

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 Korngröße von

12–25 μ zerkleinert. 15 g dieses Pulvers werden in einem Mörser mit 30 ml einer 0,25-proz. Collodiumlösung^{17,18)} verrührt, schnell durch ein Sieb DIN 1171, Nr. 30 gegeben¹⁹⁾, in das Streichgerät gefüllt, noch einmal kurz aufgerührt und in üblicher Weise aufgetragen²⁰⁾. 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 $2 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ μ 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 m μ). Noch 10^{-3} μ 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]

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

¹⁸⁾ 4 % Collodiumlösung (Merck) mit dest. Aceton entsprechend verdünnt.

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

²⁰⁾ 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

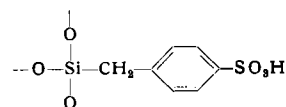
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

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 Arbeiten¹⁾ wurden die Kapillareigenschaften von Austauschern auf Kunstharzbasis mit einem von Bemmelen²⁾ beschriebenen und von Bachmann und Maier³⁾ 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-Basis⁴⁾, der auch bei höheren Temperaturen beständig ist, wurde es möglich, die Methode von Brunauer, Emmet und Teller⁵⁾

dem oben aufgeführten Verfahren gegenüberzustellen. Aus den gefundenen Oberflächengrößen und den experimentell leicht bestimmbareren 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 Benzylsiloxyp-sulfonsäure-Gruppe:



Selbst bei 310 °C ließ sich noch keine SO₂-Abspaltung feststellen⁴⁾. Untersucht wurde die H⁺-, Na⁺- und K⁺-Form in der Siebfraction 20–50 mesh und die H⁺-Form in der Siebfraction 200–400 mesh.

¹⁾ E. Blasius, H. Pittack u. M. Negwer, Angew. Chem. 68, 671 [1956]; 71, 445 [1959].

²⁾ J. H. van Bemmelen, Z. anorg. allg. Chem. 13, 233 [1897]; 18, 98 [1898]; 59, 225 [1908]; 62, 1 [1909].

³⁾ W. Bachmann u. L. Maier, ebenda 168, 61 [1928].

⁴⁾ F. Runge u. H. Zimmermann, DDR.-Pat. 8560 [29. 12. 1953].

⁵⁾ 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 Arbeitsweise¹⁾ aufgenommenen Sorptionszyklen (Wasser als Adsorbat) wurden nur die Entwässerungskurven ausgewertet. In Abb. 1 ist der Wassergehalt g des Adsorbens gegen den relativen Druck p/p_s (p_s = Sättigungsdampfdruck) aufgetragen.

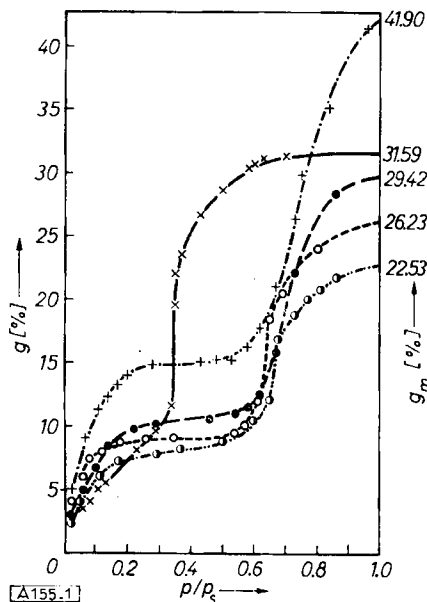


Abb. 1. Entwässerungskurven der Sorptionszyklen nach der B.B.M.-Methode. — Kieselgel (Vergleichspräparat), — — — H⁺-Form 20–50 mesh, — — — Na⁺-Form 20–50 mesh, — — — K⁺-Form 20–50 mesh

Die Isothermen verlaufen S-förmig, entsprechend Typ IV der B.E.T.-Einteilung⁶⁾. Auffällig ist der zweite Wendepunkt; gegenüber dem Kieselgel 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 Adsorbats wird innerhalb eines kleinen p/p_s -Bereiches abgegeben.

