

salzlösung als Elutionsmittel zwar Purin-Derivate von Pyrimidin-Derivaten gleichen Typs (z.B. Adenosin-diphosphat von Uridin-diphosphat) getrennt werden können, sind Trennungen innerhalb der Purin-Gruppe (z. B. Adenosin-diphosphat von Guanosin-diphosphat) oder innerhalb der Pyrimidin-Gruppe (z. B. Cytidin-diphosphat von Uridin-diphosphat) auf diese Weise nicht möglich. Eine gute Trennung dieser Verbindungen gelingt jedoch bei Verwendung von verdünnter Salzsäure als Elutionsmittel (Abb. 3, Tabelle 2).

### Zusammenfassung und Ausblick

1. Die Methode der Chromatographie von Nucleinsäure-Derivaten an Ecteola-Schichten ermöglicht die schonende Trennung geringer Mengen ähnlicher Verbindungen in kürzester Zeit und ohne apparativen Aufwand.

2. Die chromatographische Trennung von Oligo- und Polynucleotiden scheint an Ecteola-Schichten ebenso möglich zu sein wie an Ecteola-Säulen.

3. Es ist zu erwarten, daß man durch Anwendung der Gradiententechnik (Veränderung von ionaler Konzentration und  $p_H$  des Elutionsmittels während der Chromatographie) eine verbesserte Trennung der Verbindungen erzielen kann.

Hierüber sowie über das Verhalten weiterer Ionenaustauscher in der Dünnschichtchromatographie, besonders mit Bezug auf die Chromatographie von Protein-Derivaten, wird später berichtet werden.

### Experimenteller Teil

#### a) Herstellung der Ecteola-Schicht

80 g käufliche Ecteola-Cellulose wird zweimal mit je 800 ml dest. Wasser, dann dreimal mit je 250 ml Aceton gewaschen. Der Austauscher wird drei Stunden bei 105 °C getrocknet und in einer Kugelmühle zu Teilchen einer durchschnittlichen Korngöße von

12–25  $\mu$  zerkleinert. 15 g dieses Pulvers werden in einem Mörser mit 30 ml einer 0,25-proz. Collodiumlösung<sup>17,18</sup> verrührt, schnell durch ein Sieb DIN 1171, Nr. 30 gegeben<sup>19</sup>), in das Streichgerät gefüllt, noch einmal kurz aufgerührt und in üblicher Weise aufgetragen<sup>20</sup>. 15 g Ecteola-Pulver reichen für 12 bis 15 Platten (5×20 cm) oder für 6 bis 7 Platten (10×20 cm). Die Platten bleiben am besten zum Trocknen über Nacht bei Raumtemperatur liegen, können aber auch 1 bis 2 h bei 60 °C getrocknet werden. Die so hergestellten Schichten besitzen eine große mechanische Stabilität. Die Platten können in Stapeln von etwa 10 Stück gelagert werden; eine Aufbewahrung im Exsikkator ist nicht erforderlich.

#### b) Chromatographie an der Schicht

Diese wird in offenen Bechergläsern mit verdünnten Elektrolytlösungen als Laufmittel ausgeführt. Die Substanzen (im allgemeinen 2·10<sup>-2</sup> bis 2·10<sup>-3</sup>  $\mu$ Mol) werden 2,5 bis 3 cm vom unteren Plattenrand mit einer Mikropipette aufgetragen. Die Platte wird vorsichtig in das Becherglas, das bis zu einer Höhe von 1 bis 1,5 cm mit dem Elutionsmittel gefüllt ist, gestellt. Für 8 bis 10 cm Laufstrecke benötigt das Laufmittel etwa 15 min. Das Chromatogramm wird in einem warmen Luftstrom getrocknet. Der Nachweis der Verbindungen erfolgt im Auflicht einer UV-Lampe (Emissionsmaximum bei etwa 260  $\mu$ m). Noch 10<sup>-3</sup>  $\mu$ Mol Adenin-Verbindungen lassen sich erkennen, da die Ecteola-Schicht, im Gegensatz zu den anorganischen Schichten, UV-Licht praktisch nicht absorbiert. Bei Pyrimidin-Derivaten liegt die Erfassungsgrenze etwas höher.

*Herrn Professor Dr. Friedrich Cramer sei für die großzügige Förderung dieser Arbeit, Fräulein Dipl.-Chem. Erika Ehrhardt für wertvolle Hinweise herzlich gedankt.*

Eingegangen am 31. Juli 1961 [A 157]

<sup>17</sup>) Die Verwendung von Collodium als Bindemittel wurde von Dipl.-Chem. Erika Ehrhardt, Darmstadt, vorgeschlagen.

<sup>18</sup>) 4 % Collodiumlösung (Merck) mit dest. Aceton entsprechend verdünnt.

<sup>19</sup>) Das Sieben ist nicht unbedingt erforderlich; es bewirkt nur eine größere Homogenität der Schicht.

<sup>20</sup>) Grundausrüstung Nr. 600 zur Dünnschichtchromatographie. Fa. Desaga, Heidelberg.

## Ionensiebe III

### Kapillareigenschaften eines Kationenaustauschers auf Silicon-Basis

Von Priv.-Doz. Dr. E. BLASIUS und Dipl.-Ing. W. HEIN

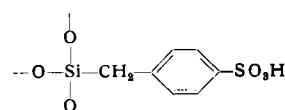
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Die für die Verwendung der Austauscher als Ionensiebe wichtigen Porendimensionen werden auf zwei voneinander unabhängigen Wegen bestimmt. Für einen Kationenaustauscher auf Silicon-Basis werden die erhaltenen Werte miteinander und mit denen der Austauscher auf Kunstharzbasis verglichen.

