

Reflexionsspektren chemisorbierter Substanzen an Pulveroberflächen

Von Prof. Dr. G. KORTÜM, Dipl.-Chem. JOSEF VOGEL und Dipl.-Chem. WALTER BRAUN

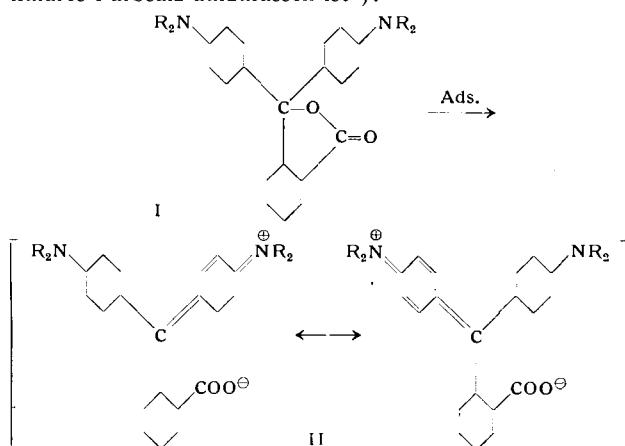
Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Die bei der Adsorption an aktiven Oberflächen auftretenden Farbänderungen werden mit Hilfe der diffusen Reflexionsspektren quantitativ an Beispielen untersucht. Je nach den Elektronen-Donor- bzw. -Acceptoreigenschaften des Adsorbens tritt eine starke Wechselwirkung mit dem Adsorpt ein, die man als Lewissche Säure-Base-Reaktion auffassen kann. Der Übergang dieser Chemisorption zu physikalischer Adsorption durch van der Waalssche Kräfte läßt sich mit dieser Methode unmittelbar verfolgen und die Größe der aktiven Oberfläche mit recht großer Sicherheit bestimmen.

1. Problemstellung

Vor einigen Jahren haben E. Weitz und Mitarbeiter¹⁾ interessante Untersuchungen mitgeteilt, die sich mit der Farbänderung zahlreicher Stoffe bei der Adsorption an aktiven Oberflächen beschäftigten. So wird z. B. das rote HgJ_2 an Kieselgel farblos adsorbiert, während umgekehrt das farblose Malachitgrün-o-carbonsäurelacton an zahlreichen oberflächenaktiven Adsorbentien mit intensiv grünblauer Farbe adsorbiert wird. Die Adsorpthe werden durch Alkohol oder Wasser wieder von der Oberfläche verdrängt und nehmen dabei die ursprüngliche Farbe wieder an. Diese Adsorption unter Farbumschlag kann dabei aus Lösung, in vielen Fällen auch lediglich durch Zusammenreiben mit dem trockenen Adsorbens oder durch Erhitzen bis über den Schmelzpunkt zusammen mit dem Adsorbens erreicht werden. Ähnliche Beobachtungen sind von de Boer und Mitarbeitern²⁾ gemacht worden, wobei auch bereits zwischen physikalischer Adsorption infolge van der Waalsscher Kräfte und Chemisorption unter Ausbildung stärkerer Bindungen zwischen Adsorpt und Adsorbens unterschieden wird.

Weitz hat diese auffallenden Farbänderungen bei der Adsorption durch eine Polarisation der adsorbierten Molekülen unter Änderung des kovalenten bzw. polaren Bindungsanteils gedeutet. Danach werden z. B. die nach allen Erfahrungen weitgehend kovalenten Bindungen des Quecksilber(II)-jodids bei der Adsorption mehr oder weniger vollständig in Ionenbindungen umgewandelt, wodurch die farblosen Ionen Hg^{2+} und J^- entstehen. Analog wird das erwähnte farblose Lacton I durch die Adsorption in das farbige Zwitterion II übergeführt, das als intramolekulares Farbsalz aufzufassen ist³⁾:



¹⁾ Vgl. E. Weitz, F. Schmidt u. J. Singer, Z. Elektrochem. 46, 222 [1940], 47, 65 [1941] und die dort angegebene Literatur.

²⁾ J. H. de Boer u. G. M. M. Houben, Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 54 B, 421 [1951]; J. H. de Boer, Z. Elektrochem. 44, 488 [1938]; diese Ztschr. 70, 383 [1958].

³⁾ Die gleiche Farbänderung läßt sich bei plastischer Deformierung durch Scherkräfte erzielen. Vgl. dazu H. A. Larsen u. H. G. Drickamer, J. physic. Chem. 62, 119 [1958].

Diese Farbänderungen werden aber von Weitz auf die starken elektrischen Felder der Ionen bzw. Dipolgruppen an der Oberfläche des Adsorbens zurückgeführt, die für die erwähnte Ladungsverschiebung verantwortlich sein sollen, während de Boer annimmt, daß sie durch die Unterschiede in der Adsorptionsenergie von Grund- bzw. Anregungszustand des Moleküls zustande kommen.

Es erschien nun von besonderem Interesse, derartige Farbänderungen bei der Adsorption mit der von uns entwickelten Methode der Reflexionsmessungen an Pulvern⁴⁾ systematisch zu untersuchen. Man erhält so unmittelbar die typischen Farbkurven der Adsorpthe, d. h. ihr quantitatives Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der Belegungsdichte der Oberfläche, und es war zu erwarten, daß diese Spektren näheren Aufschluß über die oben erwähnte Polarisation bei Verwendung verschiedener Adsorbentien und möglicherweise auch über die Größe der aktiven Oberflächen selbst liefern würden.

