

in which the structure of II was systematically modified, *i. e.* psilocin derivatives with other substitution at the ω -nitrogen; derivatives of II substituted at the indole nitrogen; psilocin derivatives with one additional methylene group in the side-chain or with a methyl-substituted or hydroxylated side-chain; phosphoric acid esters of some derivatives of II; esters of II with organic carbonic and sulfonic acids, with methylcarbaminic and with sulfuric acid; position isomers of psilocin with the dimethylaminoethyl side-chain in position 1 or 2.

Pharmazeutisch-Chemisches Laboratorium
SANDOZ, Basel

227. Über die Bestimmung von Porengrössen

von A. Guyer jr., B. Böhlen und A. Guyer

(26. VIII. 59)

Zur Charakterisierung von Adsorptionsmitteln, Katalysatoren sowie porösen Stoffen im allgemeinen gehört u. a. die Messung der Porengrösse, der Porengrössenverteilung wie auch die Bestimmung des Porenvolumens. Für das Gebiet von Poren mit Radien zwischen 15 und 200 Å wird allgemein die Methode der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption verwendet. Aus den Adsorptionsisothermen können einerseits die spezifische Oberfläche, anderseits nach den Methoden von FOSTER, SHULL oder BARRETT die Porengrössenverteilungen ermittelt werden. Für Poren, die in der Grössenordnung von 200–20000 Å liegen, eignet sich besonders die Eindring- oder Penetrationsmethode unter Verwendung von Quecksilber. RITTER & DRAKE¹⁾ haben sich in einer ausführlichen Publikation mit dieser Methode befasst und sie eingehend diskutiert. Die Methode ermöglicht die Bestimmung der Porengrössenverteilung und des Porenvolumens. Es wird dabei das Verhalten nicht benetzender Flüssigkeiten in Poren ausgenützt. Die Oberflächenspannung setzt dem Eindringen der Flüssigkeit in die Poren einen Widerstand entgegen. Um diesen überwinden zu können, muss ein äusserer Druck angewandt werden. Im Gleichgewichtsfalle ist der von aussen auf die Porenquerschnittsfläche wirkende Druck der längs der Randlinie der Kapillare bzw. Pore wirkenden Kraft, hervorgerufen durch die Oberflächenspannung, gleichzusetzen. WASHBURN²⁾ fasste diese Beziehung in nachfolgender Gleichung zusammen:

$$r = -2 \sigma \cos \Theta / p \cdot k$$

$$r = \text{Porenradius (Å)}$$

$$\sigma = \text{Oberflächenspannung des Quecksilbers (Dyn/cm)}$$

$$\Theta = \text{Benetzungswinkel}$$

$$p = \text{Druck (kg/cm}^2\text{)}$$

$$k = \text{Proportionalitätskonstante}$$

Diese Beziehung gilt streng nur für zylinderförmige Poren. Bei kreisrunder Porenquerschnittsfläche $r^2\pi$ und dementsprechend einer Randlinie $2r\pi$ errechnet sich ein Formfaktor von $2/r$. Vorausgesetzt, dass die Porenquerschnittsform unabhängig von

¹⁾ H. I. RITTER & L. C. DRAKE, Ind. Eng. Chemistry Anal. Ed. **17**, 782 (1945).

²⁾ E. W. WASHBURN, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **7**, 115–116 (1921); E. W. WASHBURN & E. W. BUNTING, J. Am. Ceram. Soc. **4**, 983–989 (1922).

der Grösse ist, ändert die Form der Porengrössenverteilungskurve mit veränderlicher Porenform nicht. Für die Berechnung des wirksamen Porenradius muss der nach obiger Gleichung erhaltene Wert für den Porenradius mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden.

Die Methode hat ferner zur Voraussetzung, dass Oberflächenspannung wie auch Benetzungswinkel als druckunabhängig angesehen werden können.

