

Vergleichende Bestimmung der Oberflächengröße von Metalloxyden durch volumetrische Messung der Adsorption von $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und gravimetrische Messung der Adsorption von CH_3OH

VON KARLA WENCKE

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Oberflächengrößen verschiedener Metalloxyde wurden bestimmt durch Messung der Adsorption von n -Butan bei 0°C und durch Messung der Adsorption von CH_3OH bei 20°C . Zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen von CH_3OH wurde eine gravimetrische Methode angewendet. Zwischen den nach diesen beiden Methoden ermittelten Oberflächengrößen besteht eine Differenz, die nicht konstant ist, sondern sich mit dem Adsorbens ändert. Es wird versucht, diese Erscheinung zu erklären.

Einleitung

Die Kenntnis der Oberflächengröße von festen Substanzen hat in den letzten Jahren in steigendem Maße an Bedeutung gewonnen. Die Beziehungen zwischen Oberflächenentwicklung und anderen Eigenschaften einer festen Substanz können sehr mannigfacher Art sein. Einen besonderen Anreiz zur Untersuchung derartiger Beziehungen bieten feste Katalysatoren in heterogen-katalysierten Prozessen, wo eindeutige Beziehungen zwischen katalytischer Wirksamkeit und der Oberflächengröße festgestellt werden konnten¹⁾. Solche Untersuchungen erlauben eine Aussage darüber, wie weit die Theorie der „aktiven Zentren“ gültig ist und über die Ausbildung dieser Zentren²⁾. Auch für die Beurteilung technischer Katalysatoren, wie z. B. Tonerden, ist die Ermittlung der Zusammenhänge von Oberflächengröße und -ausbildung von Bedeutung³⁾. Die Eignung einiger fester Substanzen als Füllstoff wird ebenfalls von ihrer Oberflächengröße maßgeblich beeinflusst⁴⁾.

¹⁾ G. RIENÄCKER, M. SCHUBERT-BIRKENSTAEDT, J.-W. BIRKENSTAEDT u. H. WALTER, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 59 (1955).

²⁾ G. RIENÄCKER, H. BREMER, S. UNGER u. N. HANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 225 (1955).

³⁾ K. WENCKE u. G. RIENÄCKER, Chem. Techn. **6**, 577 (1954).

⁴⁾ H. FUNK u. F. RÄMMELE, Chem. Techn. **6**, 213 (1954).

Die früher einzig bekannte und sehr primitive Methode der Adsorption von Farbstoffen zur Bestimmung der Oberflächengröße gab in einigen Fällen wenigstens innerhalb bestimmter Substanzgruppen vergleichbare Resultate. Sie ist aber dann verlassen worden zugunsten der Methode der Adsorption von Gasen und Dämpfen und anderer physikalischer Meßmethoden.

An nichtporösen Substanzen liefert die Permeabilitätsmethode⁵⁾⁶⁾ gute Ergebnisse; generell anwendbar sowohl für poröse als auch nichtporöse Stoffe sind aber nur Gasadsorptionsmethoden⁷⁾. Das Prinzip dieser Gasadsorptionsmethoden besteht in der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme, woraus sich nach bestimmten Vorstellungen Schlüsse ziehen lassen, bei welchem Druck das Adsorbens mit einer unimolekularen Schicht des Adsorbats bedeckt ist. Ist nun der Flächenbedarf einer Adsorbatmolekel bekannt, so läßt sich aus der adsorbierten Menge bei diesem Druck die Größe der bedeckten Fläche berechnen.

Das am meisten angewandte Adsorptionsverfahren zur Bestimmung der Oberflächengröße ist die sogenannte BET-Methode⁸⁾. An Stelle einer eingehenderen Diskussion der theoretischen Grundlagen sei auf die sehr zahlreichen Arbeiten verwiesen, die sich mit den verschiedenen kinetischen und thermodynamischen Problemen dieser Methode befassen⁹⁾.

Zum Verständnis der folgenden Darlegungen soll nur auf einige Einzelheiten bei der Technik und Auswertung der BET-Messungen hingewiesen werden. Das Adsorbens befindet sich in einem Gefäß, das Zugang hat zur Bürette, aus der das Adsorbat zugegeben und zu einem Hg-Manometer, an dem der Druck abgelesen wird. Es ist bei dieser Arbeitsweise unvermeidbar, daß ein „toter Raum“ entsteht, der ebenfalls vom Adsorbat bei der Adsorptionstemperatur ausgefüllt wird. Diese Adsorbatmenge muß rechnerisch ermittelt und von der am Adsorbens haftenden Menge abgezogen werden. Es muß also das Volumen des gesamten Adsorptionsraumes ermittelt werden, das Volumen des Adsorbens ist dabei zu berücksichtigen. Dazu muß ein Substrat gewählt werden, das keinesfalls adsorbiert wird; für sehr genaue Messungen, wenn z. B. die Oberflächengröße durch Adsorption von N₂ bestimmt werden soll, ist nur Helium geeignet; in vielen Fällen genügen aber trockener

⁵⁾ F. M. LEA u. R. W. NURSE, J. Soc. Chem. Ind. **58**, 277 (1939).