2. Experimentelles

Da die Adsorpthe leicht durch Wasser von der Oberfläche der Adsorbentien verdrängt werden, sind die Präparate extrem feuchtigkeitsempfindlich. Daher mußte für die Aufnahme der Reflexionsspektren eine besondere Methodik zur Herstellung der Meßproben entwickelt werden. Um die regulären Reflexionsanteile auszuschalten, wurde der Moltenbruch des Adsorpts in der Mischung mit dem Adsorbens stets unterhalb von 10^{-2} gewählt. Die Proben wurden 5 h in Achatmahlbechern vermahlen, bei längerer Mahldauer traten keine Änderungen im Spektrum mehr auf.

Um jegliche Feuchtigkeitsspuren auszuschalten, wurde folgendermaßen verfahren: Zunächst wurde der Mahlbecher der Kugelmühle nach sorgfältiger Reinigung 24 h bei 150 bis 180 °C im Trockenschrank getrocknet; bei der Reinigung selbst ist darauf zu achten, daß bei Verwendung saurer Reinigungsmittel keine Säurereste in den Bechern zurückbleiben. Deshalb füllten wir, etwa nach Verwendung von Chrom-Schwefelsäure, die Becher anschließend für einige Stunden mit wässrigem Ammoniak, das durch mehrmaliges Spülen mit destilliertem Wasser wieder entfernt wurde. Inzwischen wurden die als Adsorptionsmittel dienenden Stoffe bei 650 °C jeweils eine halbe Stunde bis zur Gewichtskonstanz geglüht, was in der Regel nach dreimaligem Glühen der Fall war. Als dann wurden sie nochmals auf 650 °C erhitzt und nach abermals einer halben Stunde heiß in den unmittelbar zuvor aus dem Trockenschrank genommenen und in einen Exsikkator gestellten Mahlbecher entleert. Der Exsikkator, der P_2O_5 als Trockenmittel enthielt, wurde unmittelbar anschließend mit einer Ölzpumpe evakuiert und in diesem Zustand 12 bis 15 h belassen. Dann wurde er sehr langsam – innerhalb 2 bis 3 h – mit CO_2 gefüllt, das vorher eine H_2SO_4 enthaltende Waschflasche und ein 3 m langes Rohr zu passieren hatte, in dem sich P_2O_5 (mit Kieselgel vermischt) befand. Nach der Füllung wurde sehr vorsichtig der Exsikkatordeckel abgezogen und sofort der inzwischen eingewogene zu untersuchende Stoff in den Mahlbecher geschüttet, darauf der ebenfalls im Trockenschrank getrocknete Deckel auf den Becher gesetzt und fest angepreßt (Dichtung). Nach dem

⁴⁾ G. Kortüm u. G. Schreyer, diese Ztschr. 67, 694 [1955]; G. Kortüm, Spectrochim. Acta [London] Suppl. 1957, 534.

Mahlen wurde der Becher in einen besonderen Behälter gebracht, der zum Abfüllen der Meßproben unter Feuchtigkeitsausschluß in die Meßteller diente. Er war ebenfalls mit hochgetrocknetem CO_2 gefüllt und enthielt neben P_2O_5 als Trockenmittel eine Heizplatte und das zum Umfüllen der Meßprobe benötigte Werkzeug. Alle Manipulationen wurden mit Hilfe zweier über passende Öffnungen geklebter Gummihandschuhe von außen her durchgeführt. Der obere Teil des Behälters war mit einer Plexiglasplatte zur Beobachtung abgedichtet. Etwa eine Stunde vor der Abfüllung der Proben wurde die Heizplatte eingeschaltet, auf der das zum Abdecken der Meßproben benötigte Quarzplättchen, der Probenteller und ein Spatel lagen, die auf diese Weise nochmals ausgeheizt werden konnten. Nach Abschalten des Heizstromes und genügender Abkühlung wurden die Probenteller bis auf einen Millimeter unter den Rand gefüllt, die Oberfläche mit dem Spatel geglättet und das – vorher am Rand mit einer Siliconschicht versene – Deckgläschchen aufgesetzt. Die aus dem reinen Adsorptionsmittel bestehenden Vergleichsstandards wurden an freier Luft ebenso bereitet. Es wurden nur Proben gemessen, deren Farbe sich während des Abfüllens nicht geändert hatte.

Zur Aufnahme der diffusen Reflexionsspektren wurde wie früher das lichtelektrische Zeiss-Spektralphotometer PMQ II benutzt, als Strahlungsquelle eine Glühlampe. Die maximale Bandbreite betrug nur wenige Å. Zur Darstellung der Spektren ist der Logarithmus der Kubelka-Munk-Funktion $\log F(R_\infty)$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl aufgetragen. Diese Kurven stellen die „typischen Farbkurven“ der Adsorpte dar, die bis auf eine konstante Verschiebung in der Ordinatenrichtung mit den wahren Adsorptionskurven übereinstimmen.

p-Dimethylamino-azobenzol wurde durch Kupplung von Phenyl-diazotat und Dimethyl-anilin hergestellt und bis zur Schmelzpunktskonstanz (117°C) aus Äthanol umkristallisiert. Triphenylchlormethan wurde nach Grignard hergestellt, mehrmals aus Petroläther unter Zusatz von Acetylchlorid umkristallisiert und im Hochvakuum destilliert. Es war völlig farblos und hatte den F_p 112°C . Hexaphenyläthan wurde wie üblich aus Triphenylchlormethan und Silber in Benzol-Lösung hergestellt und aus Benzol umkristallisiert (F_p 145 bis 148°C). Trinitrobenzol, ein technisches Präparat, wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt (F_p 123°C).

