

Die Bestimmung der Adsorptionsfähigkeit von Silikagelen mit Hilfe von Wärmetönungsmessungen

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER UND I. PRÜFER

Mit 8 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurden die Benetzungswärmen von Methanol, Benzol, Essigsäure-n-butylester und n-Heptan an Silikagel in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur, der Aktivierungsdauer, der Korngröße und vom Mahlprozeß des Silikagels bestimmt.

Die verwendete Kalorimeterapparatur und die Arbeitsmethodik werden beschrieben.

Silikagel besteht aus einem amorphen Gerüst vernetzter hochpolymerer Kieselsäure. FELLS und FIRTH¹⁾ wiesen durch Trocknungs- und Schrumpfungsversuche seine porige Struktur nach. Nach VAN BEMMELEN enthält frisch gefälltes Silikagel bis 330 Mole H₂O auf ein Mol SiO₂. Durch Stehen an trockener Luft oder Trocknen im Vakuumexsikkator kann es bis auf 6 Mol H₂O auf 1 Mol SiO₂ entwässert werden. Das Wasser wird in kleinsten Hohlräumen durch Kapillarkräfte festgehalten. Nach ZSIGMONDY kann nach Abgabe des Wassers aus den Hohlräumen auch eine beliebige andere Flüssigkeit vom Gel aufgenommen werden.

Das Volumen des abgegebenen Wassers entspricht dem der aufgenommenen Flüssigkeit. Die bei der Benetzung des Silikagels mit einer Flüssigkeit auftretende Wärme nennt man die Benetzungswärme. Die Größe der Benetzungswärme ist abhängig von der Art des Silikagels und seiner Vorbehandlung. Die Kenntnis der Abhängigkeit der Benetzungswärme eines auf bestimmte Weise hergestellten Silikagels ermöglicht Rückschlüsse auf seine Adsorptionsfähigkeit.

1. Kalorimeterapparatur

Die Benetzungswärmen werden mit einem anisothermen Kalorimeter gemessen, da die bei der Benetzung des Silikagels auftretenden Temperaturerhöhungen relativ groß sind und die Wärmeabgabe in kurzer

¹⁾ FELLS u. FIRTH, J. phys. Chem. **29**, 241 (1945).

Zeit erfolgt. Abb. 1 zeigt schematisch die verwendete Apparatur. Ein DEWAR-Gefäß mit Sichtstreifen (1) trägt einen Korkstopfen mit dem Behälter für das Silikagel (2), einem BECKMANN-Thermometer (3), der

