

Auswertung

Folgende Gleichgewichte sind bei niedrigen Deuterium-Gehalten zu berücksichtigen (f = flüssig, g = gas):

$$1) K_1 = \frac{(\text{HDO})_f (\text{H}_2\text{S})_g}{(\text{H}_2\text{O})_f (\text{HDS})_g} \quad (1)$$

$$2) K_2 = \frac{(\text{HDO})_g (\text{H}_2\text{S})_g}{(\text{H}_2\text{O})_g (\text{HDS})_g} \quad (2)$$

$$3) K_3 = \frac{(\text{H}_2\text{O})_f (\text{HDO})_g}{(\text{HDO})_f (\text{H}_2\text{O})_g} = \text{Dampfdruckverhältnis} = \alpha \quad (3)$$

$$\text{Somit: } K_1 = \frac{K_2}{\alpha}$$

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den Versuchsdaten ist zu berücksichtigen, daß außer flüssigem Wasser und gasförmigem Schwefelwasserstoff noch Wasserdampf und gelöster Schwefelwasserstoff anwesend sind. Folgende Bezeichnungen werden eingeführt:

(H₂O), (HDO), (H₂S) (HDS) = Molenbruch der betr. Molekel

a = Mole Wasser in flüss. Phase mit Molenbruch Deuterium = p

b = Mole Wasser in Gasphase mit Molenbruch Deuterium = q

c = Mole Schwefelwasserstoff in flüss. Phase Molenbruch Deuterium = j

d = Mole Schwefelwasserstoff in Gasphase Molenbruch Deuterium = l

Index 1 vor, Index 2 nach Gleichgewichtseinstellung.

Da definitionsgemäß:

$$p = \frac{1}{2} \frac{(\text{HDO})_f}{(\text{HDO})_f + (\text{H}_2\text{O})_f} \quad \text{u.} \quad 1 = \frac{1}{2} \frac{(\text{HDS})_g}{(\text{HDS})_g + (\text{H}_2\text{S})_g}$$

$$\text{und } (\text{HDO})_f + (\text{H}_2\text{O})_f = 1$$

$$\text{folgt } (\text{HDO})_f = 2p$$

$$(\text{HDS})_g = 2l \quad (\text{H}_2\text{O})_f = 1-2p$$

$$(\text{H}_2\text{S})_g = 1-2l$$

$$\text{somit } K_1 = \frac{p_2 (1-2l_2)}{l_2 (1-2p_2)} \quad (4)$$

Während p₂ massenspektrometrisch gemessen wird, ergibt sich l₂ aus folgenden Bilanzgleichungen:

Für die Wassereinwaage (a₁) gilt:

$$a_1 = a_2 + b_2$$

wobei b₂ aus Reaktionsvolumen und Wasserdampfdruck resultiert. Entsprechend gilt für die Schwefelwasserstoff-Menge (d₁)

$$d_1 = c_2 + d_2$$

Da höchstens 0,3% des vorhandenen Schwefelwasserstoffs im Wasser gelöst war, wurde dieser Anteil mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Bestimmung der Schwefelwasserstoff-Menge vernachlässigt. Für Deuterium gilt dann die Bilanzgleichung:

$$a_1 p_1 + d_1 l_1 = a_2 p_2 + b_2 q_2 + d_2 l_2$$

p₁, der Deuterium-Gehalt des Ausgangswassers wird gemessen, l₁, der natürliche Deuterium-Gehalt (1,48·10⁻⁴) ist bekannt, p₂ wird gemessen und q₂ läßt sich nach Gleichung (3) berechnen. Daraus ergibt sich l₂, so daß schließlich für die Berechnung von K₁ resultiert:

$$K_1 = \frac{d_1 p_2 (1-2l_1) - 2 \left\{ a_1 (p_1 - p_2) + b_2 p_2 \frac{(\alpha-1)(1-2p_2)}{\alpha-2p_2(\alpha-1)} \right\}}{a_1 (1-2p_2)(p_1 - p_2) + d_1 l_1 + b_2 p_2 \frac{(\alpha-1)(1-2p_2)}{\alpha-2p_2(\alpha-1)}} \quad (5)$$

Wie eine Abschätzung zeigt, gilt bei niedrigen Deuterium-Konzentrationen in erster Näherung

$$K_1 = \frac{p_2 d_1}{a_1 (p_1 - p_2)}$$

Beispiel:

$$t = 25,0^\circ \text{C}; V_{\text{Reakt.}} = 4271 \text{ cm}^3; a_1 = 0,09028 \text{ Mol};$$

$$d_1 = 0,1800 \text{ Mol}; b_2 = 0,00544 \text{ Mol}; p_1 = 0,0289;$$

$$p_2 = 0,0156. \text{ Somit nach (5) } K_1 = 2,31.$$

Mit einem Fehler der massenspektroskopischen Messung von 1%, ergibt eine Fehlerabschätzung für den relativen Fehler der Gleichgewichtskonstanten maximal 4%. Aus drei Messungen bei 25,0 ± 0,3 °C ergab sich K₁ = 2,35 ± 0,04. Dieser Wert stimmt mit dem aus der Bigeleisen'schen Formel⁷⁾ resultierenden überein (2,34), liegt aber deutlich oberhalb des von Roth und Mitarbeitern angegebenen Wertes von 2,259. Zu der Frage der Richtigkeit dieser Werte kann jedoch nicht kritisch Stellung genommen werden, weil aus den schon genannten Gründen keine weiteren Messungen von uns mehr ausgeführt und experimentelle Einzelheiten der französischen Messungen noch nicht veröffentlicht wurden.