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> wurden die Kapillareigenschaften von Austauschern auf Kunstharzbasis mit einem von Bemmelen<sup>2)</sup> beschriebenen und von Bachmann und Maier<sup>3)</sup> apparativ vervollkommenen Verfahren untersucht. Die Auswertung der nach dieser B. B. M.-Methode erhaltenen Ad- und Desorptionsisothermen mit der Kelvin-Gleichung lieferte qualitative Ergebnisse über die Verteilung und Größe der Porenradien. Hierbei waren jedoch Zusatzannahmen notwendig, die sich aus den speziellen Eigenschaften der Kunstharz-Austauscher ergaben. Durch die Entwicklung eines Kationenaustauschers auf Silicon-Basis<sup>4)</sup>, der auch bei höheren Temperaturen beständig ist, wurde es möglich, die Methode von Brunauer, Emmet und Teller<sup>5)</sup>

dem oben aufgeführten Verfahren gegenüberzustellen. Aus den gefundenen Oberflächengrößen und den experimentell leicht bestimmbarren Porenvolumina können die Porenradien mit Hilfe einfacher Modellvorstellungen über die geometrische Form der Poren errechnet werden.

Der Silicon-Austauscher enthält in ein Kieselsäuregerüst eingebaut, als kationenaktive Komponente die Benzylsiloxy-p-sulfonsäure-Gruppe:



Selbst bei 310 °C ließ sich noch keine SO<sub>2</sub>-Abspaltung feststellen<sup>4)</sup>. Untersucht wurde die H<sup>+</sup>-, Na<sup>+</sup>- und K<sup>+</sup>-Form in der Siebfraktion 20–50 mesh und die H<sup>+</sup>-Form in der Siebfraktion 200–400 mesh.

<sup>1</sup>) E. Blasius, H. Pittack u. M. Negwer, Angew. Chem. 68, 671 [1956]; 71, 445 [1959].  
<sup>2</sup>) J. H. van Bemmelen, Z. anorg. allg. Chem. 13, 233 [1897]; 18, 98 [1898]; 59, 225 [1908]; 62, 1 [1909].  
<sup>3</sup>) W. Bachmann u. L. Maier, ebenda 168, 61 [1928].  
<sup>4</sup>) F. Runge u. H. Zimmermann, DDR-Pat. 8560 [29. 12. 1953].  
<sup>5</sup>) S. Brunauer: The Adsorption of Gases and Vapors, Bd. I, Princeton University Press, Princeton 1943.

## 1. Bestimmungen nach der B.B.M.-Methode

Von den mit einer bereits beschriebenen Arbeitsweise<sup>1)</sup> aufgenommenen Sorptionszyklen (Wasser als Adsorbat) wurden nur die Entwässerungssäste ausgewertet. In Abb. 1 ist der Wassergehalt  $g$  des Adsorbents gegen den relativen Druck  $p/p_s$  ( $p_s$  = Sättigungsdampfdruck) aufgetragen.

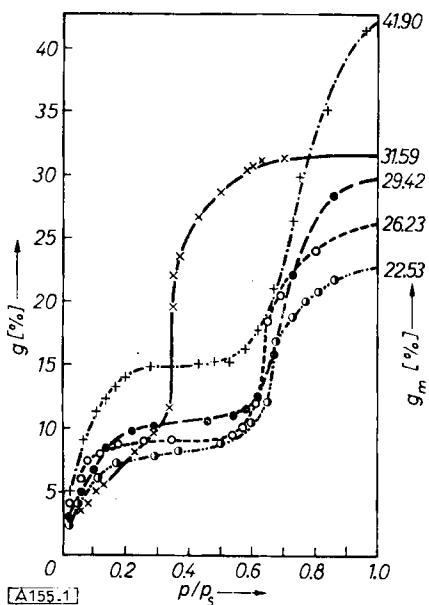


Abb. 1. Entwässerungssäste der Sorptionszyklen nach der B.B.M.-Methode. — Kieselgel (Vergleichspräparat), - - -  $H^+$ -Form 20-50 mesh, - - -  $H^+$ -Form 200-400 mesh, - - -  $Na^+$ -Form 20-50 mesh, - - -  $K^+$ -Form 20-50 mesh

Die Isothermen verlaufen S-förmig, entsprechend Typ IV der B.E.T.-Einteilung<sup>2)</sup>. Auffällig ist der zweite Wendepunkt; gegenüber dem Silicagel münden die Kurven daher steiler in den Nullpunkt des Koordinatensystems ein. Während Austauscher auf Kunstharzbasis heterokapillar sind, zeigt sich bei dem Silicon-Austauscher eine dem Kieselgel angenäherte homöokapillare Struktur: der größte Teil des Adsorbents wird innerhalb eines kleinen  $p/p_s$ -Bereiches abgegeben.

Eine durch den verschiedenen Feuchtigkeitgehalt bedingte Verschiebung der Kurven parallel zur Abszisse sowie eine durch wachsende Haftfestigkeit ( $H^+ < Na^+ < K^+$ ) hervorgerufene Verschiebung des ersten Wendepunktes entspricht den Befunden an Harz-Austauschern. Nach der *Kelvin*-Gleichung (1) lassen sich die

$$(1) \quad \log \frac{p}{p_s} = \frac{2 \sigma \cdot v \cdot 0,4343}{R \cdot T \cdot r_K}$$

bei der Desorption gemessenen Wasserbeladungen  $g/g_m$  ( $g_m$  = Adsorbatgehalt in Prozent bei  $p_s$ ) über die zugehörigen Drücke  $p/p_s$  als Funktion der Kapillarradien  $r_K$  ausdrücken. So ergeben sich sogenannte Summen- oder Strukturkurven, deren graphische Differentiation nach  $r_K$  ein Bild über die Verteilung der Porenradien liefert. Diese Porenradien-Verteilungsfunktionen zeigen für das Kieselgel ein scharf ausgeprägtes Maximum, während die Maxima für den Silicon-Austauscher etwas breiter sind. Die Kurve des Silicon-Austauschers steigt wie die der Kunstharz-Austauscher nach Durchschreiten eines Minimums bei kleinen  $r_K$ -Werten nochmals an.