Unter Verwendung von Quecksilber als Eindringflüssigkeit und unter Annahme zylinderförmiger Poren ergibt sich für den praktischen Fall folgender Zusammenhang zwischen Porenradius in Å und Druck in kg/cm^2 :

$$r = 75000/p.$$

Die Oberflächenspannung wird dabei mit $480 \text{ Dyn}/\text{cm}$, der Benetzungswinkel mit 140° angenommen.

Apparatur

Es sind in der Literatur schon verschiedentlich Apparaturen zur Messung der Porengrössenverteilung sowie des Porenvolumens vorgeschlagen worden. Im nachfolgenden soll ein neu entwickeltes Gerät beschrieben werden, das sich durch einfache Handhabung und weitgehendste Automatisierung auszeichnet.

In diesem Gerät wird das bei verschiedenem Druck in die Poren eines zu prüfenden Stoffes eindringende Quecksilbervolumen dilatometrisch gemessen und registriert. Das Prinzip der Messung besteht darin, dass mittels einer Abtastnadel an einer metallischen Spindel die Höhe der Quecksilbersäule in einem gläsernen Dilatometer, welches sich seinerseits in einem Druckkörper befindet, gemessen wird. Fig. 1 zeigt die Messeinrichtung in einem schematischen Querschnitt:

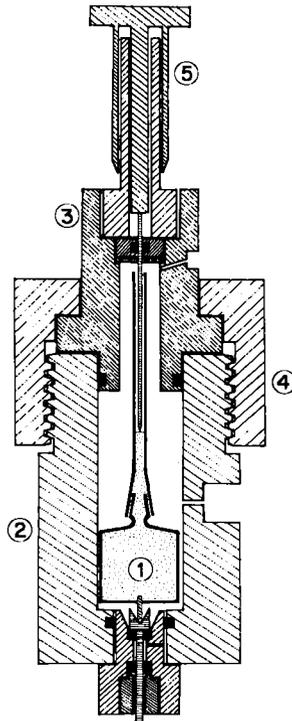


Fig. 1. Schema der Messeinrichtung

(1) ist das gläserne Dilatometer, dessen oberer Teil aus einer abnehmbaren Kapillare besteht, die eine Präzisionsbohrung mit konstantem Querschnitt besitzt. Sie ist mit dem eigentlichen Gefäß durch einen Schliff verbunden. Das Gefäß seinerseits enthält am Boden einen eingeschmolzenen elektrischen Kontakt. (2) stellt den Unterteil des Druckkörpers dar, der an seinem Bodenteil eine Vorrichtung besitzt, um eine isolierte Stromdurchführung zum Hauptgefäß des Dilatometers zu ermöglichen. (3) ist der Autoklavenkopf, der einerseits die Abdichtung gegenüber dem Autoklavenkörper (2), andererseits die Führung und Abdichtung der ein- und ausfahrbaren Abtastspindel enthält. (4) ist eine Überwurfmutter, welche die Teile (2) und (3) zusammenhält. Die Abtastspindel (5) ist auf dem Prinzip der Ventilschraube gebaut, wie sie bei Hochdruckarmaturen oft Anwendung findet, wobei zur Abdichtung O-Ringe verwendet werden.

Die Abtastung des Quecksilberniveaus erfolgt auf elektrischem Weg, unter Verwendung eines elektronischen Relais, das nur auf metallischen Kontakt anspricht. Da die Spindel mit dem Druckgefäß direkt verbunden ist, wird sie im Stromkreis als Erdpol verwendet.

