

## Siloxen als Adsorbens.

Von

H. Kautsky und G. Blinoff.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 10. 28.)

Siloxen ist ein gutes, apolares, hydrophobes Adsorbens. Es adsorbiert Gase und gelöste Stoffe ähnlich, wenn auch in etwas geringerem Masse, wie aktive Kohle. Es wäre nun nicht weiter nötig, den schon bekannten, grenzflächenreichen Stoffen (wie Kohle, Silikagel usw.) einen neuen hinzuzufügen. Wir finden aber bei dem Siloxen und seinen Derivaten im Gegensatz zu den oben genannten Stoffen zum erstenmal einfach gebaute vergleichbare Adsorbentien. Ihre Grenzflächen können in mannigfachster Weise chemisch streng definiert umgewandelt werden. Der einfache übersichtliche morphologische Bau bleibt aber durch Reihen von Verwandlungen hindurch unverändert erhalten<sup>1)</sup>.

In dieser Arbeit wird die Charakterisierung des Siloxens als Adsorbens und die Adsorption des Siloxens in Lösungen behandelt.

### 1. Der Bau des Siloxens.

Im Siloxen wurden rein chemisch Einheiten der Zusammensetzung  $Si_6O_3H_6$  abgegrenzt, in denen die sechs Siliciumatome ringförmig verknüpft sind. Solche Einzelmoleküle werden aber niemals gefunden. Die Eigenschaften des Siloxens und seiner Derivate führen bündig zu dem Schluss, dass diese Einheiten untereinander in geordneter Weise verknüpft sind. Diese Bindung ist eine ausserordentlich feste. Sie erfolgt entsprechend dem Verhalten dieser und anderer Siliciumverbindungen durch den Sauerstoff in Form von  $Si-O-Si$ -Bindungen. Es ergibt sich für das Siloxen ein schematisches Formelbild (Fig. 1), welches das einzig mögliche ist, in dem alle beobachteten Eigenschaften und Veränderungen des Siloxens einen gemeinsamen Ausdruck finden. Die schraffierten Sechsecke stellen die Siliciumsechsringe dar. Sie sind, wenn man den später erörterten Zusammenhang dieses Gitters mit dem Calciumsilicidgitter in Betracht zieht, vermutlich nicht völlig eben. In jedem Eckpunkt, der ein Siliciumatom bezeichnet, sind gleichenteils unter und über der Bildebene die Wasserstoffatome befindlich. Das Siloxen ist ein hochpolymerer

<sup>1)</sup> KAUTSKY, Z. Elektrochem. **36**, 349. 1926. Dasselbst auch Literatur.

Stoff, der aus feinsten Lamellen aufgebaut ist. Ein solches gewissermassen zweidimensionales Gebilde wurde als Elementarlamelle bezeichnet<sup>1)</sup>.

Eine morphologische Konstitutionsermittlung führte noch weiter zu der Erkenntnis, dass solche Elementarlamellen in grosser Anzahl übereinander geschichtet sind und durch Adhäsionskräfte sich gegenseitig festhalten. Wasserstoffsubstitutionen am Siloxen, die leicht definiert stufenweise ausgeführt werden können, ändern nichts an dem morphologischen Bau, trotzdem sie quantitativ, also 100%ig, verlaufen. Die Reaktionsorte sind von vornherein alle frei zugänglich in Grenzflächen gelegen.

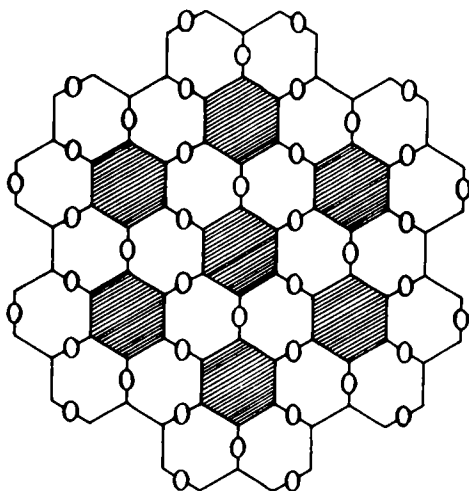


Fig. 1.

