

Adsorptionsphänomene

Heinz Schmidkunz

Allgemeine Bemerkungen

Wir alle kennen den Ärger mit einem Fleck auf dem Tischtuch, auf dem Hemd oder auf einer Bluse. Meistens haften Farbstoffe aus Lebensmitteln, Eiweiß oder andere natürliche Verbindungen (z. B. Pflanzensaft) sehr fest an dem Gewebe, so dass solche Flecken nur schwer zu entfernen sind. Diese Erscheinungen sind der Adsorption zuzuordnen, die immer dann vorliegt, wenn z. B. Gase oder feste Stoffe, die in einer Flüssigkeit gelöst sind, bei Berührung mit einer festen Phase von dieser durch Oberflächenkräfte festgehalten werden [1]. Man unterscheidet zwischen Chemisorption (die Bindungsenergie ist gleich oder höher als 41,8 kJ/mol) und Physisorption (die Bindungsenergie ist kleiner als 41,8 kJ/mol). Bei Adsorptionsphänomenen handelt es sich um eine reine Anlagerung, wobei meistens chemische Bindungskräfte ausgeschlossen werden können. Hier wirken sogenannte van der Waalsche Kräfte, häufig sind das elektrostatische Wechselwirkungen im atomaren oder molekularen Bereich, die bereits vorhanden sind oder erst durch Induktion entstehen, wenn sich Teilchen stark nähern. Die feste Phase, an der sich die Adsorption vollzieht, wird auch als Adsorptionsmittel oder als Adsorbens bezeichnet, den adsorbierte Stoff hingegen nennt man auch Adsorbat.

Voraussetzung für eine Adsorption ist eine große Oberfläche des Adsorbens. Zu den klassischen Adsorptionsmitteln zählen vor allem Aktivkohle, Aluminiumoxid, Zeolithe, Silicagel, Cellulose und Stärke. Adsorptionskräfte sind temperaturabhängig, es ist eine wichtige Erkenntnis, dass sich beim Erwärmen die Adsorptionskräfte vermindern. Ein Gramm Aktivkohle adsorbiert bei 0°C 15 cm³ Stickstoff, bei -188°C sind es dagegen 155 cm³. Bei etwa 300°C verflüchtigen sich alle adsorbierten Stoffe vom Adsorptionsmittel. Dieser Vorgang wird auch als Desorption bezeichnet. Durch Erwärmen lassen sich also adsorbierte Stoffe wieder vom Adsorbens ablösen.

In der Chemie macht man sich die Erscheinung der Adsorption z. B. beim Färben von Textilien zu Nutze, denn hier hat man die Absicht, einen bestimmten Farbstoff fest an den Fasern eines Textils zu binden. Aber auch die Adsorption eines bestimmten Stoffes aus einem Stoffgemisch ist bedeutungsvoll, wenn es darum geht, diesen Stoff aus dem Stoffgemisch abzutrennen, um ihn z. B. als Reinstoff gewinnen zu können. Eine breite Anwendung hat die Adsorption daher bei der Chromatographie erfahren.

Natürlich waren Adsorptionsphänomene auch für die Wissenschaftler interessant. Die Chemiker Freundlich und Langmuir beschäftigten sich auch theoretisch mit diesem Phänomen und suchten nach einer Funktion, um die Adsorption auch mathematisch, quantitativ erfassen zu können, was Herr Langmuir schließlich mit einer Beziehung zwischen der adsorbierten Menge und der Konzentration eines gelösten Stoffes bei kon-

stanter Temperatur auch gelang (siehe Lehrbücher der Physikalischen Chemie).

Aus dieser Funktion geht hervor, dass bei geringer Konzentration des gelösten Stoffes die adsorbierte Menge direkt proportional dieser Konzentration ist. Man kann davon ausgehen, dass dann alle aktiven Stellen am Adsorptionsmittel mit einer monomolekularen Schicht des ursprünglich gelösten Stoffes besetzt werden. Bei hohen Konzentrationen wird dagegen schnell ein Sättigungswert erreicht (teilweise Bildung einer zweiten Adsorptionsschicht) d. h., eine weitere Adsorption ist dann nicht mehr möglich.