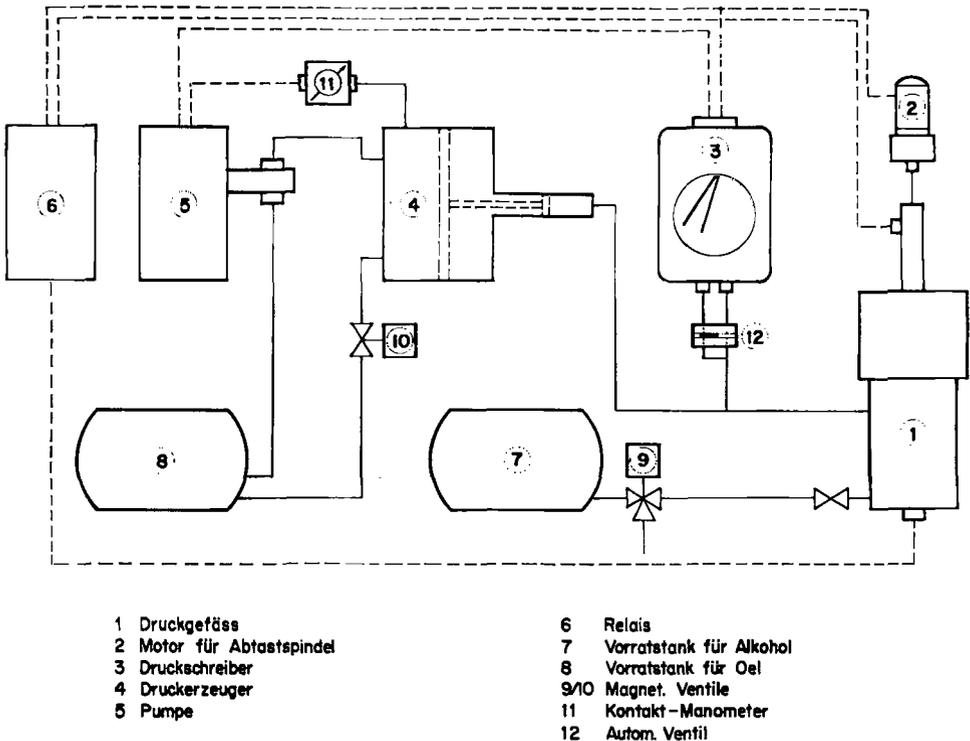


Fig. 2. Schema der Apparatur

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, erfolgt der Antrieb der Abtastspindel des Druckgefäßes mittels eines Synchronmotors (2), der mit dem Antrieb im Registriergerät (3) parallel geschaltet ist. Der Weg der Spindel kann demzufolge auf dem Registrierpapier des Druckschreibers direkt abgelesen werden.

Die Übertragung des erforderlichen Druckes auf das Quecksilber im Dilatometer erfolgt durch eine elektrisch nur schwach leitende Flüssigkeit, wie z. B. Alkohol. Es könnte hierfür auch ein Gas verwendet werden, doch bietet eine Flüssigkeit den grossen Vorteil erhöhter Sicherheit.

Für die Erzeugung des Druckes wurden zwei Systeme verwendet, einerseits ein rein mechanisches, andererseits ein hydraulisches. Beim mechanischen System wird mittels eines Elektromotors ein Kolben betätigt, der in einem Zylinder von ca. 15 cm Inhalt den erforderlichen Druck erzeugt. Beim hydraulischen System erfolgt, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, der Antrieb dieses

Kolbens durch einen Sekundärkolben (Differentialkolben), der sich in einem Zylinder von ca. 150-fachem Querschnitt befindet (4). Für den Antrieb dieses Niederdruckkolbens wird ein Dieselöl verwendet, das aus einem Vorratsgefäß (8) mit Hilfe einer Niederdruck-Dosierpumpe (5) gefördert wird. Die Fördergeschwindigkeit und damit die Geschwindigkeit des Druckanstieges kann durch Verstellung des Kolbenhubes in weiten Grenzen variiert werden.