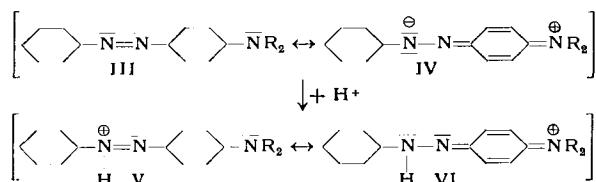
Die Adsorbentien MgSO_4 , CaSO_4 und BaSO_4 wurden folgendermaßen hergestellt: MgSO_4 wurde aus $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, p.a. von Merck, durch vorsichtigen Erhitzen zunächst auf 150°C (Verlust von $6 \text{H}_2\text{O}$) und dann auf 200°C (Verlust des restlichen H_2O) erhalten. Anschließend wurde es 2 h (4 mal je $1/2$ h) bei 650°C geäugt. CaSO_4 gewannen wir aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, p.a. von Merck, durch Entwässern bei 200°C . Insgesamt wurde es ebenfalls 2 h bei 650°C geäugt, bei 500°C entsteht Anhydrit II (totgebrannter Gips).

BaSO_4 war ein „reinst“-Produkt von Merck; es wurde vor Verwendung $2^{1/2}$ h bei 650°C geäugt. Das für die Adsorption des s-Trinitrobenzols verwendete MgO und Kieselgel waren reinst käuflische Präparate und wurden lediglich getrocknet.

3. Meßergebnisse

a) p-Dimethylamino-azobenzol

Als Adsorpt verwendeten wir zunächst das p-Dimethylamino-azobenzol (Buttergelb), dessen Farbe nach Weitz bei Adsorption an Kieselgel von gelb in rot umschlägt. Der gleiche Farbumschlag findet statt, wenn man das p-Dimethylamino-azobenzol (DMAB) in Säuren löst. Dabei wird ein Proton an eines der Azo-N-Atome angelagert:



Es entsteht ein Kation, zwischen dessen Grenzstrukturen V und VI ein Elektron frei beweglich ist, ähnlich wie bei den bekannten Polymethin-Farbstoffen. Die gegenüber dem ungeladenen Farbstoff gleichmäßiger Beteiligung beider Grenzstrukturen am Zustand des Kations bewirkt

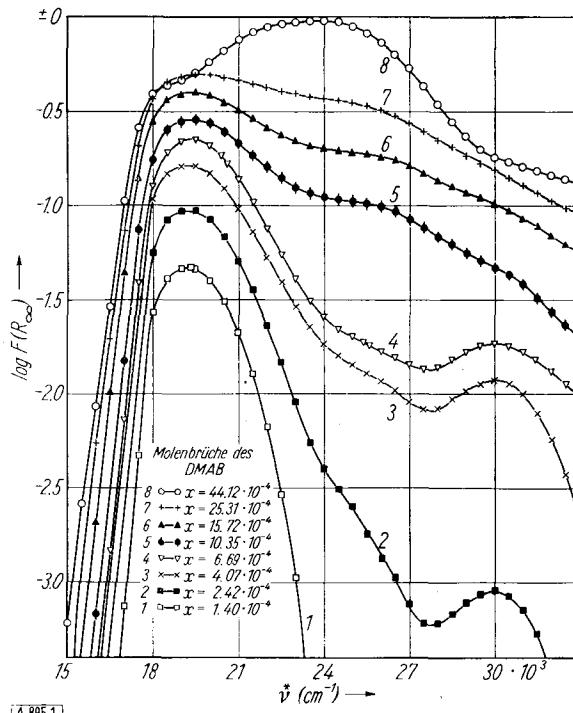


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren von p-Dimethylamino-azobenzol an BaSO_4 adsorbiert bei verschiedenen Konzentrationen

die Erniedrigung der Energiedifferenz zwischen Grund- und erstem Anregungszustand und damit die Verschiebung der Absorption nach langen Wellen. Bei der Adsorption an einem Ionengitter wie BaSO_4 sollten die Ba^{2+} -Ionen die Rolle des Protons übernehmen und eine entsprechende Verschiebung des Spektrums hervorrufen. Es wäre also zu erwarten, daß derartige Ionengitter bei der Adsorption analog wirken wie eine Säure, und es wurde deshalb zunächst das Reflexionsspektrum des DMAB an verschiedenen salzartigen Adsorbentien in Abhängigkeit von der Menge des adsorbierten Farbstoffs untersucht. In Abb. 1 sind diese Spektren an BaSO_4 als Adsorbens bei acht Konzentrationen wiedergegeben. Entfernt man von den Meßproben die Deckplättchen, so schlägt die rote Farbe sofort nach gelb um. Das Reflexionsspektrum der gleichen Probe vor bzw. nach Feuchtigkeitszutritt zeigt Abb. 2. Vergleicht

