

Versuche zur Variierung der Adsorptionseigenschaften von handelsüblichem Silikagel durch thermische und chemische Veränderungen dessen Oberfläche

Von
K. H. Ebert*

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien
Mit 5 Abbildungen

(*Eingegangen am 9. Januar 1957*)

Es wird untersucht, inwieweit es möglich ist, die spezifischen, vorwiegend hydrophilen Adsorptionseigenschaften von handelsüblichem Silikagel durch nachträgliche Veränderungen der chemischen Struktur, insbesondere an der inneren Oberfläche, womöglich in organophile Eigenschaften umzuwandeln. In der Annahme, daß die an der Oberfläche des Gels befindlichen Si—OH-Gruppen für die bevorzugte Wasseradsorption verantwortlich seien, wurden diese durch Substitution mit organischen Resten entfernt. Ferner wurde Silikagel bei drei verschiedenen Temperaturen behandelt, um auch diesen Effekt auf die Adsorptionseigenschaften zu studieren. Diese „Organogele“ und die thermisch behandelten Gele wurden auf ihre Adsorptionsfähigkeit für Äthylen — als Beispiel eines relativ kleinen dipollosen organischen Moleküls — und für Wasser untersucht. Außerdem wurde die Zahl der Si—OH-Gruppen quantitativ bestimmt und die Größe der Oberfläche nach der BET-Methode durch Aufnahme der Adsorptionstherme von Argon bei -183°C ermittelt.

Bei den Organogelen wurde die Adsorptionsfähigkeit für Äthylen und Wasserdampf etwa gleichmäßig verkleinert, während die Oberfläche wohl kleiner wurde, quantitativ jedoch einen anderen Verlauf zeigt. Auch für die thermisch behandelten Gele nahm die Adsorptionsfähigkeit ab, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur war, der das Gel ausgesetzt war. Die Zahl der Si—OH-Gruppen nimmt ebenfalls sowohl bei der Substitution durch organische Gruppen als

* Derzeitige Adresse: Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, Saarstraße 23.

auch bei der thermischen Behandlung ab, doch zeigt die Abnahme in quantitativer Hinsicht einen anderen Verlauf. Daher scheint die Ansicht, daß die Wasseradsorption mit der Zahl der OH-Gruppen zusammenhängt, nicht berechtigt. Mit Hilfe von Infrarotspektren gelang es nachzuweisen, daß bei den Organo-gelen die Substitution wirklich an den Si—OH-Gruppen stattgefunden hat.

Einleitung

Allgemein werden die Adsorptionseigenschaften eines Adsorptionsmittels durch die Größe, Art und die chemische Zusammensetzung der inneren Oberfläche bestimmt. Dabei ist die Größe und die Art (Textur) der Oberfläche für die physikalische Adsorption, die chemische Zusammensetzung (Struktur) — im Zusammenhang mit einem bestimmten Sorbenden — für die Chemisorption bestimmend.

Silikagel ist ein besonders gutes Adsorptionsmittel für Wasser, wie auch aus den starken exothermen Nettoadsorptionswärmen ersichtlich ist. Der Grund hierfür ist wohl in der Struktur, insbesondere in der Oberflächenstruktur des Silikagels zu suchen. Silikagel enthält als wesentliche Strukturmerkmale Ionen — sowohl selbständige, z. B. Na^+ oder ähnliche, als auch Silikationenfronten —, die in starken Wechselwirkungen mit den großen Dipolmomenten der Wassermoleküle stehen. Bei nicht-ionischen Oberflächen — etwa bei reinen Kohleoberflächen — wird die Adsorption im wesentlichen durch Dispersionskräfte hervorgerufen, und diese sind um so stärker, je größer die Polarisierbarkeit der Gasmoleküle ist. So ist es auch verständlich, daß Kohle bevorzugt leicht polarisierbare dipollose Moleküle adsorbiert, während an Silikagel bevorzugt Moleküle mit großem Dipolmoment adsorbiert werden.

Über die chemische Zusammensetzung und Feinstruktur der Oberflächen von hochporösen großerflächigen Stoffen hat man im allgemeinen nur sehr wenig genaue Anhaltspunkte; am besten kann man sich wohl noch beim Silikagel einige Vorstellungen machen. Silikagel besteht aus einem amorphen Gerüst von vernetzter hochpolymerer Kieselsäure. An der Oberfläche sind die Restvalenzen der Siliziumatome durch OH-Gruppen, oder $\text{O}]^- \text{Na}^+$ -Gruppierungen abgesättigt, welche stark polare Systeme sind. Es soll damit aber nicht gesagt sein, daß dies die einzigen polaren Gruppen der Geloberfläche sind. Um nun den Einfluß dieser Gruppen auf die spezifische Adsorption zu untersuchen, wurde versucht, deren Zahl willkürlich zu verändern. Als einfachste Methode kann wohl die thermische Behandlung gelten. Aus den Infrarotspektren von OH-haltigen Silikaten ist bekannt, daß nach geeigneter Erhitzung ihre Hydroxylgruppenkonzentration abnimmt, und zwar um so stärker, je höher die Temperatur der Behandlung war. Ähnliches kann man auch für Silikagel erwarten. Eine zweite Methode ist die Substitution der Hydroxylgruppen durch organische Reste (Herstellung von Organo-

Silikagelen); damit muß eine gleichzeitige Verkleinerung der aktiven Oberfläche nicht notwendigerweise verbunden sein, wie das bei der thermischen Behandlung der Fall ist.