Der Druckschreiber (3), bei dem auf der Ordinate der im System herrschende Druck und auf der Abszisse das in der Kapillare des Dilatometers vorhandene Quecksilberniveau angezeigt wird, besitzt aus Messgenauigkeitsgründen zwei Druckmessbereiche. Wenn z. B. ein Druck von 100 atü erreicht ist, wird das erste Meßsystem mit Hilfe eines speziellen automatischen Ventils (12) geschlossen, und es arbeitet nur noch das Meßsystem für den Bereich von 0–1000 atü. Das Prinzip dieses Ventiles besteht darin, dass der Systemdruck als Schliessdruck für das erste Messsystem verwendet wird, indem ein mittels eines genau einstellbaren Federsystems in Position gehaltener Kolben betätigt und damit die Messzelle selbst abgeschlossen wird.

Im ganzen sind drei unabhängige Sicherungseinrichtungen vorhanden. Falls der Differentialkolben des Drucksystems seine Endlage erreicht haben sollte, steigt der Druck im Niederdrucksystem sehr rasch an. Für diesen Fall ist im Ölsystem ein Manometer (11) mit Maximalkontakt eingebaut, welcher bei Betätigung den Pumpenantrieb (5) abstellt. Für den Fall, dass das Quecksilber im Dilatometer über den maximalen Spindelbereich absinken sollte, betätigt die Spindel einen Kontakt, der den Spindeltrieb ausschaltet. Das Druckregistriergerät ist ebenfalls mit einem Maximalkontakt ausgerüstet, der den Pumpenantrieb bei Erreichung des Maximaldruckes abstellt.

Die nachfolgende Fig. 3 zeigt ein Bild des verwendeten Gerätes³⁾. Rechts aussen ist das Druckgefäß mit dem Spindeltrieb ersichtlich, in der Mitte das Druckregistriergerät, am untern Teil des Apparates befindet sich das Schaltschema mit den Drucktasten für die Betätigung der elektrischen Schalter.

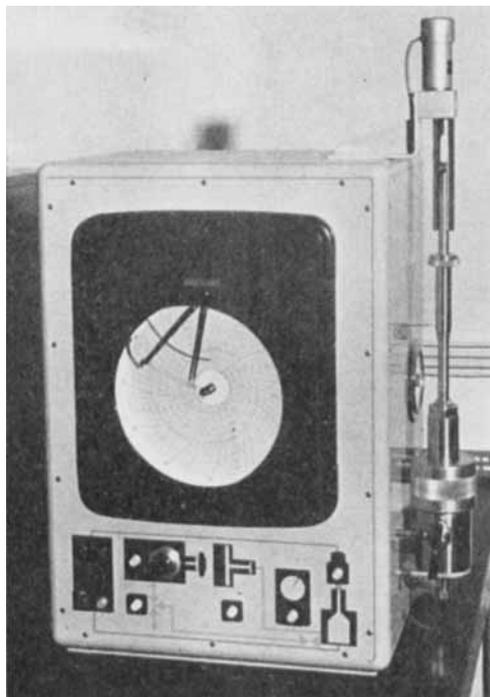


Fig. 3. Ansicht des Apparates

³⁾ Das Gerät wurde in unserer Instituts-Werkstätte gebaut. Wir danken den Herren H. MÜLLER und H. MEIER für die sorgfältige Arbeit.

Messresultate

Neben Funktionskontrollversuchen, die im nachfolgenden noch genauer beschrieben werden, soll in diesem Abschnitt über einige charakteristische Messungen aus unserer Auswahl von mehreren hundert Versuchen berichtet werden.