Eingegangen am 24. September 1958 [A 914]

⁷⁾ K₁ = 1,051 exp. (218 ± 2)/T.

Analytisch-technische Untersuchungen

Bestimmung der spezifischen Oberfläche hydrophiler Stoffe aus der Phenol-Adsorption

Von Dr. H.-P. BOEHM und Dr. W. GROMES

Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt

Die BET-Gleichung der Mehrschichtenadsorption läßt sich auch auf die Adsorption von in unpolaren Lösungsmitteln gelöstem Phenol an hydrophilen Oberflächen anwenden. Die aus der Phenol-Adsorptionsisotherme erhaltenen spezifischen Oberflächen stimmen überein mit den aus der Stickstoff-Adsorption berechneten Werten. Die Konstante der BET-Gleichung hat im gleichen Lösungsmittel für gleich geartete Oberflächen stets nahezu den gleichen Wert. Es ist daher möglich, die spezifische Oberfläche aus einem Adsorptionswert zu bestimmen.

Einleitung

Die Größe der spezifischen Oberfläche ist von grundlegender Bedeutung für viele wichtige Vorgänge wie die Adsorption, den Ionenaustausch, die heterogene Katalyse u.a.m. Zu ihrer Bestimmung können verschiedenartige Methoden herangezogen werden. Bei dichten, kugelförmigen Teilchen, wie z. B. vielen Rußen und Kieselsäurefüllstoffen, ist eine direkte Ausmessung im Elektronenmikroskop möglich. Bei relativ groben, kugelförmigen Teilchen von einheitlicher Größe gibt die Berechnung der spezifischen

Oberfläche aus dem Strömungswiderstand für Gase¹⁾ einigermaßen richtige Werte.

Allgemeiner anwendbar ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus der Stickstoff-Adsorptionsisotherme nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)²⁾. Trotz vieler Mängel in den Voraussetzungen bei der Ab-

¹⁾ F. M. Lea u. R. W. Nurse, J. Soc. chem. Ind. 58, 277 [1939]; E. L. Gooden u. C. M. Smith, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12, 479 [1940]; R. L. Blaine, Amer. Soc. Testing Mater. Bull. No. 108, 17 [1941].

²⁾ S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 [1938].

leitung der BET-Gleichung stimmen die daraus berechneten Oberflächen gut mit den nach absoluten Methoden (Verfahren von Harkins und Jura³⁾ bzw. elektronenmikroskopisch^{4, 5)}) bestimmten Werten überein, wenn Stickstoff bei 77 bis 78°K (Siedepunkt des Stickstoffs) adsorbiert wird. Doch hat das BET-Verfahren den Nachteil, daß es einen größeren apparativen Aufwand erfordert und sehr zeitraubend ist. Man hat daher versucht, andere Adsorptionsverfahren anzuwenden.

So wurde die Adsorption von Farbstoffen, wie Kristallviolett, Orange II⁶⁾, Methylenblau⁷⁾ oder Ponceau II R⁸⁾, aus wässriger Lösung vorgeschlagen. Während die Adsorption von Methylenblau an hydrophoben Rußen befriedigende Oberflächenwerte gibt⁵⁾, machen sich an hydrophilen Oberflächen oft die Säure- oder Basennatur von Oberfläche und Farbstoff störend bemerkbar⁹⁾. Iler¹⁰⁾ beschrieb die Adsorption von Methylrot aus Benzol an hydrophilen Kieselsäureoberflächen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die colorimetrische Bestimmung von Methylrot schwierig ist, da dieser Farbstoff sein Adsorptionsspektrum während der Belichtung ändert¹¹⁾.

In einer Reihe von Arbeiten¹²⁾ wurde die Adsorption von Fettsäuren, vorzugsweise Stearinsäure, aus Lösung in Benzol oder Methanol vorgeschlagen. Beim Nacharbeiten fanden wir aber, daß die Ergebnisse durch saure oder alkalische Reaktion der Oberflächen beeinflusst werden.

Adsorption von Phenol

Die Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung hat sich zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche hydrophober Stoffe als sehr gut geeignet erwiesen^{5, 13)}. Es wurde darum vorgeschlagen¹⁴⁾, die Adsorption von Phenol aus Tetrachlorkohlenstoff-Lösung zur Messung hydrophiler Oberflächen zu benützen. Phenol hat gegenüber den anderen genannten Stoffen den Vorteil, daß es nur äußerst schwach sauren Charakter zeigt.

Phenol wird reversibel adsorbiert. Aus einer mit Phenol belegten Probe von Aerosil ließ sich mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff das Phenol so weit auswaschen, daß in einer mit Natronlauge gelösten Probe des Aerosils mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazolon¹⁵⁾ kein Phenol mehr nachgewiesen werden konnte.