Die nach beiden Methoden erhaltenen modifizierten Silikagele wurden auf ihre Adsorptionseigenschaften hin untersucht. Wir bestimmten einerseits die Adsorptionsfähigkeit von Wasser und anderseits die von Äthylen, als Beispiel eines dipollosen Sorbenden. Außerdem wurde die Größe der Oberfläche der Gele nach der BET-Methode durch Aufnahme der Adsorptionsisothermen von Argon bei — 183° C ermittelt.

Organico-Silikagele

An verschiedenen silikatischen Materialien, die ebenfalls Si-OH bzw. $\text{Si}-\text{O}^--\text{Na}^+$ -Gruppen besitzen, wurde bereits von verschiedenen Autoren^{1, 2} versucht, diese durch organische Reste zu ersetzen, entweder um so die Zahl der Hydroxylgruppen zu bestimmen oder um die Änderungen der Eigenschaften solcher Silikate zu studieren. Von Deuel und Mitarbeiter hergestellte, mit organischen Gruppen substituierte Montmorillonite zeigten merkliche Quellfähigkeit in organischen Lösungsmitteln, hatten hydrophobe Eigenschaften und ihre Kationenaustauschfähigkeit nahm mit steigendem Substitutionsgrad ab. Die Alkoxyderivate mit ihrer Si—O—C-Bindung hydrolysierten sehr leicht in Laugen, langsam in Wasser, sind gut säurebeständig, während die Alkylderivate mit ihrer Si—C-Bindung gegen die obengenannten Medien stabil sind.

Für unsere Zwecke schienen solche Substitutionsreaktionen besonders geeignet, bei denen keine schwerflüchtigen oder unlöslichen Nebenprodukte entstehen, um eine Verstopfung der engen Poren möglichst zu vermeiden.

Unter diesen Gesichtspunkten wurden folgende Methoden gewählt:

1. Methylierung mit Diazomethan in ätherischer Lösung zum Methoxy-Silikagel (im folgenden Methoxylgel genannt),

2. Silikonisierung mit einer Chlormethyl-silan-Fraktion zum entsprechenden Silikono-Silikagel (Silikonogel) und

3. Umsetzen des Gels mit Thionylchlorid zum Silikagel-Chlorid und dann mit Benzol und Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts zum Phenyl-Silikagel (Phenylgel). Bei dieser Methode war allerdings die Bedingung, daß keine schwerflüchtigen Nebenprodukte entstehen, nicht erfüllt.

Als Ausgangsmaterial wurde stets das handelsübliche Silikagel A der BASF., Ludwigshafen/Rhein, in einer Korngröße von 0,5 bis 1,0 mm, das stets 2 Stdn. lang bei 180° C im Vak. entwässert wurde, verwendet. Die Durchführung der Substitutionsreaktionen bietet experimentell wenig Schwierigkeiten und ist an anderer Stelle näher beschrieben³.

¹ G. Berger, Chem. Weekbl. **38**, 42 (1941).

² H. Deuel und Mitarb., Helv. Chim. Acta **33**, 1229 (1950); **34**, 1697 (1951).

³ K. H. Ebert, Dissertation Universität Wien (1953).

Mittels jeder der drei Methoden wurden je zwei Organo-Silikagele hergestellt, von denen stets eines unter extremen Bedingungen behandelt wurde, also einen vermutlich maximalen Substitutionswert aufweist, während das andere unter milderden Bedingungen nur etwa zu einem Drittel substituiert wurde.

Wenn nun mittels jeder dieser Methoden jeweils alle Hydroxylgruppen des Gels in Reaktion traten, so sollten die drei unter extremen Bedingungen hergestellten Organogele gleiche Substitutionswerte besitzen. In Tabelle 1 sind diese, errechnet aus den Kohlenstoff-Verbrennungswerten bzw. aus dem Methoxylwert, zusammengestellt.

Tabelle 1. Substitutionswerte der vollständig substituierten Gele

Gel	C-Wert	CH_3O -Wert	Substitutionsgrad in mM/100 g Gel
Methoxylgel	—	2,55	82,2
Silikonogel	4,51	—	376*
Phenylgel	3,35	—	46

Die Substitutionswerte zeigen jedoch sehr unterschiedliche Werte. Der besonders hohe Wert des Silikonogels ist aus der Tatsache verständlich, daß es nicht möglich ist, das als Ausgangsstoff dienende Silikagel vor der Einwirkung des Chlorsilans vollständig von Wasser zu befreien. Da die Ausheiztemperatur von 180° C nicht überschritten werden darf, ist noch der gesamte Konstitutionswassergehalt im Gel vorhanden. Chlorsilan reagiert nun mit diesem unter der Bildung von Silanolen, die unter Wasseraustritt zu polymeren Silikonen zusammenentreten, und wegen ihres niedrigen Dampfdruckes auf der Oberfläche des Gels verbleiben. Diese Silikone können auch noch die engeren Poren des Gels verstopfen, und so auch zu einer Verminderung der Adsorptionseigenschaften führen. Selbst unter der Annahme, daß die Chlorsilanfraktion, deren genaue Zusammensetzung uns nicht näher bekannt war, aus reinem Monochlortrimethylsilan besteht, wäre der Substitutionswert noch immer 188.