Die Funktionskontrollversuche zeigten, dass eine Niveaudifferenz des Quecksilbers von 0,05 mm einwandfrei gemessen und registriert wird. Bei Verwendung einer 3-mm-Kapillare am Dilatometer wird somit eine Volumen-Messgenauigkeit von ca. $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ ccm erreicht (es muss dabei selbstverständlich die Kompressibilität des Quecksilbers berücksichtigt werden). Das Druckregistriergerät arbeitet mit einer Messgenauigkeit von $\pm 0,5\%$ des Endausschlages. Da für eine einzelne Bestimmung durchschnittlich nur 0,5–5 g Produkt verwendet werden, wird bei Reproduzierbarkeitsversuchen auch der Fehler der Probenahme mit eingeschlossen werden. Dies gilt ganz besonders für Produkte, die in grobkörniger Form zur Anwendung gelangen, wie z. B. Katalysatoren. Trotzdem konnten durchwegs gute Reproduzierbarkeiten erzielt werden. Fig. 4 zeigt die integrale Porengrößenverteilung eines Katalysators, wobei 4 Reproduktionsversuche dargestellt sind. Pro Versuch wurden durchschnittlich 3–4 Katalysatorkörner verwendet. Aus dieser Darstellung ist die als gut zu bezeichnende Reproduzierbarkeit ersichtlich. Letztere diene in besonderen Fällen auch dazu, die Uneinheitlichkeit unter den einzelnen Katalysatorkörnern festzustellen.

Wie bereits erwähnt, können mit der Druckporosimeter-Methode Porenradien von 75–75000 Å gemessen werden, während aus den Stickstoff-Isothermen die Porenradien von 15–200 Å ermittelt werden. Stoffe, die ein Porenmaximum bei ca.

○ Versuch 1	PV = 0,154 ccm/g (Porenvolumen)
● Versuch 2	PV = 0,156 ccm/g
◐ Versuch 3	PV = 0,156 ccm/g
◑ Versuch 4	PV = 0,153 ccm/g

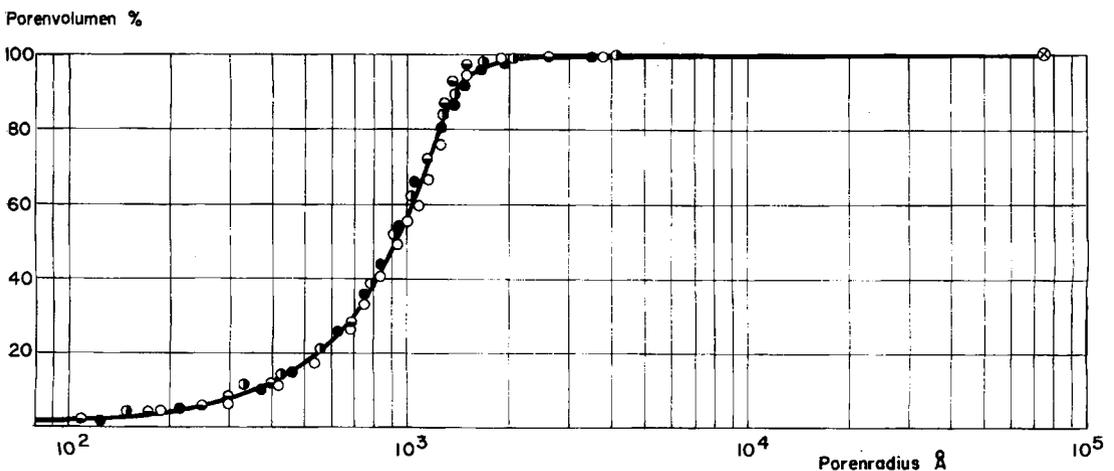


Fig. 4. Integrale Porengrößenverteilung (Katalysator A)

100 Å aufweisen, eignen sich demzufolge für Vergleichsversuche zwischen den beiden prinzipiell vollkommen verschiedenen Methoden. Fig. 5 zeigt die differentiellen Porengrößenverteilungen von drei verschiedenen Katalysatoren. Die Porengrößenverteilungen wurden einerseits mit Hilfe der Stickstoff-Adsorptions-Isothermen, andererseits mit dem eben beschriebenen automatischen Druckporosimeter bestimmt. Bei allen drei Vergleichsversuchen ist die überraschende Genauigkeit in bezug auf die Lage des Porenmaximums erwähnenswert. Auch die Form der Kurven zeigt eine gute Übereinstimmung. Die geringfügigen Differenzen fallen bei der Verwendung der erhaltenen Kurven zur Charakterisierung poröser Stoffe nur unbedeutend ins Gewicht.

