

Poröse Festkörper gewinnen als Adsorbentien und Katalysatoren sowohl für wissenschaftliche Untersuchungen als auch für technische Anwendungen zunehmend an Bedeutung. Durch gezielte Synthese können Adsorbentien mit definierter Hohlraumstruktur hergestellt werden. Diese Hohlraumstruktur läßt sich detailliert und umfassend durch spezifische Parameter beschreiben, die durch Gasadsorptionsmessungen und auf anderen Wegen bestimmt werden können. Die Anwendung chemischer und physikalischer Untersuchungsmethoden erlaubt Aussagen über den Bindungszustand und die Konzentration der oberflächenständigen funktionellen Gruppen. Durch chemische Reaktionen können andere funktionelle Gruppen an der Oberfläche fixiert werden. Auf diese Weise ist es möglich, selektive Adsorbentien herzustellen.

1. Einführung

Poröse Adsorbentien unterscheiden sich von anderen Festkörpern dadurch, daß sie eine Hohlraumstruktur besitzen. Diese Hohlraumstruktur wird durch ein System von Poren gebildet. Form und Öffnungsweite der Poren reichen dabei von makroskopischen Vertiefungen und Rissen mit ca. 1 µm Durchmesser bis zu Hohlräumen mit Öffnungsweiten, die in der Größenordnung von Moleküldurchmessern liegen. Die große innere Oberfläche bedingt die hervorragenden Adsorptionseigenschaften von porösen Adsorbentien gegenüber Gasen, Dämpfen und gelösten Stoffen.

Die Fähigkeit, Stoffe an der Oberfläche zu adsorbieren, ist somit die Grundlage für die Anwendung der porösen Adsorbentien auf zahlreichen Gebieten, beispielsweise als Gerüstsubstanzen zur Trennung von Stoffgemischen in analytischem, präparativem und technischem Maßstab; als Katalysatoren oder Träger von Katalysatoren bei chemischen Reaktionen; als Materialien zur Erzeugung eines Vakuums (Adsorptionspumpen).

In diesem Rahmen erhalten besonders zwei Probleme aktuelle Bedeutung:

1. die Verwendung selektiv adsorbierender poröser Festkörper zur Reinhaltung der Luft und des Wassers;
2. die Verwendung poröser Adsorbentien als Speicher für biologisch wirksame Substanzen.

Um diese Aufgaben erfolgreich zu bearbeiten, sind Adsorbentien mit spezifischen Eigenschaften erforderlich. Zu diesen Eigenschaften zählen in erster Linie die Parameter der Hohlraumstruktur und die chemische Zusammensetzung der Gerüstsubstanz und ihrer Oberfläche, im weiteren Sinne aber auch die mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit, Kompressibilität sowie die Form und Größenverteilung der porösen Partikel.

Poröse Stoffe mit variierbaren Eigenschaften wurden zunächst rein empirisch hergestellt. Erst im letzten Jahrzehnt wurden an einigen Stoffsystemen systematische

Untersuchungen durchgeführt. Diese konzentrierten sich auf die folgenden drei Schwerpunkte:

1. Aufklärung der Vorgänge bei der Synthese eines Adsorbens, die zur Bildung seiner Hohlraumstruktur führen. Sind diese Vorgänge sowie die Größen, die sie beeinflussen, bekannt, dann lassen sich umgekehrt die Parameter der Hohlraumstruktur systematisch variieren;
2. kritische Überprüfung bekannter und Entwicklung neuer Methoden zur Beschreibung der Hohlraumstruktur poröser Adsorbentien mit dem Ziel, detailliertere Aussagen als bisher zu bekommen;
3. physikalische und chemische Untersuchungen über den Bindungszustand und die Reaktivität der funktionellen Gruppen an der Oberfläche eines Adsorbens; Durchführung chemischer Reaktionen an der Oberfläche, die eine systematische Änderung der Adsorptionseigenschaften erlauben.

Der vorliegende Fortschrittsbericht gibt einen Überblick über diese Entwicklung anhand einiger ausgewählter Beispiele. Er soll zugleich zeigen, in welchem Maße wissenschaftliche Fragestellungen verbindend zwischen den verschiedenen Disziplinen der Naturwissenschaften wirken.

2. Beschreibung der Hohlraumstruktur poröser Adsorbentien

Von den genannten Eigenschaften eines porösen Adsorbens spielt die Hohlraumstruktur die entscheidende Rolle. Die Öffnungsweite der Poren bestimmt die Geschwindigkeit des Stofftransportes an die aktiven Zentren der Oberfläche. An den Porenwandflächen finden die Adsorption und Desorptionvorgänge statt.

Es ist üblich, die Hohlraumstruktur poröser Stoffe – unabhängig von deren chemischer Zusammensetzung – durch folgende Parameter zu charakterisieren:

geometrische Ausdehnung der Porenwandflächen pro Gramm Adsorbens = *spezifische Oberfläche* s ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$);

Gesamtvolumen der Poren pro Gramm Adsorbens = *spezifisches Porenvolumen* v_p (ml flüssiges Adsorpt g^{-1});

mittlerer Porendurchmesser \bar{d}_p (Å);

Verteilungsfunktion $dv_p/d\bar{d}_p = f(\bar{d}_p)$ = *Porengrößenverteilung*.

[*] Prof. Dr. K. Unger
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 2

Werte für diese Parameter erhält man vorwiegend aus Gasadsorptionsmessungen^[1,2]. Als Adsorptiv werden hauptsächlich Stickstoff, daneben Argon und andere Edelgase sowie Kohlenwasserstoffe verwendet. Das Ergebnis ist eine Adsorptionsisotherme, die den adsorbierten Betrag des jeweiligen Gases x_a (mol pro Gramm Adsorbens) als Funktion des Druckverhältnisses p/p_0 im Bereich $0 < p/p_0 \leq 1$ wiedergibt (p = Dampfdruck des Adsorptivs bei der Adsorption, p_0 = Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs).

Die Meßergebnisse können nach mehreren Methoden ausgewertet werden. Diese machen Annahmen entweder über den Vorgang der Adsorption oder über den Zustand des Adsorpts und liefern Gleichungen, die mit dem Verlauf der Isothermen in bestimmten Bereichen gut übereinstimmen. Sie geben zugleich einen Zusammenhang zwischen den ermittelten Meßgrößen (x_a , p/p_0) und den zu bestimmenden Parametern s , v_p , \bar{d}_p . Dabei wird die reale Hohlraumstruktur durch Porenmodelle angenähert.

Im letzten Jahrzehnt wurden die Methoden der Gasadsorptionsmessung vom Experimentellen her wesentlich verbessert und außerdem die ihnen zugrundeliegenden Phänomene der Adsorption und Kapillarkondensation auf ihre physikalische Bedeutung für poröse Festkörper kritisch überprüft. Es wurde weiterhin der Einfluß der chemischen Natur der Oberfläche poröser Stoffe auf ihre Adsorptionseigenschaften mit Adsorptiven verschiedener Polarität eingehend untersucht^[3]. Auch wurden andere Methoden zur Charakterisierung der Hohlraumstruktur poröser Stoffe entwickelt, die nicht auf dem Prinzip der Gasadsorption beruhen, z. B. Röntgen-Kleinwinkelstreuung, Elektronenmikroskopie, Permeabilitätsmessungen mit Gasen, Penetrationsmessungen mit flüssigen Metallen und radiochemische Methoden. Das Resultat ist eine verfeinerte und differenziertere Beschreibung der Hohlraumstruktur poröser Festkörper als sie bisher möglich war.

2.1. Der mittlere Porendurchmesser als klassifizierender Parameter der Hohlraumstruktur

Das entscheidende Kriterium bei der Adsorption von Gasen und Dämpfen an porösen Festkörpern ist der Wert des mittleren Porendurchmessers \bar{d}_p und sein Verhältnis zur Größe des Adsorptivmoleküls.

Die Durchmesser der verwendeten Gasmoleküle bewegen sich zwischen drei und sieben Ångström-Einheiten (Stickstoff ≈ 3.0 Å, Argon ≈ 3.8 Å, Methan ≈ 5.0 Å, Benzol ≈ 7.0 Å). Betrachten wir das Verhältnis Porendurchmesser zu Moleküldurchmesser, dann können wir zwei Grenzfälle unterscheiden:

1. Der mittlere Porendurchmesser \bar{d}_p ist um Größenordnungen größer als der Durchmesser des Adsorptivmoleküls. Aufgrund des großen Porendurchmessers kann die Porenwandfläche in erster Näherung als ebene Oberfläche betrachtet werden;
2. der mittlere Porendurchmesser \bar{d}_p liegt in der gleichen Größenordnung wie der Durchmesser des Adsorptiv-

moleküls und damit in der Reichweite der Dispersionskräfte.

Wir können folglich erwarten, daß der Vorgang der Adsorption in beiden Fällen unterschiedlich verläuft.

Im ersten Fall haben wir sehr große Poren mit einer geringen spezifischen Oberfläche vorliegen (mittlerer Porendurchmesser $\bar{d}_p > 2000$ Å, spezifische Oberfläche $s < 2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Das Adsorptiv kann sehr leicht in die Poren diffundieren. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich sehr schnell ein. Bei sehr kleinen Drücken erfolgt zunächst Adsorption an den aktivsten Zentren der Oberfläche. Mit steigendem Druck p werden auch die weniger aktiven Stellen besetzt, und es kommt zur Bildung einer polymolekularen Adsorptionsschicht. Wir erhalten eine Adsorptionsisotherme, wie sie in Abbildung 1 c dargestellt ist. Sie ähnelt der Isotherme eines nichtporösen Stoffes (Typ II der BDDT-Klassifizierung^[4]).