⁶⁾ W. BRÖTZ u. H. SPENGLER, Brennstoff-Chem. **31**, 97 (1950).

⁷⁾ K. WENCKE, J. prakt. Chem. **3**, 183 (1956); Wiss. Ann. **V** (Beiheft), 233 (1956).

⁸⁾ S. BRUNAUER, P. EMMETT u. E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938).

⁹⁾ S. UNGER, Wiss. Z. d. Univ. Rostock, Reihe Mathem./Naturw. **2**, 81 (1953).

N_2 oder trockene Luft. Ermittelt man dann noch das Volumen des toten Raumes ohne Adsorbens, so ist damit die Dichte des Adsorbens bestimmt. Will man die Messung des Totvolumens mit Inertgas umgehen, so kann auch das Volumen des völlig leeren toten Raumes ermittelt werden, das Volumen des Adsorbens muß dann auf andere Weise gesondert bestimmt werden.

Ist nun das den toten Raum füllende Volumen sehr groß gegen das vom Adsorbens aufgenommene, so können erhebliche Fehler entstehen, die sich um so mehr bemerkbar machen, je größer die Differenz zwischen diesen beiden Volumina ist. Je kleinere Oberflächen vorliegen, um so größer wird also der durch diese Volumendifferenz bedingte Fehler. Er läßt sich auf zweierlei Weise vermindern. Entweder das Totvolumen wird verkleinert durch Einsatz eines allseitig geschlossenen Glaskörpers mit glatter Oberfläche, die um Größenordnungen kleiner ist als die Adsorbensoberfläche, oder die Menge des Adsorbens wird so erhöht, daß das Totvolumen auf diese Weise vermindert bzw. die adsorbierte Menge vergrößert wird. Der letzte Weg ist aber dann nicht gangbar, wenn nur kleine Adsorbensmengen zur Verfügung stehen.

Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man die adsorbierten Mengen nicht volumetrisch, sondern gravimetrisch ermittelt. Die Möglichkeit dazu bietet die Anwendung von Adsorptionswaagen.

Am bekanntesten ist die Quarzspiralwaage nach MCBAIN und BAKR¹⁰⁾, die in einer Modifikation auch zu Adsorptionsmessungen bei hohen Drucken verwendet werden kann¹¹⁾. Ähnlich einer Gasdichtewaage arbeitet die von BARRETT, BIRNIE und COHEN¹²⁾ konstruierte Apparatur, deren Empfindlichkeit mit 10^{-7} g angegeben wird gegenüber der Quarzspiralwaage mit 10^{-4} g.

Eine weitere Möglichkeit zur gravimetrischen Adsorptionsmessung bietet eine Waage, die nach dem Prinzip eines Flüssigkeitsaräometers arbeitet. Sie wurde von SCHAY¹³⁾ angewendet. Diese Waage ist in Aufbau und Handhabung wesentlich einfacher als die oben genannten Typen und eignet sich sehr gut zu serienweisen Adsorptionsmessungen, deren Ziel die Bestimmung der Oberflächengröße des Adsorbens ist.

Mit Hilfe dieser Methode sind nun Untersuchungen durchgeführt worden, um Vergleiche mit den nach der BET-Methode durch Adsorption von $n-C_4H_{10}$ erhaltenen Ergebnissen anstellen zu können.

¹⁰⁾ J. W. MCBAIN u. A. M. BAKR, J. Amer. chem. Soc. **48**, 690 (1926).

¹¹⁾ J. W. MCBAIN u. G. T. BRITTON, J. Amer. chem. Soc. **52**, 198 (1930).

¹²⁾ H. M. BARRETT, A.W. BIRNIE u. M. COHEN, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2839 (1940).

¹³⁾ G. SCHAY, F. NAGY, J. KIRÁLY u. J. HALÁSZ, Mag. Kém. Folyóirat, im Druck.

Versuchsordnung und Arbeitsweise mit der Adsorptionsschwimmwaage

Das Adsorbens wird von einer Spindel getragen, die in einer Flüssigkeit schwimmt. Durch Aufnahme von Adsorbat wird das Gewicht erhöht, die Spindel sinkt tiefer in die Flüssigkeit ein; aus der Tauchtiefe kann nun auf die adsorbierte Menge geschlossen werden. Die Spindel ist in Abb. 1 gezeigt, ihre Abmessungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit angewendet wurden, sind dort angegeben.