Das im Minimum der Verteilungskurven nach Abgabe des Porenwassers festgehaltene Adsorbat wurde dem Hydrat- und Benetzungswasser der an die aktive Gruppe gebundenen Ionen zugeschrieben und zur Berechnung von Hydratationszahlen benutzt<sup>3)</sup>. Dieses Verfahren ist jedoch auf den Silicon-Austauscher nicht anwendbar, denn der Anteil des Benetzungswassers ist hier wesentlich größer als bei den Kunstharz-Austauschern.

Die Anwendung der *Kelvin*-Gleichung zur Berechnung von Porenradien bei Austauschern ist wegen der Ionensolvation problematisch, jedoch lässt sich wenigstens ein qualitativer Überblick über die relative Verteilung der Porenradien gewinnen.

Die aus den Maxima der Porenradien-Verteilungsfunktionen entnommenen Werte für  $r_K$  (Tabelle 1) geben noch nicht den effektiven Radius der Poren wieder, da bei der Desorptionsmessung die zurückbleibende Wandbeladung nicht erfasst wird. Der wahre Porenradius  $R_K$  ergibt sich aus dem um die adsorbierte Schichtdicke

<sup>1)</sup> S. Brunauer, E. Teller, L. S. Deming u. W. E. Deming, J. Amer. chem. Soc. 62, 1723 [1940].

vergrößerten *Kelvin*-Radius  $r_K$  (Kämpf<sup>7)</sup>) errechnet zu  $2,78 \text{ \AA}$ . Aus Tabelle 1, in der auch die Werte für die „effektiven“ Porenradien  $R_K$  eingetragen sind, lässt sich ablesen, daß entsprechend der steigenden Bindungsfestigkeit der Gegenionen der Porenradius abnimmt. Die Verkleinerung der Korngröße von 20–50 mesh auf 200–400 mesh bringt keine wesentliche Änderung des Porenradius.

Eine Korrektur der Porenradien hinsichtlich der Wandbeladung liefert für die Austauscher zu hohe Werte, da der Dampfdruck des Hydratwassers den Dampfdruck des eigentlichen Porenwassers vergrößert. Unter Beachtung dieser Tatsache lassen sich die „reduzierten“ Porenradien berechnen<sup>1)</sup>. Wird im Minimum der Verteilungsfunktionen nur noch das Ionen- und Benetzungswasser festgehalten, so kann der dort gemessene Wert des relativen Druckes diesem Teil des Gesamtdorbates zugeschrieben werden. Dazu sind sowohl von jedem  $p$ -Wert der Entwässerungskurven als auch von den dazugehörigen  $g$ -Größen die für das Minimum der Porenradien-Verteilungsfunktionen entnommenen Werte abzuziehen.

Adsorbens	$r_K [\text{\AA}]$	$R_K [\text{\AA}]$	$r_{\text{Red.}} [\text{\AA}]$
Kieselgel .....	9,67	12,45	—
Silicon-Austauscher 20–50/H ..	29,01	31,79	5,09
Dowex 50/H .....	35,5	—	8
Silicon-Austauscher 200–400/H ..	29,40	32,18	5,21
Silicon-Austauscher 20–50/Na ..	25,82	28,60	4,58
Dowex 50/Na .....	35,5	—	8
Silicon-Austauscher 20–50/K ..	24,59	27,37	4,45
Dowex 50/K .....	29,5	—	6

Tabelle 1. Mittlere Porenradien

Aus den neu berechneten Größen ergeben sich die Verteilungsfunktionen der Abb. 2. Die aus dem Maximum dieser Kurven abgelesenen Porenradien sind in der letzten Spalte der Tabelle 1 eingetragen.

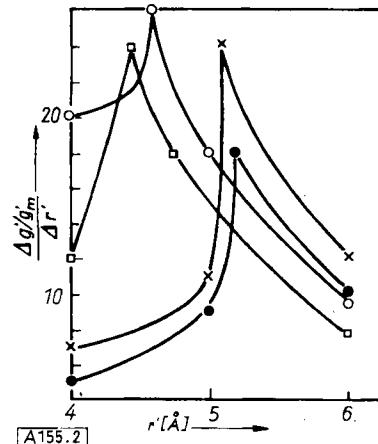


Abb. 2. Verteilungsfunktionen der „reduzierten“ Porenradien. x-x  $H^+$ -Form, 20-50 mesh; ●-●  $H^+$ -Form, 200-400 mesh; o-o  $Na^+$ -Form, 20-50 mesh; □-□  $K^+$ -Form, 20-50 mesh.

Die „reduzierten“ Porenradien müssen aber wiederum als zu klein angesehen werden, da das fester gebundene Ionen- und Benetzungssolvat nicht den vollen Dampfdruck zu liefern vermag.

Die nach der BBM-Methode gefundenen Kapillardimensionen des Dowex 50/7,5<sup>1)</sup> sind zum Vergleich in Tabelle 1 eingetragen. Sie entsprechen in ihrer Größe denen des Silicon-Austauschers.