Während im Fall von Adsorbentien mit sehr großen Poren die Aktivierungsenergie der Diffusion sehr klein ist, benötigen wir bei der Adsorption in Mikroporen (2. Fall) eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie^[5]. Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist weiterhin in starkem Maße von der Größe des Adsorptivmoleküls abhängig. In einer solchen engen Pore tritt das Gasmolekül gleichzeitig mit mehreren Oberflächenatomen von gegenüber-

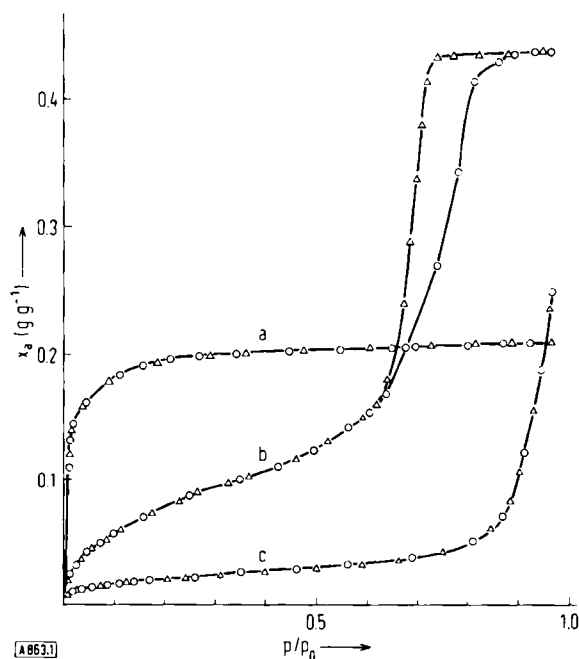


Abb. 1. Adsorptionsisotherme eines Adsorbens mit Mikroporen (a), mit Übergangsporen (b) und mit Makroporen (c). Adsorbens: poröses Siliciumdioxid; Adsorptiv: Stickstoff; Methode: gravimetrische Bestimmung mit einer elektronischen Vakuummikrowaage 4102 der Fa. Sartorius. ○ = Adsorption, △ = Desorption.

liegenden Porenwänden in Wechselwirkung. Wir haben hier zum Unterschied zur Adsorption in großen Poren keine Adsorptionsfläche, sondern einen Adsorptionshohlraum vorliegen. Dieser wird bei steigendem Druck p zunehmend mit Adsorpt gefüllt. Ist die Sättigung der Adsorptionshöhlräume erreicht, dann bleibt der adsorbierte Betrag des Gases bei weiterer Druckzunahme

konstant. Abbildung 1a zeigt die entsprechende Adsorptionsisotherme (Typ I der BDDT-Klassifizierung, Langmuir-Typ). Charakteristisch ist der steile Anstieg bereits bei kleinen p/p_0 -Werten und der nahezu abszissenparallele Verlauf bei höheren p/p_0 -Werten.

Die Betrachtung des Adsorptionsvorganges auf der Grundlage der diskutierten Verhältnisse führt zwangsläufig zu einer Einteilung der Adsorbentien in solche mit engen Poren = Mikroporen (mittlerer Porendurchmesser $\bar{d}_p < 30 \text{ \AA}$) und solche mit sehr großen Poren = Makroporen (mittlerer Porendurchmesser $\bar{d}_p > 2000 \text{ \AA}$)^[6]. Wir sprechen dann von mikroporösen bzw. makroporösen Adsorbentien, wenn der poröse Festkörper nur jeweils Poren in einer der beiden Größen enthält. Die zur Abgrenzung angegebenen Werte des mittleren Porendurchmessers dürfen nicht als starre Grenzen gesehen werden, sondern sollen nur die Größenordnung andeuten.

Bei mikroporösen Adsorbentien muß auch die Porenform mit in die Betrachtung einbezogen werden. Besitzen die Mikroporen Verengungen oder Einschnürungen (Tintenflaschenporen), dann müssen diese durch zwei Parameter charakterisiert werden: den Durchmesser des engen Porenhalses und den Durchmesser des weiten Porenbauches.

Bei der Klassifizierung der porösen Adsorbentien nach der Größe des mittleren Porendurchmessers ist noch der Bereich $30 < \bar{d}_p < 2000 \text{ \AA}$ zu betrachten. Poren mit dieser Öffnungsweite werden als Übergangsporen („transitional pores“) bezeichnet. Adsorbentien, die ausschließlich Poren mit einem Durchmesser in diesem Bereich besitzen, bezeichnet man als mittelporige Adsorbentien.

Ebenso wie bei mikro- und makroporösen Adsorbentien, tritt bei den Adsorbentien mit Übergangsporen ein Phänomen auf, das zu einer besonderen Form der Adsorptionsisothermen führt. Für mittelporige Adsorbentien ist eine Hystereseschleife zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig der Isothermen charakteristisch (siehe Abb. 1b). Diese Erscheinung läßt sich am besten mit dem Phänomen der Kapillarkondensation auf der Grundlage der Kelvin-Gleichung erklären^[1, 7].

$$\log p/p_0 = - \frac{4 \sigma V \cos \Theta}{2.3 RT d_k}$$

σ = Oberflächenspannung des flüssigen Adsorptivs (dyn cm^{-1})

V = Molvolumen des flüssigen Adsorptivs (ml mol^{-1})

Θ = Benetzungswinkel

d_k = Kelvin-Durchmesser (= Porendurchmesser) (\AA) unter der Annahme offener zylindrischer Poren.

Bei der Adsorption am Beginn der Hystereseschleife erfolgt in den Poren auf die bereits vorhandene polymolekulare Adsorptionsschicht die Kondensation des Gases zu einer Flüssigkeit. Am Ende der Hystereseschleife und im darauffolgenden abszissenparallelen Teil der Isotherme sind alle Übergangsporen mit kapillarkondensierter Flüssigkeit gefüllt. Bei der Desorption (entlang des oberen Teils der Isotherme in Abb. 1b von höheren zu niedrigeren p/p_0 -Werten) entleeren sich die Poren bis auf eine polymolekulare Schicht, deren Dicke t vom jeweiligen p/p_0 -Wert abhängt.

Die Hysteresese zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig der Isothermen wird durch einen unterschiedlichen Mechanismus beim Füllen und Entleeren der Poren in Abhängigkeit von ihrer Gestalt erklärt^[7]. Bei mikroporösen Adsorbentien wird keine Hysteresese beobachtet.

Bei makroporösen Adsorbentien erfolgt die Kapillarkondensation entsprechend der Kelvin-Gleichung erst bei p/p_0 -Werten nahe Eins. Das Gleichgewicht stellt sich außerdem in diesem Bereich sehr langsam ein. Aus diesen Gründen ist die Kapillarkondensation in Makroporen experimentell nicht oder nur mit sehr großen Fehlern erfaßbar.

Die Einteilung in mikroporöse, mittelporige und makroporöse Adsorbentien wurde von Dubinin^[6] vorgeschlagen. Sie ist sinnvoll, weil sich für die drei Porengrößenbereiche bei der Adsorption charakteristische Unterschiede in der Gestalt der Isothermen ergeben. Eine solche Betrachtungsweise erfordert jedoch, daß man die in einem Adsorbens vorhandenen Poren nicht nur durch die spezifische Gesamtoberfläche und das spezifische Gesamtporenvolumen charakterisiert, sondern für den jeweiligen Porengrößenbereich die charakteristischen Parameter s , v_p , \bar{d}_p angibt.

Die Kenntnis dieser spezifischen Strukturparameter ist u. U. beim Einsatz poröser Stoffe bei Adsorptionsprozessen wichtig. Hinsichtlich der Adsorption spielen die Makroporen nur eine untergeordnete Rolle. Sie bilden aber oft den Zugang zu den kleineren Poren. Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases in das Innere eines porösen Korns wird deshalb durch die Geometrie der Makroporen entscheidend beeinflusst.

Die Mehrzahl der synthetisch hergestellten Adsorbentien besitzen Poren mit Durchmessern, die mindestens zwei, oft sogar alle drei Porengrößenbereiche umspannen. In den wenigsten Fällen ist die Porengrößenverteilung homogen. Oft ergeben sich bei verschiedenen Porengrößen Häufigkeitsmaxima. Um das Hohlraumssystem solcher Adsorbentien zu charakterisieren, reichen Gasadsorptionmessungen allein nicht aus. Sie müssen durch andere Methoden, z. B. die Quecksilberporosimetrie^[1, 8, 9] oder die Elektronenmikroskopie^[10], ergänzt werden.

Auf welche Weise man die spezifischen Strukturparameter der drei Typen von Adsorbentien sowie das Gesamtporenvolumen und die Gesamtoberfläche ermitteln kann, wird im folgenden dargestellt.

2.2. Ermittlung der Parameter der Hohlraumstruktur

2.2.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Bei Adsorbentien, deren Poren nur einem der drei Größenbereiche zuzurechnen sind, ergeben sich folgende Oberflächenwerte^[6]:

mikroporöse Adsorbentien	$s > 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,
Adsorbentien mit Übergangsporen	$10 < s < 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,
makroporöse Adsorbentien	$s < 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Abbildung 2 gibt eine kurze Übersicht über einige Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche aus

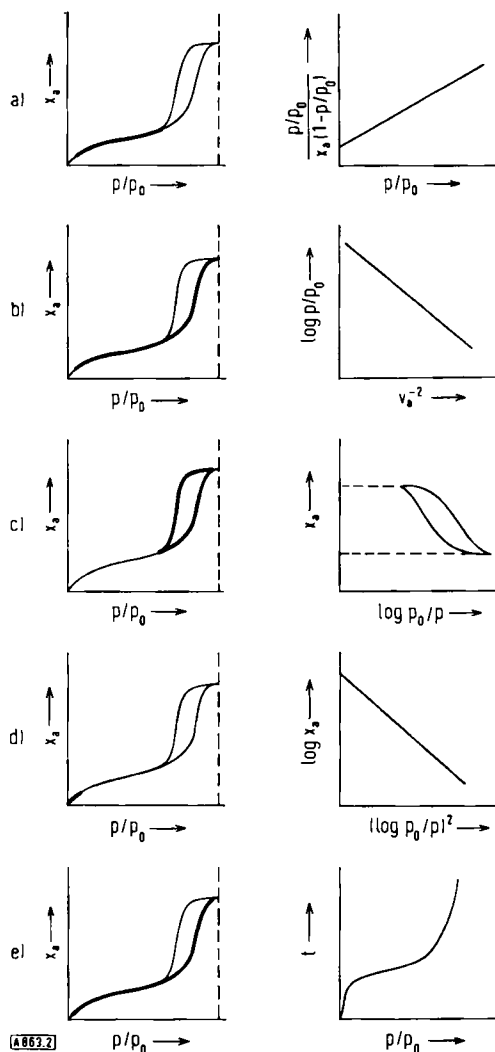


Abb. 2. Übersicht über die Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von porösen Adsorbentien. Links ist durch fetten Druck der Bereich der Isothermen angegeben, der jeweils benutzt wird, rechts sind die Gleichungen der Isothermen graphisch dargestellt.

a) BET-Methode [11, 17]:

$$\frac{p/p_0}{x_s(1-p/p_0)} = \frac{1}{x_m \cdot C} + \frac{C-1}{x_m} p/p_0$$

$$s_{\text{BET}} = x_m \cdot A_m \cdot N_L \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$$

b) Methode von Harkins und Jura [12]:

$$\log p/p_0 = B - A v_s^{-2}$$

$$s_{\text{HJ}} = k \cdot A^{1/2} \quad k = 4.06 \text{ (für N}_2\text{)}$$

c) Methode von Kiselev [13, 14]:

$$s' = \frac{2.3 RT}{\sigma} \int_{x_{s1}}^{x_{s2}} \log(p_0/p) dx_s$$

d) Methode nach Kaganer [15]:

$$\log x_s = \log x_m - D (\log p_0/p)^2$$

$$D = 2.3 k \cdot R^2 T^2$$

$$s_K = x_m \cdot A_m \cdot N_L \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$$

(gilt für den Bereich $1 \cdot 10^{-5} < p/p_0 < 0.03$)

e) Methode nach Lippens und de Boer (t-Methode) [16]:

$$t = \frac{v_s}{v_m} \delta = f(p/p_0)$$

$$s_t = 15.47 v_s/t \text{ (für N}_2\text{)}$$

x_s = adsorbierter Betrag (mol g⁻¹)

x_m = Monoschichtkapazität (mol g⁻¹)

v_s = adsorbierter Betrag (ml Gas g⁻¹)

v_m = Monoschichtkapazität (ml Gas g⁻¹)

A_m = Oberflächenäquivalent eines Gasmoleküls (Å²/Molekül)

δ = Dicke einer monomolekularen Adsorptionsschicht (Å)

t = statistische Dicke der Adsorptionsschicht.