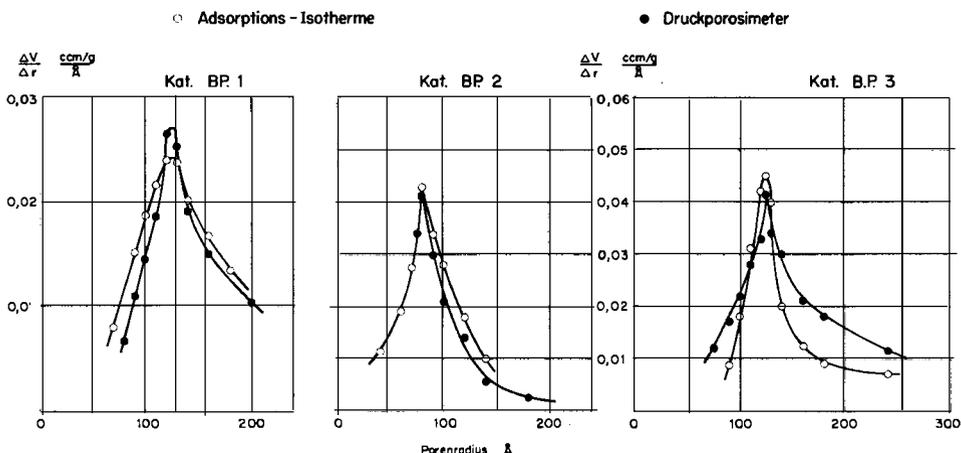


Fig. 5. Differentielle Porengrößenverteilung (Katalysator B.P.)

Im nachfolgenden sollen einige wenige Messresultate an grundlegend verschiedenen Produkten wiedergegeben werden.

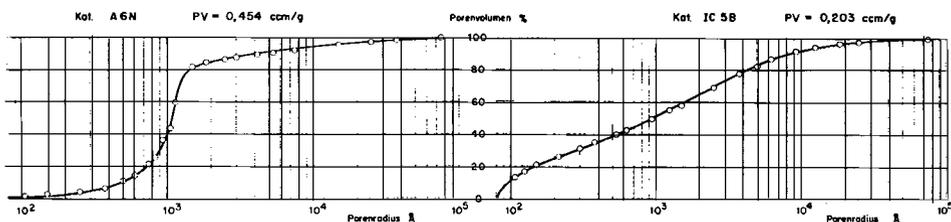


Fig. 6

Fig. 7

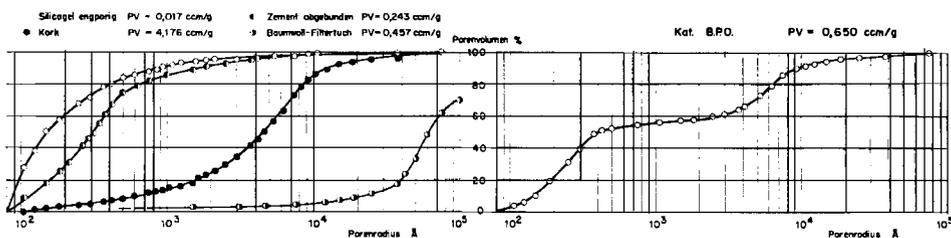


Fig. 8

Fig. 9

Integrale Porengrößenverteilung

Fig. 6 zeigt die Porengrößenverteilung eines Katalysators mit einem Porenradienmaximum bei ca. 10^3 Å. Dieser Katalysator weist im Gegensatz zu demjenigen in Fig. 7 ein scharfes Maximum auf. Beim Katalysator A 6N nehmen Poren mit Radien zwischen 500 und 5000 Å 80% des Totalvolumens ein. Demgegenüber ist das gleiche prozentuale Volumen beim Katalysator IC 5B auf einen Bereich zwischen 100 und 10000 Å verteilt.