## 2. Bestimmungen nach der B.E.T.-Methode

Die Methode von Brunauer, Emmet und Teller<sup>8,9)</sup> basiert auf einer Erweiterung der Einschicht-Adsorptionstheorie Langmuirs<sup>10)</sup> zu Multischichten. Die Gleichung (2) für die multimolekulare Adsorption<sup>11)</sup> gilt für die Adsorption un-

<sup>7)</sup> G. Kämpf u. H. W. Kohlschütter, Z. Elektrochem. 62, 958 [1958].

<sup>8)</sup> P. H. Emmet u. S. Brunauer, J. Amer. chem. Soc. 56, 35 [1934]; 57, 1754 [1935]; 59, 1553, 2682 [1937].

<sup>9)</sup> P. H. Emmet, Advances in Colloid Science, Bd. I, Academic Press, New York 1942.

<sup>10)</sup> I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 40, 1361 [1918].

<sup>11)</sup> S. Brunauer, P. H. Emmet u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 [1938].

polarer Molekülen an ionischen Adsorbentien. Aus der bei einem relativen Druck  $p/p_s$  aufgenommenen Adsorbatmenge  $v$  lassen sich die Konstante  $c$  und das Volumen der

$$(2) \quad \frac{p}{v(p_s - p)} = \frac{1}{c \cdot v_m} + \frac{c-1}{c \cdot v_m} \cdot \frac{p}{p_s}$$

ersten Schicht  $v_m$  berechnen. Gl. (2) gibt die Adsorptionsisothermen nur bei relativen Drucken von 0,05 bis etwa 0,35 richtig wieder; sie liefert nur dann zuverlässige Werte, wenn die Adsorptionsisotherme S-förmig ist.

Um die Oberfläche des Adsorbens zu errechnen, wird aus  $v_m$  mit Hilfe der *Loschmidt'schen* Zahl die Anzahl der adsorbierten Moleküle ermittelt. Durch Multiplikation mit dem Oberflächenbedarf  $f_m$  jedes Moleküls ergibt sich die gesamte Oberfläche:

$$(3) \quad O = N \cdot f_m$$

Für eine Reihe von Gasen hat *Livingston*<sup>12)</sup>  $f_m$ -Werte angegeben, die jedoch nicht bei einer lokalen Adsorption an spezifische Plätze des Adsorbens gelten. Es muß dann der effektive Platzbedarf der aktiven Stelle, die eine Eigenschaft der adsorbierenden Oberfläche ist, benutzt werden.

Aus den so ermittelten Oberflächen lassen sich unter der vereinfachenden Annahme zylindrischer Poren und der Vernachlässigung der „äußeren“ Oberfläche Werte für die Porenradien errechnen. Setzt man das Gesamtporenvolume des Adsorbens

$$(4) \quad V = \pi \cdot h \cdot r^2$$

und die Oberfläche

$$(5) \quad O = 2 \pi \cdot r \cdot h,$$

so ergibt sich der Porenradius zu

$$(6) \quad r = 2 V/O.$$

Gl. (6) wird oft zur Berechnung der mittleren effektiven Porenradien verwendet, da sie recht gute Werte liefert<sup>13)</sup>.

### Apparatur und Meßverfahren

Eine von *Ruths*<sup>14)</sup> beschriebene, teilweise abgeänderte Apparatur gestattet mit Wasser bzw. Benzol als Adsorbat neben der Bestimmung der Oberfläche auch die Messung der Kapillarkondensation. Vor die eigentliche Meßapparatur ist ein Pumpenaggregat, bestehend

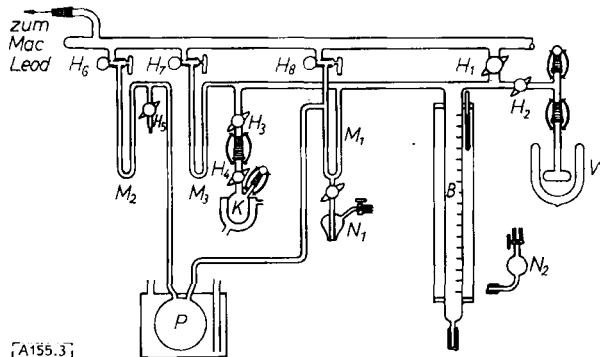


Abb. 3. Meßteil der B.E.T.-Apparatur. Beschreibung im Text

aus Ölspalte, Vorrakuumgefäß, Hg-Diffusionspumpe und Ausfrierfallen, geschaltet. Der in Abb. 3 wiedergegebene Meßteil der Versuchsanordnung ist durch den Hahn  $H_1$  vom Pumpenstand abgetrennt. Im Vorratsgefäß  $V$  befindet sich das Adsorbat, das durch den Hahn  $H_2$  in den Meßraum der Apparatur eingeschleust wird. Es taucht in ein Dewar-Gefäß mit Methanol-Trockenkreuz-Gemisch. Das Kölbenchen  $K$ , in dem sich das Adsorbens befindet, ist durch den Hahn  $H_3$  vom Manometerraum abgeschlossen. Der Hahn  $H_4$  gestattet es,  $K$  im evakuierten Zustand von der Apparatur abzunehmen, um das Trockengewicht des Austauschers zu bestimmen.

Die Messung der bei einem bestimmten Druck adsorbierten Dampfmenge läßt sich auf zwei Wegen ausführen. Bei der ersten Arbeitsweise wird der Gleichgewichtsdruck am Manometer  $M_1$  durch Einfüllen von Luft über den Hahn  $H_5$  eingestellt ( $H_1$  und  $H_3$  geschlossen).

<sup>12)</sup> H. K. Livingston, J. Colloid Sci. 4, 447 [1949].

<sup>13)</sup> D. H. Everett u. F. S. Stone: The Structure and Properties of Porous Materials, Butterworths, London 1958.

<sup>14)</sup> K. Ruths, Dissertation, Universität Frankfurt 1954.

sen). Da die Manometer  $M_1$  und  $M_2$  über den Pufferkolben  $P$  miteinander gekoppelt sind, bewirkt eine Verschiebung der Hg-Menisken im Manometer  $M_2$  eine entsprechende Verschiebung im Manometer  $M_1$ . Nach Öffnen des Hahnes  $H_6$  stellt sich bei langsamem Auftauen des gefrorenen Adsorbates der entsprechende Gegendruck am Manometer  $M_1$  ein, d. h. die Hg-Menisken stehen wieder gleich hoch. Zur Kompensation der Volumenausdehnung des Prüfdampfes in den Adsorptionsraum beim Öffnen von  $H_3$  und  $H_4$  muß dieser (am Manometer  $M_3$  kontrollierbare) Gegendruck bei Adsorptionsmessungen höher sein, als es dem gewünschten Gleichgewichtsdruck entspricht. Tritt nach Öffnen der Hähne  $H_3$  und  $H_4$  keine Adsorption ein, so müssen sich die beiden Hg-Menisken am Manometer  $M_1$  auf gleicher Höhe einstellen. Wird aber ein Teil des Prüfdampfes adsorbiert, so erfolgt ein Druckabfall, der sich am Manometer  $M_1$  bemerkbar macht. Die infolge der Adsorption eintretende Druckabnahme wird durch Heben des Hg-Niveaus in der Meßbürette  $B$  mit Hilfe des Niveaugefäßes  $N_1$  ausgeglichen. Die vom Austauscher adsorbierte Dampfmenge ergibt sich direkt durch Ablesen der Gasbürette  $B$ .

Beim zweiten Verfahren mißt man bei feststehendem Bürettenmeniskus. Zur Ermittlung der adsorbierten Menge ist am Manometer  $M_1$  (und damit auch am  $M_2$  und  $M_3$ ) durch Einschleusen von Prüfdampf über den Hahn  $H_6$  in den Manometerraum ein bekannter Anfangsdruck einzustellen. Nach Öffnen der Hähne  $H_3$  und  $H_4$  sinkt dieser Anfangsdruck infolge der Adsorption bis auf einen bestimmten Endwert ab. Durch diese Druckabnahme innerhalb der Apparatur kann die adsorbierte Menge nach den Gasgesetzen berechnet werden. Dazu muß das Volumen des Meßraumes der Apparatur durch Ausmessen mit Helium ermittelt werden. Diese Methode ist im Bereich kleiner Drucke ( $p/p_s < 0,5$ ) wegen der höheren Genauigkeit vorzuziehen.

Über einem Ultrathermostaten wird durch das Mantelgefäß von P und K Glycerin von 29 °C gepumpt. In den Zuleitungen vom Thermostaten zu den Temperiergefäßen sind Absperrhähne eingebaut, so daß das Glycerin nach ihrem Schließen nur durch das Mantelgefäß von K läuft. So kann das in K befindliche Adsorbens vor Beginn der Messungen bei 140 °C unter Abspumpen ausgeheizt werden.

### Versuchsergebnisse und Auswertung

Voraussetzung für die Auswertung von Adsorptionsisothermen nach der B.E.T.-Methode ist eine streng reversible Sorption im Bereich kleiner Drucke. Im Auswertebereich der Isothermen sind die adsorbierten Mengen mit den desorbierten identisch, d. h. es tritt keine Hysterese auf. Hier liegt im Vergleich zu den Kunstharz-Austauschern ein wesentlicher Unterschied vor, denn bei dem Silicon-Austauscher mündet der Desorptionsast oberhalb des Nullpunktes wieder in den Desorptionsast ein, wie es Abb. 4 am Beispiel der  $H^+$ -Form (20–50 mesh) zeigt.

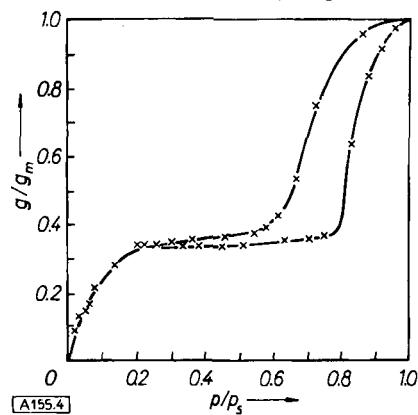


Abb. 4. Sorptionszyklus der  $H^+$ -Form (20–50 mesh)

Nach dem Ausheizen des Untersuchungsmaterials bei 140 °C wurden gegenüber den Werten nach der B.B.M.-Methode um 4,5 bis 5 % größere Gesamtadsorbatmengen am Sättigungspunkt gefunden. Somit liefert die Entgasung bei nur gering erhöhter Temperatur (29 °C) keine eindeutig freien Oberflächen. Die geringen Fehlbeträge der Desorption im untersten Druckbereich mit höchstens 1 bis 1,5 % des Sättigungsvolumens schließen eine Abspaltung von Wasser aus den oberflächenständigen SiOH-Gruppen aus. Im anderen Falle wäre eine stärkere irreversible Adsorption (Chemisorption) durch Rückbildung dieser SiOH-Gruppen eingetreten.