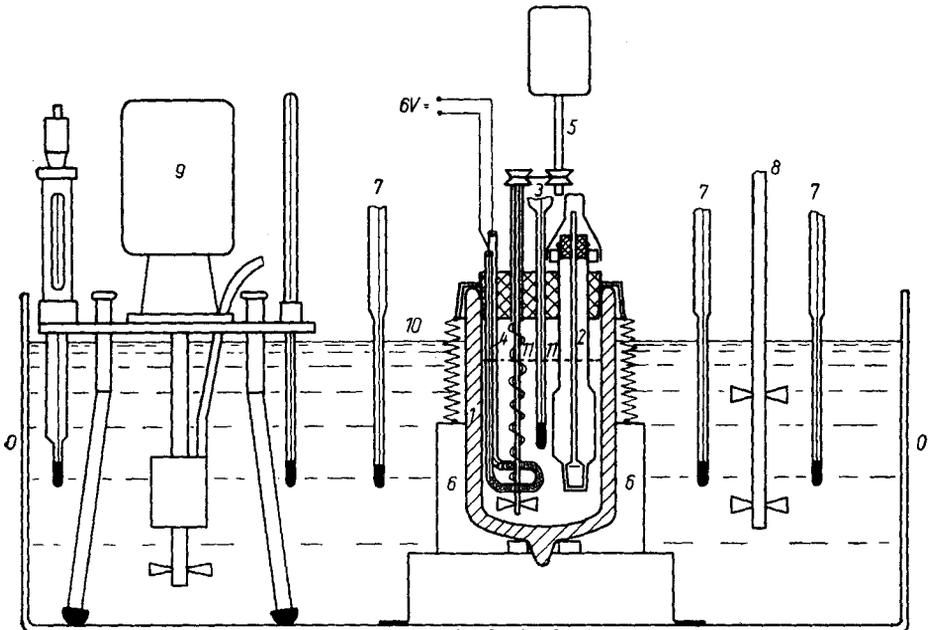


Abb. 1. Schematische Darstellung der Kalorimeterapparatur. 0 Wasserbehälter, 1 DEWAR-Gefäß, 2 Behälter für Silikagel, 3 BECKMANN-Therm., 4 Elektr. Heizung, 5 Rührer mit Synchronantrieb, 6 Ständer mit Halterung für das DEWAR-Gefäß, 7 Kontrollthermometer, 8 Rührer, 9 Eintauchthermostat, 10 Höhe des Wasserspiegels im Wasserbehälter, 11 Höhe des Flüssigkeitsspiegels im DEWAR-Gefäß

Heizspirale für die Wasserwertbestimmung (4) und einem synchron angetriebenen Rührer (5). Das Kalorimetergefäß steht in einem Ständer (6), der im temperierten Wasserbad steht. Die gleichmäßige Temperierung des Bades erfolgt mittels eines Eintauchthermostaten (9) und Rührers (8) auf $25,00^\circ \pm 0,02^\circ \text{C}$.

2. Experimenteller Teil

2.1 Aktivierung der Silikagelproben

Als Adsorbens wurde Silikagel B, weitporig, der Farbenfabrik Wolfen mit einer inneren Oberfläche von 200–250 m²/g verwendet, aus dem die gewünschten Korngrößen mit DIN-Normsieben ausgesiebt wurden.

Je 16 g Gel wurden auf 0,0005 g genau abgewogen und bis zu 16 Stunden bei 150° C, 300° C, 500° C bzw. 700° C erhitzt. Die Anheizzeit der Proben wurde nicht eingerechnet. Die aktivierten Proben wurden im Vakuumexsikkator über CaCl₂ 12 Stunden stehen gelassen. Dann wurde durch erneute Wägung der Gewichtsverlust bestimmt.

2.2 Messung der Benetzungswärme

Die Benetzungsflüssigkeit (400 cm³) und das Silikagel (16 g) wurden in Flaschen mit eingeschliffenem Stopfen 1 Stunde auf 25° C vortemperiert. Dann wurde die Benetzungsflüssigkeit in das DEWAR-Gefäß und das Silikagel in den Behälter gefüllt. Nach dem Verschließen des DEWAR-Gefäßes wurde nochmals 2 Stunden bei Rühren der Benetzungsflüssigkeit temperiert.

Bei gleichmäßigem Anstieg oder Abfall der Temperatur im Kalorimeter (Vorperiode) wurde der Schliffstopfen des Silikagelbehälters hochgezogen, wobei das Silikagel in die Benetzungsflüssigkeit fiel (Hauptperiode). Die Gangbeobachtung der Temperatur wurde so lange fortgesetzt, bis die Temperatur im Kalorimeter in bestimmten Zeitintervallen wieder gleichmäßig zu- oder abnahm (Nachperiode). Die Gangextrapolation und die Ermittlung der Temperaturdifferenz ΔT erfolgten rechnerisch²⁾, die Wasserwertbestimmung des Kalorimeters elektrisch. Aus der gemessenen, korrigierten Temperaturdifferenz bei der Benetzung, dem Wasserwert W des Kalorimeters und der Einwaage E des Silikagels wurde die Benetzungswärme $Q = \frac{W \cdot \Delta T}{E}$ berechnet.

2.3 Fehlerbetrachtungen

Für die Berechnung des mittleren relativen Fehlers $\frac{\Delta Q}{Q}$ der Benetzungswärme gilt das GAUSSSCHE Fehlerfortpflanzungsgesetz.