Die Adsorption mit Aktivkohle

Aktivkohle ist ein besonders effektives, preiswertes und häufig eingesetztes und gut regenerierbares Adsorptionsmittel. Auch im Unterricht bietet es vielfache Einsatzmöglichkeiten. Gewonnen wird Aktivkohle aus pflanzlichen (Holz) oder tierischen Rohstoffen (Blut, Knochen). Angeboten wird sie in pulverförmiger oder granulierter Form. Charakteristisch ist die große Oberfläche, die von 300 bis 1000 m² pro Gramm betragen kann. Eine technische Bedeutung hat der Einsatz der Aktivkohle bei der Entfernung von Farb- und Geruchstoffen bei der Raffination von Speiseöl, Entfernung von Schadstoffen aus Trinkwasser oder bei der Beseitigung von unerwünschten Gasen aus Abluftanlagen erlangt. Aktivkohle ist auch ein unentbehrliches Adsorptionsmittel in Gasmasken. Selbst in der Medizin wird die Substanz z. B. zur Entgiftung des Magens (Kohlekompressen) eingesetzt. Allgemein kommt diesem Filtermaterial als Adsorptionsmittel eine universelle Bedeutung zu. Im Sinne des Umweltschutzes und der Nachhaltigkeit können auf diese Weise z. B. Lösemitteldämpfe aus der Abluft eines Betriebes entfernt bzw. zurückgewonnen werden. Die Vorgänge der Adsorption und der Regenerierung des Adsorptionsmittels lassen sich am besten als Kreisprozeß darstellen, wie es in der Abbildung 1 zu sehen ist.

Dieser Darstellung kann entnommen werden, daß bei der Adsorption des Lösemittels Wärmeenergie frei wird [2]. Die Luft wird also gereinigt und gleichzeitig erwärmt sich das System (die Wärmeenergie kann evtl. auch genutzt werden). Wird der Aktivkohle später Wärmeenergie zugeführt, so kann das Lösemittel in reiner Form zurückgewonnen werden und die Aktivkohle wird gleichzeitig regeneriert.

Auf ähnliche Weise kann Quecksilber aus der Luft entfernt und in reiner Form zurückgewonnen werden. Gleichmaßen wird die Aktivkohle regeneriert. Ein solcher Einsatz der Aktivkohle wird z. B. beim Recycling von alten Leuchtstoffröhren und Sparlampen angewandt, denn in den Leuchtstoffröhren ist immer etwas elementares Quecksilber zur Verbesserung der Lichtausbeute vorhanden. In Abbildung 2 werden die Vorgänge schematisch aufgezeigt.

