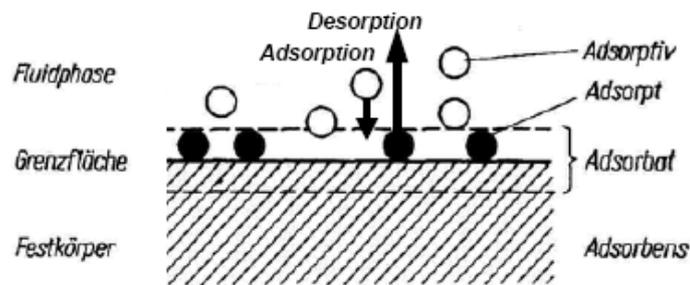


Abbildung 1: Grundbegriffe der Adsorption

Bei der Adsorption unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption.

2.1.1 Physisorption

Bei der Physisorption wird das Adsorbat durch physikalische Kräfte gebunden. Diese Kräfte, zu denen die Van-der-Waals-Kräfte gehören, verändern die Orbitalstrukturen nicht, sondern können nur zu kleinen Strukturveränderungen durch Relaxion führen. Die physikalischen Kräfte sind nicht sehr stark, wodurch auch die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Adsorbens nicht sehr groß ist (ca. 0,8 eV/Atom). Sie hat die Größenordnung von Kondensationswärmen. Die Physisorption ist prinzipiell vollständig reversibel, da weder die Struktur des Adsorbens noch die des Adsorbats verändert wird. Grundsätzlich können alle Feststoffe alle Gasen unterhalb ihrer kritischen Temperatur

durch Physisorption adsorbieren. Die Physisorption geschieht schon bei niedrigen Temperaturen, da kaum Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss.

2.1.2 Chemisorption

Bei der Chemisorption ist die Bindung zwischen Adsorbat und Adsorbens stärker als bei der Physisorption, da es sich um eine chemische Bindung handelt. Dadurch werden Adsorbat und/oder Adsorbens chemisch verändert. Aufgrund der chemischen Veränderung ist die Chemisorption nicht unbedingt reversibel und es muss eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden, weshalb Chemisorptionen häufig bei hohen Temperaturen stattfinden. Die Bindungsenergien liegen ca. zehnmal so hoch wie bei der Physisorption (ca. 8 eV/Atom) und entsprechen in etwa Reaktionswärmern oder Dissoziationsenergien. Die starke chemische Bindung führt z.B. bei Wasserstoff zu einer Spaltung der H-H-Bindung und einer Bindung von einzelnen Wasserstoffatomen an das Adsorbens. Bei der Adsorption von Kohlenstoffdioxid wird dessen Linearität aufgehoben um die Chemisorption zu ermöglichen. Durch diese chemischen Änderungen wird die Reaktionsfähigkeit der Adsorbatmoleküle erhöht. Vor der Chemisorption werden die Adsorptivteilchen zuerst bei großen Abständen physisorbiert und erst bei geringerer Entfernung von der Oberfläche chemisorbiert. Der Übergang zwischen Physisorption und Chemisorption ist fließend.

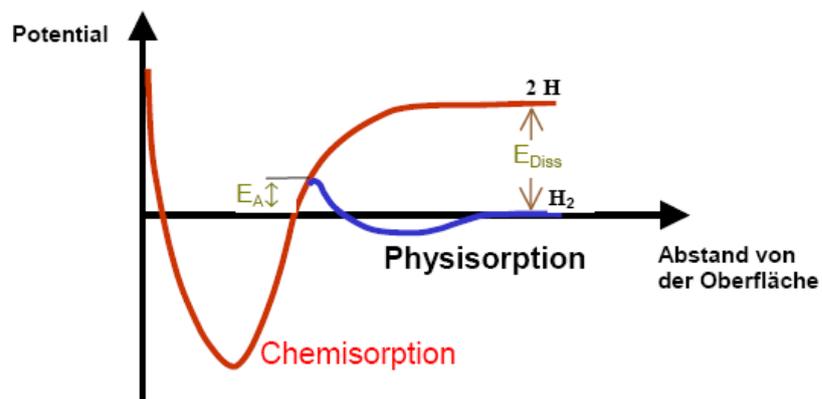


Abbildung 2: Potentialverlauf eines sich der Oberfläche nähernden Wasserstoffmoleküls

Wie stark die Adsorbtiv-Moleküle adsorbiert werden, hängt auch von der Oberflächenstruktur des Adsorbens ab. Je nachdem ob die Adsorption auf Terrassen, an Ecken oder an Stufen auf der Kristalloberfläche stattfindet ist die entstehende Bindung unterschiedlich stark.

2.2 Adsorptionsisothermen

Zur Ermittlung der Kinetik der Adsorption werden so genannte Adsorptions-Isothermen verwendet. Experimentell können fünf verschiedene Verläufe gefunden werden. Diese wurden von Brunauer et al. charakterisiert.

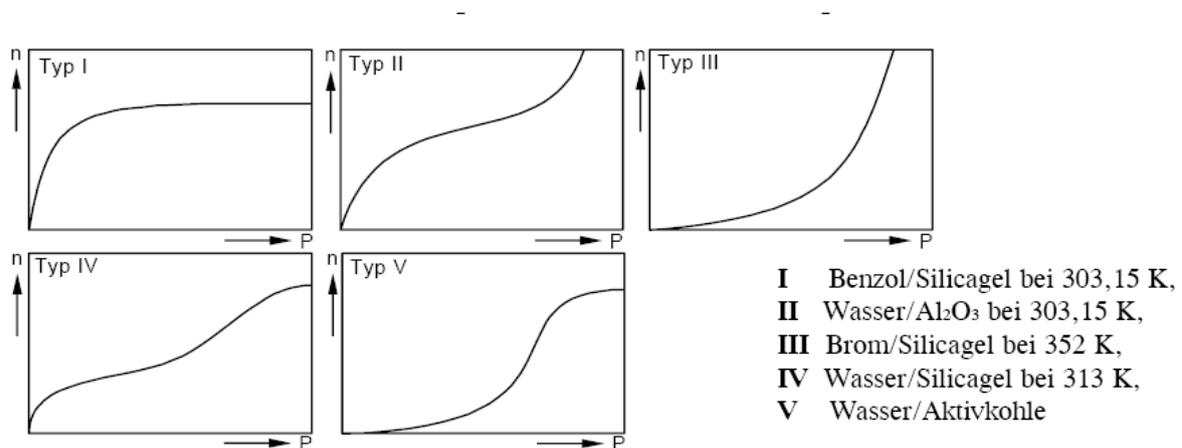


Abbildung 3: Experimentell beobachtete Adsorptionsisothermen

Kurven vom Typ I werden als Langmuir-Isothermen bezeichnet. Dabei ist nur eine begrenzte Adsorption möglich, z.B. eine monomolekulare Bedeckung oder kleine Poren, die aufgefüllt werden. Daher strebt die Kurve einem Grenzwert an, der auch bei sehr hohen Drücken nicht überschritten wird. Typ II-Kurven werden auch als BET-Isothermen bezeichnet. Hierbei werden nach Ausbildung einer monomolekularen Schicht auf dieser weitere Fluidteilchen angelagert, so dass eine mehrmolekulare Schicht entsteht. Kurven vom Typ III deuten daraufhin, dass zwischen dem Festkörper und der ersten Schicht nur schwache Kräfte bestehen, sodass die mehrmolekularen Schichten schon ausgebildet werden bevor die erste Schicht vollständig aufgebaut ist. Die Kurventypen IV und V treten bei Kapillarkondensationen in Mesoporen auf, wobei bei Kurven vom Typ V wie beim Typ III zu Beginn nur sehr schwache Wechselwirkungen auftreten. Kurven vom Typ III und V sind allerdings sehr selten, da so schwache Wechselwirkungen während der Adsorption nur selten auftreten.

Die wichtigsten Isothermen sind die vom Typ I und II, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

2.2.1 Langmuir-Isotherme

Um experimentelle Werte der Physisorption in erster Näherung richtig zu beschreiben, wurde von Langmuir die Gleichung einer Adsorptions-Isotherme aufgestellt.

Für diese Betrachtung gelten folgende Voraussetzungen:

1. Die Adsorption verläuft nur bis zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht.
2. Alle Plätze sind energetisch gleichwertig (homogene Oberfläche) und hängen nicht vom Bedeckungsgrad ab. Daher bleibt die Adsorptionsenergie die ganze Zeit über konstant.
3. Es gibt eine abzählbare Anzahl von besetzbaren Plätzen.
4. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen adsorbiert oder desorbiert wird, hängt nicht von der Besetzung der benachbarten Plätze ab. D.h. es bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen.

Im Gleichgewicht ist die Adsorptionsgeschwindigkeit gleich der Desorptionsgeschwindigkeit.

$$\frac{dn_A}{dt} = K' p_A (1 - \theta_A) \qquad -\frac{dn_A}{dt} = K'' \theta_A \qquad (1)$$

Adsorption

Desorption

mit dem Besetzungsgrad θ_A .

$$K' p_A (1 - \theta_A) = K'' \theta_A \qquad (2)$$

$$K' p_A = \theta_A (K'' + K' p_A) \qquad (3)$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \qquad (4)$$

mit der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten $K_A = \frac{K'}{K''}$

Es gibt zwei Grenzfälle:

1. $K_A \rightarrow 0$ (schwache Adsorbierbarkeit) oder $p_A \rightarrow 0$ (niedriger Partialdruck)

$$\square K_A p_A \ll 1 \qquad \square \theta_A = K_A p_A \qquad \theta_A \text{ linear abhängig von } p_A$$

2. hohe Adsorbierbarkeit und hoher Partialdruck

$$\square K_A p_A \gg 1 \qquad \square \theta_A = 1 \qquad \text{monomolekulare Schicht}$$

Diese Grenzfälle beschreiben den Verlauf der Adsorptionsthermen vom Typ I.

2.2.2 BET-Isotherme

Bei höheren Dampfdrücken und tieferen Temperaturen wird eine andere Adsorptions-Isotherme gemessen. Dabei scheint sich die Isotherme zuerst einem Grenzwert zu nähern, um danach erneut anzusteigen. Brunauer, Emmett und Teller, nach denen die Isotherme benannt ist, zeigten, dass dieser erneute Anstieg auf einer Mehrschichtadsorption beruht. Dabei bildet jedes adsorbierte Teilchen wieder die Grundlage für die Adsorption eines weiteren Teilchens. Bei der Adsorption der ersten Schicht wird Adsorptionsenergie freigesetzt, während bei allen anderen Schichten die abgegebene Energie gleich der Kondensationsenergie des Fluids ist.

Nach Reihenentwicklung erhält man die Gleichung der Adsorptions-Isotherme:

$$v_{ads} = \frac{v_m Cp}{(p_0 - p)[1 + p/p_0(C-1)]} \quad (5)$$

oder

$$\frac{p}{(p_0 - p)v} = \frac{1}{Cv_m} + \frac{(C-1)}{Cv_m} C \frac{p}{p_0} \quad (6)$$

Es wurde durch Einführung von verschiedenen empirischen Parametern versucht die BET-Isotherme so zu verbessern, dass sie die experimentellen Daten besser wiedergibt. Dies ist allerdings bislang nicht gelungen.

Daher ist die BET-Isotherme die Methode der Wahl zur Berechnung der spezifischen Oberfläche von porösen Feststoffen. Dazu wird ein Gas, das im adsorbierten Zustand einen Durchmesser gleich dem van-der-Waals-Durchmesser hat, an dem Festkörper adsorbiert. Unter der Annahme, dass die Gasteilchen dichtest gepackt sind, lässt sich mit Kenntnis des adsorbierten Gasvolumens die spezifische Oberfläche des Festkörpers berechnen.

2.3 Thermodynamik

Um eine Aussage über den Zustand des Adsorbats machen zu können, muss die thermodynamische Reaktionsgröße mithilfe der statistischen Thermodynamik berechnet werden können. Diese Größe muss auch experimentell zugänglich sein um beurteilen zu können ob ein theoretisches Modell auch mit der Realität übereinstimmt.

Da ein Adsorptionsvorgang im Allgemeinen reversibel ist, liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Fluidphase (g) und Adsorbat (s) vor. Dabei müssen die chemischen Potentiale der Adsorptivteilchen aus der Fluidphase und der adsorbierten Teilchen gleich sein.

$$d\mu_g = d\mu_s \quad (7)$$

Daraus erhält man unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Gleichung folgenden Ausdruck:

$$\frac{d\mu_s}{T} = \frac{V_s}{T} dP - \frac{S_s}{T} dT = \frac{V_g}{T} dP - \frac{S_g}{T} dT = \frac{d\mu_g}{T} \quad (8)$$

wobei V_s und V_g die Molvolumina und S_s und S_g die molaren Entropien sind.

Nachdem alle Terme mit dP auf eine und alle mit dT auf die andere Seite gebracht wurden erhält man

$$\frac{V_g - V_s}{T} dP = \frac{S_g - S_s}{T} dT \quad (9)$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} \quad (10)$$

Da das adsorbierte Volumen gegenüber dem Gasvolumen verschwindend gering ist ($V_s \ll V_g$), vereinfacht sich die Gleichung.

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{S_g - S_s}{V_g} \quad (11)$$

Vereinfachend wird angenommen, dass sich das Gas wie ein ideales Gas verhält ($V_g = RT/P$)

$$\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{S_g - S_s}{RT} \quad (12)$$

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{S_g - S_s}{RT} \quad (13)$$

Im Gleichgewicht gilt: $H_s - TS_s = H_g - TS_g$

sodass folgt

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{H_g - H_s}{RT^2} \quad (14)$$

Die Differenz $H_g - H_s$ wird als isostere Adsorptionswärme bezeichnet.

2.4 Kinetik

Die kinetische Gastheorie besagt, dass die Zahl dN/dt der pro Sekunde auf 1 cm^2 einer Oberfläche auftreffenden Teilchen der Masse m beim Gasdruck P durch

$$\frac{dN}{dt} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (15)$$

gegeben ist. Mit der Haftwahrscheinlichkeit s ergibt sich die Geschwindigkeit der Adsorption zu

$$r_a = s \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (16)$$

Die Haftwahrscheinlichkeit wird durch mehrere Faktoren beeinflusst.

1. Wenn zur Adsorption eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss, werden nur Teilchen adsorbiert, die über mindestens diese Aktivierungsenergie verfügen.
2. Auch aus sterischen Gründen kann die Adsorption nicht stattfinden.
3. Die kinetische Energie des adsorbierten Teilchens, wird zusammen mit der Bindungsenergie als Adsorptionswärme abgegeben. Wenn diese nicht schnell abgeführt wird, kommt es sofort wieder zur Desorption.
4. Bei realen heterogenen Oberflächen ist die Haftwahrscheinlichkeit je nach Adsorptionsstelle unterschiedlich groß.
5. Besonders bei der Chemisorption muss auf der Oberfläche ausreichend Platz für das zu adsorbierende Teilchen sei. Bei der Physisorption ist dies aufgrund der möglichen mehrmolekularen Adsorption nicht zwingend nötig.

Die Haftwahrscheinlichkeit und damit die Adsorptionsgeschwindigkeit direkt zu berechnen ist wegen der vielen einflussnehmenden Faktoren recht schwierig. Für Adsorptionen bei denen eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss, lässt für die Haftwahrscheinlichkeit s folgender Ansatz nutzen.

$$s = \kappa(\Theta) f(\Theta) e^{-\Delta E(\Theta) / RT} \quad (17)$$

mit der Aktivierungsenergie $\Delta E(\Theta)$, der notwendigen freien Oberfläche $f(\Theta)$ und dem Kondensationskoeffizienten $\kappa(\Theta)$. Alle Größen sind von der Belegung Θ abhängig.

Daraus ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit.

$$r_a = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \kappa(\Theta) f(\Theta) e^{-\Delta E(\Theta) / RT} \quad (18)$$

Die Herleitung der Desorptionskinetik erfolgt analog und führt für die Desorptionsgeschwindigkeit zu der Gleichung

$$r_d = \delta(\Theta) f'(\Theta) e^{-\Delta E(\Theta) / RT} \quad (19)$$

mit dem Desorptionskoeffizienten $\delta(\Theta)$ und der Funktion $f'(\Theta)$, die die Oberflächenbelegung ausdrückt.

3 Anwendungen

Bei der Beschäftigung mit der Adsorption handelt es sich keinesfalls nur um ein theoretisches Gedankenkonstrukt. Im Gegenteil, Adsorption kann zur Lösung verschiedener praktischer Probleme genutzt werden. Dabei kann es sich um die Trennung verschiedener Substanzen handeln, aber auch in anderen Bereichen, wie der heterogenen Katalyse spielt die Adsorption eine entscheidende Rolle.

Eine breite Anwendung findet sie dabei im Umweltschutz. Dort können Abgase durch Adsorption sowohl von organischen Lösungsmitteln und Geruchsstoffen, als auch von anorganischen Substanzen, wie Stickoxiden und Schwefeldioxid gereinigt werden. Auch bei der Reinigung von Abwässern und der Aufbereitung von Trinkwasser kann auftretende Adsorption genutzt werden.

Die technische Nutzung der Adsorption bietet dabei einige Vorteile gegenüber der Anwendung anderer Verfahren. Nicht nur, dass in einige Fälle andere Trennverfahren auf Grund ungünstiger Trennfaktoren versagen, sondern auch, dass die Energiebilanz für viele Fälle der Adsorption gut ist. Adsorption kann nämlich bei verschiedenen Temperaturen stattfinden. D.h. auch bei Umgebungstemperatur oder bei der vorgegebenen Temperatur eines vorgeschalteten Prozesses. Zudem ist Adsorption auch bei geringen Konzentrationen wirksam. Viele andere Verfahren haben gerade für diesen Fall eine sehr ungünstige Energiebilanz.

Durch Adsorption lassen sich sowohl einzelne Substanzen, wie auch Gemische entfernen. Bei der Abtrennung von verschiedenen Komponenten vom Absorbens können diese durch ausgewählte Desorptionsbedingungen zum Teil sogar getrennt werden.

An dieser Stelle ist allerdings auch ein Nachteil der technischen Nutzung von Adsorption zu erwähnen. Nach erfolgter Adsorption an einem Feststoff, muss dieser anschließend auch immer wieder entladen werden. Sei es durch Temperaturerhöhung, Erniedrigung des Druckes oder mittels Verdrängung durch eine andere Substanz. Nur wenn die Desorption in einem zweiten Schritt unter kostengünstigen Bedingungen verläuft, ist eine technische Umsetzung möglich.

In dem nachfolgenden Kapitel wird genauer auf drei Anwendungsbeispiele, die heterogene Katalyse, die Flotation und die Chromatographie eingegangen. Dies sind ausgewählte Beispiele aus dem weiten Feld der Anwendung von Adsorption in der Chemie.

3.1 Heterogene Katalyse

Einen der wirtschaftlich bedeutendsten Einflüsse hat die Adsorption in Form der heterogenen Katalyse. Heutzutage werden mehr als 80% aller chemischen Produkte in mindestens einem Syntheseschritt mit Hilfe eines Katalysators hergestellt. Dabei wird die heterogene Katalyse gegenüber der homogenen bevorzugt.

Heterogene Katalyse beruht dabei einzig und allein auf der Wirkung von Adsorption.

Zwar fehlt in vielen Fällen das genaue theoretische Verständnis über die mechanistischen Abläufe der Katalyse, dennoch kann der Prozess generell in fünf Teilschritte zerlegt werden:

- 1) Stoffübergang und Diffusion der Edukte
- 2) Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche
- 3) Reaktion an der Katalysatoroberfläche
- 4) Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- 5) Diffusion und Stoffübergang der Produkte“ ^[5]

Die Stofftransportvorgänge (1) und (5) bestimmen dabei die Makrokinetik der Reaktion. Ihr Einfluss kann durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und Verkleinerung des Katalysatorkorndurchmessers verringert werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Schritte (2), (3) und (4) wird hingegen als Mikrokinetik bezeichnet.

Als Katalysatoren werden häufig Edelmetalle, aber auch Oxide, Halogenide, Sulfide, Zeolithen und viele andere Substanzen verwendet.

Die Wirkung der Katalysatoren beruht dabei auf einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie und somit einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Edukte werden an den Katalysator adsorbiert. Die Bindung im Substrat wird dabei entweder gelockert oder sogar ganz gebrochen. Dadurch fordert eine Reaktion von diesem deutlich weniger Aktivierungsenergie und läuft somit schneller ab. Abschließend muss das Produkt wieder vom Katalysator desorbieren. Dies muss ebenfalls eine möglichst niedrige Aktivierungsenergie erfordern. Wäre diese Barriere zu groß, käme es zu einer Beladung der Katalysatoroberfläche und somit zu einer Deaktivierung. Die hier beschriebenen Zusammenhänge sind in der Abbildung 4 noch einmal anschaulich verdeutlicht.

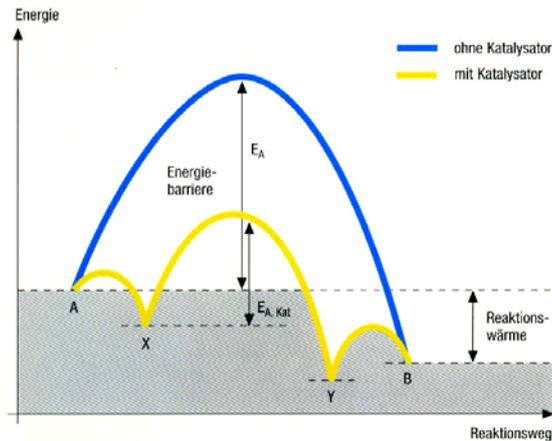


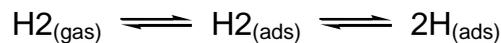
Abbildung 4: Aktivierungsenergie einer Reaktion ohne Katalysator und einer mit Katalysator ^[4]

Ob eine Bindung gelockert oder gebrochen wird, hängt von der Art des Adsorbats und des Adsorbens ab. Abhängig davon kann entweder Physisorption, aber vor allem Chemisorption vorliegen.

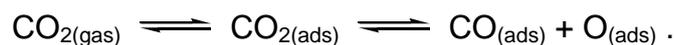
Kohlenstoffmonoxid wäre dabei ein Beispiel für eine Lockerung der Bindung:



Wasserstoff hingegen wird überwiegend in atomarer Form adsorbiert. Dies hat natürlich eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem ersten Fall zur Folge:



Ein Beispiel, bei dem eine teilweise Dissoziation vorliegt, ist Kohlenstoffdioxid. Hierbei wird ein Sauerstoffatom abgespalten, während das andere am Kohlenstoff gebunden bleibt:



Ein Katalysator kann durch die Begriffe Selektivität und Aktivität charakterisiert werden, wobei beides möglichst hoch sein soll. Selektivität ist dabei der Quotient aus Ausbeute und Umsatz.

Hierdurch ist erkennbar wie weit der Katalysator die gewünschte Reaktion katalysiert und Nebenreaktionen zurückgedrängt werden.

Die Aktivität hingegen bezeichnet die Fähigkeit eines Katalysators, die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion heraufzusetzen. Hierbei wird sich auf die Bildung von Produktmolekülen pro Sekunde und Gramm Katalysator bezogen. Natürlich hängt die Aktivität stark von den einzelnen Katalysatormaterialien ab. Aber auch die Größe der Katalysatoroberfläche hat hierauf einen ganz entscheidenden Einfluss. Entsprechend

steigt die Aktivität eines Katalysators mit zunehmender Oberfläche. Dies liegt einfach an der vergrößerten Möglichkeit für die Adsorption von Teilchen am Katalysator.

Beispiele für die Anwendung von heterogener Katalyse sind Hydrierungsreaktionen mit Wasserstoff, die Herstellung von Schwefelsäure und die Entfernung von Nitrat aus Trinkwasser.

3.2 Flotation

Flotation ist ein Verfahren, das zur Aufbereitung von Erzen verwendet wird. Hierbei kann erzeiches Gestein von der Gangart getrennt werden. Dazu wird das entsprechende Gestein solange gemahlen, bis es eine Teilchengröße von 0,2-0,3mm besitzt. Anschließend wird es in Wasser gegeben und eine Flotations-Chemikalie zugesetzt. Die Flotations-Chemikalie muss dem entsprechenden Trennungsprozess angepasst sein. Sie besteht aber jeweils aus einem Sammler und einem Schäumer. Ein Beispiel ist die Mischung aus Kaliummethyloxanthat und Kaliumamylxanthat. Die Kaliumionen lösen sich hierbei in Wasser, während sich das organische Anion des Sammlers bevorzugt an Oxide und Sulfide adsorbiert. Die Lösung wird nun durch Luftzufuhr aufgeschäumt. Die Erze, die auf Grund des zugesetzten Sammlers hydrophobiert wurden, adsorbieren an die Oberflächen der Luftblasen und werden mit diesen zur Wasseroberfläche getragen. An der Wasseroberfläche sammelt sich der aufgestiegene Schaum. Dort kann er zusammen mit den Erzen entfernt werden. An die wertlose Gangart hat sich der Sammler hingegen nicht adsorbiert. Auf Grund der höheren spezifischen Dichte von Gestein im Vergleich zu Wasser, bleibt dieser somit am Boden.

Der Sammler muss der jeweiligen Oberflächenbeschaffenheit des Erzes angepasst sein. Quarze besitzen zum Beispiel ein negatives Oberflächenpotential. Aus diesem Grund adsorbieren sie nur kationische Flotationsmittel. Der genaue Mechanismus der Flotation ist noch unbekannt. Es wird aber davon ausgegangen, dass es sich um Adsorption durch Chemisorption handelt.

3.3 Chromatographie

Chromatographie ist ein Sammelbegriff für alle physikalisch-chemischen Trennverfahren, bei denen die Trennung auf eine Verteilung eines Stoffes zwischen einer mobilen und einer stationären Phase beruht.

Bei der stationären Phase handelt es sich meist um einen Feststoff. Mit Hilfe einer mobilen Phase, bei der es sich sowohl um ein Gas als auch um eine Flüssigkeit handeln kann, wird die Probe an der stationären Phase vorbeigeführt. Die Probe kann dabei in Wechselwirkungen mit der stationären Phase treten. Diese Wechselwirkungen können zwar auch durch Ionenaustausch, Löslichkeit oder durch etwas anderes zustande kommen, allerdings ist eine der häufigsten Wechselwirkungen die Adsorption. Die Trennung der einzelnen Substanzen aus der Probe beruht nun auf einer unterschiedlichen Verweilzeit dieser an der stationären Phase. Dadurch benötigen unterschiedliche Substanzen unterschiedlich lange, um die Säule zu durchströmen. Hierdurch wird eine Trennwirkung erzielt.

Die Trennleistung einer Säule hängt dabei in großem Maße von der Beschaffenheit der Oberfläche des Adsorbens und somit von der Adsorption ab und auf der anderen Seite von der Wechselwirkung der Probe mit dem Lösungsmittel.

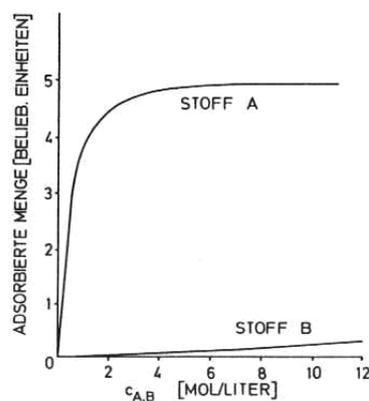


Abbildung 5: Adsorptions-Isotherme in der Chromatographie ^[1]

Die Wanderung einer Teilchensorte in einem Lösungsmittel ist dabei an dem Verlauf der Adsorptions-Isotherme erkennbar. In Abbildung 5 sind für die Stoffe A und B die Grenzfälle der intensiven, monomolekularen Adsorption und der sehr schwachen Adsorption abgebildet.

Stoff A wird bis zur Sättigung adsorbiert und hat somit eine lange Verweilzeit in der Säule. Stoff B hingegen wird kaum adsorbiert und wird die Säule deshalb wesentlich

schneller verlassen. Auf Grund der hohen Strömungsgeschwindigkeit kommt es in einer Säule nicht zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Adsorption und Desorption. Unterscheiden sich die zu trennenden Substanzen allerdings ausreichend in ihrem Adsorptionsverhalten, stellt dies kein Problem dar. Das Verhältnis zwischen adsorbierter und gelöster Probe ist in Abbildung 6 noch einmal aufgezeigt.

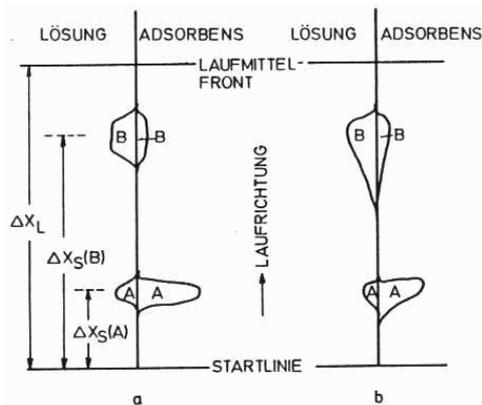


Abbildung 6: Dünnschicht-Chromatographie eines gut adsorbierenden Stoffes A und eines schlecht adsorbierenden Stoffes B

a) Lineare Adsorptions-Isotherme

b) Gekrümmte Adsorptions-Isotherme ^[1]

Chromatographische Verfahren können sowohl präparativ, als auch analytisch genutzt werden. Präparativ dienen sie der Abtrennung von Verunreinigungen und Nebenprodukten vom eigentlichen Produkt. Analytisch können sie genutzt werden, um unbekannte Stoffgemische in ihre einzelnen Substanzen aufzutrennen. Dazu kann einem Chromatographen eine spektroskopische Methode direkt nachgeschaltet und die einzelnen Fraktionen analysiert werden.

Es gibt viele verschiedene Verfahren, die sich die Prinzipien der chromatischen Trennung zu nutzen machen.

Zunächst einmal wäre dabei die klassische Säule aus dem Labor zu erwähnen. Sie wird zur Trennung von Produktgemischen bei der Synthese genutzt. Dabei ist die Säule dicht mit Kieselgel befüllt. Als Laufmittel wird ein Lösungsmittel verwendet, das auf Grund der Gravitation und des hydrostatischen Druckes durch die Säule bewegt wird.

Ein weiteres Beispiel aus dem präparativ arbeitenden Labor ist die Dünnschicht-Chromatographie. Hierbei werden die Silikate dünn auf eine Platte aufgetragen. Die Probe befindet sich im unteren Teil dieser Platte. Anschließend wird die Platte in etwas Laufmittel gestellt. Auf Grund der Kapillarkräfte läuft die Lösungsmittelfront nach oben und es kommt zu einer Trennung des Gemisches. Dieses Verfahren kann verwendet werden, um entweder sehr kleine Substanzmengen zu trennen oder das richtige Laufmittel für eine große Säule zu ermitteln.

Als letztes Beispiel möchte ich die Gaschromatographie erwähnen. Hierbei ist die Trennung eines Gasgemisches oder einer leicht zu verdampfenden Flüssigkeit

erwünscht. Als mobile Phase fungiert ein Inertgas. Dieses transportiert die Probe durch eine kapillare Säule. Als stationäre Phase kann ein Feststoff, aber auch ein Flüssigkeitsfilm verwendet werden. In dem ersten Fall beruht die Trennung des Gases auf Adsorption, im zweiten hingegen auf der unterschiedlichen Löslichkeit des Gases. Chromatische Verfahren kommen noch in anderen Formen im täglichen Leben eines Chemikers vor. Ohne sie wäre sowohl das analytische, als auch präparative Arbeiten erheblich erschwert.

4 Versuche

4.1 Reinigung von ölverschmutztem Wasser mit Adsorptionsmitteln

Geräte:

50ml Becherglas

200ml Erlenmeyerkolben

zwei 100ml Erlenmeyerkolben

Chemikalien:

Dieselöl

Wasser

Polyurethanblock

Kohletablette

Durchführung:

1) Zu einem zum Teil mit Wasser gefüllten Becherglas wird soviel Dieselöl gegeben, dass sich eine dünne Schicht auf der Oberfläche bildet. Anschließend wird ein Polyurethanblock langsam von oben in die Flüssigkeit getaucht und anschließend wieder vorsichtig entfernt.

2) 100ml Wasser werden mit 0,1ml Dieselöl versetzt. Anschließend wird beides zusammen in einem Erlenmeyerkolben geschüttelt und auf zwei weitere Kolben verteilt. Zu einer der beiden Proben wird eine Kohletablette gegeben und die Mischung gut verrührt.

Beobachtung:

1) Der Ölfilm wird mit dem Polyurethanblock fast vollständig von der Flüssigkeit entfernt.

2) Die Probe, die mit der Kohletablette versetzt wurde, riecht im Gegensatz zur anderen nicht mehr nach Dieselöl.

Auswertung:

Sowohl Polyurethan als auch Aktivkohle sind in der Lage, mittels Adsorption als Ölbindemittel zu fungieren. Auf Grund der starken Wechselwirkungen zwischen Öl und Adsorbens bleibt das Adsorbat im ersten Versuchsteil am Polyurethan haften und kann so entfernt werden. Im zweiten Teil verschwindet der Dieselölgeruch durch Adsorption an der Aktivkohle. Die Filterleistung dieser ist dabei sehr viel höher als im ersten Teil.

Beide Stoffe werden genutzt, um nach Unfällen die Ausbreitung von Öl auf Boden und Wasseroberflächen zu begrenzen. Trotz der geringeren Filterleistung wird hierbei allerdings das günstigere Polyurethan bevorzugt. Erst wenn Öl tatsächlich in das Grundwasser gelangt ist, wird Aktivkohle zur Aufbereitung des Trinkwassers eingesetzt.

4.2 Wechselwirkungen zwischen Laufmittel und Adsorbat**Geräte:**

Filzstifte

Drei Filterpapierstreifen

Chromatographie-Kammern

Chemikalien:

Wasser

Spiritus

Durchführung:

Die drei Laufkammern werden je bis etwa 1cm Füllhöhe mit Flüssigkeit befüllt. Im ersten Fall wird dabei reines Wasser verwendet, im zweiten eine 1:1 Mischung von Spiritus und im dritten Fall reiner Spiritus.

Auf die Filterpapierstreifen werden im unteren Teil mehrere Filzstiftpunkte gemalt. Das Filterpapier wird anschließend für einige Zeit in je eine Laufkammer gestellt. Die Farbpunkte dürfen dabei nicht in der Flüssigkeit stehen.

Beobachtung:

Nachdem die Flüssigkeiten das Filterpapier hochgeklettert sind, ist zu erkennen, dass die einzelnen Farben in den unterschiedlichen Laufmitteln verschieden aufgetrennt wurden.