### Die Monoschicht-Kapazitäten

Bei den Messungen zur Bestimmung der Oberfläche mit Benzol bzw. Wasser als Adsorbat werden unmittelbar nur die Werte für den Anfangs- und den Enddruck nach Einstellung des Gleichgewichts erhalten. Nach den Gasgesetzen

kann daraus mit Hilfe des bekannten Volumens der Meßapparatur die Menge des Adsorbates beim Gleichgewichtsdruck  $p$  berechnet werden. Im  $v$ - $p/p_s$ -Diagramm erhält man Kurven, für die ein Beispiel in Abb. 5 wiedergegeben

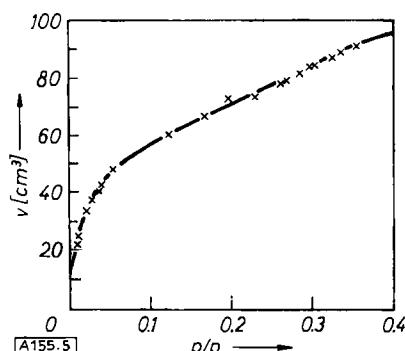


Abb. 5. Benzol-Adsorptionsisotherme:  $H^+$ -Form, 20–50 mesh

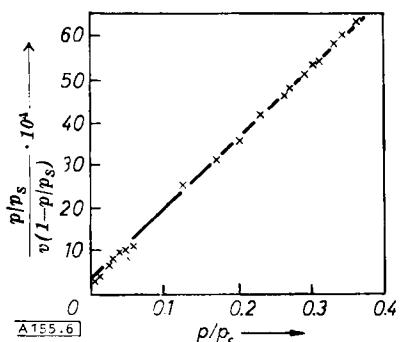


Abb. 6. BET-Benzol-Auswertung zu Abb. 5

ist. Trägt man  $\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)}$  gegen  $p/p_s$  auf, so ergeben sich Geraden (Abb. 6), deren Steigungsmaß  $\frac{c-1}{c \cdot v_m} = a$  und deren Ordinatenabschnitt  $1/c \cdot v_m = b$  ist. Damit lässt sich die Konstante  $c$  nach  $c = a/b + 1$  und die adsorbierte Dampfmenge bei monomolekularer Bedeckung der Oberfläche nach  $v_m = 1/b \cdot c$  berechnen (Tabelle 2).

Adsorbens	BET/Benzol		BET/ $H_2O$	
	c	$v_m$	c	$v_m$
Kieselgel .....	39,8	66,67	12,6	113,3
Silicon-Austauscher 20–50/H	50,2	60,78	15,9	146,2
Silicon-Austauscher 200–400/H	50,4	88,55	16,0	195,3
Silicon-Austauscher 20–50/Na	67,5	55,83	21,8	99,8
Silicon-Austauscher 20–50/K	87,5	58,09	26,7	117,1

Tabelle 2. Konstante  $c$ , Monoschichtkapazität  $v_m$

### Die Oberflächengrößen

Aus den Monoschicht-Kapazitäten  $v_m$  kann man nach Gl. (3) Oberflächenwerte berechnen, wenn der Flächenbedarf eines Einzelmoleküls auf dem Adsorbens bekannt ist.

Der Platzbedarf adsorbiert Wasser moleküle hängt infolge des Dipolcharakters des Wassers von den Eigenschaften des Adsorbens ab. Ist der Flächenbedarf eines Wassermoleküls auf dem Adsorbens bekannt, so können grundsätzlich auch die Adsorptionsisothermen des Wassers nach B.E.T. ausgewertet werden. Für Kieselgel konnten Kämpf und Kohlschütter<sup>15)</sup> als wahrscheinlichsten Wert für den Flächen-

bedarf oberflächenständiger Si-Atome  $f_m = 20,5 \pm 1 \text{ \AA}^2$  ermitteln. Der für die Si-Atome berechnete  $f_m$ -Wert kann bei Silicagel auch für den Platzbedarf der adsorbierten Wassermoleküle in der ersten Schicht eingesetzt werden.

Für die Ermittlung der Größe hydrophiler Oberflächen, wie sie bei Kieselgel und Silicon-Austauschern vorliegen, ist es einfacher und genauer, ein unpolares Adsorbat – hier Benzol – zu benutzen. Aus den  $f_m$ -Werten für das Benzolmolekül<sup>16)</sup> ergibt sich als wahrscheinlicher Wert  $f_m = 35,0 \pm 1 \text{ \AA}^2$ . Für die Oberfläche des Kieselgels errechnet sich dann nach BET/Benzol:  $O = 627 \text{ m}^2/\text{g}$ ; nach BET/Wasser:  $O = 621 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Oberflächenwerte des Silicon-Austauschers mit Benzol als Adsorbat ergeben sich zu

$$\begin{aligned} O &= 572 \text{ m}^2/\text{g} \text{ für } H^+ \text{-Form, 20–50 mesh,} \\ O &= 835 \text{ m}^2/\text{g} \text{ für } H^+ \text{-Form, 200–400 mesh,} \\ O &= 525 \text{ m}^2/\text{g} \text{ für } Na^+ \text{-Form, 20–50 mesh,} \\ O &\approx 547 \text{ m}^2/\text{g} \text{ für } K^+ \text{-Form, 20–50 mesh.} \end{aligned}$$

### Volumina und Durchmesser der Poren

Die Sättigungswerte der Wasser-Adsorptionsisothermen werden im allgemeinen dem Porenvolumen gleichgesetzt, wobei das an der äußeren Oberfläche der Partikel adsorbierte Wasser mit einbezogen wird. Der dadurch entstehende Fehler kann vernachlässigt werden.