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta W}{W}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2}.$$

a) mittlerer relativer Fehler des Wasserwertes $\left(\frac{\Delta W}{W}\right)^2$:

Hierzu wurden 11 Messungen durchgeführt, deren Fehler nach $\mu = \pm \sqrt{\frac{\sum x^2}{n-1}}$ (Gauß) berechnet wurde. Es ergab sich für den Wasserwert ein Betrag von

$$\underline{209,9 \pm 1,5 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1}}.$$

Der relative mittlere Fehler betrug $\pm 0,71\%$.

b) mittlerer relativer Fehler der Temperaturerhöhung ΔT :

Hierzu wurden 6 Benetzungsversuche an nichtaktiviertem Silikagel mit Methanol durchgeführt und die Einzelwerte wieder nach Gauß ausgewertet. Dabei ergab sich als Endwert:

$$0,8238 \pm 0,007^\circ \text{C}$$

d. h. der relative mittlere Fehler einer Bestimmung zu $\pm 0,85\%$.

c) Der Ausdruck $\frac{\Delta E}{E}$ war zu vernachlässigen.

²⁾ A. EUCKEN-R. SUHRMANN, Phys. chem. Praktikumsaufgaben, 3. Aufl. Leipzig 1952, S. 58—60.

Somit ergibt sich für den mittleren relativen Fehler der Benetzungswärme:

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \pm \sqrt{\left(\frac{1,5}{209,9}\right)^2 + \left(\frac{0,007}{0,8238}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \pm 0,011.$$

Der relative Fehler der Wärmemessung betrug also $\pm 1,1\%$.

3. Ergebnisse und Diskussionen

3.1 Wasserverlust

Der bei der thermischen Aktivierung von Silikagelen auftretende Gewichtsverlust (= Wasserverlust) ist von der Aktivierungsdauer und -temperatur abhängig. So nimmt bei 150° der Wasserverlust mit zunehmender Aktivierungsdauer bis zu einem konstanten Wert zu, der nach etwa 6 Stunden erreicht wird. Bei 300° , 500° und 700° ist der Wasserverlust von der Aktivierungsdauer nahezu unabhängig.

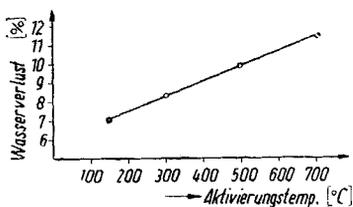


Abb. 2. Der prozentuale Wasserverlust von Silikagel der Körnung 0,4–0,5 mm bei 8stündiger Aktivierung in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur

Trägt man den Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen aber bei gleicher Aktivierungsdauer gegeneinander auf, so ergibt sich eine Gerade (Abb. 2).

3.2 Benetzungswärmen — Einfluß der Aktivierungszeit und -temperatur

Es wurden die Benetzungswärmen von

Methanol, n-Butylacetat, Benzol und n-Heptan

an Silikagel der Korngröße 0,4–0,5 mm gemessen. Das Silikagel war bei 150° , 300° , 500° und 700° C verschieden lange aktiviert worden. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Abb. 3–7 dargestellt.

Erfolgt die Aktivierung des Silikagels bei 150° C (Abb. 3), so steigt die Wärmetönung Q mit steigender Aktivierungsdauer und erreicht nach 6 Stunden einen konstanten Wert.

Erfolgt die Aktivierung bei 300° , 500° oder 700° C (Abb. 4–6), so fällt Q mit steigender Aktivierungsdauer und erreicht ebenfalls nach 6 Stunden einen konstanten Wert. Der Abfall von Q bis zum konstanten Wert ist bei 700° C größer als bei 400° und 500° C.

