

244. Fritz Paneth und Alexander Radu: Über die Adsorption von Farbstoffen an Diamant, Kohle und Kunstseide.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juni 1924.)

In der voranstehenden Mitteilung¹⁾ ist an einem größeren Material gezeigt worden, daß die Farbstoffe Ponceau, Methylenblau, Naphtholgelb und Methylgrün bei der Adsorption an Krystallen stets nur in einfacher Molekülschicht angelagert werden. Wir besitzen demnach in der Adsorption dieser Farbstoffe ein Mittel, um rasch die Minimaloberfläche eines Krystallpulvers zu bestimmen. Wie aus Tabelle II der voranstehenden Arbeit hervorgeht, kann dieser Minimalwert unter Umständen — wenn der betreffende Farbstoff von dem Salz sehr schlecht adsorbiert wird, wie etwa Ponceau von Wismutphosphat — wesentlich hinter dem richtigen Wert zurückbleiben; doch haben wir auch zahlreiche Fälle gefunden, wo die Farbstoffe (und Aceton) so stark adsorbiert werden, daß der auf diesem Wege berechnete Wert der Oberfläche des Krystallpulvers rd. 90% des wirklichen beträgt.

Diese Überlegung scheint die Möglichkeit zu eröffnen, auch die Oberfläche von Adsorbentien zu bestimmen, die weder einer mikroskopischen noch einer radioaktiven Untersuchung zugänglich sind; und zwar wird man — was oft ein weiterer Vorzug ist — auf diesem Wege gerade die Oberfläche messen, die für Adsorptionsversuche maßgebend ist, also auch die sogenannte »innere Oberfläche« eines festen Adsorbens, soweit Lösungsmittel und gelöster Stoff zu ihr Zutritt haben²⁾. Wir haben uns darum die Frage vorgelegt, ob man erwarten kann, auf diese einfache Weise die Oberfläche von Kohlepulver, das bekanntlich bei Adsorptionsversuchen eine besonders ausgedehnte Verwendung gefunden hat, in absolutem Maß angeben zu können. Es liegen in der Literatur eine Reihe von Versuchen vor, diese wichtige Größe zu messen; ohne an dieser Stelle auf die einzelnen kritisch einzugehen, können wir wohl sagen, daß die meisten auf unsicheren Annahmen beruhen und nur Anhaltspunkte über die Größenordnung liefern³⁾. Da sie obendrein meist recht umständlich sind, schien es uns lohnend zu versuchen, ob man nicht wesentlich einfacher durch Messung der adsorbierten Farbstoffmengen Aufschluß über die absolute Größe einer Kohleoberfläche erlangen könnte.

Ein Bedenken war aber hier zunächst zu zerstreuen. Es ist öfters vermutet worden, daß das ungewöhnlich starke Adsorptionsvermögen der Kohle nur durch die chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs zu erklären sei, z. B. weil er besonders gern Nebervalenzen betätigt⁴⁾, oder weil seine Ober-

¹⁾ Fritz Paneth und Wilhelm Thimann, B. 57, 1215 [1924].

²⁾ Über den Ausdruck »innere Oberfläche« siehe z. B. H. Freundlich, Capillar-chemie (Leipzig 1922) S. 146.

³⁾ Bror Gustaver (Inaug.-Dissertat., Dresden (Steinkopff) 1922, S. 143) findet für ein und dieselbe Kohlesorte Werte, die zwischen 28 qm und 618 qm schwanken. H. H. Lowry und G. A. Hulett (Am. Soc. 42, 1393 [1920]) finden für Gasmaskenkohlen deutscher, englischer und amerikanischer Provenienz Werte zwischen 160 und 436 qm. A. B. Lamb, R. E. Wilson und N. K. Chaney (J. Ind. 11, 420 [1919]) schätzen ihre Gasmaskenkohle auf 1000 qm. A. M. Williams (Proc. Roy. Soc. 96, 298 [1919]) berechnet aus Adsorptionsversuchen von Miss Homfray 131 qm.