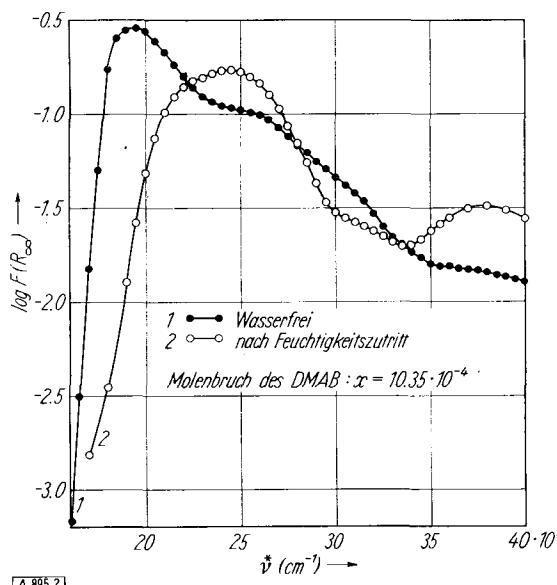


Abb. 2. Diffuses Reflexionsspektrum des p-Dimethylamino-azobenzols in chemisorbiertem bzw. physikalisch adsorbiertem Zustand an einer BaSO_4 -Oberfläche

man diese Spektren mit den in Durchsicht aufgenommenen Spektren der neutralen bzw. sauren Lösung von DMAB in Methanol (Abb. 3), so erkennt man, daß die Adsorption an trockenem BaSO_4 die analoge Verschiebung des Spektrums zur Folge hat, wie die Überführung des Farbstoffs in das Kation⁵⁾.

Daß der Farbumschlag auf den Feuchtigkeitseinfluß zurückzuführen ist, zeigte folgender Versuch: eine gelbgewordene Probe wurde in einen Exsikkator gestellt, der CaCl_2 als Trockenmittel enthielt; bei Evakuierung mit der Ölzpumpe stellte sich langsam die rote Farbe wieder ein und verschwand sofort, wenn ungetrocknete Luft zuströmte. Wurde die Luft jedoch in der eingangs beschriebenen Weise getrocknet, so blieb die Farbe erhalten. (Dies ist zugleich eine sehr einfache Methode, ein Gas auf seinen Trocknungsgrad zu prüfen; wir machten davon Gebrauch bei dem zur Füllung des Exsikkators bzw. Abfüllbehälters benutzten CO_2 .)

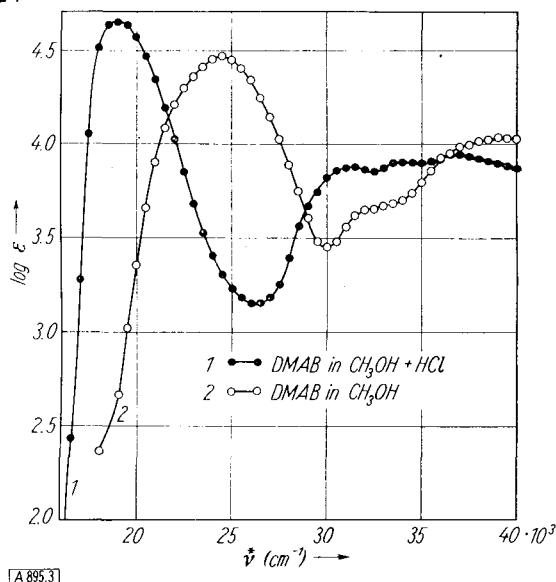


Abb. 3. Durchsichtsspektrum des p-Dimethylamino-azobenzols in neutraler bzw. saurer Methanol-Lösung

Aus dem Versuch läßt sich schließen, daß H_2O offenbar bevorzugt adsorbiert wird und dabei die DMAB-Moleküle von solchen Stellen des Adsorptionsmittels zu verdrängen vermag, an denen sie unter Polarisation ihrer Elektronenhülle angelagert waren; dabei wird die Polarisation aufgehoben, die Proben werden gelb. Dem Umschlag des Spektrums bei Zutritt von Wasser entspricht also offenbar der Übergang von Chemisorption in physikalische Adsorption.

Zu dem gleichen Schluß gelangt man auf Grund der Konzentrationsabhängigkeit der Spektren (Abb. 1). Bei der kleinsten Konzentration, $x = 1,40 \cdot 10^{-4}$, erscheint nur die Hauptbande des polarisierten, also chemisorbierten DMAB. (Die Extinktion bei $\nu > 23000 \text{ cm}^{-1}$ war so gering, daß sie nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden konnte.) Mit steigender Konzentration wächst die Anzahl der chemisorbierten Moleküle, entsprechend wird auch die Hauptbande, die von der Absorption der polarisierten Moleküle herröhrt, höher. Zugleich wird aber auch der Teil der physikalisch in zweiter Schicht adsorbierten Moleküle größer, was am Auftreten einer immer stärker hervortretenden Schulter im Wellenlängenbereich der „neutralen“ Hauptbande zu erkennen ist. Diese physikalische Adsorption setzt bereits ein, bevor auch nur annähernd alle Chemisorptionsplätze besetzt sind. Während aber die Chemi-

⁵⁾ Ein geringer Unterschied des Farbtöns ist dadurch bedingt, daß auch noch die gelbe Form physikalisch adsorbiert ist, wie aus der Schulter im kurzweligen Abfall der Bande hervorgeht.

sorption und die für sie charakteristische Bande einem Maximalwert zustrebt, den sie nicht überschreitet, ist dies bei der physikalischen Adsorption erwartungsgemäß nicht der Fall.