Die Abmessungen richten sich nach den Anforderungen, die an Belastung und Empfindlichkeit gestellt werden; die Empfindlichkeit ist dabei unabhängig von der Belastung. Je geringer die Dichte der Schwimmflüssigkeit ist, um so größer wird die Tauchtiefe bei gleicher Belastung sein. Für eine gegebene Flüssigkeit läßt sich die Empfindlichkeit steigern, wenn der äußere Durchmesser der Kapillare K verkleinert wird. Vor dem Einsatz der Spindel in die Schwimmflüssigkeit wird in die untere kugelförmige Erweiterung Quecksilber gefüllt. Die Menge läßt sich ermitteln, indem man die Spindel in eine Flüssigkeit gleicher Dichte wie die Schwimmflüssigkeit hängt und nun die Spindel so weit belastet, daß der Schwimmkörper bis zum unteren Kapillarenende in die Flüssigkeit taucht. Dabei ist natürlich das Gewicht des später aufzubringenden Adsorbens zu berücksichtigen. Die erforderliche Menge Quecksilber wird nun durch die am oberen Ende unter dem Adsorbenshalter noch offene Kapillare eingefüllt, diese wird dann an dieser Stelle zugeschmolzen, um das Eindringen von pulverigem Adsorbens bei den Messungen zu verhindern.

Die Abhängigkeit der Tauchtiefe vom aufgebrauchten Gewicht wird durch Eichung mit Gewichten festgestellt. Dabei wird zunächst mit der konstanten Grundbelastung, dem späteren Gewicht des Adsorbens, der Nullpunkt festgelegt. Mit einem Kathetometer wird dann die Wanderung eines markierten Punktes der Kapillare in Abhängigkeit von der Belastung verfolgt. Die Tauchtiefe ist eine lineare Funktion der Belastung. Geringe Abweichungen



Abb. 1. Schwimmkörper. Höhe des Adsorbenshalters 20 mm, Durchmesser des Adsorbenshalters 18 mm, Länge der Kapillare K 180 mm, äußerer Durchmesser der Kapillare 1,5 mm, Länge des Schwimmkörpers mit Kugel 330 mm, Durchmesser des Schwimmkörpers u. der Kugel 18 mm, Gesamtlänge 530 mm

können verursacht werden durch Schwankungen des Kapillaren-durchmessers. Abb. 2 zeigt eine derartige Eichkurve. Ihre Linearität erlaubt eine einfache rechnerische Ermittlung des Verhältnisses Tauchtiefe/Belastung in mm/mg.

Eine Auftriebskorrektur ist im Meßbereich zwischen 0–100 Torr nicht notwendig; die Druckunabhängigkeit der Tauchtiefe in diesem Gebiet wurde experimentell nachgewiesen durch Messung der Tauchtiefe mit konstanter Belastung bei CH_3OH -Dampfdrucken von 0–100 Torr.

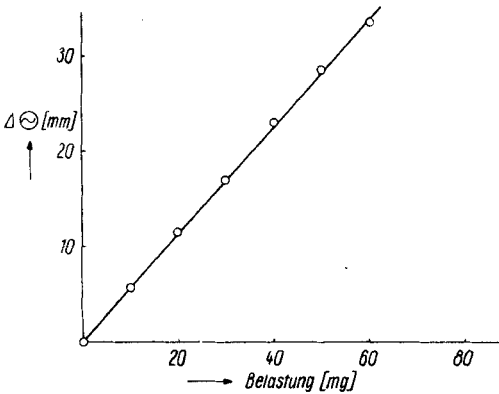


Abb. 2. Tauchtiefe als Funktion der Belastung

Eine merkliche Abhängigkeit der Tauchtiefe vom Druck bei konstanter Belastung tritt erst bei Drucken > 100 Torr auf, diese Messung wurde mit Luft durchgeführt, ihre graphische Darstellung zeigt Abb. 3.

Im Gebiet noch höherer Drucke, bei mehreren Atmosphären, sind Korrekturen bis zu 45% anzubringen¹⁴⁾.

Die Dimensionen des Zylinders mit der Schwimmflüssigkeit müssen so gewählt werden, daß ein Anheften des Schwimmkörpers an den Zylinderwänden vermieden wird, schon bei zu starker Annäherung des Schwimmers an die Wände werden die Adhäsionskräfte so wirksam, daß

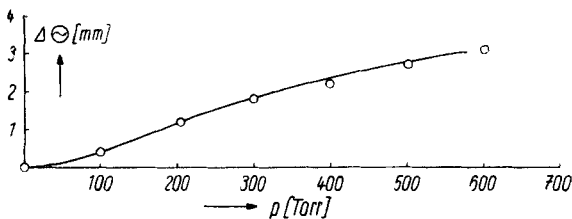


Abb. 3. Druckabhängigkeit der Tauchtiefe zwischen 0–760 Torr

erhebliche Meßfehler entstehen können. Der Zylinder ist von einem Flüssigkeitsmantel umgeben, der sehr sorgfältig auf konstanter Temperatur zu halten ist, weil auch schon geringe Dichteschwan-

kungen der Schwimmflüssigkeit die Tauchtiefe meßbar beeinflussen. Der Flüssigkeitsmantel muß so weit sein, daß alle Einflüsse der Außentemperatur ausgeschlossen werden.

¹⁴⁾ S. BRUNAUER, Adsorption of Gases and Vapors, Princeton 1945, S. 40.