Bei der Phenol-Methode wurde zunächst, wie bei fast allen Bestimmungen aus der Adsorption von Farbstoffen oder Fettsäuren, angenommen, daß die Adsorptionsisotherme im wesentlichen dem Langmuir-Typ folgt, d. h. mit steigender Konzentration einem Endwert zustrebt, bei dem die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht des Adsorbats bedeckt ist. Der Platzbedarf des Phenols wurde zu 3,2 m²/mg angenommen, da dann eine einigermaßen befriedigende Übereinstimmung mit im Elektronenmikroskop und nach BET gemessenen Oberflächen erreicht wurde. Doch wurden kleine Oberflächen stets zu groß gemessen.

Hansen, Fu und Bartell¹⁶⁾ beobachteten bei der Adsorption von Carbonsäuren, Alkoholen und Phenol aus wässriger Lösung an Kohlenstoffen, daß die Adsorptionsisother-

men analog den Gasadsorptionsisothermen S-förmig verlaufen (Typ II nach Brunauer) und also auf Mehrschichten-Adsorption deuten. Wir fanden⁵⁾, daß sich auch die Phenol-Isothermen an Ruß aus wässriger Lösung ohne weiteres nach der BET-Gleichung auswerten lassen und nach Zuordnung eines Platzbedarfs von 2,64 m² pro mg Phenol Werte für die spezifische Oberfläche geben, die mit den BET-Werten und mit der Ausmessung im Elektronenmikroskop sehr gut übereinstimmen.

So war anzunehmen, daß auch bei der Adsorption von Phenol aus unpolaren Lösungsmitteln Mehrschichten-adsorption eintritt und damit die Auswertung der Adsorptionsisotherme nach der BET-Gleichung — ebenso wie natürlich auch bei allen anderen Stoffen mit begrenzter Löslichkeit — möglich sei. Um sicher zu gehen, wurden die vollständigen Adsorptionsisothermen bis dicht an die Sättigungskonzentration aufgenommen.

Die Konzentrationsänderungen der Phenol-Lösung wurden interferometrisch verfolgt. Dieses Verfahren, das den Unterschied in der Lichtbrechung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel ausnützt, ist von der absoluten Größe der Konzentration unabhängig und daher zur Messung kleiner Konzentrationsunterschiede in konzentrierten Lösungen gut geeignet.

Das Lösungsmittel sollte folgenden Anforderungen genügen: Keine polaren Gruppen enthalten, also möglichst ein Kohlenwasserstoff sein; geringen Dampfdruck bei Zimmertemperatur besitzen; ausreichendes Lösungsvermögen für Phenol haben, aber nach Möglichkeit nicht über 10 g/100 ml (da die Auswertung nach BET die Anwendung von zu 5–20% gesättigten Lösungen voraussetzt, sehr große absolute Konzentrationen aber nicht erwünscht sind); möglichst groß sollte der Unterschied in der Brechzahl gegenüber Phenol sein (dadurch wird die interferometrische Bestimmung empfindlicher); erschwinglicher Preis. Die Wahl fiel auf Dekan (Siedepunkt 170–180 °C). Da dieses Lösungsmittel ein Gemenge verschiedener Homologen und Isomeren ist, muß allerdings bei jeder Lieferung die Eichkurve (Interferometereinstellung gegen Phenol-Konzentration) neu aufgenommen werden.

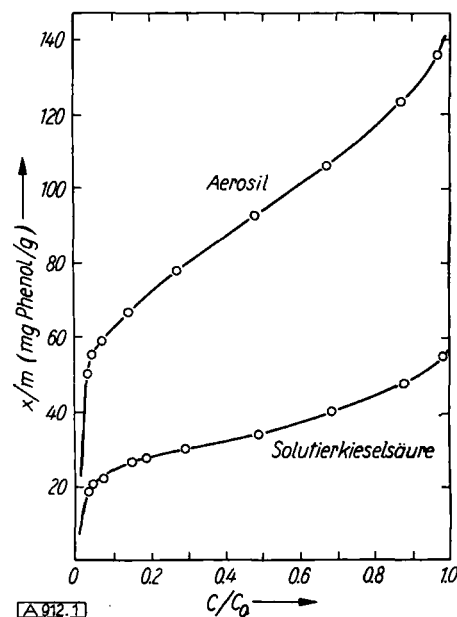


Abb. 1. Adsorptionsisothermen von Phenol an Kieselsäure-Füllstoffen aus Lösung in Dekan

Abb. 1 zeigt die Adsorptionsisothermen von Phenol (in Dekan gelöst) an zwei Kieselsäure-Füllstoffen, „Aerosil“ und „Solutierkieselsäure“. Man erkennt deutlich den für multimolekulare Adsorption typischen auch bei hohen Konzentrationen ansteigenden Verlauf der Isothermen.

Werden die Isothermen nach der linearen Form der BET-Gleichung

$$\frac{c/c_0}{x/m(1-c/c_0)} = \frac{1}{(x/m)_m K} + \frac{K-1}{(x/m)_m K} \cdot \frac{c}{c_0}$$

³⁾ W. D. Harkins u. G. Jura, ebenda 66, 1362 [1944].

⁴⁾ E. M. Dannenberg u. H. J. Collyer, Ind. Engng. Chem. 41, 1607 [1949].

⁵⁾ A. Clauss, H.-P. Boehm u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. 290, 35 [1957].

⁶⁾ W. W. Ewing u. F. W. J. Liu, J. Colloid Sci. 8, 204 [1953].

⁷⁾ F. Paneth u. A. Radu, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1221 [1924].