Auch der relativ niedrige Substitutionswert des Phenylgels ist verständlich. Die Reaktion zur Herstellung dieses Gels geht über zwei Stufen, wobei es zweifelhaft erscheint, daß beide quantitativ verlaufen; vielleicht bilden sich auch die komplizierten Anlagerungsverbindungen der Friedel-Craftsschen Reaktion in den engen Poren des Gels nur relativ schwer.

Der Substitutionswert des Methoxylgels kommt dem idealen Wert für vollständige Erfassung der reaktionsfähigen Hydroxylgruppen offen-

* Dieser Wert wurde unter der Annahme errechnet, daß die Chlorsilanfraktion die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ hatte.

bar am nächsten. Erstens ist die Methoxylgruppe so klein, daß sie auch in sehr feine Poren des Gelgerüstes eindringen und dort reagieren kann; zweitens entsteht bei der Reaktion nur Stickstoff als Nebenprodukt und drittens geht die Reaktion im allgemeinen mit theoretischer Ausbeute vor sich, vorausgesetzt, daß die Hydroxylgruppen genügend sauren Charakter besitzen.

*Walling*⁴ untersuchte die Säurestärke von Silikageloberflächen mittels geeigneter Adsorptionsindikatoren. Für einige handelsübliche Gele erhielt er ziemlich niedrige pH-Werte, die er jedoch zumindest teilweise auf adsorbierte noch von der Herstellung herstammende Schwefelsäure zurückführte. Dennoch dürften die Hydroxylgruppen im Silikagel sauer genug sein, um mit Diazomethan quantitativ zu reagieren. Um einen Anhaltspunkt zu erhalten, wie weit sich durch die organische Substitution die Konzentration der Hydroxylgruppen und des Konstitutionswassers verändert haben, nahmen wir einerseits Infrarotspektren auf, anderseits bestimmten wir die Zahl der Hydroxylgruppen analytisch.

Buswell, Krebs und *Rodebush*⁵ und später *Hauser, Le Beau* und *Prevear*⁶ konnten am Montmorillonit zeigen, daß bei der Erwärmung auf 150° C zuerst die Intensität der Bande bei 2,93 μ abnimmt und erst später die der Bande bei 2,75 μ . *Kurbatov* und *Neuimin*⁷ sowie *Yaroslavskii*⁸ fanden, daß die letztgenannte Bande beim Erhitzen auf 1000° C verschwunden ist. Nach diesen Arbeiten war es naheliegend, die Bande bei 2,75 μ den im Silikagel chemisch gebundenen OH-Gruppen und die Bande bei 2,93 μ den — vermutlich im Gelgerüst adsorbierten — Wassermolekülen zuzuschreiben. *Buswell* und *Dudenbostel*⁹ substituierten die Hydroxylgruppen im Montmorillonit durch Phosphorsäure und fanden, daß die Bande bei 2,75 μ verschwand, was die oben mitgeteilte Ansicht stützt.

Von den hier untersuchten Gelen zeigte das stark substituierte Silikonogel im Bereich von 2 bis 4 μ fast keine Absorption; wenn man das Gel bei 0° C mit Wasser sättigt, wird diese wohl etwas stärker, ist aber dennoch unverhältnismäßig klein gegenüber dem unvorbehandelten Gel. Das schwächer substituierte Silikonogel zeigt auch im trockenen Zustand

⁴ *C. Walling*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1164 (1950).

⁵ *A. M. Buswell, K. Krebs* und *W. H. Rodebush*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2603 (1937).

⁶ *E. A. Hauser, D. S. LeBeau* und *P. P. Pevear*, J. Physic. Coll. Chem. **55**, 68 (1951).

⁷ *L. N. Kurbatov* und *G. G. Neuimin*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **68**, 341 (1949); Chem. Abstr. **45**, 435 f (1951).

⁸ *N. G. Yaroslavskii*, Zhur. Fiz. Khim. **24**, 68 (1950); Chem. Abstr. **44**, 4786 g (1950).

⁹ *A. M. Buswell* und *B. F. Dudenbostel*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2554 (1941).

eine beträchtliche Wasserabsorption; die OH-Bande ist jedoch nur noch als Schulter schwach erkennbar (Abb. 1, Kurve 5, Pfeil).