Das Adsorbat im Vorratsgefäß ist stets auf einer Temperatur zu halten, die über der Adsorptionstemperatur liegt, um eine Rückkondensation vom Adsorbens in das Vorratsgefäß zu vermeiden.

Die gesamte Versuchsanordnung ist wesentlich weniger kompliziert als diejenige für volumetrische Messungen. Es gibt kein Totvolumen und auch die Dichte des Adsorbens spielt keine Rolle. Eine gewisse Schwierigkeit beim Arbeiten nach dieser Methode besteht darin, ein geeignetes System Adsorbens-Adsorbat-Schwimmflüssigkeit zu finden. Die Schwimmflüssigkeit darf bei der Adsorptionstemperatur praktisch keinen Dampfdruck haben, und sie darf kein Lösungsmittel für das Adsorbat darstellen. Denn einmal würde damit eine Dichteänderung der Schwimmflüssigkeit verbunden sein und zum anderen könnte keine Druckänderung verzeichnet werden, die allein mit der vom Adsorbens aufgenommenen Menge in Beziehung steht.

In der vorliegenden Arbeit wurde als Schwimmflüssigkeit Silikonöl OE 4018/50 D mit einem Dampfdruck $<10^{-4}$ Torr bei 20°C verwendet. Es hat den Nachteil, daß es ein sehr erhebliches Lösungsvermögen für alle Kohlenwasserstoffe, höheren Alkohole, halogenierten Kohlenwasserstoffe usw. besitzt. Da auch bereits Äthanol löslich ist, kam als Adsorbat nur noch Methanol in Betracht, für das bei einem orientierenden Versuch keine Löslichkeit im Silikonöl festgestellt werden konnte. Die Auf-

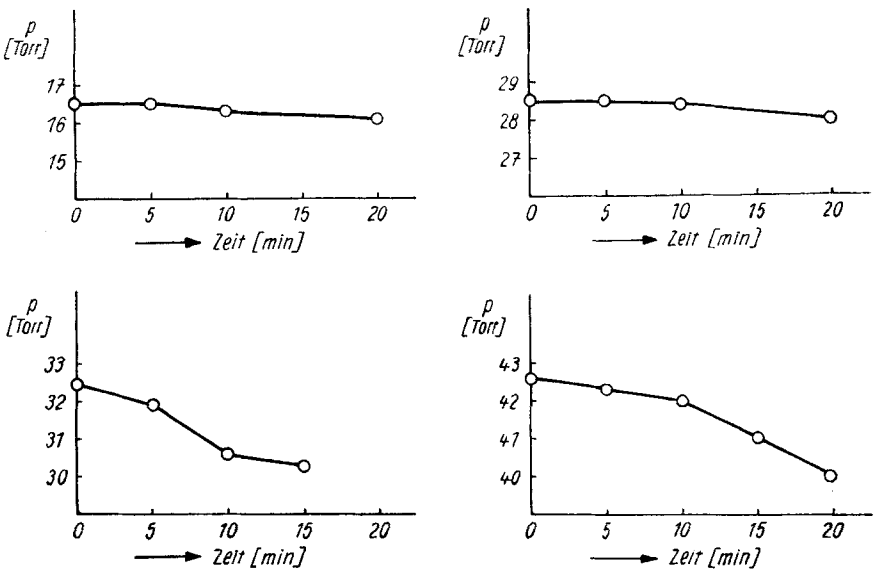


Abb. 4. Abhängigkeit des CH_3OH -Druckes über Silikonöl von der Zeit für verschiedene Drucke

nahme von Druck-Zeit-Kurven bewies, daß sich CH_3OH nur bei Drucken oberhalb 30 Torr in geringer Menge löst. In Abb. 4 ist die Druckabhängigkeit von der Zeit für verschiedene CH_3OH -Drucke dargestellt.

