

Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung der sauren Oberflächenoxide von Gasrußen

Dörte-Katja Laue und Georg Schwedt*

Clausthal-Zellerfeld, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Clausthal

Eingegangen am 18. August 1998 bzw. am 11. März 1999

Keywords: Analytical methods, Surface analysis, Acidic surface groups, Carbon black, Potentiometric direct titration

Comparison of Methods for Determination of Acidic Surface Oxides on Carbon Blacks

Abstract. An attempt is made to quantitatively determine acidic surface oxides on some carbon blacks. The applicability of some analytical methods is discussed. The results of neutralisation reactions suggest that four different surface groups exist. It is taken as reference method. Because of this very slow method it is discussed whether there exist some faster and comparable methods. A comparison is done to investigate changes in surface groups of a special chemically

treated, bleached carbon black. To impart jetness to paint films carbon blacks are widely used. To treat carbon blacks with a special chemical process may influence the stability of black paint systems. The surface groups of carbon blacks vary in their acidity. Neutralisation reactions with bases of different strength, an indirect titration, are compared with direct titration in a non aqueous solution and with silylation reactions.

Gasruße werden technisch durch Eindüsen aromatenreicher Öle in eine Gasflamme und Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 1 200 und 1 900 °C erzeugt. Diese Ruße werden häufig in Lacksystemen als Schwarzpigment oder auch als Füllstoff von Kautschuk eingesetzt. Um die Benetzbarkeit dieser Ruße im Lacksystem positiv zu beeinflussen, werden diese einem speziellen Bleichprozeß unterworfen.

Die von uns durchgeführte vergleichende Untersuchung zur Bestimmung der sauren Oberflächenoxide verschiedener Ruße soll dazu beitragen, einen Überblick über die Anwendbarkeit und Vergleichbarkeit der Analyseverfahren zu gewinnen und die Frage klären, inwieweit Veränderungen auf einer speziell chemisch nachbehandelten Rußoberfläche festgestellt werden können und ob eine Oxidation stattfindet.

Im Mittelpunkt des Vergleiches stehen verschiedene Gasrußsorten und ausgehend von dem FW 200 ein nach dem firmeninternen Verfahren von P. Wartner, Beit & Co. chemisch nachbehandelter Gasruß, H 748. Zum Vergleich wurden die analytischen Bestimmungsmethoden auch auf andere Gasruße angewendet. Diese Ruße zeichnen sich durch einen niedrigen pH-Wert aus.

Von uns wurden folgende Methoden zur Analytik oberflächenbehandelter Gasruße miteinander verglichen:

- Neutralisation mit Basen abgestufter Stärke
- potentiometrische Direkttitration in verschiedenen Lösungsmitteln
- Modifizierungsreaktionen analog der Modifizierung von Kieselgelen (Derivatisierung funktioneller Gruppen)

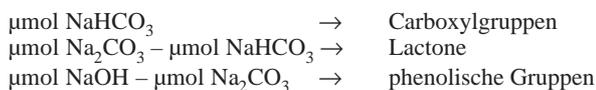
Diskussion der Ergebnisse

Auf der Rußoberfläche können sich Carboxylgruppen, Lactone, phenolische Gruppen und Carbonylgruppen befinden.

Die funktionellen Gruppen lassen sich durch chemische Reaktion nach einem Verfahren nach Boehm [1, 2] und Diehl [3] quantitativ bestimmen. Bei diesem Titrationsverfahren werden die sauren Oxide der Ruße mit Basen unterschiedlicher Stärke erfaßt.

Freie und gleichzeitig stärker saure Carboxygruppen mit einer Dissoziationskonstanten von größer als 10^{-5} reagieren mit Natriumhydrogencarbonat. Natriumcarbonat öffnet die Lactonringe, und Natriumhydroxid neutralisiert phenolische Gruppen, während Natriumethanolat sich mit Carbonylgruppe zu einem Halbacetal umsetzt.

Durch entsprechende Subtraktion der verbrauchten Basen-äquivalente lassen sich die (Mikro-)Äquivalente an funktionellen Gruppen pro Gramm Ruß ermitteln:



Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein bewährtes und zuverlässiges Verfahren zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen auf Rußoberflächen. Dieses Verfahren wurde als Standardverfahren in der Untersuchung eingesetzt. Die Untersuchungen der Oberflächenoxide nach Boehm ließen infolge eines erhöhten Basenverbrauchs erkennen, daß auf der Rußoberfläche durch den Bleichprozeß eine Oxidation stattfindet. Der am FW 200 durchgeführte Bleichprozeß, aus dem der Ruß H 748 resultiert, führt annähernd zu einer Verdoppelung der Anzahl an phenolischen Gruppen auf der Rußoberfläche. Gleiche Ergebnisse ließen auch ein anderer Gasruß, der Raven 5000 Ultra II und seine nach gleicher Rezeptur nachbehandelte Form, der Raven 5000 H 748, erkennen. Aus den Ergebnissen des nach Boehm durchgeführten Verfahrens läßt sich somit ableiten, daß der Bleichprozeß als eine Oxida-