Das stark substituierte Methoxylgel zeigte auch im trockenen Zustand noch eine ziemlich starke Wasserbande, doch fehlte die OH-Bande bei $2,75\text{ }\mu$ völlig (Abb. 1, Kurve 4); eine Schwächung dieser Bande war auch bei schwächer substituiertem Methoxylgel schon feststellbar. Bei diesen beiden Gelen waren aber gegenüber dem ursprünglichen Silikagel zwei neue Banden zu sehen: bei $3,42\text{ }\mu$ und bei $3,50\text{ }\mu$, die den CH-Dehnfrequenzen zuzuschreiben sind. Eine Untersuchung der CH_3 -Knick-

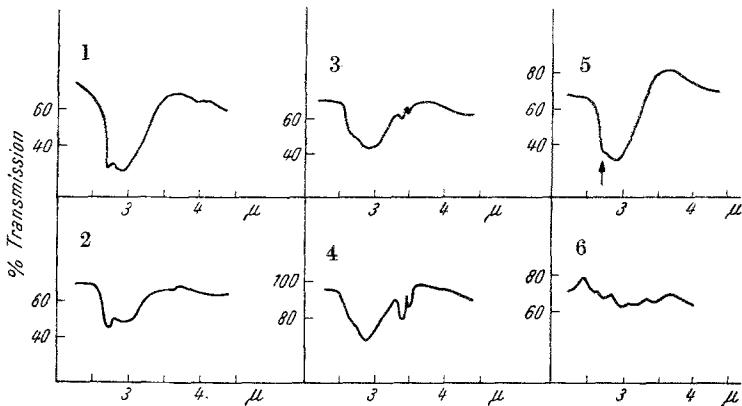


Abb. 1. Infrarotspektren von verschiedenen Silikagelen; 1 urspr. Silikagel, 2 Karbogel, 3 Methoxylgel schwache Subst., 4 Methoxylgel starke Subst., 5 Silikonogel schwache Subst., 6 Silikonogel starke Subst.

frequenzen konnte leider nicht durchgeführt werden, da sich kein Dispersionsmittel fand, welches in dem entsprechenden Bereich nicht selbst absorbiert. Folgender Versuch spricht aber gegen eine bloße Adsorption organischen Materials. Ein kleiner Teil des stark substituierten Methoxylgels wurde an der Luft 1 Std. lang auf 450° C erhitzt, um so die organischen Gruppen wieder zu entfernen; dabei färbte sich das Gel tiefschwarz. Im Spektrum dieses „Karbogels“ waren nun die beiden CH-Dehnfrequenzen völlig verschwunden, dafür trat die Bande bei $2,75\text{ }\mu$ wiederum auf. Damit dürfte hinreichend bewiesen sein, daß die Methylierung wirklich an den OH-Gruppen der Geloberfläche stattgefunden hat.

Bei den Silikonogelen — und nur bei diesen — wurde noch bei $11,80\text{ }\mu$ eine relativ schwache, doch sicher reale, breite Bande gefunden (Abb. 2, Pfeil). Richards und Thompson¹⁰ untersuchten die Spektren von Silikonen und teilten einer Bande, die sie bei $12,0\text{ }\mu$ fanden, die Si—C-Schwingung zu. In unserem Fall dürfte es sich wohl um diese Bande handeln, die

¹⁰ R. E. Richards und H. W. Thompson, J. Chem. Soc. London 1949, 124.

jedoch durch den Einbau in das Gel zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist.

Die Infrarotspektren sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Zu den Untersuchungen stand ein *Perkin-Elmers-12-C-Spektrograph* mit Natriumchloridoptik zur Verfügung. Die Gele wurden fein gepulvert und mit einem Dispersionsmittel — Tripel für den Bereich von 2 bis 4 μ , Paraffinöl zwischen 7 bis 13 μ — versetzt und zu einem dicken Brei angerührt.

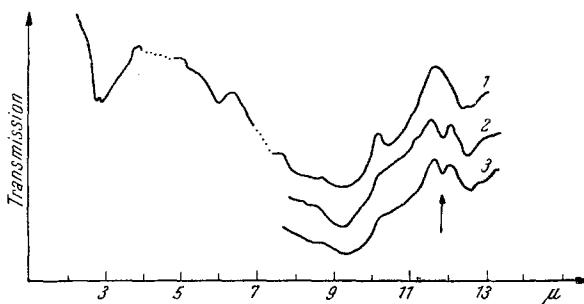


Abb. 2. Infrarotspektren von silikonisierten Gelen; 1 urspr. Silikagel, 2 schwache Subst., 3 starke Subst.

Die sehr geringe Hydroxylgruppenkonzentration, die sich in einer sehr kleinen Intensität der Banden auswirkt, ferner die Schwierigkeit, gleiche Schichtdicken und Gelkonzentrationen im Dispersionsmittel herzustellen, erlaubte jedoch nur qualitative Abschätzungen.