⁸⁾ F. Paneth u. W. Vorwerk, Z. physik. Chem. 101, 480 [1922].

⁹⁾ Vgl. D. Graham, J. physik. Chem. 59, 896 [1955].

¹⁰⁾ R. K. Iler: The colloid chemistry of silica and silicates, Cornell University Press, Ithaca N.Y. 1955, S. 104.

¹¹⁾ A. Thiel u. W. Springemann, Z. anorg. allg. Chem. 176, 112 [1928].

¹²⁾ W. D. Harkins u. D. M. Gans, J. Amer. chem. Soc. 53, 2804 [1931]; H. A. Smith u. J. F. Fuzek, ebenda 68, 229 [1946]; H. E. Ries, M. F. L. Johnson u. J. S. Melik, J. physik. Colloid. Chem. 53, 638 [1949]; A. S. Russell u. C. N. Cochran, Ind. Engng. Chem. 42, 1332 [1950]; C. Orr u. P. T. Bankston, J. Amer. ceram. Soc. 35, 58 [1952].

¹³⁾ U. Hofmann u. W. Lemcke, Z. anorg. allg. Chem. 208, 194 [1932].

¹⁴⁾ H. Kunowski u. U. Hofmann, diese Ztschr. 67, 289 [1955].

¹⁵⁾ R. W. Martin, Analytic. Chem. 21, 1419 [1949].

¹⁶⁾ Ying Fu, R. S. Hansen u. F. E. Bartell, J. physik. Colloid Chem. 52, 374 [1948]; R. S. Hansen, Ying Fu u. F. E. Bartell, J. physik. Chem. 53, 769 [1949].

aufgetragen, so erhält man in dem unteren Konzentrationsbereich (bis etwa $c/c_0 = 0,25$) Gerade, aus deren Steigung und Ordinatenabschnitt, wie üblich, die in der Monoschicht adsorbierte Menge Phenol bestimmt werden kann. In der Gleichung bedeuten

c = Gleichgewichtskonzentration
 c_0 = Sättigungskonzentration (3,75 g Phenol/100 ml Lösung in Dekan)
 x/m = adsorbierte Menge Phenol (angegeben in mg/g Adsorbens)
 $(x/m)_m$ = in der Monoschicht adsorbierte Menge Phenol
 K = Konstante.

Die Konstante K ist nach der Ableitung der BET-Gleichung gegeben durch:

$$K \approx e(E_A - E_L)/RT,$$

wobei

E_A = Adsorptionswärme in der 1. Schicht

E_L = Adsorptionswärme in der 2. bis n. Schicht
 (= Lösungswärme des Phenols).

Voraussetzung für die Anwendung der BET-Gleichung auf die Adsorption aus Lösungen ist, daß das Lösungsmittel von der Oberfläche wesentlich schwächer gebunden wird als das Adsorbat. Die Abnahme der freien Enthalpie bei der Adsorption muß die durch die Verdrängung des Lösungsmittels von der Oberfläche bewirkte Zunahme der freien Enthalpie kompensieren. Tatsächlich wurden an Kieselsäure mit unpolaren Flüssigkeiten erheblich kleinere freie Immersionsenthalpien gemessen, als z. B. mit Methanol¹⁷⁾.

In Abb. 2 sind einige nach der BET-Gleichung berechnete Adsorptionsisothermen dargestellt. Durch Vergleich der $(x/m)_m$ -Werte mit den nach dem Standardverfahren aus der Stickstoff-Adsorption bestimmten Oberflächen wurde der Platzbedarf von 1 mg Phenol zu 2,57 m² ermittelt. (40,2 Å² pro Phenol-Molekel.) (Der Auswertung der Stickstoff-Adsorptionsisothermen wurde ein Platzbedarf der N₂-Molekeln von 16,2 Å² zugrunde gelegt.)

Bei der Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung an Rußen war ein Platzbedarf von 41,3 Å² gefunden worden. Für flach liegende Phenol-Molekeln läßt sich aus den molekularen Abmessungen ein Platzbedarf von etwa 38 Å² berechnen. Ein ähnlicher Wert ergibt sich für eine aufrechtstehende, um die lange Achse rotierende Phenol-Molekel. Doch erscheinen Spekulationen über die Lage der Phenol-Molekeln müßig, da möglicherweise auch etwas Lösungsmittel in der „Monoschicht“ enthalten ist¹⁸⁾.

Tabelle 1 bietet einen Vergleich der aus der Phenol-Adsorption berechneten spezifischen Oberflächen von Kieselsäure-Füllstoffen und Tonen mit den mit Stickstoff bestimmten Oberflächen. Da die Kieselsäure-Füllstoffe aus

¹⁷⁾ J. J. van Voorhuis, R. G. Craig u. F. E. Bartell, ebenda 61, 1513 [1957].

kugelähnlichen Teilchen bestanden, wurde bei einigen von ihnen die spezifische Oberfläche auch mit Hilfe des Elektronenmikroskops bestimmt.