Das Einstellen eines konstanten Wertes wird durch die Tatsache erklärt, daß bei einer bestimmten Temperatur alle Kapillarzwisehräume

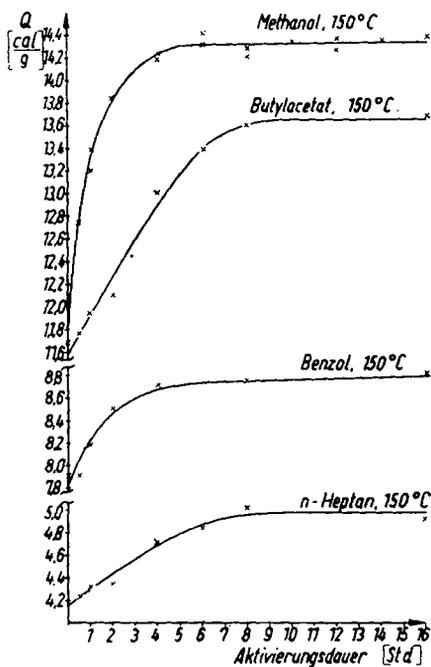


Abb. 3

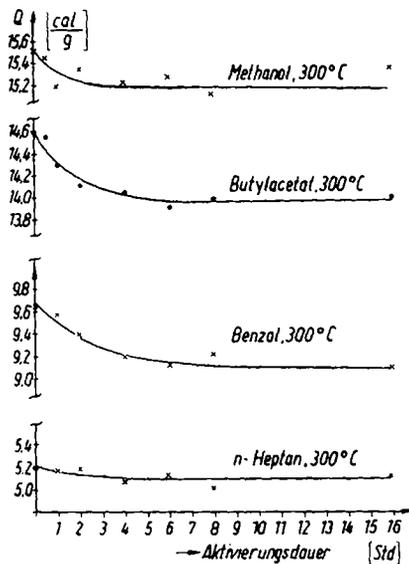


Abb. 4

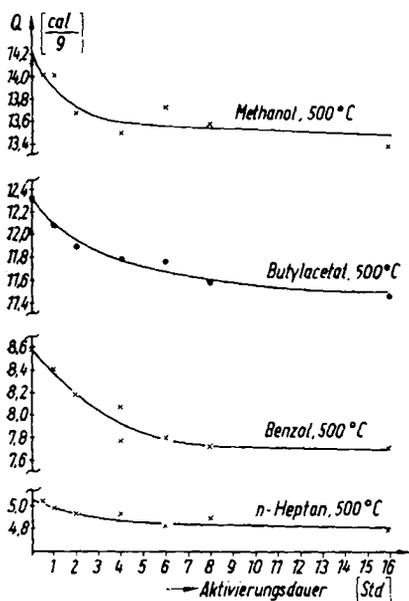


Abb. 5

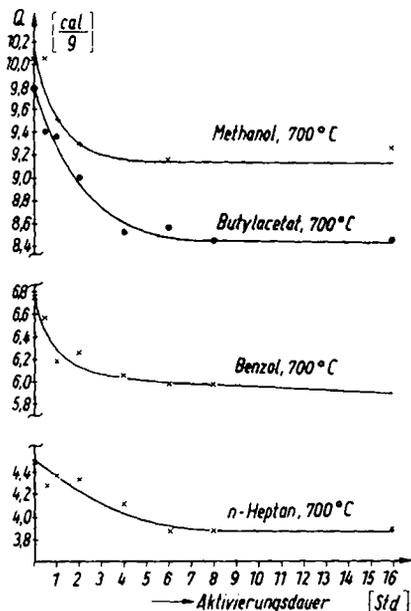


Abb. 6

Abb. 3–6. Die Wärmetönung Q von Silikagel der Korngröße 0,4–0,5 mm bei der Benetzung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von Aktivierungsdauer und Aktivierungstemperatur

des Gels mit einem Radius über einem bestimmten Minimum ihr Wasser abgeben. Der Verdampfungspunkt kapillar gebundenen Wassers liegt wesentlich höher als sein normaler Siedepunkt, er steigt umgekehrt proportional mit dem Radius der Kapillaren.