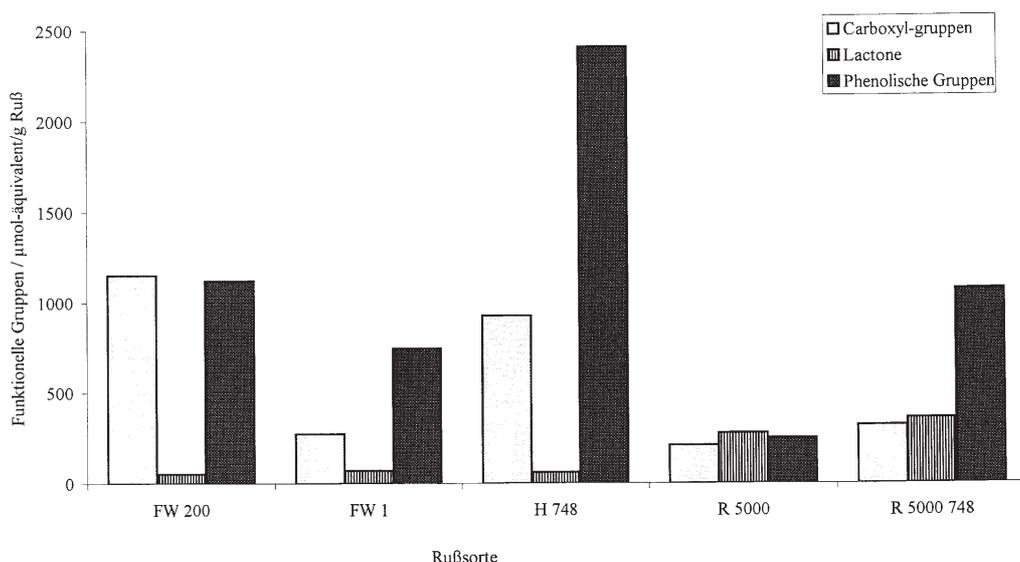


Abb. 1 Nach Boehm bestimmte funktionelle Gruppen auf der Rußoberfläche in $\mu\text{mol/g}$ Ruß

FW 200 = Degussa AG, Hanau; FW 1 = Degussa AG, Hanau; H 748 = im Bleichprozeß behandelter FW 200, H = Halbfabrikat, Lubrizol Coating Additives GmbH; R 5000 = Raven 5000 Ultra II, Columbian Chemicals Company, USA; R 5000 748 = im Bleichprozeß behandelter R 5000

tion aufzufassen ist, die die Anzahl der phenolischen Gruppen auf der Rußoberfläche erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

Allgemein wird der gesamte Basenverbrauch eines Rußes als Maß für seine Oberflächenoxide herangezogen.

Da das Verfahren nach Boehm einen erheblichen Zeitaufwand erfordert, wurden in der Vergangenheit häufig Versuche zur direkten potentiometrischen Bestimmung der sauren Oberflächenoxide durchgeführt. Stabile Werte des Potentials bei direkter Bestimmung in einem wäßrigen Lösungsmittel stellen sich jedoch nur sehr langsam ein, welches vermutlich mit dem langsamen Stoffaustausch in den Microporen der Kohlenstoffmaterialien zu begründen ist. Außerdem sind wegen der Eigendissoziation des Wassers schwache Säuren nur sehr schwer zu erfassen. Basische nichtwäßrige Lösungsmittel sind ebenfalls ungeeignet, da sie nicht ausreichend zwischen unterschiedlich schwachen Säuren differenzieren. Besenhard, Gansmann und Meyer [4] entwickelten bereits ein Verfahren zur näherungsweise Bestimmung von Oberflächenoxiden auf Rußen durch potentiometrische Direkttitration in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Sie kamen zu der Schlußfolgerung, da sich Versuche mit Ethylendiamin, Pyridin, Dimethylformamid und Methylisobutylketon als nicht erfolgreich erwiesen, so daß polare organische Lösungsmittel ohne saure oder basische Eigenschaften ausgewählt werden sollten. Positive Ergebnisse ließen sich mit Aceton als Lösungsmittel ermitteln. Im Rahmen unserer Untersuchungen wurden weitere organische Lösungsmittel auf ihre Eignung zur potentiometrischen Direkttitration getestet.

Tetrabutylammoniumhydroxid wurde als Titriermittel verwendet, als Leitsalz wurde entgegen der Literaturangabe, die von Kaliumhexafluorophosphat ausgeht, Lithiumchlorid eingesetzt, als Säurestandard diente Benzoesäure.

Methanol, Ethanol als polare Lösungsmittel, Dichlormethan und Essigsäureethylester erwiesen sich als ungeeignete Lösungsmittel und ließen keine deutlichen und eindeutigen

Potentialsprünge in den Titrationskurven erkennen. Tetrahydrofuran war nur für die unbehandelten Ruße verwendbar. Bei Titration der chemisch nachbehandelten Ruße waren, wenn die Titrationskurven miteinander verglichen wurden, nur sehr uneinheitliche Kurvenverläufe sichtbar, und die Anzahl der Äquivalenzpunkte erwies sich als nicht einheitlich. Allein mit Aceton konnten die nach dem Verfahren von Boehm erwarteten Ergebnisse erzielt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt.

Die Methode der potentiometrischen Direkttitration im nichtwäßrigen Lösungsmittel ist eine geeignete Methode zur Bestimmung des Gesamtbasenverbrauches. Sie läßt jedoch keine Rückschlüsse auf die Art der Oberflächenoxide zu.

Es wurde daher nach Methoden gesucht, die es vor allem ermöglichen sollten, die phenolischen Gruppen selektiv zu erfassen. Deren Anzahl hat sich laut der Meßergebnisse nach der Methode von Boehm auf der Oberfläche des H 748 (des gebleichten Rußes FW 200) verdoppelt.

Zur Quantifizierung von OH-Gruppen auf Rußoberflächen wurden daher Modifizierungsreaktionen analog der Modifizierung von Kieselgelen untersucht. Modifizierte Kieselgele werden häufig in der Flüssigkeitschromatographie (LC) eingesetzt. Die Silanolgruppen sind bei Kieselgelen dieser Art durch Organosilanverbindungen ersetzt worden, um der Oberfläche der Kieselgele bestimmte chemische Eigenschaften zu verleihen. Reagenzien zur Modifizierung von Kieselgelen können z.B. Vinylmonomere sein [5]. Als ein anderes Modifizierungsreagenz kann 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan [6] verwendet werden. Die phenolischen Gruppen wurden im Rahmen der vergleichenden Untersuchungen gemäß [5, 6] mit Organosilanverbindungen umgesetzt. Da durch den Bleichprozeß auf der Rußoberfläche des H 748 die Zahl der phenolischen Gruppen im Vergleich zum Ausgangsruß FW 200 in doppelter Anzahl vorliegt, wurde versucht, gezielt die phenolischen Gruppen zu erfassen. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die phenolischen Gruppen auf der Rußoberfläche

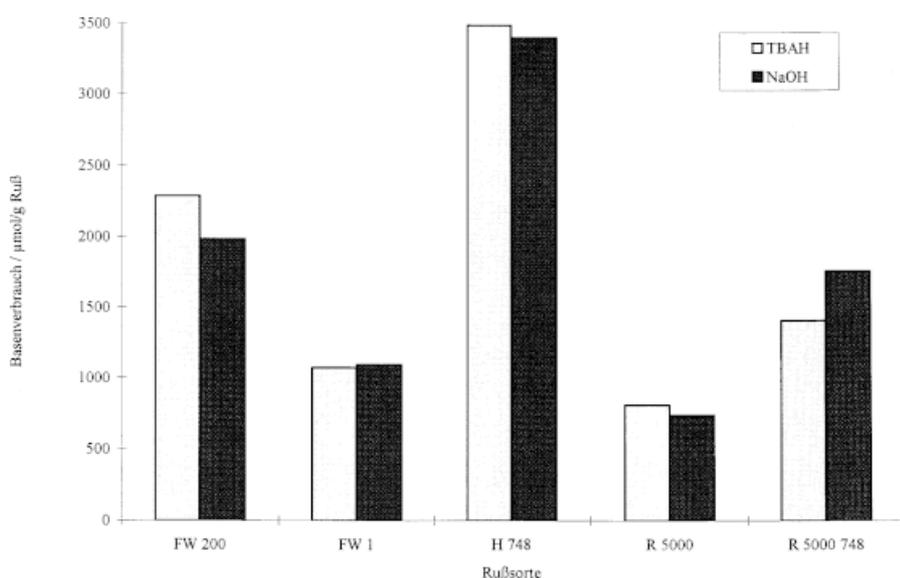


Abb. 2 Basenverbrauch bei der Direkttitration der Rußproben mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) in Aceton in $\mu\text{mol/g}$ Ruß (Rußprobenbezeichnung s. Abb. 1)

analog der Silanolgruppen auf den Kieselgelen verhalten. Als Silylierungsreagenzien wurden Vinyltrichlorsilan und 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan eingesetzt. Um den Siliciumgehalt der silylierten Ruße bestimmen zu können, wurden diese aufgeschlossen und die Aufschlußlösung photometrisch nach dem Molybdänblauverfahren [7, 8] analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tab. 1 Siliciumgehalt der Rußproben in $\mu\text{mol/g}$ Ruß nach Modifizierung der Ruße mit Vinyltrichlorsilan, gegenübergestellt dem Verbrauch an NaOH nach Boehm (Rußprobenbezeichnung s. Abb. 1)

Ruß	Siliciumgehalt $\mu\text{mol/g}$ Ruß	Verbrauch an NaOH nach Boehm $\mu\text{mol/g}$ Ruß
FW 200	5 850	2 410
FW 1	3 921	1 093
H 748	5 561	3 400
R 5 000	1 973	738
R 5 000 748	5 761	1 759

Dabei wird beispielsweise bei dem mit Vinyltrichlorsilan silyliertem FW 200 ein Siliciumgehalt von $5\,850\ \mu\text{mol/g}$ Ruß ermittelt, während der Verbrauch an Natronlauge nach Boehm für diesen Ruß $2\,410\ \mu\text{mol/g}$ Ruß betrug.

Mit 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan gelang es nicht, saure Oberflächenoxide quantitativ zu bestimmen. Dieses war weder bei den Ausgangsrußen noch bei den chemisch nachbehandelten Rußen möglich. Wurde hingegen Vinyltrichlorsilan zur Silylierung der Rußoberfläche verwendet, so gelang es, die sauren Oberflächenoxide der Standardruße quantitativ umzusetzen. Diese reagierten im Verhältnis 1 : 2 mit dem Silylierungsreagenz. Das Verhältnis ist mit der Anzahl der Sauerstoffatome pro funktioneller Gruppe zu erklären. Die quantitative Umsetzung gelang bei den chemisch nachbehandel-

ten Rußen nicht. Durch das Trocknen der nachbehandelten Ruße, welche aus Ruß-Wasser-Teigen stammen, können die Rußpartikel stärker zusammenballen, und die funktionellen Gruppen werden somit für die Derivatisierung schwerer zugänglich. Da das Verfahren der Modifizierung der Rußoberflächenoxide einen hohen Bedarf an organischen Lösungsmitteln erfordert und auch der Zeitbedarf im Vergleich zur Methode der potentiometrischen Direkttitration im nichtwässrigen Lösungsmittel hoch ist, ist die Silylierung nicht als geeignete Methode zu betrachten.

Beschreibung der Versuche

1. Titrationsverfahren nach Boehm

Als Lösungsmittel und Reaktionslösungen wurden $0,05\ \text{mol/L}$ Natriumhydroxidlösung; $0,05\ \text{mol/L}$ Natriumhydrogencarbonatlösung; $0,05\ \text{mol/L}$ Natriumcarbonatlösung; $0,1\ \text{mol/L}$ Natriumethanolatlösung und $0,1\ \text{mol/L}$ Salzsäure eingesetzt.

Behandlung der Proben

Je $100\ \text{mg}$ Ruß wurden in Polyethylenflaschen eingewogen und mit $50\ \text{mL}$ der entsprechenden Base versetzt. Die Proben wurden $72\ \text{h}$ bei $300\ \text{U/min}$ geschüttelt. Nach Ablauf der Zeit wurden die Suspensionen zentrifugiert. $25\ \text{mL}$ des Zentrifugates wurden in Bechergläser gegeben und mit Salzsäure, je nach verwendeter Base mit $15\ \text{mL}$ bzw. mit $30\ \text{mL}$, versetzt. Die Lösungen wurden für $2\ \text{min}$ aufgekocht, um das CO_2 auszutreiben und abgekühlt. Mit $0,05\ \text{mol/L}$ Natriumhydroxidlösung wurde mittels eines Titroprozessors 686, Metrohm, und Dosimat 665 mit Silber/Silberchlorid-pH-Elektrode zurücktitriert und der Basenverbrauch berechnet. Die Messungen wurden je 5 mal durchgeführt.

2. Direkttitration im nichtwäßrigen Lösungsmittel

Als Titrant diente eine Lösung aus Methanol (Merck *p.a.*) und Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) (Merck *p.a.*). Titriert wurde mittels eines Titroprozessors 686, Metrohm und Dosimats 665, Metrohm. Entgegen der Literaturangabe wurde Lithiumchlorid (Merck *p.a.*) als Leitsalz verwendet.

Eine ethanolische Lösung, die mit Lithiumchlorid gesättigt war, befand sich als Elektrolyt in der pH-Elektrode IJ 42 (Gamma Analysen Technik GmbH). Benzoesäure (Merck *p.a.*) diente als Säurestandard.

Behandlung der Proben

Es wurden 0,05 mol/L Lithiumchloridlösungen mit dem jeweiligen Lösungsmittel angesetzt. 100 mg FW 200 wurden eingewogen und in Bechergläsern mit 25 mL des Lösungsmittels versetzt. Die Suspension wurde 15 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend mit der methanolischen Tetrabutylammoniumhydroxidlösung bei einer Titrationsrate von 0,5 mL/min titriert.

25 mg Benzoesäure wurden in 25 mL Lösungsmittel vorgelegt und mit methanolischer Tetrabutylammoniumhydroxidlösung titriert.

3. Modifizierung der Rußoberflächen

3.1. Modifizierung der Ruße mit 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan

Als Reagenzien wurden 0,1 mol/L Natriumacetat-Puffer (pH 5,5); 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Fluka), Schwefelsäure (pH 3,0) verwendet.

Behandlung der Proben

1 g Ruß wurde mit 20 mL 0,1 mol/L Natriumacetat-Puffer in das Gefäß gegeben und 15 min im Ultraschallbad entgast. 1,25 mL 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan wurden hinzugefügt und die Lösung 5 min geschüttelt. Die Lösung wurde insgesamt 5 h in einem Wasserbad auf Siedetemperatur erhitzt. Circa 20 mL der Reaktionslösung wurden dekantiert, der Ruß zweimal mit 50 mL und zweimal mit 100 mL Schwefelsäure pH 3 gewaschen und anschließend zentrifugiert. Der Ruß wurde zweimal mit 150 mL bidest. Wasser gewaschen, zentrifugiert und anschließend bei 80 °C im Trockenschrank für 2,5 h getrocknet.

3.2. Modifizierung der Ruße mit Vinyltrichlorsilan

Als Reagenzien wurden: *n*-Octan (Riedel de Haën, *p.a.*), Vinyltrichlorsilan (Fluka) und Aceton (Riedel de Haën, *p.a.*) verwendet.

Behandlung der Proben

1 g Ruß wurde mit 50 mL *n*-Octan und 2,5 mL Vinyltrichlorsilan 2 h unter Rückfluß auf Siedetemperatur erhitzt. Circa 40 mL Lösungsmittel wurden dekantiert. Es wurde zweimal mit 50 mL *n*-Octan gewaschen. Mit je 25 mL *n*-Octan wurde zweimal gewaschen und filtriert. Mit 20 mL Aceton wurde der Ruß nochmals gewaschen, zentrifugiert und bei 80 °C 2,5 h im Trockenschrank getrocknet.

Unser Dank gilt der Firma Lubrizol Coating Additives GmbH, Ritterhude-Ihlpohl, für die finanzielle Unterstützung der Arbeit, die Betreuung und die Bereitstellung des Probenmaterials.

Literatur

- [1] H. P. Boehm, E. Diehl, Z. Elektrochem. **1962**, 66, 642
- [2] H. P. Boehm, Angew. Chem. **1966**, 78, 617
- [3] E. Diehl, Untersuchungen an sauren Oberflächenoxiden des Kohlenstoffs, Dissertation, TH Darmstadt 1964
- [4] J. O. Besenhard, H. P. Gansmann, H. Meyer, Z. Naturforsch. **1990**, 45b, 857
- [5] B. B. Wheals, J. Chromatogr. **1975**, 107, 402
- [6] P. F. Ruhn, S. Garver, D. S. Hage, J. Chromatogr. A **1994**, 669, 9
- [7] H. H. Rump, H. Krist, Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden, 2. Aufl., VCH Wiley, Weinheim 1992
- [8] DIN 38 405 Anionen Teil 24
- [9] D. K. Laue, Zur Analytik von oberflächenbehandelten Gasrußen für die Herstellung von Tiefschwarzpasten, Dissertation TU Clausthal 1997

Korrespondenzanschrift:
 Prof. Dr. Georg Schwedt
 Technische Universität Clausthal
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Paul-Ernst-Str. 4
 D-38678 Clausthal-Zellerfeld
 Fax: Internat. code (0) 53 23 - 72 29 95
 E-mail: Georg.Schwedt@tu-clausthal.de