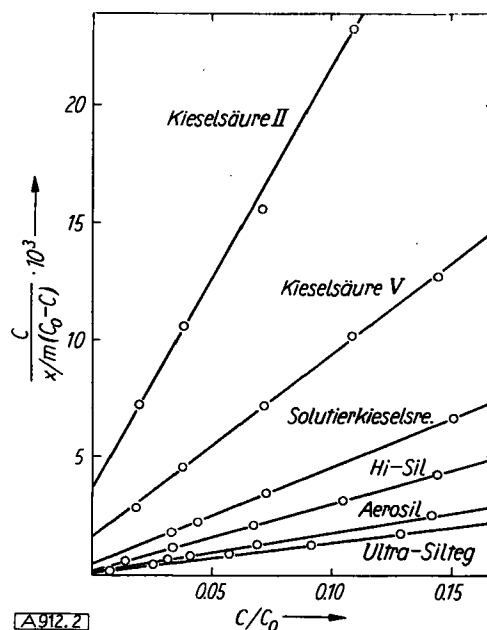


Abb. 2. Phenol-Adsorptionsisothermen (Darstellung nach BET) an einigen Kieselsäure-Füllstoffen

Die untersuchten Kieselsäure-Füllstoffe, zum großen Teil bekannte technisch verwendete Füllstoffe, sind in ihrem Verhalten im Kautschuk an anderer Stelle¹⁴⁾ beschrieben worden. Sie sind in der Gestalt ihrer Teilchen und in dem lockeren Bau ihrer Aggregate den Rußen sehr ähnlich. Abb. 3 und 4 bringen als Beispiele die Elektronenmikroskopbilder des „Aerosils“ und der „Kieselsäure V“.

Die Teilchen (Kristalle) der Tone haben die Gestalt von dünnen Plättchen mit Ausnahme des Metahalloysits, der aus dünnen Fasern besteht, die wahrscheinlich röhrenförmig sind. Um für die Stickstoff-Adsorption bei den Tonen die Oberfläche der Kristalle möglichst weitgehend zugänglich zu machen, wurden Präparate verwendet, die aus Gelen durch Gefriertrocknung hergestellt worden waren.

Tabelle 1 zeigt, daß sich die BET-Gleichung trotz aller Mängel und groben Vereinfachungen auch auf das System Phenol/organisches Lösungsmittel anwenden läßt. Die spezifischen Oberflächen werden von sehr großen bis zu sehr

Substanz	Spezif. Oberfläche m ² /g				Konstanten d. BET-Gleichung	
	Elektron.-Mikrosk.	N ₂ -Adsorpt.	Phenol-Adsorpt. (Isotherme)	Phenol-Adsorpt. (1-Punkt)	K Phenol-Dekan	K Phenol-CCl ₄
Kieselsäure-Füllstoffe:						
Ultra Silreg VN 3		205	211	204	90	
Aerosil K 3 B	140	160	157	162	90	400
Hi-Sil	100	93	94	96	85	250
Solutierkieselsäure	60	57	60	60,5	90	400
Kieselsäure V		31,5	32	29,5	90	
Kieselsäure II	15	16,5	16	14	75	300
Tone:						
Frantex B (Fire-Clay-Typ)		62	63	67	200	
Kolloidkaolin von Chodau (Kaolinit)		25	30	29	170	
Zettlitzer Kaolin (Kaolinit)		22	22	21	190	
China Clay Nr. 10 (Kaolinit)		14	15	14	150	
Schnalppenbacher Kaolin OF (Kaolinit)		6,5	7	6,5	200	
Glimmer von Sárospatak (Illit)		41	50	—	300	
Metahalloysit von Djebel Debar		60	61	63	180	