In Fig. 8 sind die Resultate der Versuche an einigen grundlegend verschiedenen Stoffen wiedergegeben. Während für Kork eine Porengrößenverteilung im Bereich von Radien mit 10^2 – $5 \cdot 10^4$ Å sicher steht, zeigt z. B. Zement (abgebunden) eine solche im untersten Bereich, der mit dem Gerät noch gemessen werden kann (80 bis 800 Å). Das Maximum kann jedoch noch eindeutig festgelegt werden, während dies bei engporigem Silicagel überhaupt nicht mehr der Fall ist. Hier liegt das Maximum der Porenverteilung unterhalb der Messgrenzen des Apparates. Diese Tatsache wird auch daraus ersichtlich, dass das Porenvolumen, mit dem Porosimeter bestimmt (0,017 ccm/g), nur einige wenige Prozent des totalen, aus scheinbarer und wahrer Dichte ermittelten Porenvolumens (0,405 ccm/g) beträgt. Für das Baumwoll-Filtertuch liegt der steilste Anstieg der integralen Porenverteilungskurve bei ca. $5 \cdot 10^4$ Å.

Bei diesen Messungen werden nicht nur reine Poren gemessen, sondern bereits auch Kornzwischenräume bzw. Fadenzwischenräume. Diese können aber trotzdem noch unter dem Sammelbegriff «Makroporen» zusammengefasst werden. Auch sie dienen zur Charakterisierung von grobporigen Stoffen.

Es ist selbstverständlich, dass bei gewissen Substanzen mehr als ein Porenmaximum auftreten kann. Fig. 9 zeigt die Messresultate an einem Katalysator, der zwei typische Maxima aufweist, nämlich bei 230 Å und bei 5500 Å.

- | | |
|------------------------------------|------------------|
| ○ Unbehandelt | PV = 0,545 ccm/g |
| ◐ Angeteigt, getrocknet, gebrochen | PV = 0,459 ccm/g |
| ● Schwach gepresst | PV = 0,323 ccm/g |
| ◑ Stark gepresst | PV = 0,140 ccm/g |