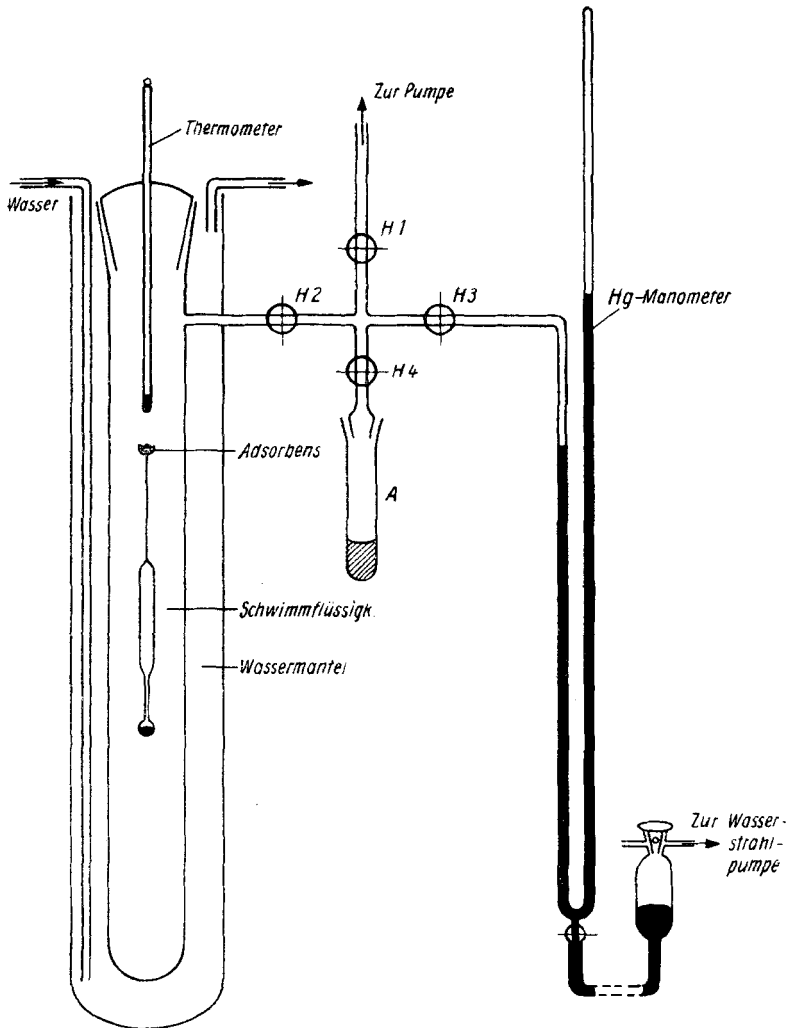


Abb. 5. Versuchsanordnung für Adsorptionsmessungen mit der Schwimmwaage

Als Adsorptionstemperatur wurde $20,9^\circ \text{C}$ festgelegt, der Dampfdruck des CH_3OH beträgt dann 100 Torr. Bei tieferen Temperaturen konnte nicht gearbeitet werden, weil die Dichte des Silikonöls so groß wird, daß die Tauchtiefen zu klein werden, bei höheren Temperaturen ist der Dampfdruck des Silikonöls so hoch, daß durch aufsteigende

Blasen beim Evakuieren der Schwimmer an die Wände des Zylinders geschlagen wird.

Abb. 5 zeigt die gesamte Versuchsanordnung, die Arbeitsweise bei den Messungen sei im folgenden kurz beschrieben. Die Spindel ist vor dem Gebrauch sorgfältig zu entfetten, da anhaftende Fettspuren und in diesen eingeschlossene Gasreste sich beim Evakuieren sehr störend bemerkbar machen, außerdem wird die Tauchtiefe durch diese Volumenveränderung der Spindel merklich beeinflusst. Eine abgewogene Menge des in einer gesonderten Apparatur im Vakuum bei 10^{-3} Torr ausgeheizten Adsorbens wird auf den Träger aufgelegt; ist der vorgesehene Raum für die der gesamten Grundbelastung entsprechende Menge zu klein, so ist eine kleinere Adsorbensmenge mit Gewichten zu ergänzen. Das gesamte System wird nun evakuiert, die Hähne H 1, H 2, H3 und H 4 sind dabei geöffnet, das Adsorbat im Gefäß A wird mit flüssiger Luft gekühlt. Ist ein Enddruck von etwa 10^{-2} Torr erreicht und hat sich die Adsorptionstemperatur eingestellt, so werden H 1 und H 4 geschlossen und das Kühlmittel wird vom Adsorbat entfernt. Sobald sich eine konstante Tauchtiefe eingestellt hat, wird eine kleine Adsorbatmenge durch kurzes Öffnen und Schließen von H 4 in das System eingelassen und bis zur Einstellung der konstanten Tauchtiefe gewartet; der zugehörige Druck wird am Manometer abgelesen. Danach wird erneut Adsorbat zugegeben und wieder bis zur Konstanz der Tauchtiefe gewartet usw.