Weitere Abkürzungen siehe Text.

Gasadsorptionsmessungen^[11-16]. Die wichtigsten sollen hier behandelt werden:

BET-Methode^[11, 17] (Abb. 2a): Mit der BET-Gleichung wird aus dem Bereich $0.05 < p/p_0 < 0.35$ der Isothermen eines Gases (meistens Stickstoff) die Monoschichtkapazität x_m des Adsorbens (mol g⁻¹) ermittelt. x_m multipliziert mit A_m (Å²/Molekül), dem Oberflächenäquivalent des jeweiligen Gasmoleküls, und dem Faktor $6.02 \cdot 10^3$ ergibt die spezifische Oberfläche (m² g⁻¹).

Die verwendete Zwei-Parameter-BET-Gleichung^[11, 17] beschreibt die Wechselwirkung eines Gases mit einer ebenen Oberfläche. Somit können nach dieser Gleichung nur die Oberflächen von makroporösen und in erster Näherung die von mittelporösen Adsorbentien bestimmt werden. Aus der mathematischen Betrachtung der BET-Gleichung ergibt sich weiterhin, daß die zur Auswertung benutzte Isotherme des betreffenden Adsorbens konkav zur Druckachse gekrümmt sein oder der Wert C der BET-Gleichung größer als Zwei sein muß^[17-19].

Rein mikroporöse Adsorbentien ergeben meistens Isothermen des Langmuir-Typs. Entspricht der Verlauf der Isothermen der Langmuir-Gleichung, dann kann die Monoschichtkapazität x_m aus folgender Funktion erhalten werden:

$$\frac{p}{x_s} = \frac{1}{B x_m} + \frac{p}{x_m}$$

B = Konstante in der Langmuir-Gleichung

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach *Harkins und Jura*^[12] (Abb. 2b) soll hier nicht näher diskutiert werden.

Bestimmung der Oberflächengröße s' der adsorbierten Schicht aus der Isotherme: Nach *A. V. Kiselev*^[13, 14] (Abb. 2c) läßt sich – ausgehend von thermodynamischen Betrachtungen – die Oberflächengröße s' der Adsorptionsschicht nach folgender Gleichung ermitteln:

$$s' = \frac{2.3 RT}{\sigma} \int_{x_{s1}}^{x_{s2}} \log \frac{p_0}{p} dx_s$$

σ = Oberflächenspannung des reinen flüssigen Adsorptivs (dyn cm⁻¹)

x_{s1} = adsorbierter Betrag (mol g⁻¹) am Beginn der Hystereseschleife

x_{s2} = adsorbierter Betrag (mol g⁻¹) am Ende der Hystereseschleife

Der Wert des Integrals wird sowohl für den Desorptions- als auch für den Adsorptionsast der Isotherme aus der Funktion

$$x_s = f(\log p_0/p)$$

ermittelt; anschließend bildet man aus beiden einen Mittelwert. Dabei wird angenommen, daß zu Beginn der Hystereseschleife, entsprechend der unteren Integrationsgrenze x_{s1} , das Adsorpt als kondensierte flüssige Phase vorliegt und daß am Ende der Hystereseschleife, entsprechend der oberen Integrationsgrenze x_{s2} , die Poren mit kapillarkondensierter Flüssigkeit gefüllt sind. Einen Hinweis darauf, daß diese Annahmen zulässig sind, ergab die

Übereinstimmung der Werte von s' , die mit verschiedenen Adsorptiven an einem mittelporösen Siliciumdioxid gemessen wurden. Die Werte stimmten außerdem mit den BET-Oberflächen^[14] überein.

Aus den Darlegungen ergibt sich, daß nach dieser Methode nur die spezifischen Oberflächen von Adsorbentien mit Übergangsporen bestimmt werden können, da nur diese eine Hysterese aufweisen. Die Methode erfordert gegenüber der BET-Methode eine exakte Messung der gesamten Isotherme.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Kaganer^[15] (s. Abb. 2d): Ausgehend von der Potentialtheorie von Dubinin^[11] entwickelte Kaganer^[15] eine Gleichung, die den Verlauf der Isothermen eines porösen Stoffes im Bereich der monomolekularen Belegung mit Adsorpt (Bereich $1 \cdot 10^{-5} < p/p_0 < 0.03$) wiedergibt:

$$\log x_s = \log x_m - D (\log p_0/p)^2$$

Sie unterscheidet sich von der Dubinin-Raduschkewitsch-Gleichung (s. Abschnitt 2.2.2) zum einen durch die Konstante, zum andern ist der Term $\log W_0/V$ durch den Term $\log x_m$ ersetzt. x_m erhält man durch Extrapolation der Geraden auf den Wert $(\log p_0/p)^2 = 0$. Mit x_m läßt sich die spezifische Oberfläche nach

$$s_K = x_m \cdot N_A \cdot A_m \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$$

berechnen.

Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Lippens und de Boer (t-Methode)^[116] (s. Abb. 2e): Die von Lippens und de Boer^[116] entwickelte t-Methode ist keine unabhängige Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Bei Verwendung der richtigen t-Kurve ($t = f(p/p_0)$) muß der Wert von s_t mit dem Wert der spezifischen Oberfläche nach BET übereinstimmen.

Spezifische Oberfläche aus Quecksilberpenetrationsmessungen: Nach Rootare und Prenzlow^[20] kann die spezifische Oberfläche eines Adsorbens aus Quecksilberpenetrationsmessungen nach folgender Gleichung ermittelt werden:

$$s = - \frac{1}{\sigma \cos \Theta} \int_{v_0}^v p dv$$

σ = Oberflächenspannung des Quecksilbers (dyn cm⁻¹)

Θ = Benetzungswinkel des Quecksilbers

v = Volumen des Quecksilbers, das mit steigendem Druck in die Poren des Adsorbens gepreßt wird

v_0 = Volumen des Quecksilbers bei $p = 1$ atm (Annahme $v = 0$)

v_{\max} = Volumen des eingepreßten Quecksilbers bei p_{\max}

Der Wert des Integrals wird graphisch aus der experimentell erhaltenen Funktion $p = f(v_p)$ ermittelt. Annahmen über die Form der Poren werden nicht gemacht. Messungen an verschiedenen Adsorbentien haben ergeben, daß die auf diese Weise ermittelten Oberflächenwerte bei $s < 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit den BET-Werten übereinstimmen.

2.2.2. Bestimmung des spezifischen Porenvolumens

Aus Adsorptionsmessungen kann nur das spezifische Porenvolumen von Adsorbentien mit Mikro- und Übergangsporen angegeben werden. Das spezifische Porenvolumen von makroporösen und mittelporösen Adsorbentien läßt sich unabhängig davon durch Quecksilberpenetrationsmessungen feststellen^[1, 8, 9].

Das Gesamtporenvolumen wird durch Quecksilber- und Heliumpermeametrie ermittelt^[21], indem in zwei getrennten Versuchen die scheinbare Dichte ρ_{Hg} (Dichte bezüglich Quecksilber) bzw. ρ_{He} (Dichte bezüglich Helium) des porösen Adsorbens bestimmt werden. Der Reziprokwert $1/\rho_{Hg}$ entspricht dem spezifischen Volumen der Gerüstsubstanz + dem spezifischen Volumen von Poren mit $\bar{d}_p < 12 \mu\text{m}$, $1/\rho_{He}$ entspricht nur dem spezifischen Volumen der Gerüstsubstanz. Die Differenz $1/\rho_{Hg} - 1/\rho_{He}$ ist dann gleich dem spezifischen Gesamtporenvolumen.

Bestimmung des spezifischen Porenvolumens aus Gasadsorptionsmessungen; Gurwitsch-Regel: Die Gurwitsch-Regel^[1, 22] geht von der Annahme aus, daß bei abszissenparallelem Verlauf der Isothermen eines Gases im Bereich $0.95 < p/p_0 \lesssim 1$ alle Poren eines Adsorbens vollständig mit flüssigem Adsorpt gefüllt sind. Auf diese Weise erhält man das Porenvolumen von mikroporösen und mittelporösen Adsorbentien nach

$$v_p = x_s \cdot V \text{ (ml g}^{-1}\text{)}$$

x_s = adsorbierter Betrag (mol g⁻¹) bei $0.95 < p/p_0 \lesssim 1$

V = Molvolumen des flüssigen Adsorptivs bei der Versuchstemperatur (ml mol⁻¹)

Aus zahlreichen Adsorptionsuntersuchungen von Gasen und Dämpfen an verschiedenen Adsorbentien (bei unterschiedlichen Temperaturen) ergab sich, daß das nach der Gurwitsch-Regel bestimmte Porenvolumen praktisch unabhängig vom verwendeten Adsorptiv ist^[1].

Bestimmung des spezifischen Porenvolumens nach Dubinin-Raduschkewitsch^[11, 6, 24, 25]: Auf der Grundlage der Potentialtheorie von Polanyi^[23] entwickelten Dubinin et al. eine Theorie der Adsorption von Gasen in Mikroporen („theory of volume filling of micropores“). Das Ergebnis ist eine Gleichung, die den Verlauf der Adsorptionsisothermen im Bereich $1 \cdot 10^{-5} < p/p_0 < 0.2$ wiedergibt:

$$\log x_s = \log \frac{W_0}{V} - B' T^2 (\log p_0/p)^2$$

x_s = adsorbierter Betrag des Gases (mol g⁻¹)

W_0 = Gesamtvolumen des Adsorptionsraumes (ml g⁻¹) (= spezifisches Porenvolumen v_p)

V = Molvolumen des flüssigen Adsorptivs (ml mol⁻¹)

B' = Konstante (= $2.3 \cdot k' R^2 T^2$)

Trägt man $\log x_s$ gegen $(\log p_0/p)^2$ auf, dann erhält man eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt dem Quotienten W_0/V entspricht.

Unterhalb des Siedepunktes des Adsorptivs ist V in erster Näherung gleich dem Molvolumen der Flüssigkeit. Für höhere Temperaturen geben Dubinin et al. eine Methode an, um das Molvolumen zu berechnen^[6]. Somit kann W_0 , das dem Mikroporenvolumen des betreffenden Adsorbens entspricht, berechnet werden.