Tabelle 1. Spezifische Oberflächen und Konstanten der BET-Gleichung

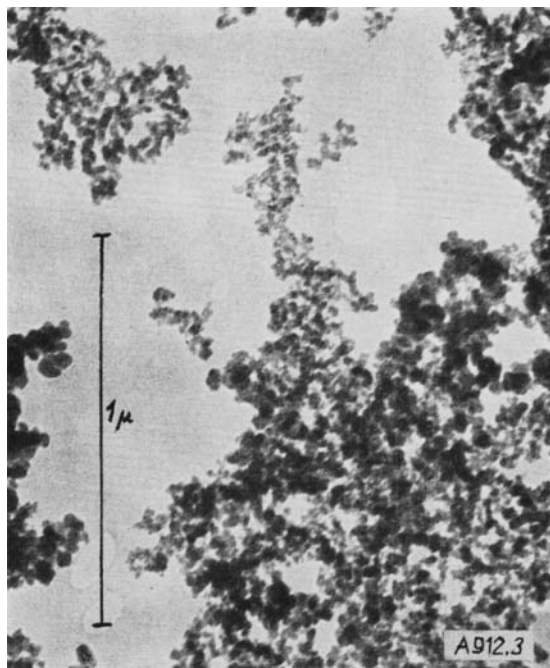


Abb. 3. Aerosil

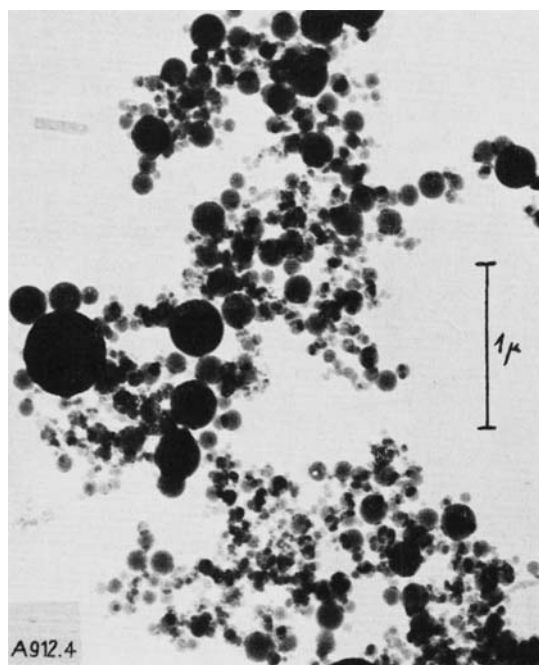


Abb. 4. Kieselsäure V

kleinen Werten richtig wiedergegeben. Lediglich bei dem Kolloidkaolin von Chodau und dem Illit von Sáropatak traten größere Differenzen auf, wobei die Phenol-Werte über den Stickstoff-Werten lagen.

Die höheren Werte sind wahrscheinlich zutreffender. Da gerade diese beiden Tone besonders dünne und schmierige Kristallplättchen besitzen, ist es nicht unwahrscheinlich, daß bei ihnen trotz der Gefriertrocknung die Kristallplättchen teilweise so fest miteinander verklebt sind, daß ein Teil der Oberfläche für den Stickstoff unzugänglich wird, während das Schütteln mit der Phenol-Lösung eine bessere Aufteilung bewirkt. Auch das Anionen- und Kationenaustauschvermögen spricht dafür, daß die höheren mit Phenol bestimmten Werte die besseren sind, worauf wir an anderer Stelle¹⁸⁾ näher eingehen werden.

Durch die Phenol-Adsorption ist eine Möglichkeit zur einfachen und genauen Bestimmung von spezifischen Oberflächen hydrophiler

Substanzen gegeben. Bei niederen Phenol-Konzentrationen ist die Verwendung eines Interferometers nicht notwendig, da dann die übliche Bestimmung durch bromatometrische Titration nach Überführung des Phenols in die wässrige Phase durch Ausschüteln mit Natronlauge hinreichend genau ist.

Allerdings hat das Verfahren noch den Nachteil, daß zur Auswertung nach der BET-Gleichung mehrere (etwa 5 bis 6) Adsorptionswerte im Konzentrationsbereich $c/c_0 = 0,05$ bis 0,2 bestimmt werden müssen. Dies läßt sich aber nach folgendem Verfahren umgehen: Bei der Auswertung der Phenol-Adsorptionsisothermen fiel auf, daß die Konstante K der BET-Gleichung im gleichen Lösungsmittel bei jeder Stoffgruppe sehr nahe beieinander liegende Werte besaß.

Dies ist nicht erstaunlich, denn es ist zu erwarten, daß die Adsorptionswärme in der 1. Schicht von der Art der Oberfläche abhängig ist, bei gleich gearteten Oberflächen aber gleich ist. Damit hat aber auch, wie aus der oben angeführten Gleichung folgt, K den gleichen Wert. Weiter wirken sich kleine Unterschiede in E_A weniger aus, wenn $E_A - E_L$ groß ist, wie dies bei der Adsorption von polaren Stoffen an polaren Oberflächen aus unpolarem Lösungsmittel der Fall ist.

Tabelle 1 enthält die Werte von K für das System Phenol-Dekan und einige Werte für das System Phenol-Tetrachlorkohlenstoff. Die Werte für K stimmen im System Phenol-Dekan meist auf etwa $\pm 10\%$ überein.

Die Abweichung bei dem Illit von Sáropatak dürfte auf dem Unterschied in der Struktur im Vergleich zum Kaolinit zurückzuführen sein. Beim Kaolinit und Fire-Clay-Typ sowie beim Halloysit bzw. Metahalloysit wird eine Basisfläche des Kristalls von einer $(Si_2O_5)_x$ -Schicht, die andere von den OH-Ionen der Hydrargillit-Schicht gebildet; beim Illit, der den Glimmern ähnlich ist, sind beide Basisflächen gleich, nämlich $(Si_2O_5)_x$ -Schichten. Daß bei den Kieselsäurefüllstoffen „Solutierkieselsäure“ und „Kieselsäure II“ bzw. V ein Gehalt von Si und SiC auf die Größe von K keinen Einfluß hat, ist in Einklang mit der Beobachtung, daß die Oberfläche dieser Stoffe aus einer dünnen Schicht amorpher Kieselsäure besteht¹⁹⁾.

Die im System Phenol-Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Werte zeigen erheblich größere Schwankungen. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß es ziemlich schwierig ist, mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel genaue Messungen auszuführen. Infolge des hohen Dampfdruckes treten bei allen Operationen unkontrollierbare Verluste auf, die sich nur schwer vermeiden lassen.

Außerdem ist Phenol in Tetrachlorkohlenstoff wesentlich besser löslich als in Dekan. Deshalb — interferometrische Messungen waren in diesem System wegen der leichten Verdampfung nicht möglich — konnte der Verlauf der Isothermen nur im untersten Bereich der relativen Konzentration bestimmt werden.