Analytische Bestimmung der Hydroxylgruppenkonzentration

Zur Bestimmung der reaktionsfähigen sauren Hydroxylgruppen bedienten wir uns einer schon von *Berger¹* früher für den Fall des Montmorillonits

Tabelle 2. Hydroxylgruppenwerte von verschiedenen Silikagelen

Gel	% CH ₃ O—	mM OH/100 g Gel
Ursprüngliches Gel	2,55	82,2
Silikonogel, schwache Substitution	1,80	58,0
Silikonogel, starke Substitution	0,00	0,0
Methoxylgel, schwache Substitution	1,79*	57,5
Methoxylgel, starke Substitution	0,0*	0,0
Ursprüngliches Gel:		
1 Std. bei 450° C	1,50	48,3
1 Std. bei 650° C	0,65	21,0
1 Std. bei 850° C	0,40	12,8

* Die Werte für die Methoxylgele konnten natürlich nicht mit der im Text beschriebenen Methode erhalten werden. Bei diesen Gelen wurde der Methoxylgehalt bestimmt und von dem Wert für das unbehandelte Gel (2,55) abgezogen.

angewendeten Methode. Das Gel wird mit einer äther. Diazomethanlösung übergossen und mehrere Tage stehen gelassen. Nach sorgfältigem Trocknen wird dann der Methoxylgehalt nach der Methode von *Zeisel-Leipert* bestimmt. Die Werte für die Organogele und die temperaturbehandelten Gele sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Adsorption von Äthylen an verschiedenen Silikagelen

Der Apparat zur Bestimmung der Äthylenisothermen war im Prinzip ähnlich den üblichen für solche Zwecke verwendeten Apparaturen¹¹. Apparatur und Meßvorgang sind an anderer Stelle genau beschrieben³.

Die Isothermen der Organogele sind in Abb. 3 abgebildet, zum Vergleich ist die Isotherme des unbehandelten Gels miteingezeichnet. Die Silikonisierung zeigt einen viel stärker negativen Effekt als die Methoxy-

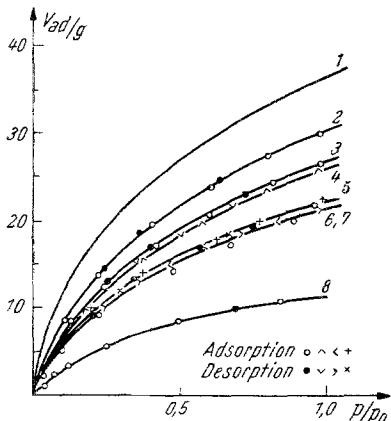


Abb. 3. Adsorptionsisothermen von Äthylen an verschiedenen Organogelen; 1 urspr. Gel, 2 Karbogel, 3 Phenylgel schwache Subst., 4 Methoxylgel schwache Subst., 5 Phenylgel starke Subst., 6 Methoxylgel starke Subst., 7 Silikongel schwache Subst., 8 Silikongel starke Subst.

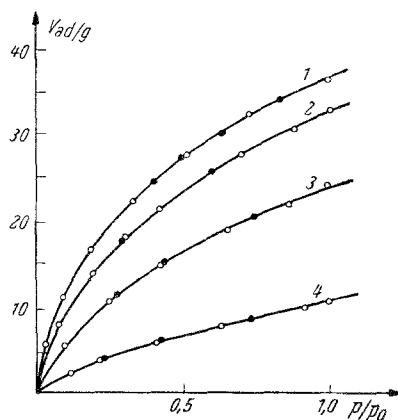


Abb. 4. Adsorptionsthermen von Äthylen an thermisch behandelten Silikagelen; 1 urspr. Gel, 2 1 St. bei 450°C, 3 1 St. bei 650°C, 4 1 St. bei 850°C behandelt

lierung mit Diazomethan. Das ist vielleicht auf die weiter oben angeführten Gründe zurückzuführen. Die Isothermen der Organogele lagen stets bei kleineren Adsorptionswerten als die des ursprünglichen Gels; außerdem ist die Verminderung der Äthylenadsorption um so größer, je größer der Substitutionswert des Gels ist.

Das „Karbogel“ zeigte wieder eine viel bessere Adsorptionsfähigkeit als das Methoxylgel und war fast gleich der des Vergleichgels, einem unter gleichen Bedingungen thermisch behandeltem Silikagel.

Die Isothermen für die thermisch behandelten Gele sind in Abb. 4 dargestellt. Die Adsorptionswerte werden mit steigender Temperatur

¹¹ Zum Beispiel: *P. H. Emmet* in Advances of Colloid Science, herausgegeben von *O. Krämer*, S. 1—36. New York. 1942.