em. Univ.Prof. Dr. Heinz Schmidkunz, Universität Dortmund

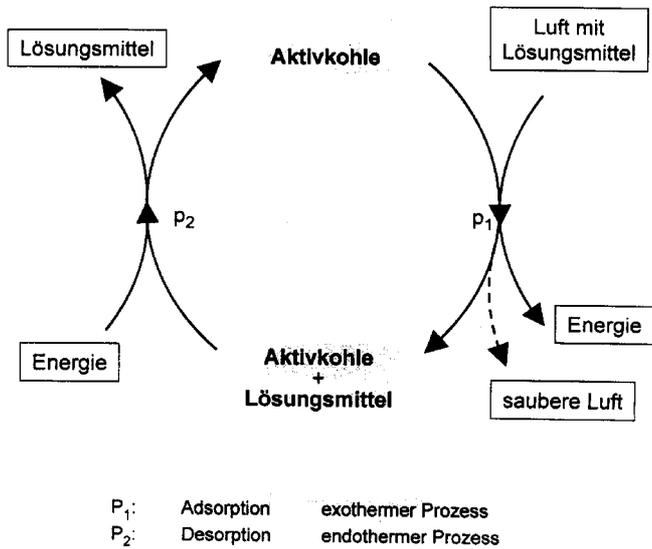


Abb. 1: Adsorption und Desorption von Lösungsmitteln

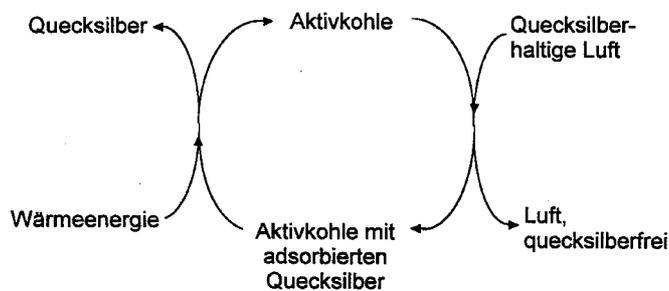


Abb. 2: Gewinnung von Quecksilber aus der Abluft

Für den Unterricht bieten sich einige schöne Modellexperimente an. Die Adsorption von Farbstoffen ist natürlich besonders eindrucksvoll. So kann eine wässrige Lösung von Methyleneblau durch Aktivkohle vollständig entfärbt werden. Man stellt dazu eine 0,25%ige wässrige Lösung des Farbstoffs her, rührt in 100 ml der Lösung einen Teelöffel gekörnte Aktivkohle ein und filtriert. Man erhält ein farbloses, klares Filtrat. Von der Aktivkohle kann der Farbstoff mit Ethanol oder Aceton wieder abgelöst (desorbiert) werden [3]. Dazu übergießt man einfach die Aktivkohle im Filter mit Ethanol oder Aceton. In der Literatur wird auch vorgeschlagen, die Aktivkohle bereits vorher in den Filter zu geben und direkt darauf die Farblösung zu gießen. Der Abbildung 3 zeigt diese Vorgänge der Adsorption und Desorption sinnvoll als Kreisprozess. Verwendet man Aktivkohlepulver, dann wird der Farbstoff sehr fest gebunden, so dass er kaum mehr mit gängigen Lösemitteln desorbiert werden kann.

Ein ebenfalls starkes Adsorptionsmittel ist das Aluminiumoxid. Es ist sogar in der Lage, Methyleneblau zu adsorbieren, das in Aceton gelöst ist. Man rührt einen Teelöffel Aluminiumoxid in etwa 100 ml einer 0,25%igen Aceton-Lösung von Methyleneblau und filtriert nach einigen Minuten. Der Farbstoff ist nun vollständig aus dem Aceton entfernt worden. Ein stark polares Lösemittel ist nun wieder in der Lage, den am Aluminium adsorbierten Farbstoff wieder abzulösen. In diesem Fall genügt dazu einfach Wasser. Man kann auch hier so verfahren, wie es in der Literatur [4] beschrieben wird, man

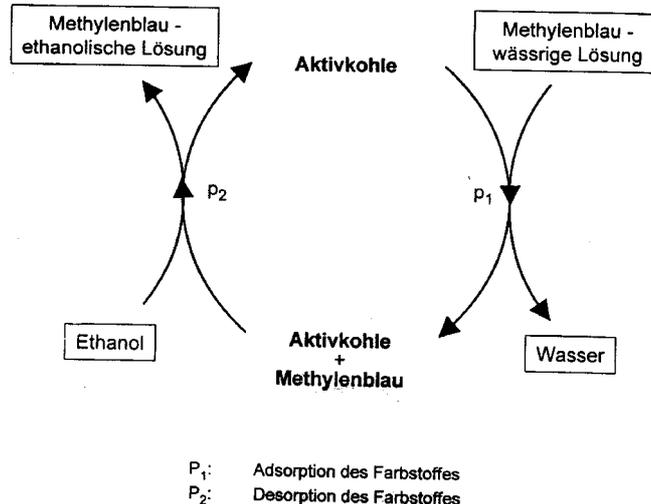


Abb. 3: Adsorption und Desorption von Methyleneblau an Aktivkohle

füllt das Adsorptionsmittel in den Filter und gießt zuerst die Farbstofflösung und dann das Wasser darüber. In der Abbildung 4 sind die beschriebenen Vorgänge als Kreisprozess aufgezeigt.

Die Kombination der beiden Versuche bietet Gelegenheit zu einer Diskussion. Aktivkohle ist ein unpolares, aber effektives Adsorptionsmittel. Methyleneblau zeigt eine geringe Polarität, wird aber von Aktivkohle festgehalten. Ethanol und Aceton sind polare Adsorptionsmittel, die in der Lage sind, den Farbstoff auf Grund ihrer Polarität wieder abzulösen. Aluminiumoxid ist aber bereits stark polar, so dass es den Farbstoff selbst aus dem Aceton herausholt bzw. adsorbiert. Das stärkere polare Lösemittel Wasser ist nun seinerseits in der Lage, den Farbstoff vom Aluminiumoxid abzulösen.