Für Kieselgel entspricht das Sättigungsvolumen nicht genau dem Porenvolumen<sup>18)</sup>. Die Moleküle der ersten Schicht sind lockerer gepackt. Der  $f_m$ -Wert von  $20,5 \text{ \AA}^2$  ist größer als der Wert für ein Wassermolekül in flüssiger Phase bei hexagonal dichtester Kugelpackung ( $12,8 \text{ \AA}^2$ ). Somit ist das tatsächliche Porenvolumen größer als das gemessene Wasservolumen bei  $p/p_s = 1$ . Das zur monomolekularen Belegung erforderliche Wasservolumen beträgt für die gefundenen Oberflächen (gerechnet für dichteste Packung):

$$(7) \quad V'_m = \frac{O \cdot 10^{20}}{12,8} \cdot \frac{18}{6 \cdot 10^{28}}$$

Der Überschussbetrag zum tatsächlich gefundenen Wasservolumen der ersten Schicht  $V_{\text{gef.}}$  ergibt sich nach Gl. (8).

$$(8) \quad V'_m - V_m = V''_m$$

Diese Differenzbeträge sind zu den ermittelten Sättigungsvolumina zu addieren. In Tabelle 3 sind die erhaltenen Werte zusammengefaßt.

Den Zusammenhang zwischen der Oberfläche, dem Porenvolumen und dem mittleren effektiven Porenradius stellt Gl. (6) her. Werden die korrigierten Porenvolumina und die Oberflächenwerte aus Tabelle 3 in Gl. (6) eingesetzt, so errechnet sich für das Silicagel mit  $r = 12,3 \text{ \AA}$  praktisch der gleiche Wert, wie ihn die Kelvin-Gleichung nach der B.B.M.-Methode mit  $R_K = 12,45 \text{ \AA}$  ergibt. Aus diesem Wert für  $R_K$  errechnet sich umgekehrt für die Oberfläche  $O = 619 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Korrektur des Porenvolumens ist demnach sinnvoll.

Adsorbens	O ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V'_m$ ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	$V_m$ ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	$V''_m$ ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{gef.}}$ ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{kor.}}$ ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )
Kieselgel .....	621	145,9	91,1	54,8	330,2	385,0
Silicon-Austauscher 20–50/H	572	134,1	117,4	16,7	308,4	325,1
Silicon-Austauscher 200–400/H	835	196,0	156,9	39,1	440,8	479,9
Silicon-Austauscher 20–50/Na	525	123,1	80,2	42,9	231,6	274,5
Silicon-Austauscher 20–50/K	547	128,3	94,1	34,2	273,8	308,0

Tabelle 3. Korrektur des Porenvolumens

<sup>15)</sup> H. W. Kohlschütter u. G. Kämpf, Z. anorg. allg. Chem. 292, 298 [1957].

<sup>16)</sup> R. Griessbach u. K. Gärtner, Kolloid-Z. 164, 8 [1959].

Für die Porenradien des Silicon-Austauschers ergeben sich folgende Werte:

H<sup>+</sup>-Form, 20–50 mesh:  $r = 11,4 \text{ \AA}$   
 H<sup>+</sup>-Form, 200–400 mesh:  $r = 11,5 \text{ \AA}$   
 Na<sup>+</sup>-Form, 20–50 mesh:  $r = 10,5 \text{ \AA}$   
 K<sup>+</sup>-Form, 20–50 mesh:  $r = 11,3 \text{ \AA}$

Sie liegen in dem durch die B.B.M.-Methode (vgl. Tabelle 1) abgegrenzten Bereich, wodurch auch die Zuverlässigkeit des früher<sup>1)</sup> erarbeiteten Verfahrens hinreichend bestätigt wird. Die weitgehend homöokapillare Struktur läßt den Silicon-Austauscher als Ionensieb geeignet erscheinen.

#### Berechnung des Hydratwassers

Die Anzahl der pro Sulfonsäure-Gruppe einschließlich Gegenion angelagerten Wassermoleküle (Hydratationszahl) ist nicht bekannt. Man kann sie in folgender Weise ermitteln: Mit Hilfe der Werte für die maximale Austauschkapazität von 0,56 mval/g Trockensubstanz für den Austauscher 20–50 mesh bzw. von 0,63 mval/g Trockensubstanz für den Austauscher 200–400 mesh und der Lorschmidtischen Zahl läßt sich die Anzahl der aktiven Gruppen pro Gramm,  $Z_{\text{RSO}_3\text{H}}$  berechnen. Bei einem Platzbedarf von  $20,5 \text{ \AA}^2$  für ein oberflächenständiges Si-Atom ergibt sich aus den Oberflächenwerten (Tabelle 3) die Anzahl der Si-Atome. Wird von dieser Zahl  $Z_{\text{Si}}$  die Anzahl der  $\text{RSO}_3\text{H}$ -Gruppen abgezogen, so verbleibt die Zahl der  $\text{SiOH}$ -Gruppen,  $Z_{\text{SiOH}}$ . Unter der Annahme, daß pro  $\text{SiOH}$ -Gruppe ein Wassermolekül adsorbiert wird<sup>2)</sup>, läßt sich die Menge Wasser, die zu ihrer monomolekularen Bedeckung notwendig ist, ermitteln. Dazu ist  $Z_{\text{SiOH}}$  durch  $N_L$  zu dividieren und mit dem Molekulargewicht des Wassers zu multiplizieren.

Die Differenz zur festgestellten Menge Wasser  $V_m$  aus der B.E.T.-Auswertung (Tabelle 3) entspricht somit dem Solvat-Wasser der aktiven Gruppe einschließlich Gegenion. Die Anzahl der darin enthaltenen Wassermoleküle dividiert durch die Anzahl der  $\text{RSO}_3\text{H}$ -Gruppen liefert die Hydratationszahl  $S_{\text{akt}}$ . Die so ermittelten Hydratationszahlen für die Gegenionen stimmen gut mit den an <sup>10</sup>Dowex 50/7,5, das die gleiche aktive Gruppe besitzt, gefundenen Werten<sup>1)</sup> überein (Tabelle 4).