Die Gründe für die Aufstellung dieser Struktur sind schon in vorhergehenden Arbeiten<sup>2)</sup> zu lesen. Wir stellten neue, besondere Versuche an, die sich aus der anschaulichen Vorstellung vom Bau des Siloxens ergeben, und die eine besondere Stütze für ihn sind.

Ein so einfacher, übersichtlicher morphologischer Bau, wie er hier gefunden ist, muss sich in vielen Punkten wesentlich von dem komplizierten, kapillaren Bau der Kohle und anderer bekannter Adsorbentien unterscheiden. Solche Unterschiede sind auch schon viele

<sup>1)</sup> KAUTSKY und HERZBERG, Z. anorgan. Chem. **147**, 81. 1925.    <sup>2)</sup> KAUTSKY, Z. Elektrochem. **36**, 349. 1926. Dasselbst auch Literatur. KAUTSKY und HERZBERG, Z. anorgan. Chem. **147**, 81. 1925.

gefunden worden z. B. in der besonderen Art der chemischen Umsetzung, in der gerichteten Diffusion in die Siloxenblättchen und anderes mehr. Sehr deutlich sieht man solche Verschiedenheiten bei vergleichenden Versuchen, die zur Ermittlung des spez. Gewichtes dienen können:

Kohle und Siloxen als Vergleichsstoffe wurden sorgfältig, langdauernd evakuiert. Dann wurde abwechselnd Benzoldampf adsorbiert und wieder durch Abpumpen entfernt, um etwaige festgehaltene Fremdgase oder Dämpfe zu verdrängen. Dieses Verfahren ist deshalb ausgearbeitet worden, weil so zersetzliche Stoffe, wie Siloxen, nicht ausgeglüht werden können. Endlich kondensierten wir in dem besonders konstruierten Pyknometer, in welchem sich der zu untersuchende Stoff von Anfang an befand, den Benzoldampf bis zur Füllung auf die bezeichnete Marke. Wägungen bei stets aufgefülltem Pyknometer ergaben folgendes: Das spez. Gewicht der Kohle nahm, wie es auch aus anderen spezifischen Gewichtsbestimmungen bekannt ist, im Verlauf von Tagen andauernd zu: Das Kapillarsystem der Kohle ist verwickelt und ungleichartig. Beim Siloxen erfolgt die Einstellung sofort und ändert sich auch nach langer Wartezeit nicht mehr. Der früher beschriebene Bau gibt eine Erklärung dafür: Die Lamellenzwischenräume sind einfach und leicht zugänglich. Das Benzol hat hier sofort freien ungehinderten Zutritt zu allen Zwischenräumen.

Wie gross die Abstände zwischen den Elementarlamellen in den Siloxenblättchen sind, ist unbestimmt. Es fragt sich, ob die Festigkeit, mit der die Lamellen zusammenhängen, eine unveränderliche ist, oder ob sie durch äussere Einflüsse geändert werden kann, und welche Veränderungen dadurch allenfalls im Verhalten des Siloxens eintreten. Am aussichtsreichsten schien es, durch Eingriffe unmittelbar bei der Bildung des Siloxens aus Calciumsilicid Veränderungen zu bewirken. Da Grenzflächenkräfte den Zusammenhalt der Lamellen bestimmen, war anzunehmen, dass gerade bei Zugabe oberflächenaktiver Stoffe eine starke Wirkung auf die Art des Aneinanderhaftens zu beobachten sein wird.

Bevor wir auf diese Versuche eingehen, wollen wir erst kurz ein Bild des Vorgangs der Lamellenbildung bei der Einwirkung von Salzsäure auf Calciumsilicid geben: In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde die

<sup>1)</sup> KAUTSKY und HERZBERG, Z. anorgan. Chem. **147**, 81. 1925.