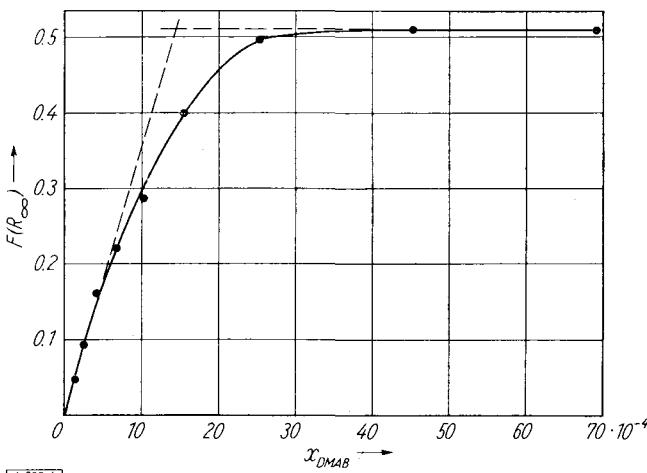


Abb. 4. Aus Reflexionsmessungen ermittelte Adsorptionsisotherme des p-Dimethylamino-azobenzols an BaSO_4

Trägt man die (aus der Kubelka-Munk-Funktion berechneten) $F(R_\infty)$ -Werte für die Maxima der Hauptbande, die die Chemisorption anzeigen, gegen die Molenbrüche auf, so erhält man die in Abb. 4 gezeichnete Kurve. Sie hat die Form einer Adsorptionsisotherme, wie sie auch bei Chemisorption von Gasen beobachtet wird. Aus ihr geht hervor, daß bis etwa $x = 5 \cdot 10^{-4}$ die dem Lambert-Beerschen Gesetz äquivalente Kubelka-Munk-Funktion gültig ist.

$$F(R_\infty) = \text{const} \cdot c$$

Bei höheren Konzentrationen treten jedoch Abweichungen auf, die darauf zurückzuführen sind, daß ein merklicher Teil der Moleküle bereits physikalisch adsorbiert ist. Durch Extrapolation erhält man den Sättigungsmolenbruch der Chemisorption zu:

$$x_{\text{sätt.}} \approx 14 \cdot 10^{-4}$$

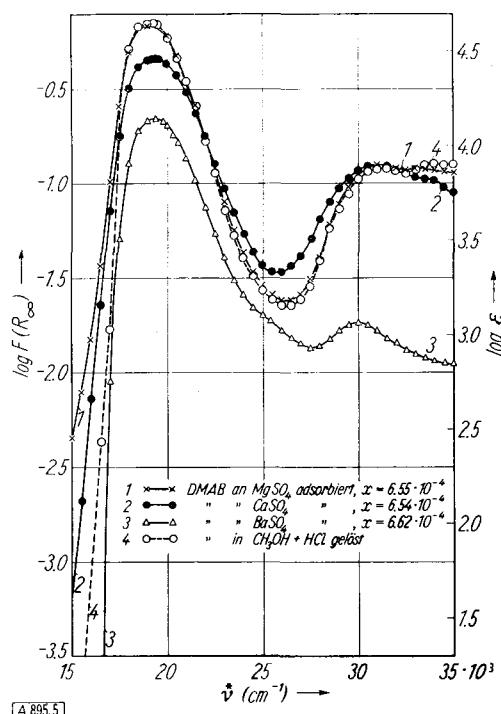


Abb. 5. Diffuse Reflexionsspektren des p-Dimethylamino-azobenzols an BaSO_4 , CaSO_4 und MgSO_4 adsorbiert im Vergleich zum Durchsichtsspektrum in saurer Lösung

Eine rohe Abschätzung der Molekülgröße an Hand des *Stuart*-Modells und der verfügbaren Oberfläche des Adsorbens aus Dichte und mittlerer Korngröße von 1μ ergibt den Sättigungsmolenbruch in genügender Übereinstimmung zu $30 \cdot 10^{-4}$, wenn man annimmt, daß die adsorbierten Moleküle flach in monomolekularer Schicht aufliegen.

Die oben erwähnte Auffassung, daß bei der Chemisorption des Farbstoffes an einem Ionengitter die Kationen die Rolle des angelagerten Protons in saurer Lösung übernehmen und die Molekel zu einem Zwitterion polarisieren, wird weiterhin dadurch gestützt, daß mit abnehmendem Radius des Kations diese Polarisation zunimmt und die Spektren dem der sauren Lösung ähnlicher werden. In Abb. 5 (s. S. 653) sind die Reflexionsspektren an BaSO_4 , CaSO_4 und MgSO_4 als Adsorbentien bei gleichem, unter der Sättigungsgrenze für die Chemisorption liegenden Molenbruch des Farbstoffes wiedergegeben. Tatsächlich fällt die Absorption des an MgSO_4 adsorbierten DMAB mit der Absorption in saurer Methanol-Lösung fast innerhalb der Fehlergrenze der Messung zusammen. Die rote Farbe der polarisierten Molekelform ist auch bei der Adsorption an BaSO_4 , CaSO_4 und MgSO_4 in der angegebenen Reihenfolge gegen Wasser beständiger, d. h. die Moleküle werden schwerer von den Wassermolekülen verdrängt⁶).