Gegenion	Austauscher	Sakt.
H <sup>+</sup>	Dowex 50	3,48
	Silicon-Austauscher 20–50	4,35
Na <sup>+</sup>	Dowex 50	1,48
	Silicon-Austauscher 20–50	1,34
K <sup>+</sup>	Dowex 50	1,21
	Silicon-Austauscher 20–50	2,39

Tabelle 4. Vergleich der Hydratationszahlen

Die Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin ausgeführt. Wir danken dem Direktor des Instituts, Prof. Dr. G. Jander, für Unterstützung und Diskussion, der ERP-Verwaltung und der Gesellschaft der Freunde der Technischen Universität für die Bereitstellung von Mitteln und Material. Der VEB-Farbenfabrik Wolfen sind wir für die Überlassung des Austauschers zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 20. April 1961 [A 155]

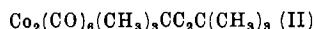
## Zuschriften

### Über ortho-tertiär-Butylbenzole 1.2-Di-tert.-Butylbenzol

Von Dr. C. HOOGZAND und Dr. W. HÜBEL

European Research Associates, Brüssel

Als erstes Benzol-Derivat mit tert.-Butyl-Gruppen in ortho-Stellung wurde 1.2.4-Tri-tert.-butylbenzol aus dem Kobaltnonyl-Komplex  $\text{Co}_2(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{CC}_2\text{H}]_3$  durch Zersetzung mit Brom dargestellt<sup>1)</sup>. Ein zweiter Vertreter ist das 1.2.4.5-Tetra-tert.-butylbenzol, das wir bei der Reaktion von



mit tert.-Butylacetylen isolieren konnten<sup>2)</sup>. Dieser Reaktionstyp wurde nun zur Synthese des 1.2-Di-tert.-butylbenzol (I) benutzt.

In einem 1-l-Autoklaven wurden 32,5 g II in 100 ml Petroläther unter 20 atü Acetylen und 30 atü Stickstoff 16 h auf 120 °C erhitzt. Die filtrierte Reaktionslösung ergab bei der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral) 16 g eines Gemisches von I und II. Der rotbraune Komplex II wurde in Petrolätherlösung durch Oxydation mit Luftsauerstoff bei 70 °C zerstört. Die filtrierte, nunmehr fast farblose Lösung enthielt 7,1 g unreines I in Form eines Öles, das bei -15 °C kristallisierte. Dieses Produkt ergab aus Methanol bei -20 °C 5,9 g (31 %) I in farblosen Nadeln mit camphor-artigem Geruch;  $\text{Fp}$  27,5–28,5 °C,  $n_{D}^{20} = 1,5149$ . Es läßt sich im Hochvakuum bei Raumtemperatur gut sublimieren. Das IR-Spektrum von I, das demjenigen von 1.2-Di-iso-propylbenzol<sup>3)</sup> ähnlich ist, zeigt eine starke Bande bei 13,28  $\mu$ , charakteristisch für ortho-Substitution. Das UV-Spektrum in n-Hexan ist vergleichbar mit den UV-Spektren von  $\beta,\beta$ -Di-hydroxy-ortho-di-tert.-butylbenzol<sup>4)</sup> und ortho-Phenyl-di-isobuttersäure-dimethylester<sup>4)</sup>. Der niedrigere  $\epsilon$ -Wert und das Fehlen der Feinstruktur bei ortho-Di-tert.-butylbenzol weisen im Vergleich zu 1.2-Diisopropylbenzol darauf hin, daß ein nicht mehr völlig ebener Benzolring vorliegt, wie bei 1.2.4-Tri-tert.-butylbenzol angenommen wurde<sup>5)</sup>. Im NMR-Spektrum findet man zwei Bandengruppen, die den Wasserstoff-Atomen in 3.6- bzw. 4.5-Position am Benzol-Ring zuzuordnen sind. Die

aliphatischen Wasserstoffatome erzeugen nur eine intensive Bande bei  $\tau = 8,51$ . Dieses Bild ist im Einklang mit der ortho-Stellung der tert.-Butyl-Gruppen<sup>6)</sup>.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprogrammes der European Research Associates, Brüssel, ausgeführt, welches durch die Union Carbide Corporation, New York, unterstützt wird.

Eingegangen am 14. September 1961 [Z 141]

<sup>1)</sup> W. Hübel u. C. Hoogzand, Chem. Ber. 93, 103 [1960]; U. Krüger, C. Hoogzand u. W. Hübel, Chem. Ber., im Druck. — <sup>2)</sup> C. Hoogzand u. W. Hübel, Tetrahedron Letters, im Druck. — <sup>3)</sup> F. W. Melpolder, J. E. Woodbridge u. C. E. Headington, J. Amer. chem. Soc. 70, 935 [1948]. — <sup>4)</sup> L. R. C. Barclay, N. D. Hall u. J. W. Maclean, Tetrahedron Letters Nr. 7, 243 [1961]. — <sup>5)</sup> J. Dale, Chem. Ber., im Druck. — <sup>6)</sup> Für die NMR-Messungen danken wir Dr. J. F. M. Oth.

### Bildung eines stabilen Radikals aus Azoxybenzol und Natrium

Von Doz. Dr. T. H. KAUFFMANN  
und Dipl.-Ing. S. M. HAGE

Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Azoxybenzol (I) mit Natriumpulver bei Raumtemperatur unter Stickstoff addiert I rasch ein Natrium-Atom unter Bildung einer tiefblauen, ätherlöslichen, radikalischen (Elektronenspinresonanz-Spektrum<sup>1)</sup>)