⁴⁾ L. Michaelis und P. Rona, Bio. Z. 97, 77 [1919].

fläche nicht durch Oxydationsprodukte verunreinigt werden könne⁵⁾. Die geplante Methode der Oberflächenbestimmung ist aber nur anwendbar, wenn der Kohlenstoff keine Sonderstellung einnimmt, sondern ebenso wie die anderen Adsorbentien Farbstoffe in einmolekularer Schicht anlagert. Ob dies zutrifft, läßt sich experimentell entscheiden, nämlich durch Beobachtung der Adsorption an gemessenen Flächen von Diamant.

Wir haben uns Diamantpulver von solchem Feinheitsgrad verschafft, daß es bereits eine kräftige Adsorption auf Farbstoffe ausübte, aber doch noch unter dem Mikroskop gut meßbar war⁶⁾; die durchschnittliche Kantenlänge der nach Höhe und Breite annähernd gleich dimensionierten Teilchen betrug 69.5μ . Leider war es bei der nicht sehr vollkommenen Spaltbarkeit des Diamants (nach 1:1:1) unmöglich, ganz ebene Flächen und regelmäßige Krystalle zu erzielen; die aus den mikroskopischen Messungen unter Annahme einer Würfelgestalt berechnete spezifische Oberfläche von 2.5 qdm ist demnach ein Minimalwert, der merklich kleiner als der wirkliche Wert ist. Eine sichere Korrektur für die Unregelmäßigkeiten anzubringen ist nicht möglich, doch kann man, da die Flächen keine Rauigkeiten, sondern muscheligen Bruch aufweisen, mit Bestimmtheit sagen, daß der wahre Wert nicht von höherer Größenordnung ist, sondern den unter der Annahme von Würfeln berechneten schätzungsweise um das zwei- bis vierfache übertrifft. Die spezifische Oberfläche dürfte demnach zwischen 5 und 10 qdm liegen.

Bei der Adsorption von Methylenblau an dem so gemessenen Diamantpulver erhielten wir ein sehr gut definiertes Maximum; aus Lösungen von der Konzentration 0.0781 mg , $2 \times 0.0781\text{ mg}$ und $4 \times 0.0781\text{ mg}$ pro 10 ccm wurden von 0.6 g Diamantpulver stets 0.0313 mg adsorbiert, von 1 g Pulver demnach 0.0521 mg . Da 1 mg Methylenblau eine Fläche von 1 qm beansprucht — aus dem spez. Gew. von 1.41 und Mol.-Gew. von 319.7 ergibt sich dieser sehr bequem zu merkende Wert — muß die von Farbstoff bedeckte Fläche des Diamantpulvers $0.052\text{ qm} = 5.2\text{ qdm}$ betragen; dieser Wert liegt an der unteren Grenze der aus den mikroskopischen Beobachtungen folgenden spezifischen Oberfläche von $5\text{—}10\text{ qdm}$. Aus der ebenfalls ein sehr scharfes Maximum zeigenden Adsorption von Methylgrün berechnet sich eine spezifische Oberfläche von 3.9 qdm . Die erhaltenen Resultate sprechen demnach deutlich dafür, daß das Element Kohlenstoff keine stärker adsorbierende Wirkung besitzt als andere Stoffe, sondern daß auch hier die Anlagerung der Farbstoffe nur in einfacher Schicht erfolgen kann⁷⁾.

Man ist auf Grund dieser Resultate wohl zu dem Schluß berechtigt, daß auch die Adsorption von Farbstoffen durch Kohle derselben Regel gehorcht und nur deshalb so stark ist, weil die spezifische Oberfläche der Kohle so außerordentlich hohe Werte erreicht. Zum mindesten glauben wir dies für jene Farbstoffe schließen zu können, für die wir bei der Adsorption durch Krystalle den Nachweis erbracht haben, daß sie sich an diesen nie-

⁵⁾ H. Freundlich, loc. cit., S. 319.

⁶⁾ Wir sind den Firmen für Diamantwerkzeuge Ernst Winter & Sohn in Hamburg und Philipp Rüfer, Berlin, zu bestem Dank verpflichtet, daß sie uns Pulverproben leihweise überlassen und die Herstellung anderer in entgegenkommender Weise nach unseren Wünschen vorgenommen haben.