Eine durch den verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt 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 Drucke 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 Porenradialen liefert. Diese Porenradialen-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 benutzt¹⁾. 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 Porenradialen bei Austauschern ist wegen der Ionensolvatation problematisch, jedoch läßt sich wenigstens ein qualitativer Überblick über die relative Verteilung der Porenradialen gewinnen.

Die aus den Maxima der Porenradialen-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

⁶⁾ S. Brunauer, E. Teller, L. S. Deming u. W. E. Deming, J. Amer. chem. Soc. 62, 1723 [1940].

k vergrößerten Kelvin-Radius r_K . Kämpf⁷⁾ errechnet k zu 2,78 Å. Aus Tabelle 1, in der auch die Werte für die „effektiven“ Porenradialen 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 Porenradialen 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“ Porenradialen berechnen¹⁾. Wird im Minimum der Verteilungsfunktionen nur noch das Ionen- und Benetzungswasser festgehalten, so kann der dort gemessene Wert des relativen Druckes diesem Teil des Gesamtadsorbates zugeschrieben werden. Dazu sind sowohl von jedem p -Wert der Entwässerungskurven als auch von den dazugehörigen g -Größen die für das Minimum der Porenradialen-Verteilungsfunktionen entnommenen Werte abzu ziehen.

Adsorbens	r_K [Å]	R_K [Å]	$r_{Red.}$ [Å]
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 Porenradialen

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

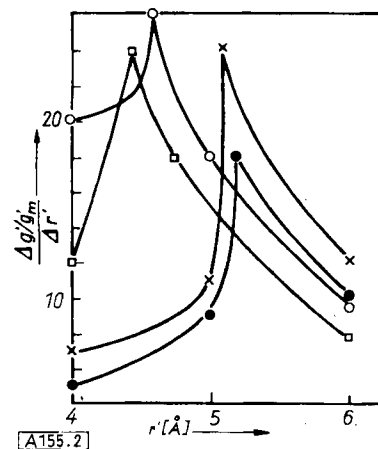


Abb. 2. Verteilungsfunktionen der „reduzierten“ Porenradialen. x—x H⁺-Form, 20–50 mesh; ●—● H⁺-Form, 200–400 mesh; o—o Na⁺-Form, 20–50 mesh; □—□ K⁺-Form, 20–50 mesh.

Die „reduzierten“ Porenradialen 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 B.B.M.-Methode gefundenen Kapillardimensionen des Dowex 50/7,5¹⁾ 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^{8,9)} basiert auf einer Erweiterung der Einsicht-Adsorptionstheorie Langmuirs¹⁰⁾ zu Multischichten. Die Gleichung (2) für die multimolekulare Adsorption¹¹⁾ gilt für die Adsorption un-

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

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

⁹⁾ P. H. Emmet: Advances in Colloid Science, Bd. I, Academic Press, New York 1942.

¹⁰⁾ I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 40, 1361 [1918].

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

polarer Molekeln 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 *Loschmidtschen* 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*¹²⁾ 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 Gesamtporenvolumen des Adsorbens

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

und die Oberfläche

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

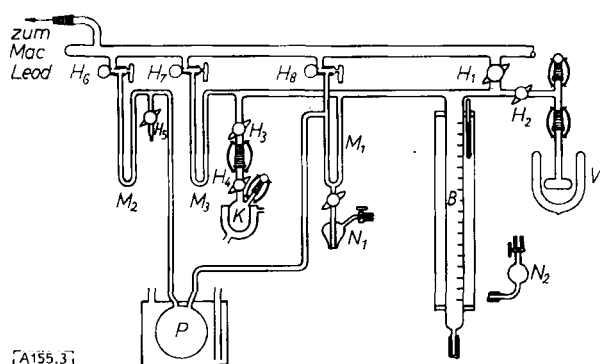
so ergibt sich der Porenradius zu

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

Gl. (6) wird oft zur Berechnung der mittleren effektiven Porenradien verwendet, da sie recht gute Werte liefert¹³⁾.