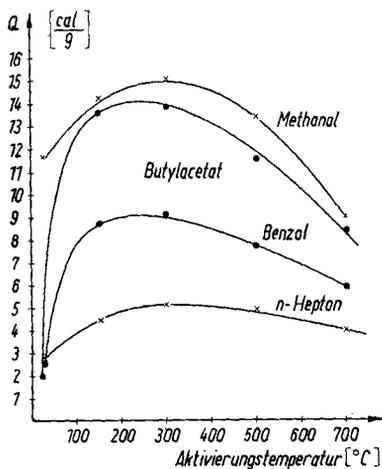
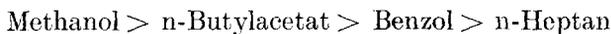


Abb. 7. Die Wärmetönung Q von Silikagel der Korngröße 0,4–0,5 mm bei der Benetzung mit organischen Lösungsmitteln in Abhängigkeit von der Aktivierungstemperatur. Dauer der Aktivierung: 8 Std.

Der Abfall der Benetzungswärmen bei Temperaturen über 300° C wird durch das Zusammenbrechen der kleinsten Kapillaren hervorgerufen, wenn sie ihr Wasser abgeben. Dadurch wird die aktive Oberfläche verkleinert. Das Zusammenbrechen dieser kleinsten Kapillaren erfolgt aber nicht augenblicklich, so daß die Benetzungswärme bei gegebener höherer Temperatur mit zunehmender Aktivierungsdauer auf einen konstanten Wert absinkt, obwohl der Wasserverlust bei dieser Temperatur von der Aktivierungstemperatur nahezu unabhängig ist.

Die Abb. 3–7 zeigen, daß bei gleichen Bedingungen die Benetzungswärmen in der Reihenfolge



abnehmen. Diese Ergebnisse bestätigen die von GEISELER³⁾ aufgestellte Theorie, daß Flüssigkeiten mit stark polaren Eigenschaften größere Benetzungswärmen hervorrufen als unpolare. Jedoch spielen dabei auch Assoziationsvermögen oder Platzbedarf des Adsorbats eine Rolle. Der gesättigte KW n-Heptan ergibt eine kleinere Wärmetönung als Benzol, was dem allgemeinen chemischen Verhalten dieser Verbindungen entspricht. Die hohe Benetzungswärme des Methanols beruht auf der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.

Aus Abb. 7 geht hervor, daß die Wärmetönung des bei 250–300° C aktivierten Geles ein Maximum aufweist. TERZAGHI⁴⁾ zeigte, daß Flüssigkeitsmoleküle in sehr kleinen Kapillaren (in Größenordnungen von einigen Molekulardurchmessern), viel von ihrer kinematischen Bewegung verlieren. Wenn das darin gebundene Wasser herausgetrieben

³⁾ G. GEISELER, Chem. Ber. **87**, 399 (1954).

⁴⁾ TERZAGHI, J. Rheol. **2**, 253 (1931).

wird, wirken die Oberflächenkräfte, die ursprünglich als Adhäsionskräfte wirken, indem sie die Wassermoleküle in den Poren halten, als Kohäsionskräfte, die das Zusammenfallen der Porenwände bewirken; deshalb ist die Aktivität des Gels bei hohen Temperaturen trotz höheren Wasserverlustes kleiner als bei niedrigen Temperaturen mit kleinerem Wasserverlust.

3.3 Benetzungswärmen — Einfluß des Mahlprozesses und der Korngröße

Um den Einfluß des Mahlprozesses auf die Größe der Benetzungswärme des Silikagels festzustellen, wurden die Benetzungswärmen an gemahlenem und ungemahlenem Silikagel gleicher Korngrößen bestimmt. Aus dem ungemahlten Silikagel wurden die Korngrößen 0,4—0,5 mm und 0,65—0,75 mm ausgesiebt. Außerdem wurde das Rohprodukt mit einer Schlagstiftmühle gemahlen und aus dem Mahlgut die gleichen Korngrößen wie oben ausgesiebt. Die Proben wurden bei 150° aktiviert und die Benetzungswärmen von Methanol an diesen Proben in Abhängigkeit von der Aktivierungsdauer gemessen.