b) Triphenylchlormethan und Hexaphenyläthan

Völlig analog verhält sich Triphenylchlormethan bei der Adsorption an BaSO_4 : Die C-Cl-Bindung wird so stark polarisiert, daß man das Spektrum des Kations beobachtet, das aus Messungen z. B. in H_2SO_4 -Lösung bereits bekannt ist⁷) und das auch von uns gemessen wurde (Abb. 6). Die gelbe Farbe des Kations ist noch wesentlich empfindlicher gegen Wasserspuren als die des Zwitterions von DMAB, weil das Kation mit Wasser zum farblosen Carbinol unter HCl-Austritt reagiert. Wichtig ist ferner der vollständige Ausschluß von Säurespuren (z. B. in gefälltem BaSO_4). Bemerkenswert ist, daß es nicht gelingt, das Kationspektrum bei der Adsorption an trockenem MgO zu erhalten.

Untersucht man mit der gleichen Methode das Spektrum des an oberflächenaktiven Adsorbentien adsorbierten Hexaphenyläthans⁸), wobei außer Feuchtigkeit auch

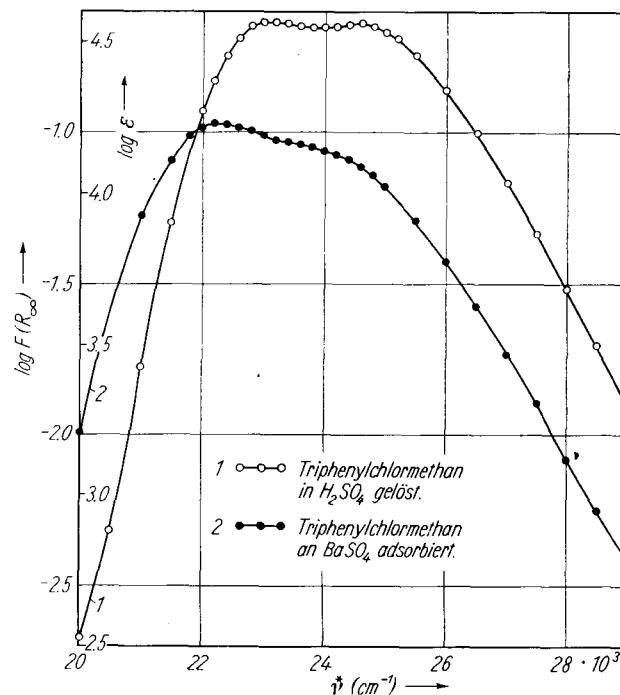


Abb. 6. Durchsichtsspektrum in konz. H_2SO_4 gelöst und diffuses Reflexionsspektrum von Triphenylchlormethan an BaSO_4 adsorbiert

Sauerstoff ausgeschlossen wurde, so findet man bei Zimmertemperatur keine Andeutung einer Dissoziation in die freien Radikale; dagegen tritt diese thermisch bei höherer Temperatur ein (Abb. 7): man beobachtet die aus

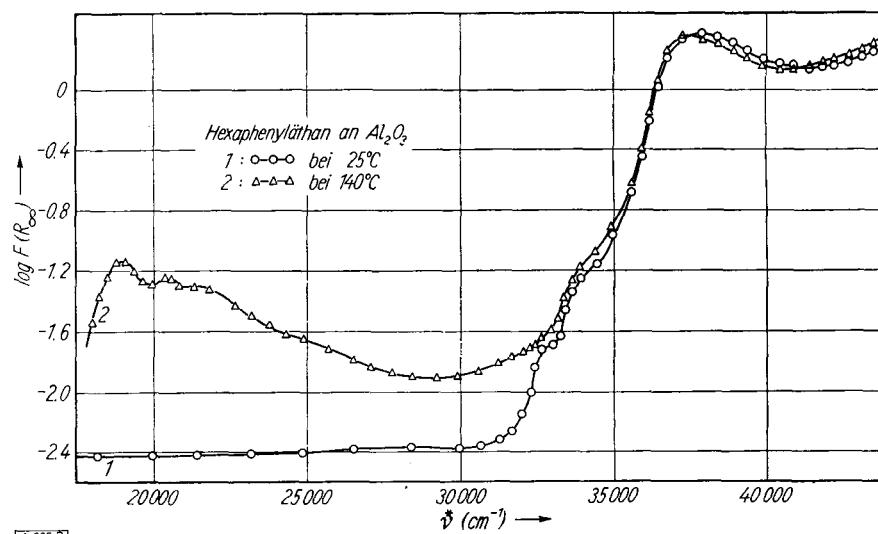


Abb. 7. Diffuses Reflexionsspektrum des Hexaphenyläthans an MgO bei verschiedenen Temperaturen

Lösungsspektren bekannte Bande mit Schwingungsstruktur bei etwa 20000 cm^{-1} .

c) s-Trinitrobenzol

Wie schon erwähnt wurde, kann man die Polarisation des p-Dimethylamino-azobenzols an Ionengittern wie BaSO_4 auch als eine Lewissche Säure-Base-Reaktion auffassen, wobei die Ba^{2+} -Ionen als Elektronenacceptor (Säure) und das DMAB als Elektronendonator (Base) fungieren. Die durch diese Chemisorption entstehende Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt wird je nach dem vorliegenden Fall mehr oder weniger unpolare Anteile besitzen, wie dies ja auch bei Lösungen von Erdalkalialzten der Fall ist, wie