2.2.3. Ermittlung der Porengrößenverteilung

Die Funktion $dv_p/dd_p = f(\bar{d}_p)$ eines porösen Adsorbens kann aus Gasadsorptionsmessungen mit Stickstoff und aus Quecksilberpenetrationsmessungen experimentell ermittelt werden^[1]. Aus Gasadsorptionsmessungen erhält man nur Aussagen über die Porengrößenverteilung im Bereich von Mikro- und Übergangsporen, aus Quecksilberpenetrationsmessungen dagegen die Verteilung im Bereich von Makro- und Übergangsporen (Voraussetzung $p_{\max} \approx 4000 \text{ atm}$). Bei der anschließenden Auswertung wird die reale Porenstruktur durch Modelle^[26] angenähert, oder es wird ohne Annahme eines Modells ein Quotient dv_p/ds angegeben^[27, 38].

Brunauer^[27, 28] gibt ein Verfahren an, nach dem die Porengrößenverteilung von rein mikroporösen Adsorbentien berechnet werden kann. Bei dieser Methode ist zusätzlich zur gemessenen Adsorptionsisotherme die t-Kurve^[29, 30] notwendig, die die Abhängigkeit der Dicke t der adsorbierten Schicht vom Druckverhältnis p/p_0 an einem nichtporösen Adsorbens gleicher chemischer Zusammensetzung angibt (Abb. 2e).

Bei Adsorbentien mit Übergangsporen wird die Porengrößenverteilung aus der Isotherme im Bereich der Hysterese mit Hilfe der Kelvin-Gleichung^[1] berechnet. Es wird angenommen, daß die Unterschiede in der Gestalt der Hysterese von der Porenform bestimmt werden. Für einige Porenmodelle läßt sich theoretisch der Verlauf der Desorptions- und Adsorptionsisothermen angeben^[26, 31]. Je nach dem gewählten Modell werden deshalb der Adsorptionsast, der Desorptionsast oder beide Äste der Isothermen benutzt. Zur Auswertung können wiederum verschiedene Rechenverfahren herangezogen werden, die die Dicke t der adsorbierten Schicht als konstant annehmen oder ihre Abhängigkeit von p/p_0 berücksichtigen^[32–38].

Die Quecksilberpenetrationsmessungen werden auf der Grundlage der Gleichung von Washburn

$$p = - \frac{4 \sigma \cos \Theta}{d_p}$$

σ = Oberflächenspannung des Quecksilbers (dyn cm^{-1})

Θ = Benetzungswinkel

p = Gleichgewichtsdruck.

ausgewertet^[8, 9, 39]. Diese Gleichung gilt für zylindrische Poren. Ein Vergleich der Porengrößenverteilungen, die an porösen Adsorbentien nach der Quecksilberpenetrationsmethode und aus Gasadsorptionsmessungen ermittelt wurden, zeigt im Bereich der Übergangsporen gute Übereinstimmung^[40, 41].

3. Herstellung poröser Adsorbentien mit variierbarer Hohlraumstruktur durch gezielte Synthese

Bei natürlich vorkommenden porösen Adsorbentien, wie beispielsweise Kieselgur und Kaolin, ist die Hohlraumstruktur gegeben. Sie hat sich im Verlauf von Jahrtausenden durch geochemische Prozesse gebildet. Die meisten

der heute verwendeten Adsorbentien werden jedoch entweder synthetisch hergestellt oder aus natürlichen Produkten gewonnen, wobei diese einer speziellen Nachbehandlung unterworfen werden (Beispiele: Aktivkohle, Cellulose).

Bei der Synthese lassen sich zwei Arten von Verfahren unterscheiden: zum einen kann die Hohlraumstruktur direkt als Folge von nacheinander oder gleichzeitig ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgängen entstehen; zum anderen kann sie indirekt zustandekommen, indem aus einem Festkörper inhomogener Zusammensetzung ein Bestandteil entfernt wird (Beispiel: poröses Glas).

Für die präparative Chemie ist die direkte Synthese am interessantesten. Ihre Aufgabe besteht darin, durch Variation der Herstellungsbedingungen poröse Adsorbentien mit definierter Hohlraumstruktur herzustellen. Voraussetzung dafür ist, daß die Vorgänge, die zur Bildung der Hohlraumstruktur eines porösen Stoffes führen, und die sie beeinflussenden Faktoren bekannt sind. Systematische Untersuchungen dieser Art sind erst an wenigen Substanzen mit Erfolg durchgeführt worden.

Poröse Adsorbentien finden sich in zahlreichen Stoffklassen der Chemie. Zu ihnen zählen anorganische Verbindungen wie silicatische Verbindungen, Metalloxide, Aktivkohlen usw., aber auch vernetzte organische Polymere sowie poröse Metalle und Legierungen.

Weiterhin sind je nach dem Wert des mittleren Porendurchmessers des Adsorbens ganz verschiedene Prozesse für das Entstehen der Hohlraumstruktur verantwortlich. Für die Bildung von Mikroporen sind Vorgänge entscheidend, die sich im Bereich atomarer Dimensionen abspielen und z. B. eine unterschiedliche Verknüpfung von Atomen oder Atomgruppen ergeben. Die Hohlraumstruktur im Bereich der Übergangsporen kann beispielsweise durch Zusammenlagerung nichtporöser Partikel (kolloidal gelöste oder hochdisperse Teilchen) erfolgen. Makroporen dagegen werden aus Zwischenräumen aggregierter Kristallite gebildet oder entstehen aus Rissen und Versetzungen von Kristallen.

Aus der Vielzahl der porösen Adsorbentien werden zwei ausgewählt und die Entstehung sowie die Variation ihrer Hohlraumstruktur behandelt. Beispiel 1 sind die synthetischen Zeolithe, die eine ausgeprägte Mikroporenstruktur besitzen. Ihre Bedeutung liegt vor allem auf technischem Gebiet, z. B. bei der Trennung und Raffination von Kohlenwasserstoffgemischen^[42, 43]. Beispiel 2 ist poröses Siliciumdioxid. Sein mittlerer Porendurchmesser läßt sich in viel weiteren Bereichen als bei den Zeolithen variieren. Haupteinsatzgebiet ist die Chromatographie^[44].

3.1. Herstellung von synthetischen Zeolithen

Zeolithe sind kristallisierte Alumosilicate^[45, 46] der chemischen Zusammensetzung $M_{2/m}O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$. Das Alumosilicatgerüst besteht aus $[SiO_4]$ - und $[AlO_4]$ -Tetraedern, die über die Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Die negative Überschußladung, die beim

Ersatz des Siliciums durch Aluminium entsteht, wird durch den Einbau von Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Ionen kompensiert. Bei den Zeolithen findet man faserartige, lamellenartige und dreidimensional vernetzte Strukturen^[42].

Als Adsorbentien eignen sich nur die räumlich vernetzten Zeolithe. Ihren Aufbau kann man sich vorstellen, wenn man als Strukturmodelle Polyeder benutzt, die aus $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern bestehen. Durch Verknüpfen dieser Polyeder über vier-, sechs-, acht- oder sogar zwölfgliedrige Sauerstoffringe entstehen Hohlräume, die sich durch den ganzen Zeolithkristall erstrecken. Die Hohlräume sind in nichtaktiviertem Zustand mit Wasser gefüllt.

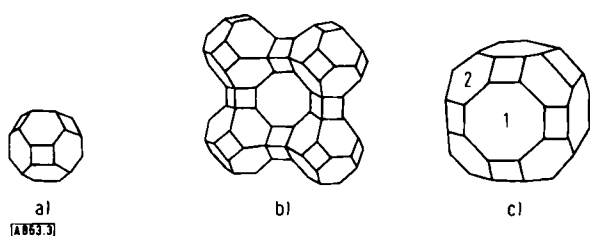


Abb. 3. Zustandekommen der Hohlraumstruktur beim Zeolith A durch Verknüpfen von Oktaedern (schematisch). a) Stumpfes Oktaeder. b) Teil des Modells der Elementarzelle. c) Großer Hohlraum von b (vergrößert). 1 und 2 siehe Text.

Abbildung 3 zeigt als Beispiel schematisch das Entstehen der Hohlraumstruktur beim synthetischen Zeolith A (Faujasittyp)^[47, 48], der kubische Kristallstruktur besitzt. Der Hohlraum entsteht durch Verknüpfung von stumpfen Oktaedern über viergliedrige Ringe aus Sauerstoffatomen (Abb. 3b). Wir unterscheiden einen größeren Hohlraum (Abb. 3c), der von acht stumpfen Oktaedern begrenzt wird und einen Durchmesser von 11 Å besitzt. Dieser Hohlraum ist über sechs Öffnungen (entsprechend den Flächen wie 1), die jeweils aus acht Sauerstoffatomen gebildet werden, zugänglich. Der Durchmesser eines solchen achtgliedrigen Ringes beträgt 4 Å. Daneben existiert in jedem der acht stumpfen Oktaeder noch ein kleinerer Hohlraum mit einem Durchmesser von 7 Å. Jeder dieser kleineren Hohlräume ist über einen sechsgliedrigen Ring aus Sauerstoffatomen (Durchmesser 2 Å, entsprechend den Flächen wie 2) mit dem größeren Hohlraum verbunden. Es muß bemerkt werden, daß bei der Adsorption die Eingänge zu den kleineren Hohlräumen des synthetischen Zeoliths A für gewöhnliche Adsorptivmoleküle zu eng sind, so daß diese nur über die größeren Öffnungen in den Hohlraum gelangen^[51].

Über die sechs- und achtgliedrigen Öffnungen (entsprechend den Flächen 2 bzw. 1) sind diese Hohlräume mit weiteren gleichartigen verbunden, so daß ein Hohlraumssystem mit äußerst regelmäßigen Abmessungen entsteht. Wir sprechen hier von einer Mikroporenstruktur, da die Durchmesser der Hohlräume (= Poren) in der Größenordnung molekularer Dimensionen liegen.

Die Mikroporen der Zeolithe werden durch zwei Parameter charakterisiert: durch den Durchmesser des Eingangs und durch den Durchmesser des Hohlraumes. Werte für diese Parameter lassen sich aus Röntgen-

Strukturdaten abschätzen. Aus Adsorptionsmessungen erhält man nur das Gesamtvolumen der Poren.

Die Verhältnisse, wie sie beim Zeolith A gezeigt wurden, lassen sich auch auf die anderen synthetischen Zeolithe übertragen^[49]. Sie unterscheiden sich von diesem nur in der Art der Verknüpfung der Polyeder; d.h. genauer gesagt: in den Abmessungen der Gitterkonstanten der Elementarzelle. Auf diese Weise erhält man poröse Festkörper, die je nach ihrer Struktur Hohlräume mit definierten Öffnungsweiten besitzen. Der Durchmesser der Eingänge kann dabei zusätzlich noch durch Ionenaustausch^[50, 51] variiert werden. Nach Barrer^[52] lassen sich die synthetischen Zeolithe in Abhängigkeit vom Durchmesser der in die Hohlräume führenden Eingänge in fünf Typen einteilen: Typ 3A (3 Å), 4A (4 Å), 5A (5 Å), 10X (8 Å), 13X (10 Å).