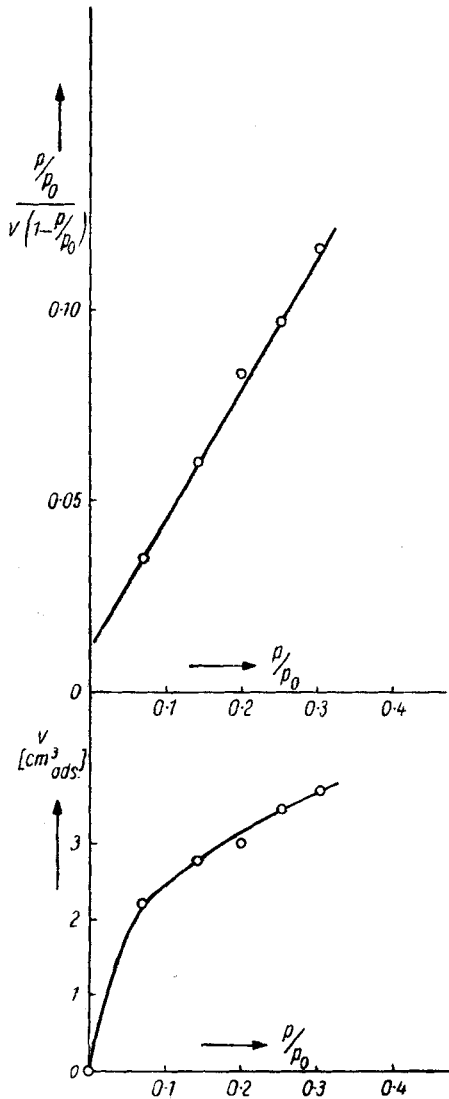


Abb. 6. Adsorptionsisotherme von CH_3OH an NiO bei $20,9^\circ C$ und BET-Gerade

Nach Umrechnung der abgelesenen Werte für die Tauchtiefe in cm^3 NPT kann aus diesen und den zugehörigen Drucken, ausgedrückt als relative Drucke p/p_0 , die Adsorptionsisotherme aufgezeichnet werden. Zur Ermittlung der Oberflächengröße wurde die Adsorption nur bis zu relativen Drucken von etwa $p/p_0 = 0,35$ verfolgt, sie verläuft völlig normal, wie Abb. 6 in einem Beispiel zeigt.

Flächenbedarf der CH_3OH -Molekel

Zur Ermittlung der Oberflächengröße wird nun unter Zugrundelegung der gemessenen Werte verfahren wie bei der eigentlichen BET-Methode. Die Rechnung gestaltet sich hier wesentlich einfacher, da alle Volumenkorrekturen wegfallen.

Für den Flächenbedarf S einer CH_3OH -Molekel ergeben sich nach der von EMMETT und BRUNAUER¹⁵⁾ angegebenen Gleichung

$$S = 4 \cdot 0,866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2} N_L D} \right)^{2/3} = 17,73 \text{ \AA}^2. \quad (1)$$

S = Oberfläche [cm^2],

M = Molgewicht [g],

N_L = LOSCHMIDTSche Zahl $6,03 \cdot 10^{23}$,

D = Dichte (im festen oder flüssigen Zustand) [g/cm^3].

Als Dichte D wurde die des flüssigen CH_3OH bei 20°C mit $0,7923\text{g}/\text{cm}^3$ eingesetzt.

Legt man der Berechnung des Flächenbedarfs S den „Volumfaktor“ W zugrunde¹⁶⁾, der definiert ist als

$$W = \frac{M}{N_L D}, \quad (2)$$

so ergibt sich daraus für die Fläche

$$S = W^{2/3} = 16,56 \text{ \AA}^2. \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung des Packungsfaktors F , der nach EMMETT und BRUNAUER¹⁵⁾ mit 1,091 angenommen werden kann, erhält man aus Gl. (3)

$$S = W^{2/3} \cdot F = 18,07 \text{ \AA}^2. \quad (4)$$

Der Flächenbedarf läßt sich auch ermitteln aus der Konstanten b der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung. Sie gibt an, bis zu welchem Minimalvolumen eine Molekel zusammengedrückt werden kann. In der von HILL¹⁷⁾ angegebenen Formel

$$b = 6,354 \cdot 10^{-16} \left(\frac{T_k}{p_k} \right)^{2/3} \quad (5)$$

¹⁵⁾ P. EMMETT u. S. BRUNAUER, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1553 (1937).

¹⁶⁾ H. K. LIVINGSTON, J. Colloid Sc. **4**, 447 (1949).

¹⁷⁾ T. L. HILL, J. Chem. Physics **16**, 181 (1948).

bedeuten T_k und p_k kritische Temperatur und kritischen Druck. Der minimale Flächenbedarf einer CH_3OH -Molekel beträgt demnach $19,03 \text{ \AA}^2$.

GREGG¹³⁾ gibt als Flächenbedarf für sämtliche Alkoholmolekeln etwa 18 \AA^2 an. Dieser Wert gilt unter der Voraussetzung, daß die Alkoholmolekel senkrecht steht, also nur mit ihrem einen Ende eine relativ kleine Fläche bedecken kann. Daraus erklärt sich auch die Angabe des summarischen Wertes für alle Alkohole.

Die Anwendung von Gl. (4) ist nur dann erlaubt, wenn es sich um symmetrisch gebaute Molekeln handelt, bei der Berechnung des Flächenbedarfs von polaren, polyatomigen oder unsymmetrischen Molekeln liefert sie keine richtigen Werte.

Es ist anzunehmen, daß die nach Gl. (1), (3), (4) und (5) berechneten Werte für den Flächenbedarf einer CH_3OH -Molekel zu niedrig sind, bzw. nur den Flächenbedarf der senkrecht stehenden Molekel angeben; denn sämtliche Werte liegen sehr nahe bei 18 \AA^2 . Auch der die kleinstmögliche Fläche angegebende Werte von $19,03 \text{ \AA}^2$ aus der VAN DER WAALSSchen Konstanten b dürfte zu klein sein für eine CH_3OH -Molekel unter Bedingungen, die sehr weit entfernt sind vom kritischen Zustand, wie es bei den vorliegenden Adsorptionsmessungen der Fall war.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen der Oberflächengröße wurde der nach Gl. (1) errechnete Wert von $17,73 \text{ \AA}^2$ eingesetzt.