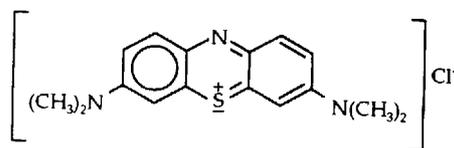
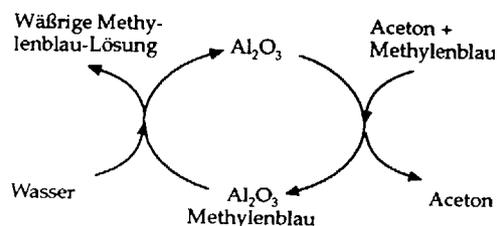


Abb. 4: Adsorption und Desorption von Methyleneblau an Aluminiumoxid

Die experimentelle Ermittlung einer Adsorptionsisotherme mit Aktivkohle

Wie schon eingangs erwähnt wurde, sind Adsorptionsphänomene temperaturabhängig. Quantitative Betrachtungen lassen sich daher nur bei einer konstanten Temperatur durchführen. Wenn man bei Zimmertemperatur arbeitet, so erfüllt man diese Forderung allerdings weitgehend.

Man geht von 500 ml einer 0,25%igen Lösung von Methylblau in Wasser aus. Jeweils 50 ml dieser Lösung werden nebeneinander mit je 100 mg, 200 mg, 300 mg usw. bis 700 mg Aktivkohle versetzt, gerührt und filtriert. Es werden also sieben Gruppen benötigt, die diese Versuche parallel durchführen [5].

Eine Aufgabe besteht jeweils darin, die nach der Adsorption mit Aktivkohle noch in Lösung befindliche Farbstoffmenge zu messen. Das kann auf zweierlei Art geschehen. Man bestimmt die Farbstoffmenge photometrisch oder man stellt sich eine "Farbstoffgel" her. Für beide Bestimmungsmethoden ist eine Verdünnungsreihe der eingesetzten Farbstoffkonzentration erforderlich. Photometrisch kann dann experimentell eine Eichkurve erstellt werden, mit deren Hilfe dann die geforderte Bestimmung graphisch möglich ist. Einfacher verfährt man mit einer Verdünnungsreihe (Farbengel). Das Auge ist recht empfindlich für den Vergleich von Farbintensitäten. Man vergleicht also die im Versuch sich ergebene Farbstofflösung mit den Farbabstufungen der Verdünnungsreihe (ein Teil der Farbstofflösung und 9 Teile Wasser ergeben eine Verdünnung von 1:10) und bestimmt auf diese Weise die Konzentration des Farbstoffs. Je umfangreicher die Verdünnungsreihe ist, desto genauer ist die Bestimmung. Wir gehen bei diesen Experimenten von einer 0,25%igen Lösung des Farbstoffes aus, d. h., dass in 100 ml 250 mg Methylblau gelöst sind. Da wir aber mit jeweils 50 ml der Lösung arbeiten, so haben wir 125 mg des Farbstoffes in diesem Volumen.

Aus den Messungen lässt sich folgende Tabelle erstellen:

Gruppe	Aktivkohle in mg	Farbstoff in Lösung in mg	Farbstoff adsorbiert in mg	Farbstoff adsorbiert in %
0	0	125	0	0
1	100	91,6	33,4	26,7
2	200	64,3	60,7	48,6
3	300	45,5	79,5	63,6
4	400	30,4	94,6	75,7
5	500	17,5	107,5	86,0
6	600	8,8	116,2	93,0
7	700	1,3	123,7	99,0

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass mit 200 mg Aktivkohle bereits fast 50% des Farbstoffes in der Lösung adsorbiert werden, mit 400 mg sind es 75% und mit 700 mg sogar 99%.

Mit den Werten der Tabelle lässt sich nun die Adsorptionisotherme graphisch erstellen.