der Vorbehandlung kleiner, jedoch ist die Temperatur von 450°C sicher noch nicht hoch genug, um ein Zusammensintern des Gelgerüstes zu bewirken. *Milligan* und *Rachford*¹² fanden mittels Oberflächenmessungen aus Wasserisothermen — und unsere Oberflächenmessungen stimmen damit überein —, daß die Größe der Oberfläche bis 200°C leicht ansteigt, darüber aber abfällt; bei 650°C hat die Kurve einen deutlichen Knick zu stärkerem Abfall hin. *Shapiro* und *Kolthoff*¹³ erhielten ähnliche Ergebnisse aus Dichtemessungen von thermisch behandelten Silikagelen; bis zirka 700°C ändert sich die Dichte nur wenig, steigt dann jedoch sprunghaft an, um bei 1100°C ihren Maximalwert zu erreichen. *Shapiro* und *Kolthoff* deuteten diese Erscheinung so, daß bei der Temperaturbehandlung sich prinzipiell zwei Vorgänge abspielen können; bis 700°C findet eine reine Diffusionsbewegung der einzelnen Bausteine in thermodynamisch begünstigtere Positionen statt, was nur eine Glättung der inneren Oberfläche ohne merkliche Veränderung des Volumens bzw. der Textur des Flechtwerks bewirkt. Oberhalb 700°C tritt dann echtes Sintern der Textur ein, wobei das Flechtwerk schrumpft, die Oberfläche sich viel stärker verkleinert und somit die Dichte steigt.

Unsere Äthylenadsorptionswerte und Oberflächenwerte stimmen damit gut überein. Der anfangs recht schwache Abfall erleidet bei zirka 600°C einen Knick zu größerem Abfall hin und würde extrapoliert bei etwa 1000°C die Abszisse schneiden.

Wasseradsorption

Die Sorptionsisothermen von Wasser an Silikagel sind gut bekannt. *Milligan* und *Rachford*¹² untersuchten die Hysteresiserscheinungen von Wasserdampf an gewöhnlichem und thermisch behandeltem Silikagel. Außerdem bestimmten sie die Änderung der Oberflächengröße in Abhängigkeit der thermischen Behandlung mittels der BET¹⁴- und der HJ¹⁵-Methode sowie die der Porenverteilung.

Da es im Rahmen dieser Arbeit genügte, lediglich Vergleichswerte zwischen verschiedenen Gelen zu erhalten, konnten wir uns auf die Bestimmung eines einzelnen Adsorptionswertes bei einem ganz bestimmten — stets gleichbleibenden — Wasserpartialdruck beschränken. Da mit der Versuchsanordnung, die an anderer Stelle ausführlich beschrieben ist³, ein absoluter Adsorptionsnullwert nicht leicht zu erhalten war, bestimmten wir die bei 25°C eintretende Gewichtszunahme des Gels, das zu Anfang des Versuches mit einem bei 0°C mit Wasser gesättigtem Stickstoffstrom im Gleichgewicht

¹² W. O. *Milligan* und H. H. *Rachford*, J. Physic. Coll. Chem. **51**, 333 (1947).

¹³ J. *Shapiro* und J. M. *Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 776 (1950).

¹⁴ S. *Brunauer*, P. H. *Emmett* und E. *Teller*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).

¹⁵ W. D. *Harkins* und G. *Jura*, J. Chem. Physics **11**, 430 (1943).

war und das dann bis zur Sättigung mit einem bei 25° C gesättigten Stickstoffstrom behandelt wurde. Dieser Wert wird schlechthin als „Wasseradsorptionswert“ angegeben. Ein Vergleich zwischen den gefundenen Adsorptionswerten ist natürlich nur dann möglich, wenn die Gestalt der Wasseradsorptionsthermen für alle Gele die gleiche ist, der gefundene Adsorptionswert also stets im gleichen Verhältnis zur Gesamtadsorption steht. In Tabelle 3 sind die einzelnen Werte zusammengestellt. Die Werte der thermisch behandelten Gele sind der Arbeit von *Milligan* und *Rachford*¹² entnommen.

Tabelle 3. Wasseradsorptionswerte von verschiedenen Silikagelen

Gel	Gew.-% adsorb.
Ursprüngliches Gel	20,7
Phenylgel, schwache Substitution	14,0
Phenylgel, starke Substitution	16,5
Silikonogel, schwache Substitution	13,1
Silikonogel, starke Substitution	5,5
Methoxylgel, schwache Substitution	14,0
Methoxylgel, starke Substitution	11,3
Karbogel	15,8

Alle Organogele zeigen ausnahmslos wesentlich kleinere Adsorptionswerte als das ursprüngliche Gel. Den stärkst negativen Effekt zeigen die Silikonogele. Das Karbogel hatte einen wesentlich größeren Wasseradsorptionswert als das stark substituierte Methoxylgel, aus dem es hergestellt wurde, und dieser stimmte recht gut mit dem Wert überein, den *Milligan* und *Rachford* für ihr bei 450° C thermisch behandeltes Silikagel angaben.

Messung der Oberflächen

Zur Bestimmung der Oberfläche der verschiedenen Silikagelen wurden die Adsorptionsisothermen von Argon bei — 183° C aufgenommen. Die Apparatur dazu war ähnlich der, die zur Bestimmung der Äthylenisothermen benutzt wurde.