Setzt man in die BET-Gleichung die Konstante K als gegeben ein, so kann man aus einem Meßpunkt die spezifische Oberfläche berechnen, worauf schon Brunauer, Emmett und Teller hingewiesen haben:

$$O = F \cdot (x/m)_m$$

wobei F der Platzbedarf von 1 mg Phenol ist. Bei entsprechender Umformung lautet die BET-Gleichung dann

$$O = F \cdot x/m \cdot \frac{K-1}{K} \cdot (c_0/c-1) \left(c/c_0 + \frac{1}{K-1} \right)$$

Diese Formel kann ohne ins Gewicht fallenden Fehler noch weiter vereinfacht werden, wenn K groß ist:

$$O = F \cdot x/m \cdot (c_0/c-1) \left(c/c_0 + 1/K \right)$$

Diese Gleichungen dürfen natürlich nur in dem Konzentrationsbereich von etwa 0,05 bis 0,2, entsprechend der Gültigkeit der BET-Gleichung, angewendet werden. Es ist günstiger, bei möglichst hoher relativer Konzentration zu messen, da dann ein Fehler bei K weniger ins Gewicht fällt.

¹⁹⁾ Die Apparatur wurde im wesentlichen zusammengestellt nach den Angaben in: W. E. Barr u. V. J. Anhorn: Scientific and Industrial Glass Blowing Techniques, Instruments Publishing Company, Pittsburgh, Pa., 1949, S. 257–283.

¹⁸⁾ G. I. Finch u. H. Wilman, Trans. Faraday Soc. 33, 337 [1937]; S. G. Clark u. P. F. Holt, J. chem. Soc. [London] 1957, 5007.

In der 5. Spalte der Tabelle 1 sind die mit Hilfe dieser Gleichungen errechneten spezifischen Oberflächen verzeichnet. Es wurden jeweils Meßwerte eingesetzt, die bei einer relativen Konzentration von ungefähr 0,1 lagen. Als Mittelwert für K wurde bei den Kieselsäurefüllstoffen 90 und bei den Tonen 180 verwendet.

Diese Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus einem Meßpunkt ist besonders bei Reihenuntersuchungen von Vorteil, da bei der Adsorption aus Lösungen der Arbeitsaufwand proportional der Zahl der Meßpunkte steigt. Zuvor muß allerdings für den gegebenen Oberflächentyp und das verwendete Lösungsmittel der Wert von K aus einigen Isothermen berechnet werden. Bei der Gasadsorption hingegen hat ein solches Ein-Punkt-Verfahren wenig Sinn, da der größte Teil der Zeit für die Vorbereitung und Entgasung der Proben und die Bestimmung des toten Volumens benötigt wird, während es kaum einen Zeitunterschied bedeutet, ob man einen oder mehrere Punkte auf der Isotherme mißt.

Experimenteller Teil

Vorbehandlung: Das Debye-Scherrer-Diagramm der Kieselsäurefüllstoffe zeigte bei „Ultra Silteg VN 3“, „Aerosil K 3 B“ und „Hi-Sil“ nur die diffusen Interferenzen der amorphen Kieselsäure. Die „Solutierkieselsäure“ und die „Kieselsäuren II und V“ enthielten außerdem noch geringe Mengen Silicium und Siliciumcarbid. Vor den Adsorptionsversuchen wurden alle Proben bei 105–110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Tone wurden vor der Untersuchung von Huminsäuren befreit. Sie wurden dazu mit 30proz. H_2O_2 angefeuchtet und 4–5 h stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, bis der Brei zu spritzen begann. Diese Behandlung wurde 3–4 mal wiederholt. Schließlich wurde wieder in Wasser aufgenommen und auf Membranfiltern filtriert.

Der feinteilige Ton „Frantex B“, der aus der Nähe von Provins (Frankreich) stammt, enthielt ursprünglich nach der Röntgenanalyse noch 5 % Quarz und 5 % Glimmer. Durch wiederholte Sedimentation konnten alle Verunreinigungen entfernt werden, so daß das Röntgendiagramm nur noch die Interferenzen des Kaolinit vom Fire-Clay-Typ zeigte. Die übrigen Tone enthielten höchstens 6 % Fremdbestandteile (Quarz und Glimmer bei den Kaolinen, Quarz und Calcit beim Illit). Vor den Adsorptionsversuchen wurden die Proben bei 120 °C getrocknet. Der Halloysit ist danach in Metahalloysit übergegangen.

Stickstoff-Adsorption: Die Stickstoff-Adsorptionsisothermen wurden in der üblichen Gasadsorptionsapparatur¹⁹⁾ gemessen. Handelsüblicher Reinstickstoff wurde durch Überleiten über aktives Kupfer völlig von Sauerstoff befreit und durch Ausfrieren mit flüssiger Luft getrocknet. Für die Volumeichungen diente spektralreines Helium. Die Adsorptionsmessungen geschahen bei 77–78 °K.

Um bei den plättchenförmigen Tonmineralen eine zu dichte Packung zu verhindern, wurden nach A. Weiß, R. Fahn und U. Hofmann²⁰⁾ thixotrope Gele hergestellt und die lockere Packung der Tonteilchen durch Gefriertrocknung fixiert. Nach Entgasung bei 120 °C wurden die Stickstoff-Adsorptionsisothermen aufgenommen.