⁷⁾ »Diamantstaub«, welcher bereits zu klein und unregelmäßig geformt war, um mikroskopisch bestimmt zu werden, ergab, aus der Adsorption von Methylenblau berechnet, eine spezifische Oberfläche von 58 qdm . — Da Diamant ein so scharf ausgeprägtes Maximum zeigt und wegen seiner chemischen Passivität ein besonders sauberes Adsorbens darstellt, wäre es zweifellos lohnend, die ganze Adsorptionsisotherme von Gasen und Lösungen an einem ausgewählten, gut meßbaren Pulver aufzunehmen. Der hohe Preis des Materials hat uns vorläufig daran gehindert (vergl. die Diskussionsbemerkung von F. Haber, Z. El. Ch. 20, 521 [1914]).

mals in mehrfacher Schicht anlagern. Man wird daher für den Sättigungswert der Adsorption, den sie an Kohle ebenso ausgeprägt zeigen wie an Kristallen, auch dieselbe Deutung — Erreichung der monomolekularen Schicht — zu geben geneigt sein. Wir haben mit Methylblau, Methylgrün und Ponceau vier verschiedene Kohlesorten untersucht: im Handel befindliche Tierkohle, Lindenkohle und Knochenkohle, und von uns selbst präparierte reinste Zuckerkohle, die in der üblichen Weise aktiviert worden war⁸⁾. Außerdem ließen wir an allen Kohlesorten zum Vergleich auch noch einen anorganischen Elektrolyten, Bleinitrat, und einen niedrig molekularen undissoziierten Stoff, Aceton, bis zur Sättigung adsorbieren. Tabelle I gibt die Zahl der Moleküle an, die in jedem Fall von 1 g Kohle adsorbiert wurden, und die daraus berechnete Minimaloberfläche der Kohlesorten.

Tabelle I. Spezifische Oberfläche verschiedener Kohlesorten.

	Mol. Gew.	Carbo animalis pur. (Merck)		Lindenkohle (Kahlbaum)		Knochenkohle (Kahlbaum)		Zuckerkohle aktiviert	
		Moleküle	qm	Moleküle	qm	Moleküle	qm	Moleküle	qm
Methylenblau	338	4.14×10^{20}	220	1.89×10^{20}	101	3.15×10^{20}	168	0.47×10^{20}	24.8
B extra									
Methylgrün	595	2.56×10^{20}	190	1.26×10^{20}	95	1.54×10^{20}	114	0.26×10^{20}	19.2
Ponceau 2 R	480	1.90×10^{20}	119	0.985×10^{20}	61	1.65×10^{20}	103	—	—
Pb(NO ₃) ₂	331	6.07×10^{20}	123	2.16×10^{20}	46.2	4.50×10^{20}	97.8	0.61×10^{20}	13.2
Aceton	58	18.5×10^{20}	452	11.0×10^{20}	268	14.7×10^{20}	359	2.29×10^{20}	55.9

Man erkennt, daß bei allen vier Kohlesorten unter den Farbstoffen stets Methylenblau die höchsten Werte ergibt; diese müssen daher auf Grund unserer Annahme einer höchstens monomolekularen Bedeckung den wahren Werten der spezifischen Oberflächen am nächsten kommen. Während also Methylenblau bisher schon vielfach in Gebrauch war, um die Adsorptionsfähigkeit von Kohlen relativ zu messen, dürfte dieser Farbstoff darüber hinaus gegenwärtig das einfachste Mittel darbieten, um auch die absolute Ausdehnung der Kohleoberfläche zu bestimmen, wobei die Einfachheit der Berechnung (1 mg Methylenblau = 1 qm) eine weitere Erleichterung bildet. Ponceau wird von den käuflichen Kohlen schlecht und von der selbst hergestellten aktivierten Zuckerkohle überhaupt nicht adsorbiert; Methylgrün liegt dazwischen. Wir wollen auf die vielen Deutungsversuche für die Verschiedenheit der Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegenüber verschiedenen Adsorptiven hier nicht eingehen; die Frage, ob Verunreinigungen eine Rolle spielen, hat für uns in diesem Zusammenhang kein Interesse, da auch eine sogenannte »Austauschadsorption«⁹⁾ von der Regel der monomolekularen Schicht keine Ausnahme bilden würde. Erfreulich ist, daß auch ein ganz anders gearteter Stoff, wie Bleinitrat, Werte für die spezifische Oberfläche der verschiedenen Kohlesorten ergibt, die der Größenordnung nach mit den aus Methylenblau-Versuchen berechneten übereinstimmen und auch genau dieselbe Reihenfolge der Kohlesorten erkennen lassen. Auch bei Verwendung von Aceton ist die Reihenfolge dieselbe; daß die Einzelwerte zwei- bis dreimal so hoch liegen, wie bei Methylenblau, ist wohl auf die besonders geringe Molekulargröße des Acetons zurückzuführen. Wir möchten nicht annehmen, daß Methylenblau von der ihm zur Verfügung stehenden Oberfläche nur 30–50% bedeckt — das widerspräche unseren Erfahrungen über die gute Adsorbierbarkeit des Methylenblaus an verschiedenen Kristallen, darunter auch Diamant — sondern daß es so feine Spalten in der Kohle