Adsorbentien

Für die Adsorptionsmessungen sollten Substanzen verwendet werden, die nicht porös sind, um dadurch verursachte Verschiedenheiten der Adsorption von $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und CH_3OH zu vermeiden. Es wurden Metalloxyde eingesetzt, die, mit Ausnahme von Braunoxyd und TiO_2 , durch Zersetzen der Nitrate bei Temperaturen von etwa 250°C erhalten wurden. Die Oxyde

¹³⁾ S. J. GREGG, Surface Chemistry of Solids, London 1951. S. 97.

Tabelle 1
Oberflächengrößen

Substanz	Oberflächengröße [m^2/g]		f
	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	CH_3OH	
Fe_2O_3^*	21,2	3,96	5,35
Fe_2O_3	25,8	5,15	4,81
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80,0	20,0	4,00
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,56	1,24	2,87
Cr_2O_3	7,50	2,11	3,55
NiO	14,65	4,99	2,94
TiO_2	164	105	1,56
Braunoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$)	22,1	11,5	1,92

*) Dieses Fe_2O_3 war durch Fällung einer wäßrigen Lösung von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ mit NH_3 und anschließendes Glühen des Hydroxyds unter den gleichen Bedingungen wie bei den übrigen Substanzen hergestellt. Es sollte dadurch eine mögliche Abhängigkeit der Größe von f von den Herstellungsbedingungen festgestellt werden. Eine derartige Abhängigkeit ist aber offenbar nicht vorhanden.

wurden dann noch zur Vertreibung der restlichen Stickoxyde 4 Stunden bei 400° C geglüht und vor der Adsorptionsmessung 30 Minuten bei 150° C im Vakuum bei 10^{-3} Torr ausgeheizt; α - Al_2O_3 war 6 Stunden bei 1200° C geglüht worden. Die Herstellungsweise von TiO_2 und Braunoxyd ist nicht genau bekannt. Beide entstammten der technischen Kontaktherstellung. Da die Substanzen im pulverigen Zustand sehr leicht zum Verstäuben während des Ausheizens im Vakuum neigen, wurden sie zu lockeren Pillen verformt und so eingesetzt. Alle Messungen wurden mindestens doppelt durchgeführt, einmal benutzte Proben wurden verworfen und nicht zu weiteren Adsorptionsmessungen verwendet. Die gemessenen Oberflächengrößen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die letzte Spalte dieser Tabelle gibt das Verhältnis f der mit $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und CH_3OH ermittelten Oberflächengrößen an. Daß dieses Verhältnis stets größer als 1 ist, bedeutet, daß mit CH_3OH ausnahmslos kleinere Oberflächenwerte ermittelt werden als mit $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$.

Diskussion der Ergebnisse

Daß die Größe von f nicht konstant ist, sondern sich von Adsorbens zu Adsorbens ändert, läßt einen methodischen Fehler ausgeschlossen erscheinen. Auch die Möglichkeit einer unterschiedlichen Zugänglichkeit von Poren ist nicht gegeben, da sämtliche Substanzen nicht porös waren. Einzig beim TiO_2 , dessen Oberflächengröße außer mit $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und CH_3OH auch mit N_2 bestimmt wurde¹⁹⁾, trat bei der Desorption von N_2 eine Hysterese auf, die auf eine geringe Porosität schließen läßt. Die Oberflächengröße betrug $206 \text{ m}^2/\text{g}$ nach dieser Messung mit N_2 . Die Verhältnisse der Oberflächengrößen von TiO_2 , ermittelt mit N_2 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und CH_3OH verhalten sich wie 1,96:1,56:1.

Es ist bekannt, daß, unabhängig von der Porosität, zwischen den mit N_2 und $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ bestimmten Oberflächengrößen eine gewisse Differenz besteht. EMMETT und DE WITT²⁰⁾ bestimmten die Oberflächengröße von TiO_2 mit N_2 und $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, sie erhielten 9,88 bzw. $6,58 \text{ m}^2/\text{g}$; was einem Verhältnis von 1,5:1 entspricht; für BaSO_4 ermittelten die gleichen Autoren aus den Oberflächengrößen von 4,30 bzw. $2,68 \text{ m}^2/\text{g}$ ein Verhältnis 1,6:1.

¹⁹⁾ Diese Messung hat freundlicherweise Herr Dr. S. UNGER, VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, durchgeführt.

²⁰⁾ P. EMMETT u. T. DE WITT, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **13**, 28 (1941).

Ist nicht die Porosität des Adsorbens für die mit verschiedenen Adsorbaten ermittelten unterschiedlichen Oberflächengrößen verantwortlich zu machen, so ist noch die Möglichkeit gegeben, daß die Packung der adsorbierten Molekeln auf der Adsorbensoberfläche von der normalen Anordnung abweicht. Diese unterschiedliche Packung würde dann einen anderen Flächenbedarf bedingen, der von dem nach einer der angeführten Gleichungen ermittelten abweicht, damit ergeben sich beim Einsetzen eines konstanten Wertes dafür dann unterschiedliche Oberflächengrößen.