Elektronenmikroskopische Untersuchung: Die Kieselsäure-Füllstoffe wurden in n/100 Ammoniak aufgeschüttelt und die Suspension auf die Kollodiumfolien der Objektträgerblenden aufgetragen. Die Aufnahmen wurden mit 25000facher Vergrö-

ßerung gemacht und optisch auf etwa das Doppelte nachvergrößert. Die Teilchen wurden mit Hilfe einer Meßlupe auf 0,1 mm ausgemessen. Die spezifische Oberfläche berechnet sich bei kugelförmigen Teilchen zu $O = 3 \bar{r}^2 / \rho \cdot \bar{r}^3$, wobei ρ die Dichte (2,2 g/cm³), \bar{r}^2 und \bar{r}^3 die Mittel über den Quadraten bzw. den Kuben der Teilchenradien sind. Als charakteristisches Beispiel ist in Abb. 5 die Verteilung der Teilchendurchmesser bei „Aerosil K 3 B“ wiedergegeben.

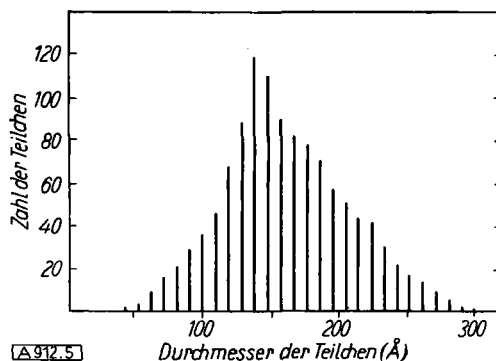


Abb. 5. Verteilung der Teilchengröße bei „Aerosil“ (Zahl der ausgemessenen Teilchen: 1188)

Phenol-Adsorption: Zur Bereitung der Phenol-Lösungen wurde Phenol längere Zeit über P_2O_5 getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel, CCl_4 und Dekan, wurden zur völligen Trocknung durch eine mit einem Molekelsieb (Linde's Molecular Sieves, Type 4 A) gefüllte Kolonne geschickt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde ein Überschuß von Phenol bei etwas erhöhter Temperatur gelöst und dann die Lösung mit einem Bodenkörper von Phenol einige Wochen bei 20 °C unter gelegentlichem Umschütteln aufbewahrt. Der Gehalt der Lösungen wurde in einem im Verhältnis 1:100 verdünnten Teil der Lösung durch bromatometrische Titration bestimmt. Zur Überführung in die wässrige Phase wurden die Lösungen in Dekan mit 2 n Natronlauge ausgeschüttelt; Lösungen in CCl_4 wurden mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt und mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt, bis alles CCl_4 verdampft war. Die Löslichkeit in Dekan betrug 3,75 g Phenol pro 100 ml Lösung, in CCl_4 45 g pro 100 ml Lösung.

Zur Bestimmung der Adsorption aus Dekan-Lösung wurden je nach der zu erwartenden Adsorption 0,5 bis 2 g Substanz in Normalschliff-Flaschen mit 50 ml Phenol-Lösung versetzt. Nach 12-stündigem Schütteln wurde ein Teil der überstehenden Lösung abpipettiert und in die Küvetten des Interferometers (80 mm Schichtlänge) gefüllt. Die Lösung wurde gegen die ebenfalls 12 h geschüttelte Ausgangslösung gemessen. Alle Operationen fanden in einem auf $20 \pm 0,5$ °C thermostatisierten Raum statt.

Der Gehalt der Lösungen in CCl_4 wurde, wie beschrieben, titrimetrisch bestimmt.

Wir sind Prof. Dr. U. Hofmann für die Anregung zu dieser Untersuchung und für wertvolle Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet.

Den European Research Associates, Brüssel, danken wir für die Unterstützung mit Stipendien und Gerätemitteln. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft half uns durch Bereitstellung des Elektronenmikroskops mit Zusatzgeräten. Dem Fonds der Chemie sind wir für die Beschaffung wertvoller Geräte dankbar.

Eingegangen am 8. Oktober 1958 [A 912]

Zuschriften

Anodisches Verhalten der Amidosulfosäure

Von Dr. A. KRETTLER und Dr.-Ing. W. TESKE

Wissenschaftlich-Anorganisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG.

Im Laufe von Untersuchungen über die Reaktionen der in der Amidosulfosäure bzw. deren Salzen vorliegenden NH_2 -Gruppe fanden wir, daß im Anodenraum einer Diaphragmenzelle, die z. B. Kaliumamidosulfonat enthält, das zuerst von Konrad und Pellens (1926) dargestellte azodisulfonsaure Kalium $KSO_3-N=N-SO_3K$ gebildet wird. Die anodische Oxydation verläuft recht glatt an

blankem Platin. Der Anolyt, welcher das Amidosulfonat in 5-molarer Kalilauge enthält, muß während der Elektrolyse (Stromdichte 2,0 Amp/dm²) auf etwa 4 °C gehalten werden.

Die Azo-Verbindung fällt als Kristallbrei von schwach gelber Farbe an und läßt sich durch eine Reihe gekühlter Waschflüssigkeiten (starke Kalilauge, Methanol, Aceton) reinigen. Die Stromausbeute betrug 62 %, die Stoffausbeute 66 %.

Unter entspr. Bedingungen und einer um ca. 8 °C tieferen Temperatur ließ sich auch die noch weniger beständige (nicht isolierte) Natrium-Verbindung erhalten.

Eingegangen am 5. Dezember 1958 [Z 715]