Aus den Ausführungen ist ersichtlich, daß die Hohlraumstruktur der Zeolithe durch ihren kristallinen Aufbau bestimmt wird. Um reproduzierbare Werte für die Hohlraumstruktur zu erhalten, muß man die Synthesebedingungen, die zu Zeolithen definierter Zusammensetzung und Kristallstruktur führen, genau einhalten.

Die natürlichen Zeolithe sind vor Jahrmlionen durch Einwirken von basischen Mineralsalzlösungen auf Gesteine bei 100–300°C unter Druck entstanden. Die Bedingungen dieser hydrothermalen Synthese hat man bei der Herstellung synthetischer Zeolithe nachgeahmt.

Ausgangsmaterial sind wäßrige Lösungen von Natriumaluminat und Natriumsilicat sowie von Natriumhydroxid. Beim Mischen der Lösungen entsteht ein Gel, das anschließend unter Druck auf 50–350°C erhitzt wird. Dabei erfolgt eine Rekristallisation des amorphen Gels. Der mikrokristalline Niederschlag wird von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Zusammensetzung und Kristallstruktur der synthetischen Zeolithe lassen sich durch die Bedingungen der hydrothermalen Synthese reproduzierbar einstellen. Die wichtigsten Faktoren dabei sind: das Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, der Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkalimetall-Ionen sowie die Kristallisationstemperatur. Der Einfluß dieser Parameter auf die Kristallstruktur der Zeolithe wurde eingehend von Barrer^[53] sowie von Shdanov^[54] untersucht.

Die Zeolithe fallen bei der Synthese als mikrokristallines Pulver an (Bereich des Teilchendurchmessers 0.1–10 µm). Für die technische Anwendung der Zeolithe werden die Kristalle mit einem Bindemittel (z.B. Tonerde) vermischt und in eine Form (Stäbchen, Kugeln) gepreßt. Durch diesen Vorgang entsteht eine zusätzliche Hohlraumstruktur, die durch die Größe der Kristallite und durch den Preßdruck bestimmt wird. Bei den dabei entstehenden Poren handelt es sich um Makroporen mit $\bar{d}_p > 2000 \text{ Å}$ ^[51].

3.2. Herstellung von porösem Siliciumdioxid

Bei den synthetischen Zeolithen werden die Parameter der Hohlraumstruktur durch die Kristallstruktur, d.h. durch die Verknüpfung und die Abstände der Atome

bestimmt. Poröses Siliciumdioxid dagegen ist eine amorphe Substanz der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Das Gerüst besteht aus räumlich vernetzten $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern. An seiner Oberfläche besitzt poröses Siliciumdioxid polare Hydroxygruppen und adsorbiertes Wasser^[55].

Aufgrund seines amorphen Charakters können wir keine so homogene Hohlraumstruktur erwarten wie bei den Zeolithen. Der besondere Vorteil von porösem Siliciumdioxid liegt jedoch darin, daß man Präparate mit sehr stark variierbarem mittlerem Porendurchmesser (Bereich $10 < \bar{d}_p < 10000 \text{ \AA}$) herstellen kann. Es kann somit in seinen Eigenschaften den verschiedenen Verwendungszwecken angepaßt werden.

Die Hohlraumstruktur von porösem Siliciumdioxid kommt auf völlig andere Weise als die der Zeolithe zustande, auch sind die Vorgänge bei ihrer Bildung wesentlich komplizierter. Sie sollen am Beispiel der Herstellung aus Natriumsilicat veranschaulicht werden^[55].

Beim Ansäuern einer Natriumsilicatlösung entstehen aus den Silicat-Ionen Kieselsäuren, die entsprechend dem pH-Wert zu Polykieselsäuren kondensieren. Die submikroskopischen Polykieselsäureteilchen wachsen zu größeren Partikeln, die nicht porös sind und sphärische Gestalt haben. Ihre Durchmesser betragen ca. 100 \AA . Sie liegen in kolloidaler Lösung vor (Polykieselsäuresol). Die folgende Zusammenlagerung der Polykieselsäureteilchen führt schließlich zur Bildung eines Polykieselsäuregels. Die Ursache der Aggregation ist eine Dehydratisierung von oberflächenständigen Hydroxygruppen benachbarter Polykieselsäureteilchen. Das Polykieselsäuregel ist eine dreidimensional vernetzte Packung aus sphärischen Polykieselsäureteilchen, die noch Wasser immobilisiert enthält. Durch anschließendes Erhitzen wird das Wasser entfernt. Dabei schreitet die Dehydratisierung fort. Das Endprodukt ist ein hartes, poröses Xerogel (Silicagel). Die Wände der Hohlräume werden durch die Oberflächen der sphärischen Polykieselsäureteilchen gebildet. Je nach

Größe und Packungsdichte der Teilchen erhalten wir Hohlräume mit abgestuften Öffnungsweiten. Abbildung 4 zeigt schematisch das Zustandekommen kleiner und großer Poren.

Die Parameter der Hohlraumstruktur sind somit durch die Dimensionen der Polykieselsäureteilchen sowie durch ihre Packungsdichte gegeben^[56]. Wenn man bestimmte Werte dieser Parameter erhalten will, dann müssen die Größe und das Wachstum der Polykieselsäureteilchen sowie die Gelbildung beeinflusst werden. In zahlreichen Arbeiten wurde der Einfluß der Herstellungsbedingungen im Verlauf der Schritte Polykieselsäuresol \rightarrow Polykieselsäuregel \rightarrow Xerogel auf die beiden Vorgänge systematisch untersucht^[57-65].

Das Wachstum der Polykieselsäureteilchen kann wie folgt unterdrückt werden: durch einen pH-Wert < 7 des Polykieselsäuresols^[57, 59]; durch Behandeln des Polykieselsäuregels mit verdünnten Säuren^[60, 61, 64]; durch Ersatz des immobilisierten Wassers durch organische Lösungsmittel^[65]. Ein pH-Wert > 5 des Polykieselsäuresols begünstigt dagegen das Wachstum der Polykieselsäureteilchen und beschleunigt die Gelbildung^[59, 60, 63]. Derselbe Effekt wird erreicht, wenn das Polykieselsäuregel mit alkalischen oder stark schwefelsauren Lösungen behandelt wird^[62]. Besonders wirksam ist die hydrothermale Behandlung des Polykieselsäuregels bei hohen Temperaturen im Autoklaven^[66-68]. Aufgrund der höheren Löslichkeit der kleineren Polykieselsäureteilchen kommt es mit steigender Temperatur und Dauer der Behandlung zur Bildung größerer Teilchen.

Im allgemeinen fällt poröses Siliciumdioxid in Form von harten, unregelmäßig geformten Brocken an, die zerkleinert und auf die gewünschte Korngrößenfraktion gesiebt oder gesichtet werden. Für viele Zwecke sind jedoch sphärische poröse Siliciumdioxidteilchen erforderlich, beispielsweise bei der Verwendung als stationäre Phase in der Säulenchromatographie^[69] oder als Träger von Katalysatoren in Fließbett- oder Wirbelschichtreaktoren.

Im folgenden wird als Beispiel ein neues Verfahren zur Herstellung sphärischer Siliciumdioxidteilchen angegeben^[70, 71]. Ausgangsmaterial ist ein Orthokieselsäureester, z.B. Tetraäthoxysilan. Der Ester wird in einem Lösungsmittel gelöst und mit einem Überschuß an Wasser versetzt, das geringe Mengen eines Katalysators enthält. In homogener Phase findet nun eine hydrolytische Polykondensation zu einem hochmolekularen Polykieselsäureester statt, der noch Äthoxygruppen enthält. Der Polykieselsäureester wird vom Lösungsmittel und vom monomeren Produkt befreit. Seine Viskosität kann durch die Hydrolysebedingungen variiert werden.

In einer weiteren Reaktion wird der Polykieselsäureester durch Zusatz von Lösungsmittel und Wasser, das einen Katalysator enthält, im heterogenen System durchkondensiert. Diese Reaktion wird unter Rühren durchgeführt. Durch das Rühren wird der Polykieselsäureester emulgiert; es entstehen Tröpfchen, die schließlich erhärten. Die anfallenden sphärischen Teilchen sind porös. Sie werden abgetrennt und getrocknet. Abbildung 5 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines solchen Produktes.

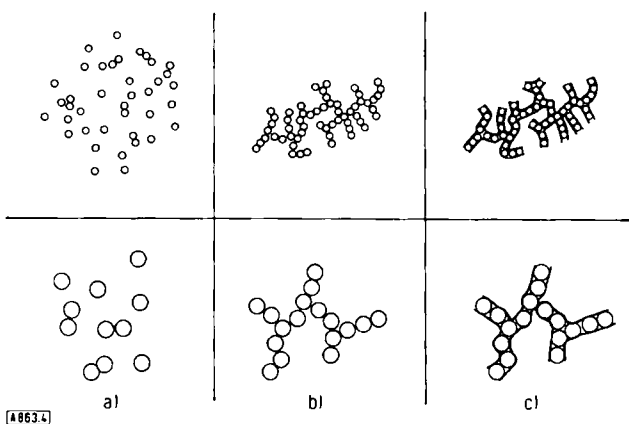


Abb. 4. Zustandekommen von großen und kleinen Poren bei der Bildung von porösem Siliciumdioxid (schematisch). a) Kolloidale Lösung von Polykieselsäureteilchen, oben: kleine Teilchen, unten: große Teilchen. b) Wasserhaltiges Polykieselsäuregel, oben: viele Kontaktstellen bei den kleinen Teilchen, unten: wenige Kontaktstellen bei den großen Teilchen. c) Hartes, poröses Xerogel, oben: viele kleine Poren und entsprechend große Oberfläche bei den kleinen Teilchen, unten: wenige große Poren und entsprechend kleine Oberfläche bei den großen Teilchen.

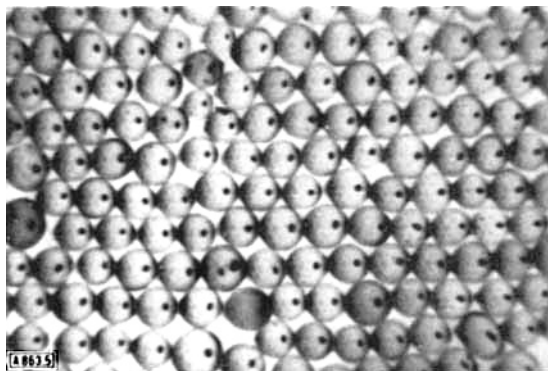


Abb. 5. Lichtmikroskopische Aufnahme eines porösen Siliciumdioxids, das aus sphärischen Teilchen besteht (Vergrößerung 1:40).