Bei der Berechnung des Flächenbedarfs der CH_3OH -Molekel nach Gl. (1), (3) oder (4) wird die Dichte des flüssigen CH_3OH bei 20°C ein-

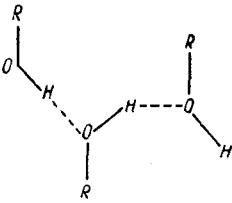


Abb. 7. Anordnung von CH_3OH -Molekeln in der Flüssigkeit. (Entnommen aus: L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, New York, 1948, S. 326)

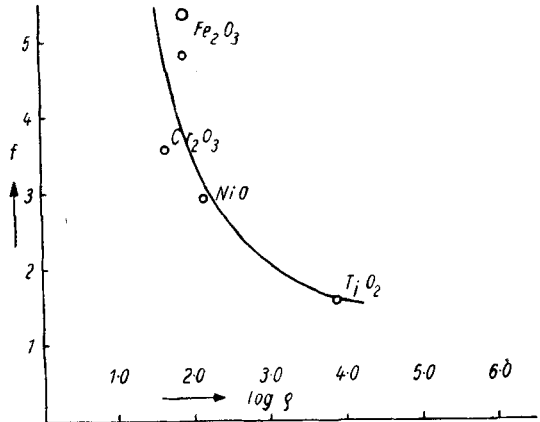


Abb. 8. Verhältnis f der mit $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und CH_3OH gemessenen Oberflächengrößen verschiedener Oxyde als Funktion ihres Widerstandes

gesetzt. In der Abb. 7 ist die Anordnung der Molekeln in der normalen Flüssigkeit dargestellt, die gestrichelten Linien bezeichnen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese Abbildung macht es auch verständlich, daß für sämtliche analog gebauten Alkohole ein- und derselbe Flächenbedarf angegeben wird, der dann für die senkrecht stehende Molekel gilt. Wird nun die

Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Molekeln teilweise oder vollständig aufgehoben, so wird sich auch die regelmäßige Lage der Molekeln verändern und damit auch ihr Flächenbedarf.

Eine solche Beeinflussung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CH_3OH -Molekeln im adsorbierten Zustand könnte dadurch verursacht werden, daß vom Adsorbens ausgehende Kräfte auf die adsorbierte Phase einwirken; sie können ihren Ursprung in der Gitterfehlordnung haben. Abgesehen von der Art der Elektronenleitung im Gitter kann die elektrische Leitfähigkeit bzw. der Widerstand als Maß für eine Gitterfehlordnung angesehen werden. Entsprechend diesen Vorstellungen müßte dann mit steigender Leitfähigkeit bzw. sinkendem Widerstand eine stärkere Störung der regelmäßigen senkrechten Anordnung der CH_3OH -Molekeln auf der Oberfläche des Adsorbens verbunden sein.

In der Abb. 8 ist nun das Verhältnis f der Oberflächengrößen gemessen mit $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und CH_3OH als Funktion des Widerstandes, ausgedrückt als $\log \varrho$, aufgetragen. Danach ist dieser Quotient für Oxyde mit kleinerem Widerstand höher und sinkt bis nahe 1 mit wachsendem elektrischen Widerstand der Substanzen. Als vergleichbare Werte für ϱ wurden die Widerstände bei 1000°C angenommen, da entsprechende Daten für die Adsorptionstemperatur von $20,9^\circ\text{C}$ nicht von allen hier verwendeten Oxyden vorliegen und ihre Berechnung mit Hilfe eines Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit nicht möglich ist. Die aufgetragenen Werte sind deshalb nur als rohe Annäherung zu betrachten. γ -, α - Al_2O_3 und Braunoxyd sind in diese Betrachtung nicht mit einbezogen worden, weil für diese Substanzen keine eindeutigen Leitfähigkeitswerte bekannt sind. Einige Oxyde, deren Untersuchung im Zusammenhang mit der geschilderten Arbeitshypothese von Interesse gewesen wäre, konnten nicht eingesetzt werden, da ihre Oberflächengrößen zu gering waren, um exakte Aussagen zu erlauben. Zu diesen Oxyden gehören z. B. ZnO und CuO .

Die Leitfähigkeit der Oxyde ist eine „Volumeneigenschaft“, die sich nicht unbedingt auf die Oberfläche übertragen läßt. Es ist daher durchaus möglich, daß noch andere, rein chemische Faktoren die Adsorption des CH_3OH maßgebend beeinflussen. Immerhin ist mit Hilfe der oben entwickelten Vorstellungen eine Deutung der gefundenen Erscheinungen möglich.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob bei vergleichenden Messungen der Adsorption von $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und CH_3OH an Metallen ähnliche Effekte auftreten.

Berlin, Institut für Katalysforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1957.