Ansicht ausgesprochen, dass die Netze der Elementarlamellen des Siloxens schon im Calciumsilicid als Netzebenen vorgebildet sind, und bei dem Abbau des Calciumsilicidkristalles im wesentlichen erhalten bleiben. Durch die Arbeit von HASSEL und BÖHM<sup>1)</sup> über „Die Kristallstruktur des Calciumsilicids  $CaSi_2$ “ hat diese Ansicht eine ausserordentlich schöne Bestätigung erhalten. Das Calciumsilicid besitzt ein Schichtengitter, in dem die Siliciumatome in zwei Schichten, nur 1 Å voneinander entfernt, so angeordnet sind, dass sich eine wellige Fläche von lauter Siliciumsechsecken ergibt. Die Calciumatome liegen in Ebenen zwischen diesen Flächen. Der Abbau eines Calciumsilicidkristalls erfolgt senkrecht zur Lamellenrichtung, und zwar in der Weise, dass während Calciumionen in Lösung gehen, Siliciumnetzebene für Siliciumnetzebene gesondert abgehoben wird. Wasserstoff tritt an Stelle des Calciums und jedes Silicium, das im Calciumsilicid mit drei weiteren Siliciumatomen verknüpft war, bleibt nur noch mit zweien verbunden, während die dritte  $Si-Si$ -Bindung zu einer festeren  $Si-O-Si$ -Bindung oxydiert wird. Man kann demnach keine intermediäre Bildung von Einzelmolekülen annehmen, die auch durch die folgenden Ergebnisse ausgeschlossen ist.

Es soll nun gezeigt werden, wie oberflächenaktive Stoffe, die bei der Bildung des Siloxens zugegen sind, die Festigkeit des Zusammenhaltens der Elementarlamellen beeinflussen.

Wirkt wässrige, schwache Salzsäure auf Calciumsilicid ein, so entsteht ein gelbliches Siloxen, in dem die Lamellen äusserst dicht gepackt sind. Ein solches Siloxen sieht durchaus kristallin aus: flache, scharf begrenzte Blättchen. In seinen morphologischen Eigenschaften ähnelt es ganz dem Silicon<sup>2)</sup>.

Völlig verändert sehen Siloxenpräparate aus, die in Gegenwart von Äthylalkohol (70 bis 80%) entstehen. Die Siloxenblättchen sind in der Richtung senkrecht zu der Lamellenebene weit auseinander gequollen, aber einseitig nur in dieser Richtung. Trotz dieser weitgehenden Auflockerung bleibt der kristalline Charakter noch erhalten (Fig. 2).

Gehen wir vom Äthylalkohol zu dem viel kapillaraktiveren Propylalkohol über, so sieht man, dass Siloxen, welches in seiner Gegenwart entsteht, einen formlosen Brei bildet. Der Zusammenhalt der La-

1) J. BÖHM und O. HASSEL, Z. anorgan. Chem. **160**, 152. 1927. 2) KAUTSKY und THIELE, Z. anorgan. Chem. **173**, 115. 1928.

mellen wird so weit gelockert, dass diese grösstenteils auseinanderfallen (Fig. 3).

Es ist demnach ein starker Einfluss kapillaraktiver Stoffe vorhanden. Um diese Erscheinung besser zu verstehen, wurden die Versuche auf breiterer Grundlage durchgeführt.

Wir liessen Salzsäure und Wasser im Reagensglase, streng unter den sonst für die Siloxendarstellung üblichen Bedingungen, auf je 0.1 g  $CaSi_2$  einwirken. Die verschiedensten mehr oder minder kapillaraktiven Stoffe wurden zugesetzt und ihre Konzentrationen variiert. Änderungen an Gestalt und Aussehen der Blättchen beobachteten wir im Mikroskop.



Fig. 2.