⁸⁾ F. E. Bartell und E. J. Miller, Am. Soc. 44, 1866 [1922], 45, 1106 [1923].

⁹⁾ F. Paneth, Phys. Z. 15, 924 [1914]; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., Leipzig 1918, S. 93; L. Michaelis und P. Rona, Bio. Z. 97, 57, 69 [1919].

gibt, daß zwar Aceton, nicht aber das größere Methylenblau-Molekül in sie eindringen kann. Wir erinnern daran, daß bei Bleisulfid, welches offenbar keine so komplizierte Struktur hat wie Kohle, die Oberflächenbestimmung mittels Methylenblau und Aceton praktisch zu denselben Werten geführt hat (s. Tabelle II, S. 1220).

Von noch größerer Bedeutung als Kohle sind die Faserstoffe als Adsorbentien für Farbstoffe, und es ist darum von Interesse, ob auch hier die Annahme einer monomolekularen Adsorptionsschicht zu vernünftigen Zahlen führt. Wir verdanken dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Faserstoffchemie in Dahlem, Prof. Dr. R. O. Herzog, die Anregung, unsere theoretischen Vorstellungen zunächst an Kunstseide zu prüfen, weil hier eine Bestimmung der Oberfläche unter dem Mikroskop am sichersten auszuführen ist. Wir haben an Kunstseide verschiedener Darstellungsart (Nitroseide, Kupferseide und Acetatseide) die Oberfläche in der Weise gemessen, daß wir bei Fäden bekannter Länge den Durchschnittswert des Umfanges durch mikroskopische Ausmessung zahlreicher mit dem Mikrotom hergestellter Querschnitte feststellten. Tabelle II gibt den Vergleich dieser aus direkten Messungen erhaltenen Werte der spezifischen Oberfläche mit den aus der Adsorption von Methylenblau zu folgernden¹⁰⁾.

Tabelle II.
Spezifische Oberfläche verschiedener Kunstseiden.

	Nitroseide	Kupferseide	Acetatseide
Mikroskopisch bestimmt	12 qdm	15 qdm	30 qdm
Aus der Adsorption von Methylenblau B extra	1820 qdm	456 qdm	28 qdm

Man sieht, daß die beiden Werte bei Acetatseide sehr gut übereinstimmen, daß aber bei Kupferseide und Nitroseide die aus den Adsorptionsversuchen berechneten Oberflächenwerte viel größer als die im Mikroskop beobachteten sind. Man müßte danach annehmen, daß Methylenblau sich an Kupferseide in 30-facher, an Nitroseide sogar in 150-facher Molekülschicht anlagert. Dies Ergebnis würde vollständig unseren Erfahrungen an den anderen Adsorbentien widersprechen, und wir haben es darum für wahrscheinlicher gehalten, daß die Farbstoffversuche die korrekten Werte der spezifischen Oberfläche angeben und daß die mikroskopische Bestimmung hier versagt. Daß diese Deutung die richtige ist, scheint uns ganz augenfällig aus der Betrachtung der mit Methylenblau angefärbten Fasern hervorzugehen. Bei Nitroseide und Kupferseide sind — auch wenn nur ganz leicht, noch nicht bis zur Sättigung, angefärbt wurde — die mit dem Mikrotom hergestellten Schnitte in ihrer ganzen Ausdehnung gleichmäßig blau gefärbt; da ein Eindringen des Methylenblaus in das Innere nur auf dem Weg feiner Spalten erfolgen kann, scheint hier der typische Fall einer inneren Oberfläche vorzuliegen. Aus der Messung des Querschnitts und der Länge der Fäden erhält man bloß die äußere Oberfläche, welche beim Färbvorgang nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Ganz anders ver-