⁶) Diese Beobachtungen sprechen gegen die Deutung von *de Boer*, daß der Farbumschlag bei der Adsorption auf dem Unterschied der Adsorptionsenergie vom Grund- und Anregungszustand beruhen soll. In diesem Fall müßte nämlich diese Erniedrigung der Anregungsenergie durch die Adsorption unabhängig vom Adsorbens sein (entsprechend der gleichen Bandenverschiebung bei BaSO_4 , CaSO_4 und MgSO_4) und zufällig genau den gleichen Betrag besitzen, wie der Unterschied der Anregungsenergie vom neutralen Farbstoff und Kation in Lösung. Wir möchten annehmen, daß die Chemisorption im wesentlichen nicht auf einer elektrostatischen Wechselwirkung der (positiven) $-\text{NR}_3$ -Gruppe mit dem negativen Anion des Adsorbens beruht, sondern auf der Bindung eines freien Elektronenpaars des Azo-Stickstoffes an die positiven Ionen des Adsorbens, wobei diese Bindung merklich unpolare Anteile enthält, ähnlich wie bei der Anlagerung des Protons. Wie die Erfahrung zeigt, werden nur bei merklich verschiedenen polaren bzw. unpolaren Bindungsanteilen derartig starke Bandenverschiebungen beobachtet, während rein elektrostatische Wechselwirkungskräfte sich sehr viel weniger in der Absorption bemerkbar machen.

⁷) L. C. Anderson, J. Amer. chem. Soc., 52, 4567 [1930], 57, 1673 [1935]; A. Bentley, A. G. Evans u. J. Halpern, Trans. Faraday Soc., 47, 711 [1951].

⁸) Diese Messungen wurden von G. Schreyer ausgeführt (vgl. Dissert., Tübingen 1957).

z. B. optische Messungen an den Erdalkalipikraten gezeigt haben⁹). Es ist nun natürlich auch der umgekehrte Fall möglich, daß das Adsorbens basische und das Adsorpt saure Eigenschaften besitzt, und daß deshalb bei der Chemisorption ein Elektronenaustausch in umgekehrter Richtung stattfindet. Ein solcher Fall liegt bei der Adsorption von s-Trinitrobenzol an MgO oder an bas. Al_2O_3 vor. Während s-Trinitrobenzol beim Vermahlen mit CaF_2 , SiO_2 usw. farblos adsorbiert wird, erhält man beim Vermahlen z. B. mit MgO ein rotes Adsorpt mit einem Absorptionsmaximum bei 21500 cm^{-1} (Abb. 8). Eluiert man das s-

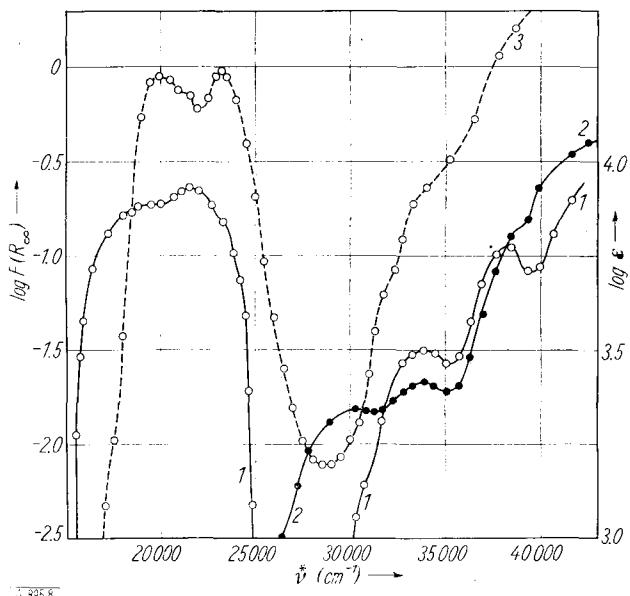
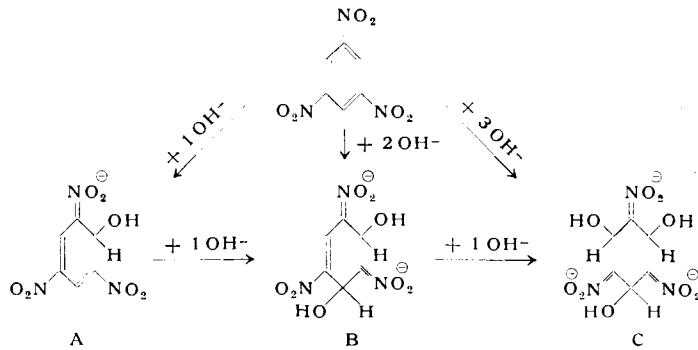


Abb. 8. Diffuses Reflexionsspektrum von s-Trinitrobenzol an SiO_2 bzw. MgO adsorbiert und in alkalischer Äthanol-Lösung (3)

⁹⁾ G. Kortüm u. K. Andrušow, unveröffentlicht.

Trinitrobenzol mit Methanol, so erhält man aus der Lösung das unveränderte farblose Präparat zurück. Die gleiche charakteristische Absorption im Sichtbaren zeigt s-Trinitrobenzol in alkalischer Äthanol-Lösung.

Nach polarographischen Untersuchungen¹⁰⁾ an alkalischen s-Trinitrobenzol-Lösungen läßt sich die Rottfärbung durch Anlagerung von OH^- -Ionen an den Benzol-Kern deuten, wobei die Entstehung der Formen A, B und C aus den Veränderungen der polarographischen Stromspannungskurve mit zunehmendem Alkali-Gehalt nachgewiesen werden konnte.