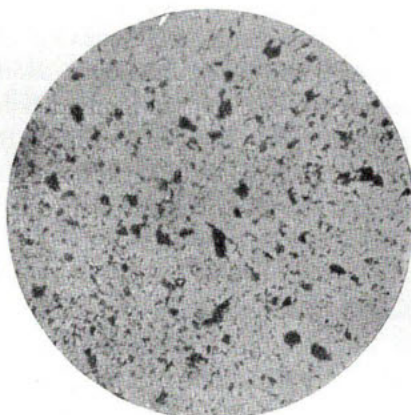


Fig. 3.

Es hat sich zunächst gezeigt, dass dieser Effekt der Lockerung des Lamellenbaues nur im Bereiche grosser Konzentrationen des kapillaraktiven Stoffes deutlich auftritt. Nur von etwa 1.5 Mole pro Liter an, im Falle von Propylalkohol, lässt sich eine Veränderung der Gestalt der Blättchen feststellen. Bei den organischen Fettsäuren liegt diese untere Grenze etwas tiefer — etwa 0.4 Mole pro Liter bei der Propionsäure — was aber mit der spezifischen Säurewirkung zusammenhängt —, wie wir später noch sehen werden.

Kommen Stoffe zur Verwendung, die eine homologe Reihe bilden, so zeigen die höheren Glieder einen grösseren Effekt. So ist es z. B. in der Alkoholreihe: Methylalkohol zeigt keine Wirkung. Bei Äthylalkohol ist ein deutlicher Einfluss bemerkbar: Die Blättchen werden dicker, bleiben aber deutlich kristallin und scharf umrissen. Beim

Propylalkohol schwellen sie, immer in der Richtung senkrecht zu den Blättchen, zu grossen schwammigen Gebilden an, die leicht zerfallen und dann einen homogenen Brei bilden (siehe Mikrophotographien, Fig. 2 und 3, 30fach vergrössert). So weitgehend wird der Zusammenhalt gelockert. Die Vergleiche wurden stets bei gleichen molaren Konzentrationen ausgeführt.

Dieselbe Regelmässigkeit findet man wieder in der Fettsäurereihe. Erst die Propionsäure hebt den Zusammenhang der Lamellen weitgehend auf. Störend wirkt bei den Säuren die Heftigkeit der Einwirkung, die das Ausbilden grösserer Blättchen verhindert. Schon in Gegenwart von Ameisensäure sind statt diesen kleine, aber äusserst scharf umrissene, flache Bruchstücke zu beobachten. Diese Wirkung, die der Heftigkeit der Reaktion zuzuschreiben ist, und die mit dem Aufsteigen in der homologen Reihe abnimmt, hat natürlich nichts mit der in Betracht kommenden lockernden Wirkung zu tun. Diese Produkte sehen wegen geringer Substitution gelblichgrün aus, zum Unterschiede von denen der Alkohole, die grauweiss aussehen. Auch die Zeit, binnen welcher sich die Umwandlung vollzieht, ist bei den Säuren viel kürzer.

Ketone wie Aceton, Methyläthyl—Keton und andere, selbst mit noch längerer Kette zeigen keine besondere Wirkung. Dagegen zeigen sie die entsprechenden Aldehyde. Andere Stoffe schliesslich, wie gesättigte und ungesättigte mehrbasische Säuren, mehrwertige Alkohole, Kohlehydrate, Formamid, Dioxan und dergleichen haben sämtlich keine Wirkung.