¹⁰⁾ Die verschiedenen Kunstseide-Proben verdanken wir teils Hrn. Prof. E. Berl, Darmstadt, teils Hrn. Prof. R. O. Herzog, Berlin-Dahlem. Die mikroskopischen Messungen haben wir mit liebenswürdiger Erlaubnis des Hrn. Herzog in seinem Institut ausgeführt. Beiden Herren möchten wir auch an dieser Stelle herzlichst danken.

hält sich Acetatseide; hier konnten wir unter dem Mikroskop im Innern der Querschnitte gar keine Färbung erkennen, die adsorbierende Oberfläche fällt offenbar mit der äußeren Oberfläche zusammen, und daraus erklärt sich die Übereinstimmung der mikroskopisch und mittels Methylenblaus gefundenen beiden Werte. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß auch die ultramikroskopische Faserprüfung Anhaltspunkte dafür geliefert hat, daß Acetatseide besonders strukturarm ist¹¹⁾. Ihre bekannt schlechte Anfärbbarkeit¹²⁾ scheint uns demnach nichts anderes, als eine notwendige Folge ihrer geringen spezifischen Oberfläche, die nur $\frac{1}{65}$ der Oberfläche von Nitroseide beträgt.

Die konsequente Annahme einer nur monomolekularen Adsorptionsschicht ist demnach auch bei Kunstseide nicht nur durchführbar, sondern scheint uns auch einen guten Einblick in die strukturellen Unterschiede der einzelnen Sorten zu ermöglichen. Auch bei anderen Faserstoffen kann man sich, soweit hier der Färbvorgang auf reiner Adsorptionswirkung beruht, dadurch vielleicht ein tieferes Verständnis versprechen, und wir wollen darum in der Fortsetzung der Untersuchung auch diese berücksichtigen. — Nähere Angaben über die hier erwähnten Versuche und ergänzende Berechnungen sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

245. Walter Fuchs und Benno Elsner: Über die Tautomerie der Phenole, VI.: Pyrogallol und Oxyhydrochinon¹⁾.

(Eingegangen am 27. Mai 1924.)

Pyrogallol und Oxyhydrochinon vermögen, wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt wird, mit Natriumbisulfit in tautomerer Form als ungesättigte cyclische Monoketo-Verbindungen zu reagieren. Hierbei zeigen die beiden Phenole ein in vielen Punkten übereinstimmendes Verhalten; sie seien daher gemeinsam besprochen.

Jedes der beiden Phenole kann bei längerem Erhitzen mit Natriumbisulfit-Lösung 2 Mol Salz pro Mol binden. In den so gebildeten Additionsprodukten ist die aufgenommene schweflige Säure mit Jod nicht mehr nachweisbar; sie ist auch gegenüber Mineralsäuren resistent, kann aber durch Behandlung mit Alkalien oder auch Wasserstoffperoxyd zur Hälfte abgespalten werden. Das 2. Mol schweflige Säure wird jedoch von den Additionsprodukten energisch festgehalten und läßt sich ohne Zertrümmerung des Moleküls nicht mehr frei machen. Für die Beurteilung der Konstitution der Additionsprodukte ist weiter der Umstand wichtig, daß beide eine charakteristische Eisenchlorid-Reaktion geben, und zwar die Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins, die von der gleichen Reaktion der ursprünglichen Phenole völlig verschieden ist.

Offenbar hat Pyrogallol (I) als ungesättigtes Keton II, Oxyhydrochinon (III) als Keton der Formel IV reagiert. Hierbei wurde 1 Mol Natriumbisulfit von der Ketogruppe addiert; und dieses läßt sich relativ leicht wieder abspalten. Ein zweites Mol Bisulfit wurde von einer dop-

¹¹⁾ vergl. A. Herzog in Lunge-Berl, Chem techn. Untersuchungsmethoden IV (Berlin 1924), S. 579.

¹²⁾ s. z. B. F. Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie I (Berlin 1915), S. 127.

¹⁾ V. Abhandlung: B. 55, 658 [1922].