Auch bei diesem Verfahren können die Parameter der Hohlraumstruktur durch Art und Konzentration des Katalysators bei der Hydrolyse und Polykondensation in einem weiten Bereich systematisch variiert werden (Tabelle 1). Ein weiterer Vorteil ist, daß sehr reine Silicium-

Tabelle 1. Beispiele für die Variation der Parameter der Hohlraumstruktur von porösem Siliciumdioxid, hergestellt aus Tetraäthoxysilan. s_{BET} = spezifische Oberfläche nach BET, v_p = spezifisches Porenvolumen, \bar{d}_p = mittlerer Porendurchmesser.

Präparat	s_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	v_p (ml g^{-1})	\bar{d}_p (Å)
1	563	0.30	20
2	630	0.63	40
3	311	0.78	100
4	178	0.88	200
5	220	2.20	400
6	215	4.19	800

dioxidpräparate hergestellt werden können. Durch die Änderung der Viskosität des Polykieselsäureesters und durch die Änderung der Rührgeschwindigkeit bei der Emulgierung kann die Tropfengröße des Polykieselsäureesters und damit der Durchmesser der anfallenden sphärischen Partikel in weiten Grenzen variiert werden (Bereich 1–1000 μm).

4. Chemische Modifizierung der Oberfläche poröser Adsorbentien

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Beispiele für die Herstellung poröser Stoffe mit variierbarer Hohlraumstruktur behandelt. Neben der Geometrie des Hohlraumsystems werden die Adsorptionseigenschaften eines porösen Stoffes auch von Art und Struktur der oberflächenständigen Atome oder Atomgruppen bestimmt^[3]. Dies äußert sich beispielsweise in der Adsorption gegenüber verschiedenen polaren Gasen oder Dämpfen.

Es sind deshalb Verfahren interessant, durch die man die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche eines Adsorbens durch andere ersetzen und somit gezielt selektive Adsorbentien herstellen kann. Dies ist möglich durch Reaktionen der vorhandenen oberflächenständigen Gruppen mit ge-

eigneten Partnern, wobei neue funktionelle Gruppen eingeführt werden, die wiederum chemisch an der Oberfläche gebunden sind. Voraussetzung für solche Oberflächenreaktionen ist, daß die vorhandenen funktionellen Gruppen eines Adsorbens genügend reaktionsfähig sind. Die Umsetzungen sollen weiterhin unter solchen Bedingungen durchgeführt werden, daß eine dichte monomolekulare Oberflächenschicht resultiert, welche die Wirkung der ursprünglichen Oberfläche möglichst nahezu aufhebt.

Diese Reaktionen an der Oberfläche poröser Festkörper müssen von Chemisorptionsvorgängen, wie beispielsweise an Metalloberflächen, unterschieden werden^[72, 73]. Letztere werden mit Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenmonoxid etc. an sauberen, definierten Oberflächen im Ultrahochvakuum durchgeführt. Ihr Ziel ist es, die Elementarschritte bei der Adsorption sowie die Bindungsverhältnisse des Adsorbats aufzuklären. Die dabei angewendeten Untersuchungsmethoden sind u.a. Feldelektronen- und Feldionenmikroskopie, Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie sowie die Beugung langwelliger Elektronen (LEED-Methode).

Poröse Adsorbentien besitzen eine um Größenordnungen größere spezifische Oberfläche als Metalle. Infolgedessen sind die Effekte bei Oberflächenreaktionen an porösen Adsorbentien größer. Außerdem ist ihre Oberfläche oft noch mit Spuren von adsorbiertem Wasser oder Sauerstoff verunreinigt, da die Proben vor der Reaktion nur im Hochvakuum und nicht im Ultrahochvakuum bei höheren Temperaturen ausgeheizt werden. Es liegen folglich vor der Reaktion meistens keine – im physikalisch-chemischen Sinne – reinen Oberflächen vor. Weiterhin besitzen die meisten porösen Adsorbentien eine energetisch heterogene Oberfläche. Diese Tatsachen setzen Grenzen hinsichtlich der Interpretation solcher Reaktionen. Die theoretische Erfassung wird noch zusätzlich dadurch erschwert, daß der Stofftransport bei der Diffusion und Adsorption der Reaktanden im Hohlraumssystem sehr kompliziert ist^[5].

Die Bedeutung von Oberflächenreaktionen an porösen Adsorbentien liegt in der präparativen Herstellung neuer Adsorbentien sowie in ihrer vielseitigen Anwendung. Es sind bereits zahlreiche Reaktionen an Adsorbentien untersucht worden, so z.B. an Graphit^[74, 75], synthetischen Zeolithen^[45] und oxidischen Adsorbentien^[74, 76]. Die Problematik von Oberflächenreaktionen soll an einem oxidischen Adsorbens, und zwar an porösem Siliciumdioxid, gezeigt werden. Dieses eignet sich besonders gut als Modellsubstanz, zum einen aufgrund der Variationsmöglichkeit seiner Hohlraumstruktur, zum anderen, weil seine polaren Hydroxygruppen zahlreiche Reaktionen erlauben. Als Umsetzungen sind dabei solche erfolgversprechend, bei denen eine Si–C-Bindung auf der Oberfläche hergestellt wird. Es werden damit die günstigen Festkörpereigenschaften von porösem Siliciumdioxid mit den mannigfaltigen Synthesemöglichkeiten der organischen Chemie verbunden. Die Fixierung von Si-Aryl-Gruppen auf der Oberfläche beispielsweise verändert die Polarität der Oberfläche, und außerdem sind weitere Reaktionen am Arylrest möglich^[76].

4.1. Chemische Struktur der Oberfläche von Siliciumdioxid

Die Oberfläche von amorphem und kristallinem Siliciumdioxid ist hydratisiert^[74, 77]. An der Oberfläche werden an Siliciumatome gebundene, acide Hydroxygruppen sowie Siloxangruppen unterschieden. Die Konzentration an Hydroxygruppen kann beispielsweise nach folgenden chemischen und physikalischen Methoden bestimmt werden: Umsetzung mit Methylolithium oder Grignard-Verbindungen mit anschließender quantitativer Bestimmung des entstandenen Methans^[78, 79], heterogener Isotopenaustausch mit D₂O und anschließende massenspektrometrische Analyse^[80, 81], heterogener Isotopenaustausch mit tritiiertem Wasser^[79]. Die Hydroxygruppenkonzentration α_{OH} an porösem Siliciumdioxid beträgt bei einer Aktivierungstemperatur von 200°C maximal 8.0–9.0 $\mu\text{mol m}^{-2}$ ^[78, 82]. α_{OH} ist eine Funktion der Temperatur (Abb. 6). Mit steigender Temperatur werden durch Kondensation in zunehmendem Maße Siloxangruppen gebildet.

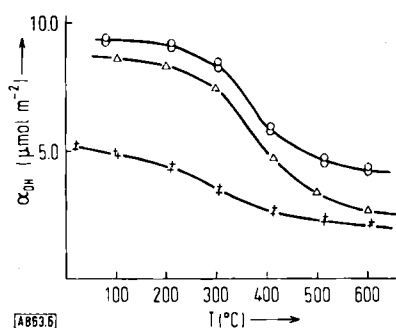


Abb. 6. Abhängigkeit der Hydroxygruppenkonzentration α_{OH} ($\mu\text{mol m}^{-2}$) von porösen und nichtporösen Siliciumdioxidpräparaten von der Aktivierungstemperatur bei gleichzeitiger Vakuumbehandlung. O = Silicagel, $s_{BET} = 35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $d_p = 1200 \text{ \AA}$; Δ = Silicagel, $s_{BET} = 330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $d_p = 200 \text{ \AA}$; + = Aerosil, $s_{BET} = 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Bestimmungsmethode: Umsetzung mit Methylolithium, anschließende Bestimmung des Methans.

Aus dem Verlauf der Kurve (Abb. 6) kann geschlossen werden, daß die Hydroxygruppen verschieden gebunden sind. Einen zusätzlichen Hinweis geben IR-spektroskopische Untersuchungen (Transmissionsmessungen, Preßlinge)^[78, 83–85]. Sowohl bei nichtporösem als auch bei porösem Siliciumdioxid erscheint eine scharfe Bande bei 3750 cm^{-1} , die der Streckschwingung von freien Hydroxygruppen zugeordnet wird. Im Bereich von 3550 cm^{-1} tritt eine weitere breite, verschmierte Bande auf, die der Streckschwingung von Hydroxygruppen zugeschrieben wird, die über Wasserstoffbrücken aneinander gebunden sind.

Über die Bindung der Hydroxygruppen an der Oberfläche von porösem Siliciumdioxid sind zahlreiche Modellvorstellungen entwickelt worden. Die beiden wichtigsten sind:

1. **Konzept der freien und gebundenen Hydroxygruppen:** An einer Siliciumdioxidoberfläche können freie und gebundene Hydroxygruppen unterschieden werden. Nach Kiselev^[86] entfallen bei einer Gesamtkonzentration von $\alpha_{OH} = 8.0 \mu\text{mol m}^{-2}$ 4.3 $\mu\text{mol m}^{-2}$ auf freie und 3.7 μmol

m^{-2} auf gebundene Hydroxygruppen. Armistead et al.^[87] geben bei einer Gesamtkonzentration von $7.7 \mu\text{mol m}^{-2}$ eine Konzentration von $2.5 \mu\text{mol m}^{-2}$ von freien und $5.2 \mu\text{mol m}^{-2}$ von gebundenen oder gepaarten Hydroxygruppen an.

2. **Konzept der gepaarten Hydroxygruppen:** Nach Peri^[88] existieren an einer Siliciumdioxidoberfläche vorwiegend gepaarte (geminale und vicinale) neben isolierten, freien Hydroxygruppen. Die Konzentration jeder dieser Spezies kann in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration berechnet werden.

Der Verlauf der Kurve in Abbildung 6 läßt sich auf der Grundlage dieser Modelle wie folgt diskutieren: Zunächst nimmt die Hydroxygruppenkonzentration durch Desorption von adsorbiertem Wasser geringfügig ab^[78]. Bei ca. 300°C ist seine Konzentration gegenüber der der Hydroxygruppen vernachlässigbar gering. Die starke Abnahme von α_{OH} zwischen 300 und 500°C wird der Kondensation von gebundenen Hydroxygruppen zugeschrieben. Die Kondensation von freien Hydroxygruppen findet erst ab 600°C statt. Die Kurve hat für jedes poröse Siliciumdioxidpräparat je nach Herstellung einen etwas unterschiedlichen Verlauf.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß IR-spektroskopisch (ATR-Technik, Pulver) an kristallinem Quarz zwei scharfe, symmetrische Banden bei 3657 cm^{-1} und 3636 cm^{-1} gefunden wurden^[89]. Diese Banden werden der Streckschwingung von freien und relativ freien Hydroxygruppen zugeordnet. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Oberflächen von kristallinem Siliciumdioxid der von kristallinem Titandioxid (Anatas) und γ -Aluminiumoxid ähnlicher ist als der Oberfläche von amorphem Siliciumdioxid.