Alle gefundenen Isothermen haben das Aussehen der *Langmuir*-Isothermen, sie zeigen jedoch im niedrigen Druckbereich (bis etwa 300 Torr) wesentlich höhere Adsorptionen als die, die nach der *Langmuir*-schen Theorie berechnet wurden. In diesem Druckbereich stimmten die experimentellen Werte sehr gut mit der BET-Theorie¹⁴ überein, mittels derer wir auch die Größe der Oberfläche berechneten. Für das unbelastete Gel erhielten wir so einen Oberflächenwert von 502 m²/g, der recht gut mit den Werten übereinstimmt, die man früher an handelsüblichen Silikagelen gemessen hatte. Die absoluten Oberflächenwerte für unsere übrigen Gele sind in Tabelle 4, Kolonne 2, in Klammern angegeben. Für unsere Zwecke waren aber die absoluten Oberflächenwerte nicht so wichtig, vielmehr wollten wir die Änderung von Art und Größe der Ober-

flächen ermitteln, und hierüber geben diese Isothermen hinreichend Auskunft.

Alle Isothermen, außer die für das bei 850°C thermisch behandelte Gel, haben die gleiche Form. In Abb. 5 sind die Isothermen dargestellt, dabei ist als Ordinate ein reduziertes Volumen so aufgetragen, daß bei $p/p_0 = 0,2$ alle Isothermen den gleichen Wert besitzen. Für das bei 850°C thermisch behandelte Gel erhielten wir die Kurve 2, alle übrigen Gele haben die Kurve 1. Gele, die in diesem Diagramm die gleiche Form haben, haben die gleiche Oberflächenbeschaffenheit und unterscheiden sich nur in der Größe der Oberfläche. Das aus der Reihe fallende Gel hat bei kleinen Drucken eine wesentlich geringere relative Adsorption.

Das stimmt gut mit der oben erwähnten Annahme überein, daß beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 700°C die Textur des Gels zu sintern beginnt und die Oberfläche sehr krassen Veränderungen unterliegt. Um aus Abb. 5 die tatsächlichen Adsorptionsisothermen zu erhalten, muß man die Ordinatenwerte mit einem Faktor multiplizieren. Da wir als Bezugsgel wieder das ursprüngliche Gel heranzogen, geben diese Faktoren, mit 100 multipliziert, gleichzeitig auch den Prozentsatz der Oberflächengröße, bezogen auf das ursprüngliche Gel, an. Diese sind in Tabelle 4, Kolonne 2, angegeben.

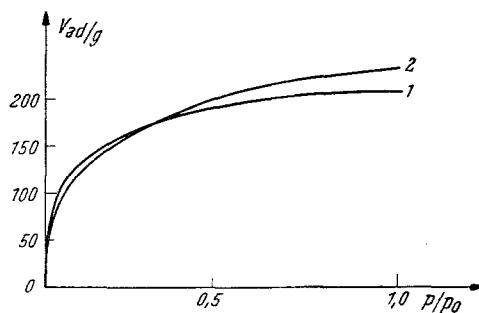


Abb. 5. Adsorptionsisothermen von Argon bei -183°C
(im Text näher erläutert)

Zusammenfassende Diskussion

Der besseren Übersicht wegen sind in Tabelle 4 nochmals die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt, die so gehalten ist, daß alle Werte stets in Prozenten, bezogen auf das ursprüngliche, bei 180°C ausgeheizte Gel, angegeben sind. Als Äthylenadsorption in Kolonne 3 ist der Adsorptionswert bei 760 Torr angegeben. Da die Form aller dieser Isothermen die gleiche ist, ist dies ohne weiteres zulässig. In der letzten Kolonne sind der Übersicht halber die Prozente der nicht substituierten Hydroxylgruppen, wie sie aus Kohlenstoffelementaranalysen errechnet wurden — also $(100 - X)$ (X = Substitutionswert) — aufgetragen. Die Zahlen in den beiden letzten Kolonnen sollten, falls die Substitution ausschließlich an den Hydroxylgruppen stattfindet, gleich sein; in den beiden Fällen, in denen wir eine Vergleichsmöglichkeit hatten, stimmen diese Werte recht gut überein. Auffallend ist die quantitativ

Tabelle 4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Gel	Oberflächengröße % (absolut m ² /g)	C ₂ H ₄ - Ads.-%	H ₂ O- Ads.-%	OH- Gruppen	Nicht subst. OH-Gruppen
Ursprüngliches Gel.....	100 (502)	100	100	100	100
Phenylgel, schwache Subst...	87,6 (440)	71	67	—	72
Phenylgel, starke Subst.....	83,5 (419)	59	—	—	0
Silikonogel, schwache Subst..	73,1 (367)	57	63	71	64
Silikonogel, starke Subst....	9,6 (48)	28	27	0	0
Methoxygel, schwache Subst.	84,6 (425)	67	68	70	66
Methoxylgel, starke Subst....	62,0 (311)	58	55	0	0
Thermisch behandelte Gele:					
bei 450° C	88,3 (443)	87	(96)	58	—
bei 650° C	77,0 (386)	65	(82)	25	—
bei 850° C	37,6 (189)	29	(45)	15	—
Karbogel.....	77,7 (390)	78	76	—	—

gleiche Änderung der Wasser- und Äthylenadsorption bei den Organogelen. Dazu kommt, daß sich auch noch die Hydroxylgruppenkonzentration und die Substitutionswerte bei den schwach substituierten Organogelen bei denselben Prozentsätzen liegen. Dagegen besitzen die stark substituierten Organogelen, die keine Hydroxylgruppen mehr besitzen, noch eine beachtliche etwa gleich große Adsorptionsfähigkeit für Wasser und für Äthylen. Für die sehr niedrigen Werte der Silikonogele mag, wie schon oben erwähnt, eine Verstopfung der Poren durch hochpolymere Anteile, die bei der Herstellung entstanden sind, verantwortlich sein.