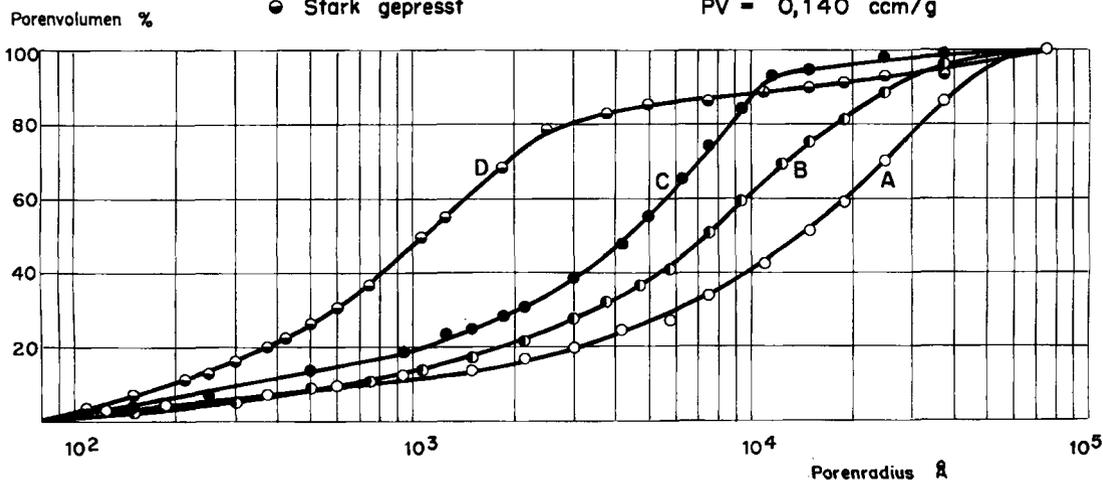


Fig. 10. Katalysatoren NC auf Kieselgur

Welchen Einfluss das mechanische Behandeln, z. B. das Pressen, eines Katalysators auf dessen Porenstruktur haben kann, soll in ganz genereller Weise durch Fig. 10 aufgezeigt werden. Es ist dabei ersichtlich, dass mit steigendem Pressdruck bei der Herstellung von Katalysator-Tabletten das Porenmaximum stark in Richtung kleinerer Porenradien verschoben werden kann. Es sind bereits bei relativ kleinen Pressdruck-Unterschieden Verschiebungen um eine Zehnerpotenz zu beobachten. Die Kurve A stellt praktisch die Grössenverteilung des Zwischenkornvolumens dar. Durch die Pressung erfolgt eine Agglomeration und die beiden Kurven C und D geben demzufolge die Grössenverteilung der Hohlraum-Volumina im Agglomerat wieder.

Wie bereits in Fig. 8 aufgezeigt, liegt in gewissen Fällen ein Grossteil der Poren unter dem Messbereich des Druckporosimeters, und es wird in diesem Fall nötig, die Methode der Stickstoff-Adsorptions-Isothermen sowie diejenige der Quecksilber-Eindringung zu verwenden, wobei sich die beiden Arbeitsweisen ergänzen. Ein solches Beispiel ist in Fig. 11 zu sehen. Das erste Maximum im Bereich der typischen Mikroporen liegt bei 17 \AA und wurde aus der Stickstoff-Adsorptions-Isotherme bestimmt, während die typischen Makroporen bei 10^4 \AA liegen und mit dem Druckporosimeter ermittelt wurden. Um die Kurven aus beiden Methoden aneinanderreihen zu können, ist es notwendig, das Total-Porenvolumen mit der üblichen Quecksilber- und Helium-Verdrängungsmethode zu bestimmen. Letzteres Beispiel soll auch dazu dienen, aufzuzeigen, wie bei bestimmten porösen Produkten je nach Herstellungs- oder Entstehungsweise deutlich zwischen Mikro- und Makroporen unterschieden werden kann.

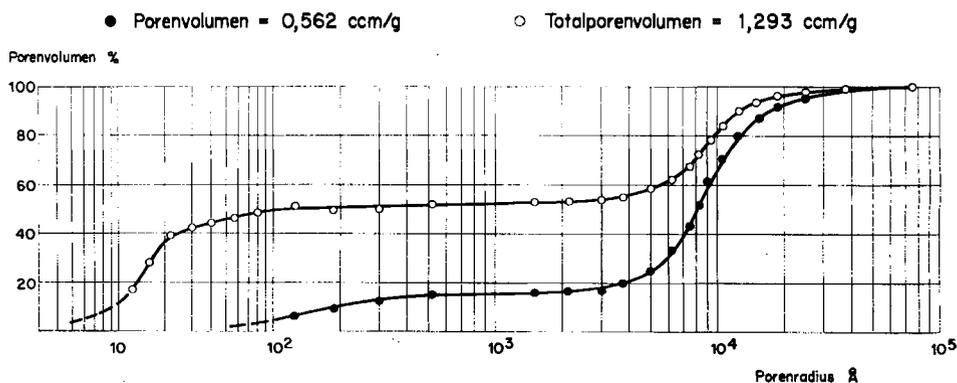


Fig. 11. Porengrössenverteilung einer Aktivkohle

Die Porenvolumen sind bei allen Versuchen in der graphischen Darstellung unter PV angegeben. Sie schwanken üblicherweise zwischen 0,1 und ca. 5 ccm/g.

Zusammenfassung

Es werden kurz die zur Bestimmung der Porengrössenverteilung üblichen Methoden besprochen. Die Arbeitsweise eines weitgehend automatisierten Gerätes, das auf dem Prinzip der Quecksilber-Penetrationsmethode beruht, wird eingehend erläutert und anhand von einigen typischen Versuchen wird das Anwendungsgebiet des Gerätes illustriert.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich