



# Adsorption II

Florian Wunderlich, WS 13/14

## Gliederung

1	Physikalische Vorgänge .....	2
2	Klassifizierung von Adsorptionsverfahren.....	2
2.1	Nach physikalischen Kriterien .....	2
2.2	Nach verfahrenstechnischen Kriterien.....	3
3	Anwendungsbeispiele der Adsorption .....	3
3.1	Oberflächenbestimmung .....	3
3.2	Stofftrennung.....	3
3.3	Heterogene Katalyse .....	4
4	Anforderungen an Adsorbentien.....	4
5	Theoretische Grundlagen .....	4
5.1	Langmuirsche Adsorptionsisotherme .....	4
5.2	Freundlichsche Adsorptionsisotherme.....	6
5.3	BET-Adsorptionsisotherme.....	7

**Einstieg:** ...Es waren aber sechs steinerne Wasserkrüge dort aufgestellt nach der Reinigungssitte der Juden, wovon jeder zwei oder drei Maß fasste. Jesus spricht zu ihnen: Füllt die Wasserkrüge mit Wasser! Und sie füllten sie bis oben an. Und er spricht zu ihnen: Schöpft nun und bringt es dem Speisemeister! Und sie brachten es. Als aber der Speisemeister das Wasser gekostet hatte, das Wein geworden war - und er wusste nicht, woher er war, die Diener aber, die das Wasser geschöpft hatten, wussten es -, ruft der Speisemeister den Bräutigam... (Johannes 2, 1-11).

**Wunder oder Wissenschaft?** Das gegenteilige Phänomen, nämlich Wein zu Wasser zu wandeln, wird im folgenden Experiment gezeigt. [5]

**Experiment:** Farbstoff-Adsorption, Entfärbung von Rotwein

### Material:

- Becherglas, 100 mL
- Stativ, Muffe, Klammer
- Watte
- Glas-Trichter

### Chemikalien

- Rotwein
- Aktiv-Kohle, gepulvert

**Durchführung:** Zuerst Glas-Trichter mit Muffe und Klemme and Stativ befestigen. Kleine Menge Watte in den Glas-Trichter geben. Vorsicht! nicht zu sehr festdrücken. Aktiv-Kohle

auf die Watte in den Trichter geben, bis ca. 2 - 3 cm dicke Schicht. Becherglas unter den Trichter stellen und Rotwein vorsichtig in den Trichter geben. Darauf achten die Aktiv-Kohle nicht aufzuwirbeln. Optional kann der gefilterte Wein gekostet werden.

**Beobachtung:** Der Rotwein läuft durch die Aktiv-Kohle und tropft farblos ins Becherglas.

**Interpretation:** Die Farbstoffe des Weins adsorbieren an die Oberfläche der Aktiv-Kohle.

## 1 Physikalische Vorgänge



**Die Adsorption besteht in der Regel aus 3 Teilschritten:**

1. Stoff-Transport zur Oberfläche des Adsorbens,
2. Stoff-Transport in den Poren des Adsorbens,
3. Adsorption (exotherme Anlagerung; eig. Adsorption).

**Die Desorption teilt sich in die gleichen Vorgänge in die andere Richtung, d. h.:**

1. Desorption (endothermes Ablösen; eigentlich Desorption),
2. Stoff-Transport in den Poren aus dem Adsorbens,
3. Stoff-Transport weg von Adsorbens.

Anhand dieser Informationen kann für die Adsorption zum Beispiel folgende Definition entwickelt werden:

Der Begriff **Adsorption** beschreibt den Vorgang der Anlagerung eines Moleküls aus einer gasförmigen, flüssigen oder festen Phase an einen Feststoff.

## 2 Klassifizierung von Adsorptionsverfahren

### 2.1 Nach physikalischen Kriterien

Erstes mögliches Unterscheidungskriterium ist die Bindungsenthalpie, welche hier nochmals unterschieden in Chemi- und Physisorption unterschieden wird.

Bei der **Chemisorption** wird das Adsorptiv mit einer Art chemischen Bindung an das Adsorbens gebunden, weshalb auch nur EINE Schicht adsorbiert. Allerdings bleiben die Teilchen auf dem Adsorbens beweglich.

Bei der **Physisorption** lagert sich das Adsorptiv durch van der Waalsche Wechselwirkungen an das Adsorbens an. Daraus folgt, dass im Gegensatz zur Chemisorption das Adsorptiv erhalten bleibt, da es keine echte kovalente Bindung eingeht.

	<b>Chemisorption</b>	<b>Physisorption</b>
<b>Art der Bindung</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Art von chem. Bindung</li> <li>• Adsorptiv wird verändert</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Van der Waalsche Wechselwirkungen</li> <li>• Adsorptiv wird nur polarisiert aber nicht verändert</li> </ul>
<b>Schichtdicke</b>	Monomolekular	Mehrere Schichten möglich
<b>Einsatzmöglichkeiten</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entfernen gefährlicher Stoff, wie Quecksilber</li> <li>• Katalyse</li> </ul>	Fast alle wirtschaftlichen Nutzungen von Adsorption, wie Chromatographie oder Katalyse
<b>Selektivität</b>	Hoch selektiv wegen Bindungsart	Wenig selektiv, da nur ungerichtete VdW - Kräfte
<b>Geschwindigkeit der Adsorption</b>	Langsam, aber schneller je höher die Temperatur ist	In der Regel schneller als die Chemisorption, da geringere Aktivierungsenergie

Die zweite und dritte Unterscheidungsmöglichkeit sind die Unterscheidung nach Reaktionsmechanismen oder der Selektivität. Auf beides soll allerdings im Rahmen dieser Veröffentlichung nicht weiter eingegangen werden.

## 2.2 Nach verfahrenstechnischen Kriterien

Unter diesem Gesichtspunkt kann zum Beispiel nach der Bauart des Adsorbers unterschieden werden, welche unter anderem, als Festbett- und Rotor-Adsorber vorliegen können. Wie bereits am Namen zu erkennen ist, wird beim Festbett-Adsorber das Adsorbens an einer festen Phase gebunden, während das Adsorptiv darüber geleitet wird. Der Rotorabsorber ist dem Festbett-Adsorber relativ ähnlich, wobei hier jedoch die Adsorbens-Betten zusätzlich rotieren. Es existieren auch noch weitere Bauarten von Adsorbern, wobei die bereits genannten die wohl häufigsten und bekanntesten darstellen.

## 3 Anwendungsbeispiele der Adsorption

### 3.1 Oberflächenbestimmung

Durch Einsetzen entsprechender Werte in die später dargestellte BET-Isotherme kann diese an eine experimentell ermittelte Isotherme angepasst und somit die Oberfläche bestimmt werden.

### 3.2 Stofftrennung

Die Adsorption zur Stofftrennung findet zum Beispiel Anwendung in der Adsorptionschromatographie. Hierbei werden verschiedene in Laufmittel gelöste Stoffe auf eine Platte

überführt, auf der sich ein Adsorbens befindet. Die verschiedenen gelösten Adsorptive bilden dann verschieden starke „Bindungen“ mit dem Untergrund aus und werden verschieden weit vom Laufmittel transportiert bis sie sich am Adsorbens anlagern. Danach können die aufgetrennten Stoffe relativ rein extrahiert werden.

### 3.3 Heterogene Katalyse

Die heterogene Katalyse wird sehr oft auf sehr verschiedenen Gebieten angewandt. So zum Beispiel im Falle des PKW - Katalysators. Hier sind katalytisch aktive Edelmetalle in einer Schicht aus Aluminiumoxid eingelagert, welche die bei der Verbrennung von Kraftstoff entstehenden giftigen Gase zu harmloseren Gasen oxidieren bzw. reduzieren.

## 4 Anforderungen an Adsorbentien

Der erste Punkt, der bei einem vor allem industriell verwendeten Adsorbens zu beachten ist, ist, dass sein **Preis** möglichst gering sein sollte, um auch die Kosten des gewünschten Endprodukts gering zu halten.

Außerdem ist bei allen Adsorbentien darauf zu achten, dass sie eine möglichst große und gut zugängliche **Oberfläche** besitzen. Dies garantiert eine maximal große Reaktionsfläche und damit eine schnelle Reaktion mit guter Ausbeute.

Bei viele Adsorbentien, die sehr spezielle Aufgaben erfüllen müssen, muss eine maximal hohe **Selektivität** vorausgesetzt werden können. Dies gilt zum Beispiel bei Katalysen, die sich die Chemisorption zunutze machen. Andere Prozesse hingegen benötigen eine geringere Selektivität, wie zum Beispiel bei einigen Anwendungen der Physisorption mit Aktivkohle.

Der hier als letztes angeführte, jedoch vor allem für die Wirtschaft enorm wichtige Punkt, sind günstige **Desorptionseigenschaften**. Wenn dieser Punkt nicht gegeben ist und somit das Adsorbens zur Desorption des Adsorptivs beispielsweise enorme Temperaturen benötigt, wird der Prozess sehr schnell unwirtschaftlich.

## 5 Theoretische Grundlagen

Ein thermodynamisches Gleichgewicht ist unter Anderem ausdrückbar durch Adsorptionisotherme, welche die Beladung des Adsorbens gegen Partialdruck des Adsorptivs in der Gasphase bei konstanter Temperatur darstellen. Auch Adsorptionisostere (Partialdruck gegen Temperatur bei konstanter Beladung) und Adsorptionisobare (Beladung des Adsorbens gegen Temperatur bei konstantem Druck) können zu diesem Zweck herangezogen werden. Da jedoch die Isotherme die vermutlich wichtigste Darstellungsform sind, wird nur auf sie genauer eingegangen.

### 5.1 Langmuirsche Adsorptionisotherme

Diese spezielle Isotherme gilt NUR für Prozesse, bei denen die Teilchen des Adsorptivs weder untereinander noch mit dem Lösemittel interagieren. Des Weiteren müssen alle Teilchen gleich fest gebunden sein.

Diese Voraussetzungen sind nur bei der Chemisorption gegeben.

## Herleitung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme

$$v = \frac{\Delta\Theta}{\Delta t} = \frac{\text{Änderung des Bedeckungsgrades}}{\text{Änderung der Zeit}}$$

p= Partialdruck des Adsorptivs

N= Bindungsstellen des Adsorbens

$$\frac{\Delta\Theta_{ads}}{\Delta t} = v_{ads} * p * N * (1 - \Theta)$$

$$\Delta\Theta_{ads} \propto p \quad \Delta\Theta_{ads} \propto N * (1 - \Theta)$$

$$\frac{-\Delta\Theta_{des}}{\Delta t} = v_{des} * N * \Theta$$

$$-\Delta\Theta_{des} \propto N * \Theta$$

Im Gleichgewicht ändert sich  $\Theta$  nicht mehr.

Daraus folgt:

$$v_{des} * N * \Theta = v_{ads} * p * N * (1 - \Theta) \quad /:N$$

$$v_{des} * \Theta = v_{ads} * p * (1 - \Theta) \quad /:v_{des}$$

$$\Theta = \frac{v_{ads}}{v_{des}} * p * (1 - \Theta) \quad / \frac{v_{ads}}{v_{des}} = K$$

$$\Theta = K * p * (1 - \Theta)$$

Wird der Term auf der Rechten Seite der Gleichung nun ausmultipliziert, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Theta = Kp - Kp\Theta \quad /+Kp\Theta$$

$$\Theta + Kp\Theta = Kp$$

Als nächstes muss  $\Theta$  ausgeklammert werden, woraus sich Folgendes ergibt:

$$\Theta * (1 + Kp) = Kp$$

Durch Division durch  $(1 + Kp)$  erhält man die Formel der Langmuirschen Adsorptionsisotherme:

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

$$0 \leq \Theta \leq 1$$

Der Bedeckungsgrad  $\Theta$  gibt das Verhältnis der Anzahl angelagerte Teilchen zur Anzahl der Teilchen in einer dicht gepackten monomolekularen Schicht an.

Wenn man den Beladungsgrad des Adsorbens gegen den Partialdruck des Adsorptivs in der Gas-Phase aufträgt, ergibt sich folgende Kurve:

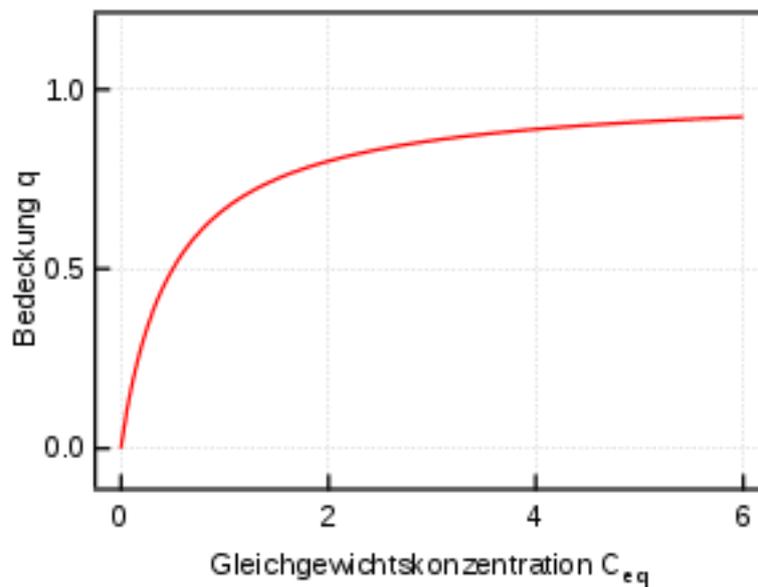


Abb. 1: Langmuirsche Adsorptionsisotherme [6].

## 5.2 Freundlichsche Adsorptionsisotherme

Im Gegensatz zur Langmuirschen Adsorptionsisotherme, gilt die Freundlichsche auch wenn die Teilchen der oben beschriebenen Schicht unterschiedlich fest gebunden sind.

Die Formel für die Isotherme lautet, wie folgt:

$$N = a \cdot p^{1/4}$$

mit „a“ und „m“ als systemspezifischen Konstanten

Wenn man den Beladungsgrad des Adsorbens gegen den Partialdruck des Adsorptivs in der Gas-Phase aufträgt, ergibt sich folgende Kurve:

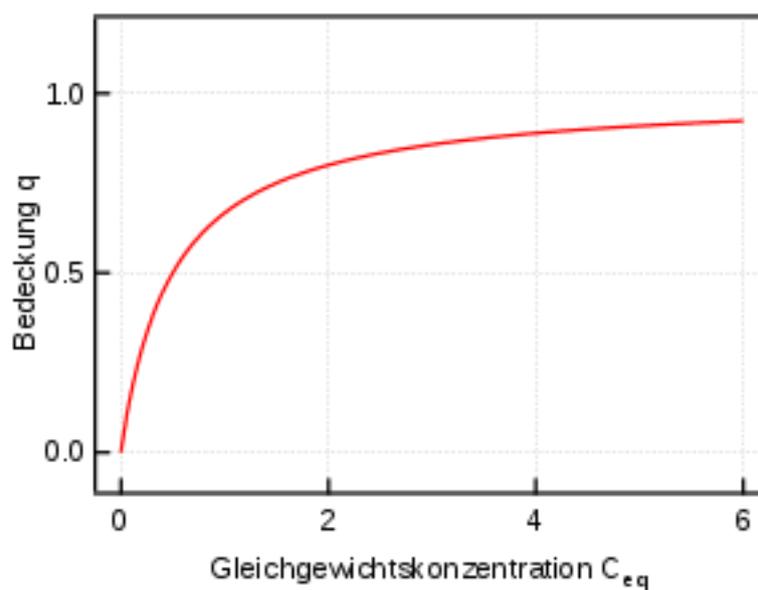


Abb. 2: Freundlichsche Adsorptionsisotherme [7].

### 5.3 BET-Adsorptionsisotherme

Anders als die beiden vorherigen Isothermen gilt diese auch für Mehrschicht-Adsorptionen. Da die Formel der Isotherme relativ kompliziert ist, wird sie hier vernachlässigt.

Wenn man den Beladungsgrad des Adsorbens gegen den Partialdruck des Adsorptivs in der Gas-Phase aufträgt, ergibt sich folgende Kurve:

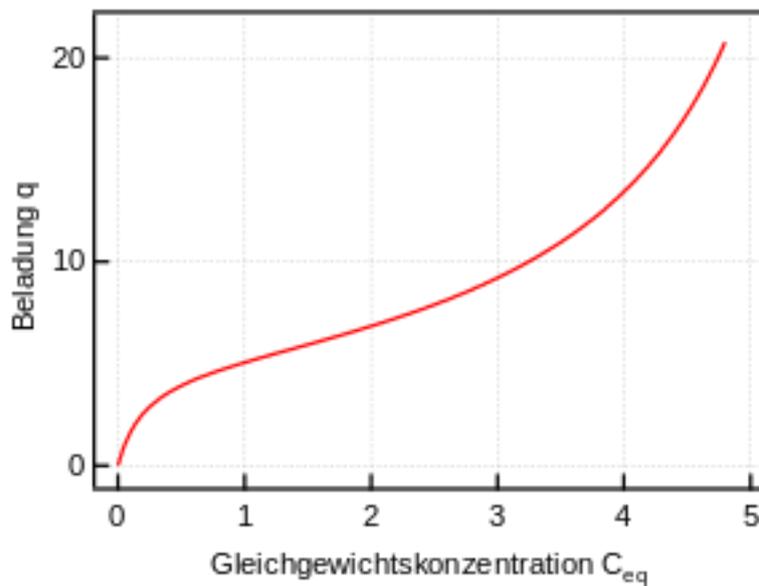


Abb. 3: BET-Adsorptionsisotherme [8].

**Abschluss:** Es konnte gezeigt werden, dass nicht alles, was nach Wunder aussieht, wie z. B. die Verwandlung von Wein in Wasser, auch ein Wunder ist. Mit Hilfe der Adsorption konnte der Wein entfärbt werden und sieht deswegen nur aus wie Wasser. Die Adsorption wird jedoch nicht nur für "Zaubertricks" verwendet, sondern ist aus vielen wirtschaftlichen Prozessen, wie z. B. der Wasser-Aufreinigung, nicht mehr wegzudenken.

#### Quellen:

1. Georg Job, R. R.: Physikalische Chemie, Wiesbaden, Vieweg+Teubner Verlag, 2011
2. Peter W. Atkins, J. d.: Physikalische Chemie, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006
3. Schlenk, M.: Skript Adsorption, Grundpraktikum Physikalische Chemie Universität Bayreuth, Bayreuth, 2012
4. <https://encrypted.google.com/books?id=i1ibqyp0FrUC&printsec=frontcover&source=,> 25.10.2013
5. [http://www.wo-ist-gott.info/sites/wer-oder-was-ist-gott/jesus/wunder/jesus-verwandelt-wasser-wein.htm,](http://www.wo-ist-gott.info/sites/wer-oder-was-ist-gott/jesus/wunder/jesus-verwandelt-wasser-wein.htm) 01.11.2013 (Quelle verschollen; 21.07.2020)
6. Langmuir Isotherme: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Langmuir\\_Isotherme.svg?uselang=de](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Langmuir_Isotherme.svg?uselang=de); Urheber: Toshiyouri; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 international“; 21.07.2020
7. Freundlich Isotherme: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Freundlich\\_wiki\\_deutsch.svg?uselang=de](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Freundlich_wiki_deutsch.svg?uselang=de); Urheber: Toshiyouri; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 international“; 21.07.2020
8. BET Isotherme: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BET\\_Isotherme.svg?uselang=de](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:BET_Isotherme.svg?uselang=de); Urheber: Toshiyouri; Lizenz: „Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 international“; 21.07.2020