Dem Diagramm der Abbildung 5 ist zu entnehmen, dass die Kurve bis etwa 200 mg fast linear verläuft. Das bedeutet, dass hier alle freien Plätze auf der Oberfläche des Adsorbens auch besetzt werden. Bei höheren Aktivkohleportionen ist das offensichtlich nicht mehr der Fall, weil die Farbstoffkonzentration im Verhältnis zur Aktivkohlemenge kleiner geworden ist. Die Linearität zwischen Aktivkohlemenge und Konzentration des Farbstoff ist also dann gegeben, wenn die Farbstoffkonzentration im Verhältnis zur Aktivkohlemenge relativ groß ist.

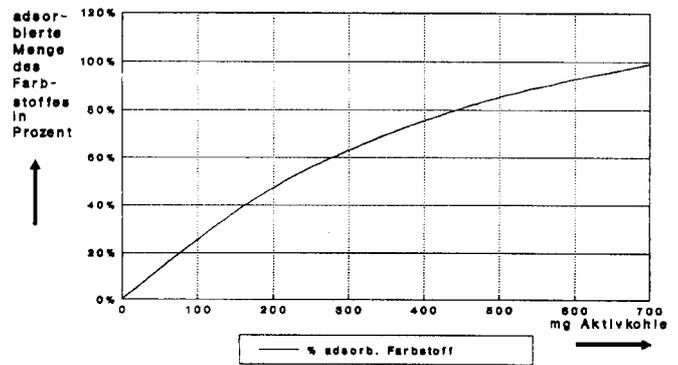


Abb. 5: Adsorptionisotherme von Methylblau an Aktivkohle

Man kann nun fragen, wieviel Gramm Farbstoff unter den Bedingungen der Proportionalität zwischen Aktivkohle und Farbstoffkonzentration von 500 mg des Adsorbens maximal adsorbiert werden können. Da man hier von der Beziehung a proportional zu c ausgeht, kann man eine graphische Bestimmung vornehmen. Dazu verlängert man den linearen Teil der Kurve (Linie von 0 bis 200 mg Aktivkohle) nach rechts. Diese Linie erreicht bei 500 mg die 120% Marke. Das bedeutet, dass unter den genannten Bedingungen 120% (150 mg) der hier vorgegebenen Farbstofflösung (0,25%) adsorbiert würden. Natürlich ist das mit der genannten Lösung nicht möglich, denn es könnten maximal lediglich 100% adsorbiert werden, weil einfach nicht mehr Farbstoff in der Lösung ist. Man erreicht allerdings diese Werte, 120%, also 150 mg, wenn man von einer genügend konzentrierten Lösung ausgeht. Experimentell ist der Nachweis leicht zu führen, wenn man in 50 ml einer 1%igen Methylblaulösung 500 mg Aktivkohle einrührt und anschließend filtriert.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass man mit Aktivkohlepulver einen Pfefferminztee völlig entfärben kann. Es ist für die Schülerinnen und Schüler sehr eindrucksvoll, wenn nach dem Einrühren von Aktivkohle und nach dem Filtrieren dieses Gemisches reines, klares Wasser als Filtrat erscheint. Allerdings lässt sich der Farbstoff mit den üblichen Lösemitteln (Aceton, Propanol, Cyclohexan, Dichlormethan) nicht mehr desorbieren. Auch mit Aluminiumoxid kann der Tee entfärbt werden. Nach dem Waschen mit Wasser kann der Teefarbstoff mit Ethanol oder Aceton (zumindest teilweise) wieder vom inzwischen gelben Adsorbensmittel abgelöst werden.

Literatur

- [1] Römpp Chemie Lexikon, Band 1, Thieme Verlag Stuttgart 1989
- [2] Schmidkunz, H., Ritter, S.: Wärmeenergie durch Adsorption von Wasser, in: *Chemie und Schule*, Heft 3/2000, Salzburg 2000
- [3] Häusler, K., Rampf, H., Reichelt, R.: *Experimente für den Chemieunterricht*, Oldenbourg Verlag München 1991
- [4] Wollrab, A.: *Chromatographie*, Reihe Unterrichtshilfen, Aulis Verlag Köln 1991
- [5] Schmidkunz, H., Lindemann, H.: *Das Forschend-entwickelnde Unterrichtsverfahren*, Westarp Wissenschaften, Hohenwarsleben 1999