4.2. Herstellung einer Si—C_{Aryl}-Bindung auf der Oberfläche von porösem Siliciumdioxid^[76]

Als Beispiel soll die Herstellung einer oberflächenständigen Si—C_{Aryl}-Bindung behandelt werden. Folgende zwei Wege sind möglich^[90–94]:

1. Umsetzung von Siliciumdioxid mit Arylchlorsilanen. Dabei bildet sich eine Siloxanbindung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Die Si—C-Bindung ist hier bereits im Reaktionspartner enthalten.

2. Umsetzung von Siliciumdioxid mit Siliciumtetrachlorid oder Thionylchlorid, anschließend Umsetzung der chlorisilierten bzw. chlorierten Produkte mit Aryllithiumverbindungen. In der ersten Reaktion wird eine sehr reaktionsfähige Gruppe auf der Oberfläche hergestellt, in der zweiten Reaktion wird unter Abspaltung von Lithiumchlorid direkt eine Si—C-Bindung geknüpft.

An der Reaktion von porösem Siliciumdioxid mit den Homologen Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan und Triphenylchlorsilan wurde zunächst die Kinetik der Reaktion sowie der Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Umsatz studiert^[91, 92, 94]. Aufgrund der Diffusion der Reaktionspartner in die Poren ergaben sich sehr lange Zeiten, bis ein konstanter Umsatz erreicht wurde. Der

Umsatz nahm außerdem mit steigender Reaktionstemperatur zu. Ab 200°C konnte jedoch keine weitere Steigerung erreicht werden. Dies wurde als Hinweis dafür angesehen, daß unter diesen Bedingungen maximale Bedeckung erreicht war (siehe Tabelle 2).

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde poröses Siliciumdioxid unter den gleichen Bedingungen mit Siliciumtetrachlorid oder Thionylchlorid umgesetzt. Bei der anschließenden Reaktion dieser modifizierten Produkte mit ätherischen Lösungen von Phenyllithium, α -Naphthyllithium oder Trityllithium konnte nur bis maximal 35°C erwärmt werden; die Aryllithiumverbindungen wurden jedoch in großem Überschuß eingesetzt. An den modifizierten Derivaten und den Ausgangspräparaten wurden folgende analytische Untersuchungen durchgeführt: Elementaranalyse auf Chlor, Kohlenstoff, Silicium (Zunahme bei der Modifizierung mit SiCl_4), Bestimmung der Hydroxygruppenkonzentration, IR-spektroskopische Untersuchungen (Transmissionsmessungen, Preßlinge). Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 2. Maximale Oberflächenkonzentration von Si-Aryl-Gruppen an porösem Siliciumdioxid (Hydroxygruppenkonzentration des Ausgangspräparates $\alpha_{\text{OH}} = 8.0 \mu\text{mol m}^{-2}$).

Präparat, modifiziert mit	oberflächenständige funktionelle Gruppen	maximale Bedeckung ($\mu\text{mol m}^{-2}$)
—	—OH	8.0
Phenyltrichlorsilan	$>\text{Si}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_5$	3.6
Diphenyldichlorsilan	$-\text{Si}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2.6
Triphenylchlorsilan	$-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.9
Benzyltrichlorsilan	$>\text{Si}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	4.1
Siliciumtetrachlorid	$-\text{SiCl}_3, >\text{SiCl}_2$	2.3; 2.9
Thionylchlorid	—Cl	6.8
Siliciumtetrachlorid		
+ Phenyllithium	$\geq\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	5.4
+ α -Naphthyllithium	$\geq\text{Si}-\text{C}_{10}\text{H}_7$	3.4
+ Trityllithium	$\geq\text{Si}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.9

Die Werte der Tabelle 2 zeigen, daß die maximale Bedeckung mit Arylgruppen eine Funktion der Größe des zur Reaktion angebotenen Moleküls ist. Sowohl bei den homologen Phenylchlorsilanen als auch bei den Aryllithiumverbindungen nimmt der maximale Umsatz unter jeweils gleichen Bedingungen mit steigender Molekülgröße ab. Dies ist eine Folge des zunehmenden Platzbedarfs der Moleküle.

4.3. Einfluß der Oberflächenreaktion auf die Hohlraumstruktur^[95]

Eine Oberflächenreaktion kann insgesamt drei Effekte hervorrufen, welche die Parameter der Hohlraumstruktur ändern können:

1. Durch die Reaktion erfolgt gegenüber dem Ausgangsmaterial eine spezifische Zunahme des Gewichts. Die

spezifische Oberfläche sowie das spezifische Porenvolumen der modifizierten Produkte müssen deshalb um den entsprechenden Betrag korrigiert werden.

2. Durch die Reaktion ändert sich die Polarität der Oberfläche. Da die Parameter der Hohlraumstruktur aus Adsorptionsmessungen mit Stickstoff bestimmt werden, kann daraus eine Abnahme des adsorbierten Betrages und damit eine Abnahme von s und v_p resultieren.

3. Durch die Reaktion wird eine Schicht der Dicke t auf die ursprüngliche Oberfläche aufgebracht. Dadurch nimmt der mittlere Porendurchmesser um $\Delta d_p = 2t$ ab. Diese Abnahme kann je nach dem Wert von d_p des Ausgangspräparates zu einer mehr oder weniger großen Abnahme der spezifischen Oberfläche s und des spezifischen Porenvolumens v_p führen.

An makroporösen Siliciumdioxidpräparaten sind die genannten Effekte vernachlässigbar gering: die Parameter s , v_p und d_p werden nicht beeinflusst. Bei rein mikroporösen Präparaten führen die genannten Reaktionen zu einem

völligen Verstopfen der Poren, da die Größe der reagierenden Moleküle in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt. Es entstehen nichtporöse Produkte. An einem Siliciumdioxidpräparat mit Übergangsporen wurde gefunden, daß s und v_p entsprechend der Gewichtszunahme sowie zusätzlich um einen Betrag abnahmen. Eine Erklärung dieses Effekts kann noch nicht gegeben werden; die Untersuchungen darüber sind noch nicht abgeschlossen.

4.4. Änderung der Adsorptionseigenschaften durch die Modifizierung^[94]

Beim Ersatz der aciden Protonen der Hydroxygruppen durch Si-Aryl-Gruppen wird der hydrophile Charakter des Siliciumdioxids weitgehend aufgehoben. Es entstehen hydrophobe Produkte, die mit Wasser nicht mehr be-

netzbar sind. Ein quantitatives Maß für die Änderung der Adsorptionseigenschaften sind die Adsorptionswärmen der modifizierten Produkte gegenüber verschiedenen polaren Gasen (Tabelle 3).

Tabelle 3. Isosterische Adsorptionswärmen ($q_{\text{isost.}}$) von Benzol und Methanol an verschieden modifiziertem porösem Siliciumdioxid und seinem Ausgangsmaterial ($s_{\text{BET}} = 35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $d_p = 960 \text{ Å}$). Bestimmungsmethode: gaschromatographisch bei 190°C .

oberflächenständige funktionelle Gruppen	$q_{\text{isost.}}$ (kcal mol $^{-1}$)	
	Benzol	Methanol
—OH	6.9 ± 0.5	12.1 ± 0.5
$>\text{Si}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$	4.6	9.3
$-\text{Si}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	4.4	7.2
$-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1.3	1.7
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.6	2.2

Der Betrag der Adsorptionswärme von Benzol oder Methanol ist erwartungsgemäß am Ausgangsmaterial am größten, an dem mit Triphenylchlorsilan modifizierten Siliciumdioxid am geringsten. Letzteres entspricht in seinem hydrophoben Charakter einem mit Trimethylchlorsilan umgesetzten Präparat. Zwischen beiden Werten sind Abstufungen erkennbar, und zwar nimmt die Adsorptionswärme mit der Anzahl der an das Siliciumatom gebundenen Phenylgruppen ab. Die Unterschiede sind beim polaren Methanol stärker ausgeprägt als beim Benzol. Die Ergebnisse bestätigen zugleich die Zusammensetzung der Oberfläche, die unabhängig von Adsorptionsmessungen aus analytischen Daten erhalten wurde.

An den oberflächenständigen Aryl-Gruppen können Substitutionsreaktionen durchgeführt werden. Auf diese Weise lassen sich poröse Siliciumdioxidpräparate mit sauren oder basischen Eigenschaften synthetisieren^[96].

5. Schlußbetrachtung

Am Beispiel des porösen Siliciumdioxids und der synthetischen Zeolithe wurden einige allgemeine Entwicklungsrichtungen aufgezeigt, die heute auf dem Gebiet der Adsorbentien von Interesse sind. An erster Stelle stehen dabei ihre präparative Herstellung sowie die Anwendung chemischer und physikalischer Methoden zur Beschreibung der Geometrie ihres Hohlraumsystems und der chemischen Struktur ihrer Oberfläche. Erst auf der Grundlage dieser Kenntnisse ist es möglich, Adsorbentien mit gewünschten Eigenschaften herzustellen und umgekehrt ihre Wirkungsweise zu interpretieren.

Eingegangen am 19. Mai 1971 [A 863]

- [1] S. J. Gregg u. K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, New York 1967.
- [2] Übersicht über verwendete Geräte: E. Robens, Archiv für Technisches Messen (ATM), Heft März/April 1968, herausgeg. von den Sartorius-Werken, Göttingen.
- [3] A. V. Kiselev, Zh. Fiz. Khim. 38, 1501 (1964); 41, 1338 (1967); Gas Chromatogr. Proc. Symp. 5, 238 (1964).
- [4] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming u. E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1723 (1940).