Aus den Kurven 1, 2, 4 und 5 der Abb. 8 sieht man deutlich, daß die Benetzungswärmen bei beiden Korngrößen für die gemahlenen Proben höhere Werte ergeben, als für die ungemahlenen. Das deutet darauf hin, daß durch den Mahlprozeß die aktive Oberfläche des Materials vergrößert wird.

Über die Abhängigkeit der Benetzungswärmen von der Korngröße des Adsorbens findet man in der Literatur einander widersprechende Angaben. Aus diesem Grunde wurde diese Abhängigkeit an ungemahlenem und gemahlenem Silikagel in Methanol untersucht. Es wurden die Benetzungswärmen folgender Kieselgele bestimmt:

ungemahlen	0,40—0,50 mm
	0,65—0,75 mm
gemahlen	0,10—0,20 mm
	0,40—0,50 mm
	0,65—0,75 mm.

Die Proben wurden durchweg bei 150° C aktiviert. Dabei zeigte sich, daß die Benetzungswärmen in Methanol mit steigender Korngröße deutlich zunahmen (Abb. 8). Dafür gibt WILDI⁵⁾ folgende Erklärung:

⁵⁾ W. WILDI, Dissertation ETH Zürich, 1929.

Die von der Benetzungsflüssigkeit aus den Poren des Silikagels verdrängte Luft bildet bei abnehmender Korngröße um die Teilchen eine fest haftende Haut, die ein weiteres Eindringen der Flüssigkeit verhindert. Bei größeren Körnern sammelt sich die Luft leichter zu größeren Blasen, die in der Flüssigkeit aufsteigen können, so daß weitere Teile des Sili-

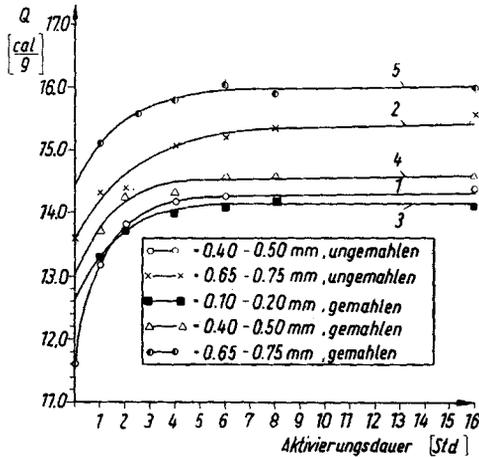


Abb. 8. Die Wärmetönung Q verschiedener Silikagele bei der Benetzung mit Methanol in Abhängigkeit von der Dauer der Aktivierung bei 150° C

kagels benetzt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde durch den eingebauten Rührer dafür gesorgt, daß alle Adsorbensteilchen gleichmäßig und vollständig benetzt wurden.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen eine Abhängigkeit der Benetzungswärmen von folgenden Faktoren:

1. Vorbehandlung (Aktivierung) des Silikagels;
2. Korngröße.

Sowohl eine mechanische Vorbehandlung (Mahlen) als auch eine thermische Vorbehandlung ergibt eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche und damit eine Steigerung der Adsorptionsfähigkeit, wobei durch die Dauer und die Temperatur der thermischen Aktivierung eine weitere Abstufung erzielt werden kann.

Für praktische Arbeiten erscheint die Verwendung eines gemahlten Silikagels der Korngröße 0,1—0,4 günstig, das bei Temperaturen von

150—250° C mindestens 6 Stunden aktiviert worden ist. Für genauere chromatographische analytische Trennungen ist es allerdings ratsam, eine engere Kornfraktion zu wählen, da hierdurch eine bessere Ausbildung der Zonen gewährleistet wird.

Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie, Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. u. med. Institute bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juni 1959.