Die Größe der Oberfläche erleidet bei den Organogelen in fast allen Fällen geringere Einbußen. Scheinbar werden durch die Substitution zuerst Zentren mit besonders guten Adsorptionseigenschaften für Wasser und Äthylen, an denen die Hydroxylgruppen angehäuft sind, zerstört. Dadurch erleidet die Größe der Oberfläche noch keine großen Einbußen, während die Adsorptionsfähigkeit aber schon stark zurückgeht. Mit fortschreitender Substitution wird die Oberfläche weiter verkleinert, die Adsorptionsfähigkeit erfährt aber relativ dazu nur noch geringere Einbußen. Beim stark substituierten Silikonogel ist die Adsorptionsfähigkeit pro Oberflächeneinheit wesentlich größer als beim ursprünglichen Gel. Vielleicht ist die spezifische Adsorption an solchen Silikonogruppen größer als am ursprünglichen Gel.

Die thermisch behandelten Gele zeigen ebenfalls eine Verminderung der Adsorption und Oberflächengröße mit steigender Temperaturbehandlung. Hier zeigt jedoch die Äthylenadsorption wieder wesentlich stärkere Einbußen als die Größe der Oberfläche. Die Werte für die Wasseradsorption sind der Arbeit von *Milligan* und *Rachford*¹² entnommen und können, da sie ein Gel einer anderen Herstellungs firma benutzt haben, nicht zu quanti-

tativen Vergleichen herangezogen werden. Qualitativ zeigen auch diese Werte den gleichen Verlauf. Interessant ist, daß die Zahl der Hydroxylgruppen bei der thermischen Behandlung wesentlich stärker abnimmt als die Adsorptionseigenschaften. Eine Behandlung bei 450° C vermindert die Oberfläche nur um 11%, von den ursprünglich vorhanden gewesenen Hydroxylgruppen verblieben jedoch nur noch 58%.

Das Karbogel zeigte gegenüber dem stark substituierten Methoxylgel, aus dem es hergestellt wurde, wesentlich bessere Adsorptionseigenschaften, ebenso hat die Größe der Oberfläche wieder zugenommen, jedoch erreichte sie nicht den Wert, den das bei 450° C thermisch behandelte Gel besitzt, sondern blieb um 12% kleiner. Bezogen auf die Oberflächeneinheit, hatte dieses Gel die gleichen Adsorptionseigenschaften wie das ursprüngliche Gel, was jedoch rein zufällig sein kann. Ein thermisch behandeltes Gel mit gleicher Oberflächengröße — etwa das bei 650° C erhitzte Gel — hat eine kleinere Äthylenadsorption, dasselbe gilt auch für das entsprechende Methoxylgel mit gleicher Oberflächengröße wie das Karbogel. Vielleicht ist die spezifische Adsorption an den Kohleteilchen, die sich auf der Oberfläche des Karbogels befinden, größer und hebt das Defizit an der Oberflächengröße gerade auf. Dafür spricht auch der Wasserwert, der dem eines thermisch behandelten Gels mit gleicher Oberflächengröße ungefähr entspricht und durch die Kohleteilchen eher etwas erniedrigt werden dürfte.

Im allgemeinen kann man wohl sagen, daß ein Zusammenhang zwischen Wasseradsorption und Hydroxylgruppenkonzentration nicht direkt besteht. Man mag geneigt sein, einen solchen bei den schwach substituierten Organogelen abzulesen, aber die Werte der stark substituierten Gele und vor allem der thermisch behandelten Gele zeigen, daß Wasseradsorption und Hydroxylgruppenkonzentration wohl qualitativ die gleichen Effekte haben, quantitativ jedoch einen sehr unterschiedlichen Verlauf zeigen. Dagegen unterliegen Äthylenadsorption und Wasseradsorption auch quantitativ den gleichen Veränderungen. Dies läßt vermuten, daß für die Adsorption beider Sorbenden Strukturmerkmale der Gele verantwortlich sind, die sich sowohl bei der Organisierung, als auch bei der thermischen Behandlung gleichmäßig verringern.

Meinem Vater, Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert*, unter dessen Leitung der größte Teil dieser Arbeit als Dissertation durchgeführt wurde, schulde ich größten Dank. Er hat diese Arbeit nicht nur angeregt, sondern durch stete anregende Diskussion gelenkt und gefördert.