- [5] D. P. Timofejew: Adsorptionskinetik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967.
- [6] M. M. Dubinin, J. Colloid Interface Sci. 23, 487 (1967); Advan. Colloid Interface Sci. 2, 217 (1968).
- [7] D. H. Everett in E. A. Flood: The Solid-Gas Interface. M. Dekker, New York 1967, Bd. 2, S. 1055.
- [8] J. J. F. Scholten in R. L. Bond: Porous Carbon Solids. Academic Press, New York 1967, S. 225.
- [9] N. M. Kamakin u. T. G. Platschenow in M. M. Dubinin: Methoden zur Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen. Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 73 u. 88.
- [10] W. M. Lukjanowitsch u. L. W. Raduschkewitsch in M. M. Dubinin: Methoden zur Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 57.
- [11] S. Brunauer, P. Emmet u. E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- [12] W. D. Harkins u. G. Jura, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1366 (1944).
- [13] A. V. Kiselev, Usp. Khim. 14, 367 (1945).
- [14] A. V. Kiselev in M. M. Dubinin: Methoden zur Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen. Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 132.
- [15] M. G. Kaganer, Zh. Fiz. Khim. 33, 2202 (1959); 42, 640 (1958); Doklady Akad. Nauk SSSR 138, 405 (1961).
- [16] B. C. Lippens, B. G. Linsen u. J. H. de Boer, J. Catalysis 3, 32 (1964); B. C. Lippens u. J. H. de Boer, ibid. 4, 319 (1965).
- [17] St. Brunauer, L. E. Copeland u. D. L. Kantro in E. A. Flood: The Solid-Gas Interface Dekker, New York 1967, Bd. 1, S. 77.
- [18] G. A. Nicolaon, Bull. Soc. Chim. France 1969, 91.
- [19] A. A. Isirikyan u. A. V. Kiselev, Zh. Fiz. Khim. 65, 601 (1961); 66, 210 (1962).
- [20] H. M. Rootare u. C. F. Prenzlow, J. phys. Chem. 71, 2733 (1967).
- [21] D. H. T. Spencer in R. L. Bond: Porous Carbon Solids. Academic Press, New York 1967, S. 87.
- [22] L. Gurwitsch, J. Phys. Chem. Soc. (Russ.) 47, 805 (1915).
- [23] M. Polanyi, Verh. dtsh. physik. Ges. 16, 1012 (1914).
- [24] B. P. Bering, M. M. Dubinin u. V. V. Serpinsky, J. Colloid Interface Sci. 21, 378 (1966).
- [25] M. M. Dubinin, Chem. Rev. 60, 235 (1960).
- [26] J. H. de Boer in D. H. Everett u. F. S. Stone: The Structure and Properties of Porous Materials. Butterworth, London 1958, S. 68.
- [27] St. Brunauer, Z. phys. Chem. (N.F.) 64, 54 (1969).
- [28] R. Sh. Mikhail, St. Brunauer u. E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci. 26, 45 (1968).
- [29] J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van Heuvel u. Th. J. Osinga, J. Colloid Interface Sci. 21, 405 (1966).
- [30] J. H. de Boer, B. G. Linsen u. Th. J. Osinga, J. Catalysis 4, 643 (1965).
- [31] B. G. Linsen u. A. van Heuvel in E. A. Flood: The Solid-Gas Interface. Dekker, New York 1967, Bd. 2, S. 1025.
- [32] S. P. Shdanov in M. M. Dubinin: Methoden der Strukturuntersuchung an hochdispersen und porösen Stoffen. Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 176.
- [33] J. W. Sutherland in R. L. Bond: Porous Carbon Solids. Academic Press, New York 1967, S. 1.
- [34] E. P. Barrett, L. G. Joyner u. B. P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc. 73, 373 (1951).
- [35] R. W. Cranston u. F. A. Inkley, Advan. Catalysis 9, 143 (1957).
- [36] J. C. P. Broekhoff u. J. H. de Boer, J. Catalysis 9, 8 (1967).
- [37] C. G. Shull, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1405 (1948).
- [38] St. Brunauer, R. Sh. Mikhail u. E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci. 24, 451 (1967).
- [39] E. W. Washburn, Phys. Rev. 17, 273 (1921).
- [40] L. G. Joyner, E. P. Barrett u. R. Skold, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3155 (1951).
- [41] M. M. Dubinin, Quart. Rev. (Chem. Soc.) 9, 101 (1965).
- [42] R. M. Barrer, Brennstoff-Chem. 35, 325 (1954).
- [43] J. V. Habernickel, Chemieanlagen und -verfahren, CAV, Heft 10, S. 49 (1969); Heft 11, S. 49 (1969).
- [44] Vgl. H. W. Kohlschütter u. K. Unger in E. Stahl: Dünnschichtchromatographie. Springer, Berlin 1967, S. 1.
- [45] O. Grubner, P. Jiru u. M. Rálek: Molekularsiebe. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.
- [46] W. Eitel: Silicate Science. Academic Press, New York 1966, Bd. 4, S. 461.

- [47] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed u. T. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5963 (1956).
- [48] T. B. Reed u. D. W. Breck, J. Amer. Soc. 78, 5972 (1956).
- [49] R. M. Barrer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 786 (1965).
- [50] R. M. Barrer, J. Chem. Soc. 1950, 2342.
- [51] R. M. Barrer u. D. W. Riley, Trans. Faraday Soc. 46, 853 (1950).
- [52] R. M. Barrer, Brit. Chem. Engng. 1959, 436.
- [53] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude u. W. M. Meier, J. Chem. Soc. 1959, 195.
- [54] S. P. Shdanov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1965, 950.
- [55] R. K. Iler: The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Cornell University Press, Ithaca 1965.
- [56] R. Yu. Sheinfain u. J. E. Neimark, Kinetika i Kataliz 8, 433 (1967).
- [57] K. Gärtner u. R. Griefbach, Kolloid-Z. 160, 21 (1958).
- [58] K. C. Sen u. B. N. Ghosh, J. Indian Chem. Soc. 31, 803 (1954).
- [59] J. D. Madeley u. K. S. W. Sing, J. Appl. Chem. 4, 365 (1954); 11, 313 (1961); 12, 494 (1962).
- [60] J. E. Neimark u. J. B. Slinjakova, Kolloidnyi Zh. 18, 219 (1956).
- [61] R. Yu. Sheinfain, Kolloidnyi Zh. 23, 756 (1961).
- [62] J. E. Neimark u. J. B. Slinjakova, Kolloidnyi Zh. 19, 706 (1957).
- [63] J. E. Neimark, M. A. Piontorskaja u. J. B. Slinjakova, Kolloidnyi Zh. 18, 61 (1956).
- [64] D. Dollimore u. G. R. Heal, J. Appl. Chem. 12, 445 (1962).
- [65] O. P. Stas, R. Yu. Sheinfain u. J. E. Neimark, Kolloidnyi Zh. 29, 256 (1967).
- [66] A. V. Kiselev, V. M. Lukyanovich, Yu. S. Nikitin, E. B. Oganessian u. A. J. Sarakhov, Kolloidnyi Zh. 31, 388 (1969).
- [67] A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin u. E. B. Oganessian, Kolloidnyi Zh. 31, 525 (1969).
- [68] A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin, A. J. Sarakhov u. E. B. Oganessian, Kolloidnyi Zh. 30, 842 (1968).
- [69] A. J. de Vries, M. le Page, R. Beau u. C. L. Guillemin, Anal. Chem. 39, 935 (1967).
- [70] H. W. Kohlschütter u. U. Mihm, Kolloid-Z., Z. Polymere 243, 148 (1971).
- [71] K. Unger u. J. Schick-Kalb, noch unveröffentlicht.
- [72] W. M. H. Sachtler, Angew. Chem. 80, 673 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 668 (1968).
- [73] D. Menzel, Angew. Chem. 82, 263 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 255 (1970).
- [74] H. P. Boehm, Angew. Chem. 78, 617 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 533 (1966).
- [75] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck u. R. Sappock, Angew. Chem. 76, 742 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 669 (1964).
- [76] K. Unger, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt 1969.
- [77] V. F. Kiselev, Z. Chem. 7, 369 (1969).
- [78] J. J. Fripiat u. J. Uytterhoeven, J. Phys. Chem. 66, 800 (1962).
- [79] K. Unger u. E. Gallei, Kolloid-Z., Z. Polymere 237, 358 (1970).
- [80] L. T. Zhuravlev, A. V. Kiselev, V. P. Naidina u. A. L. Polyakov, Zh. Fiz. Khim. 37, 1113, 1216 (1963).
- [81] L. T. Zhuravlev u. A. V. Kiselev, Kolloidnyi Zh. 24, 22 (1962).
- [82] L. T. Zhuravlev u. A. V. Kiselev, Zh. Fiz. Khim. 39, 236 (1965).
- [83] V. Ya. Davydov, A. V. Kiselev u. L. T. Zhuravlev, Trans. Faraday Soc. 60, 2254 (1964).
- [84] V. Ya. Davydov u. A. V. Kiselev, Zh. Fiz. Khim. 37, 1404 (1963).
- [85] L. H. Little: Infrared Spectra of Adsorbed Species. Academic Press, New York 1967.
- [86] V. Ya. Davydov, L. T. Zhuravlev u. A. V. Kiselev, Zh. Fiz. Khim. 38, 1108 (1964).
- [87] C. G. Armistead, A. J. Tyler, F. H. Hambleton, S. A. Mitchell u. J. A. Hockey, J. Phys. Chem. 73, 3947 (1969).
- [88] J. B. Peri u. A. L. Hensley jr., J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968).
- [89] E. Gallei u. G. A. Parks, J. Colloid Interface Sci., im Druck.
- [90] J. E. Neimark, Izv. Akad. Nauk Beloruss. SSR, Sev. Khim. Nauk 1966, 102.
- [91] K. Unger, K. Berg u. E. Gallei, Kolloid-Z., Z. Polymere 234, 1108 (1969).
- [92] K. Berg u. K. Unger, Kolloid-Z., Z. Polymere, 246, 682 (1971).
- [93] K. Unger, W. Thomas u. P. Adrian, Kolloid-Z., Z. Polymere, im Druck.
- [94] K. Unger, K. Berg, E. Gallei u. G. Erdel, Fortschr. Kolloide u. Polymere 55, 34 (1971).
- [95] G. Erdel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1972.
- [96] K. Berg, K. Unger u. T. Lothe, unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

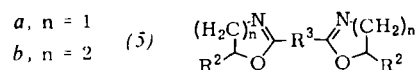
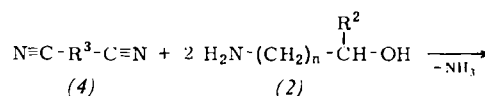
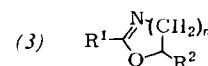
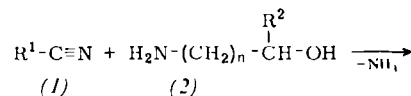
Einfache Synthese von 2-substituierten Oxazol-2-inen und 4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazinen

Von Helmut Witte und Wolfgang Seeliger^[*]

Die Methoden zur Herstellung der Oxazol-2-ine (3a) und 4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazine (3b) im Laboratorium sind entweder präparativ^[1] oder apparativ^[2] etwas umständlich oder auf hochsubstituierte Derivate beschränkt^[1,3].

Wir fanden nun eine einstufige Synthese, bei der durch Erhitzen von Nitrilen (1) mit 1,2-Aminoalkoholen (2a) Oxazol-2-ine (3a), mit 1,3-Aminoalkoholen (2b) 4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazine (3b) dann in guten Ausbeuten erhalten werden, wenn katalytische Mengen gewisser Schwermetallsalze zugegen sind. Lösliche Zink- oder Cadmiumsalze haben sich besonders bewährt.

[*] Dr. H. Witte und Dr. W. Seeliger
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl



Additionen von Diaminen oder Aminothiolen an Nitrile, die zu Imidazol-2-inen, 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinen und Thiazol-2-inen führen, sind bekannt, verlaufen aber ohne Metallkatalysatoren^[4].