Die Ähnlichkeit der Spektren in alkalischer Lösung und an Oberflächen mit Elektronendonator-Eigenschaften führt zu dem Schluß, daß die O-Atome bzw. -Ionen der MgO -Phase als basische Gruppen wirken, die für die Chemisorption verantwortlich sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen sehr zu Dank verpflichtet.

Ein eingegangen am 4. August 1958 [A 895]

¹⁰⁾ L. Holleck u. G. Perret, Z. Elektrochem. 59, 114 [1955], 60, 463 [1956].

Zuschriften

Faktoren, welche die β - γ -Umwandlung des Ca_2SiO_4 verhindern

Von Prof. Dr. H. FUNK

Institut für anorgan. Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Beim Abkühlen des gewöhnlich bei 1100 – 1500°C hergestellten Ca_2SiO_4 entsteht, abhängig von a) bis d) (siehe unten), nicht die bei Raumtemperatur stabile rhombische γ -Form, sondern das hydraulisch aktive β - Ca_2SiO_4 . a) bis d) sind auch additiv wirksam.

a) Fremdionen, in „ausreichender“ Menge im Ca_2SiO_4 gelöst, verhindern die Umwandlung β - zu γ - Ca_2SiO_4 beim Abkühlen. Oxydisches Alkali, praktisch in jedem Ca_2SiO_4 enthalten, verhindert die β - γ -Umwandlung stets, wenn das $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \geq 0,3$ Mol-% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) gelöst enthält. Es läßt sich keine Konzentration angeben, unterhalb der es nicht mehr wirksam wäre. Bei sehr kleinen Ca_2SiO_4 -Kristallen ($\sim 1 \mu$) wirkt oxydisches Alkali auch noch in kaum bestimmbarer Konzentration hemmend ($< 0,01$ Mol-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$).

b) Sehr reines, fast alkalisches Ca_2SiO_4 ($< 0,01$ Mol-% Alkalioxyd) gewöhnlicher Korngröße (~ 20 bis 100μ) wandelt sich in die γ -Form um, wenn es einen CaO-Überschuß enthält. Sind die Ca_2SiO_4 -Kristalle aber klein (~ 1 bis 20μ), dann ist ein CaO-Überschuß ausschlaggebend für die Verhinderung der β - γ -Umwandlung; sind die Kristalle groß (20 bis 100μ), dann kann der CaO-Überschuß dadurch ausschlaggebend werden, daß zugleich geringe Alkalimengen ($< 0,1$ Mol-%) im Ca_2SiO_4 enthalten sind.

c) Aus $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$, bei 1300 – 1500°C primär entstandenes Ca_2SiO_4 fällt nach dem Erkalten mit Korndurchmessern von 30 bis 100μ an. Dadurch wird die Umwandlung zu γ begünstigt¹⁾.

Bei jedem Erhitzungs- und Abkühlungsvorgang verkleinern sich die Ca_2SiO_4 -Kristalle, wodurch der Anteil der β -Form entspr. größer werden kann, wie die Partikeldurchmesser kleiner werden. Ca_2SiO_4 mit $> 30 \mu$ Kristalldurchmesser wandelt sich beim Abkühlen in die γ -Form um, auch wenn es noch etwa $0,1$ Mol-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ enthält. Nach mehrfachem Erhitzen auf 1100°C entsteht bei gleichbleibendem Alkaligehalt ein Gemisch aus β und γ , der großkristalline Anteil des Ca_2SiO_4 enthält mehr γ , der kleinkristalline mehr β - Ca_2SiO_4 . Wird entstandenes β - Ca_2SiO_4 unter Quarz genügend lange bei 1150°C erhitzt, sinkt der Alkaligehalt auf $\sim 0,01$ Mol-% und es geht vollständig in γ - Ca_2SiO_4 bei gleichbleibender, kleiner Korngröße über.

Bei kleinsten Korndurchmessern ($\sim 1 \mu$) verhindert die Anwesenheit jeder der drei Faktoren die β - γ -Umwandlung. Bei einem CaO-Überschuß wird die Umwandlung in γ auch bei vollständiger Alkalifreiheit verhindert. Ebenso bleibt β bestehen, wenn schnell abgekühlt wird; flammenphotometrisch zu $0,005$ bis $0,01$ Mol-% bestimmte Alkalikonzentrationen führen an 1μ großen Kristallen noch sicher zur β -Form.

d) Schnelles Abkühlen verhindert bei reinen Ca_2SiO_4 -Präparaten ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} 0,01$ Mol-%) mit üblicher Korngröße (20 bis 100μ) nicht die Umwandlung. Nur zusätzlich zu einem oder mehreren der anderen stabilisierenden Faktoren ist durch schnelles Abkühlen, bes. bei kleinen Korngrößen, die Umwandlung in γ - Ca_2SiO_4 zu verhindern.

Alle Versuchsergebnisse über die β - γ -Umwandlung des Ca_2SiO_4 lassen sich durch die vier genannten Faktoren deuten, wenn das Zusammenwirken dieser Faktoren beachtet wird.

Ein eingegangen am 22. September 1958 [Z 673]

¹⁾ A. Guinier u. N. Yannaquis, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 244, 2623 [1957].