Auswertung:

Wasser ist ein polareres Laufmittel als Spiritus (Ethanol). Die einzelnen Substanzen in den Stiften zeigen nun unterschiedliches Löslichkeitsverhalten in den drei Variationen der Flüssigkeiten. Alle Farben werden dabei an dem Filterpapier adsorbiert. Je besser allerdings eine Farbe in dem verwendeten Laufmittel löslich ist, desto stärker desorbiert sie und wird mit dem Laufmittel nach oben getragen.

4.3 Adsorption von Farbstoffen an Aluminiumoxid und Kieselgel**Geräte:**

Reagenzglasständer

Zwei Reagenzgläser

Zwei Stopfen

Spatel

50ml Erlenmeyerkolben

Chemikalien:

Methylenblau

Eosin

Ethanol

Aluminiumoxid

Kieselgel

Durchführung:

In einem Erlenmeyerkolben werden etwas Methylenblau und Eosin in 20ml Ethanol gelöst. Die Lösung darf nur wenig konzentriert sein.

1) In ein Reagenzglas wird eine etwa 3cm hohe Aluminiumoxidschicht gegeben. Auf diese wird etwa die Hälfte der Farbstofflösung gefüllt und beides gut verrührt.

2) Der Versuch wird mit Kieselgel wiederholt.

Beobachtung:

1) Die orange Färbung der Lösung verschwindet. Die Lösung hat nun lediglich die Farbe des Methylenblaus.

2) Die blaue Färbung der Lösung verschwindet. Die Lösung hat nun lediglich die orange Farbe des Eosins.

Auswertung:

Aluminiumoxid mit seinen Al^{3+} -Ionen ist ein Anionentauscher und adsorbiert negative Ladungen. Kieselgel hingegen ist ein Polymer der Kieselsäure und weist negative Ladungen auf. Aus diesem Grund adsorbiert es lediglich Kationen.

An Hand der in Abb. 7 gezeigten Strukturen ist zu erkennen, dass Methylenblau ein Kation und Eosin ein Anion ist. Entsprechend werden sie jeweils nur von einem der beiden Adsorbens gebunden und sind nicht mehr als Farbstoff in Lösung zu sehen.

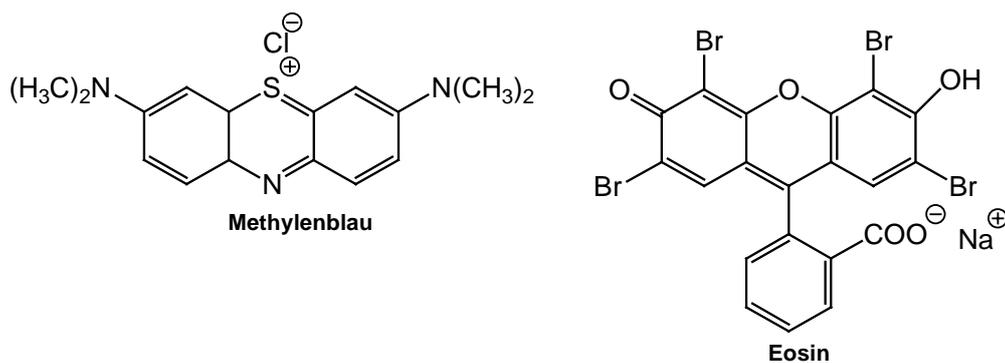


Abbildung 7: Struktur von Methylenblau und Eosin ^[7]

Bei diesem Versuch überschneiden sich die Eigenschaften von Adsorption und Ionentauscher. Zudem spielen Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Rolle bei der Bindung der Farbstoffe.

5 Literatur

Bücher:

- [1] Hauffe, K., Morrison, S. R., *Adsorption – Eine Einführung in die Probleme der Adsorption*, De Gruyter, Berlin, **1973**.
- [2] Ruthven, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York, **1984**.
- [3] Wedler, G., *Adsorption – Eine Einführung in die Physisorption und die Chemisorption*, Verlag Chemie, Heidelberg, **1970**.

Zeitschriften/Skripte:

- [4] BASF (Herausgeber), *Katalyse – Heterogene Katalysatoren, Moderne Werkzeuge für Stoffumwandlungen*, Edingen, **1994**.
- [5] TC-Praktikums-Skript, *Heterogene Katalyse*, TU Braunschweig, **SoSe 2006**.
- [6] Tuckermann, R., Vorlesungs-Skript, *Physikalische Chemie der Grenzflächen*, TU Braunschweig, **SoSe 2006**.

Internet:

- [7] Blume, R., *Prof. Blumes Bildungsserver für Chemie*,
- [8] <http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/~>, 20. Juni 2006
- [9] FIZ CHEMIE Berlin (Herausgeber), *Adsorption*, <http://www.vs-c.de>, 20. Juni 2006
- [10] Wikimedia Foundation Inc. (Herausgeber), *Adsorption*, <http://de.wikipedia.org>, 20. Juni 2006
- [11] Brehm, A., *Adsorption*, <http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/Praktikum/Adsorption.pdf>, 20. Juni 2006