Apparatur und Meßverfahren

Eine von *Ruths*¹⁴⁾ 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



[A155.3]

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

aus Ölpumpe, Vorvakuumgefäß, 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-Trockeneis-Gemisch. Das Kölbchen 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_2 durch Einlassen von Luft über den Hahn H_5 eingestellt (H_1 und H_2 geschlos-

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_3 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_2 und H_3 muß dieser (am Manometer M_2 kontrollierbare) Gegendruck bei Adsorptionsmessungen höher sein, als es dem gewünschten Gleichgewichtsdruck entspricht. Tritt nach Öffnen der Hähne H_2 und H_3 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 Niveaufäßes N_2 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 Einschieben von Prüfdampf über den Hahn H_2 in den Manometerraum ein bekannter Anfangsdruck einzustellen. Nach Öffnen der Hähne H_2 und H_3 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 einen 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 Abpumpen 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.

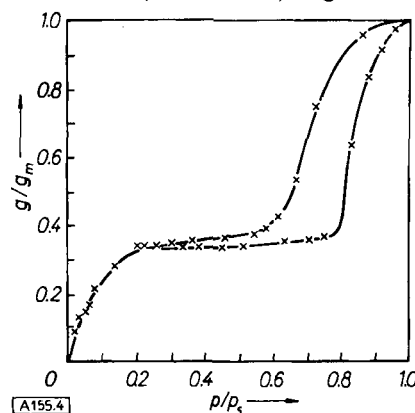


Abb. 4. Sorptionszyklus der H^+ -Form (20–50 mesh)

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 Fehlbeiträge 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

¹²⁾ H. K. Livingston, J. Colloid Sci. 4, 447 [1949].

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

¹⁴⁾ K. Ruths, Dissertation, Universität Frankfurt 1954.

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

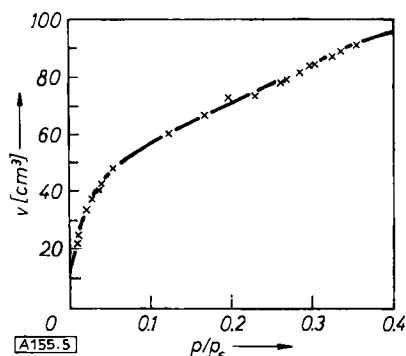


Abb. 5. Benzol-Adsorptionsisotherme: H⁺-Form, 20–50 mesh

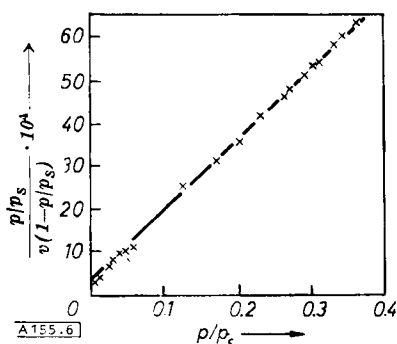


Abb. 6. BET-Benzol-Auswertung zu Abb. 5

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 ₂ O	
	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 adsorbierter Wassermoleküle 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 Kohlschütter¹⁵⁾ als wahrscheinlichsten Wert für den Flächen-

bedarf oberflächenständiger Si-Atome $f_m = 20,5 \pm 1 \text{ Å}^2$ 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 Benzolmolekül¹⁶⁾ ergibt sich als wahrscheinlicher Wert $f_m = 35,0 \pm 1 \text{ Å}^2$. 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

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

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 Porenvolumen¹⁶⁾. Die Moleküle der ersten Schicht sind lockerer gepackt. Der f_m -Wert von $20,5 \text{ Å}^2$ ist größer als der Wert für ein Wassermolekül in flüssiger Phase bei hexagonal dichtester Kugelpackung ($12,8 \text{ Å}^2$). 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):

$$(7) \quad V'_m = \frac{O \cdot 10^{20}}{12,8} \cdot \frac{18}{6 \cdot 10^{23}}$$

Der Überschußbetrag zum tatsächlich gefundenen Wasservolumen der ersten Schicht $V_{gef.}$ 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 $r = 12,3 \text{ Å}$ praktisch der gleiche Wert, wie ihn die Kelvin-Gleichung nach der B.B.M.-Methode mit $R_K = 12,45 \text{ Å}$ 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 (m ² /g)	V'_m (mm ³ /g)	V_m (mm ³ /g)	V''_m (mm ³ /g)	$V_{gef.}$ (mm ³ /g)	$V_{kor.}$ (mm ³ /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

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

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