Erst lag der Gedanke nahe, die Erscheinung nur als eine Folge der Adsorption des Stoffes an dem entstehenden Siloxen aufzufassen. Aber die Adsorbierbarkeit des Stoffes geht nicht immer Hand in Hand mit der Stärke seiner Wirkung. So wird z. B. Aceton gut adsorbiert, ohne eine besondere Wirkung auf die Gestalt der Blättchen auszuüben. Noch andere Beispiele liessen sich hier anführen. Es müssen ganz besonders gebaute, kapillaraktive Stoffe sein, um eine Wirkung zu zeigen. Alle sind polar gebaut und besitzen eine lange Kohlenstoffkette. Ist dieselbe zu klein (Methylalkohol), oder sind die beiden endständigen Gruppen gleicher Natur, wie im Falle des Acetons (gut adsorbierbar), oder mehrwertiger Alkohole (schlecht adsorbierbar), so tritt keine merkliche Lockerung ein. Dies führt zu folgender Erklärung der Erscheinung: Die langgestreckten, polaren Moleküle des kapillaraktiven Stoffes werden von den entstehenden Siloxenlamellen

so adsorbiert, dass sie mit ihren hydrophoben  $CH_3$ -Gruppen an der Siloxenoberfläche haften, während die hydrophilen Enden in das Lösungsmittel ragen. Bei der hohen Konzentration, bei der nur das Auseinandertreiben der Blättchen beobachtet wird, werden die Moleküle senkrecht auf dieser Oberfläche stehen, wie es LANGMUIR in ähnlichen Fällen annimmt. Diese besondere Lagerung muss für die Lockerung des Lamellenzusammenhaltes verantwortlich gemacht werden. Der Effekt ist der Länge der Kohlenstoffkette proportional.

Sehr schön lässt sich diese Anschauung im Falle der isomeren Butylalkohole bestätigen. Betrachtet man ihre Wirkungen bei derselben Konzentration, so ist sie am stärksten bei dem primären Butylalkohol, der die längste Kohlenstoffkette besitzt. Bei dem sekundären und dem tertiären Butylalkohol ist sie dagegen viel schwächer, bei dem tertiären noch weniger bemerkbar als bei dem sekundären.

So verschiedenartig auch die Siloxenpräparate aussehen, die z. B. bei Zusatz von Äthyl- und Propylalkohol aus Calciumsilicid entstehen (Fig. 2 und 3), so ist es doch bewiesen, dass sie alle chemisch gleich zusammengesetzt sind. Stofflich liegt also kein Unterschied vor. Wenn wir uns überlegen, dass das Siloxen mit seiner Lamellenstruktur gewissermassen ein Maximum der Aufteilung bezüglich der Grenzflächen besitzt, so müssen wir, da ja bei der Lockerung des Zusammenhaltes keine neuen Grenzflächen entstehen, auch finden, dass die Oberflächen in diesen, wenn auch äusserlich noch so verschiedenen Präparaten, gleich sind. Ein gutes Mass zum Vergleich von Oberflächen ist die Adsorption. Wir kommen zu dem leicht experimentell prüfaren Schluss, dass die Adsorptionsisothermen von kristallinen Siloxen aus Äthylalkohol (Äthylalkoholsiloxen) und dem schleimigen Präparat aus Propylalkohol (Propylalkoholsiloxen) übereinstimmen müssen. Das ist viel verlangt, wenn man bedenkt, wie ausserordentlich stark das Adsorptionsvermögen der bekannten Adsorbentien durch geringe Wandlungen der Darstellungsbedingungen verändert wird. Und doch findet man tatsächlich übereinstimmende Isothermen.

Die obere Kurve I der Fig. 4 stellt die Adsorptionsisotherme der Buttersäure an Siloxen dar. Die leeren Kreise sind bei der Adsorption von Buttersäure an Propylalkoholsiloxen, die innen mit Kreuzen versehenen Kreise an Äthylalkoholsiloxen gewonnen worden. Wie man sieht, lassen sich die beiden Isothermen als eine Kurve zeichnen. Alle Punkte kommen gut auf sie zu liegen. Die zwei unteren Kurven

derselben Figur sind die Isothermen der Propionsäure an beiden Präparaten. Die Kurven II und III sind mit Hilfe des unten beschriebenen Adsorptionskölbchens bestimmt worden, während die Kurve I in

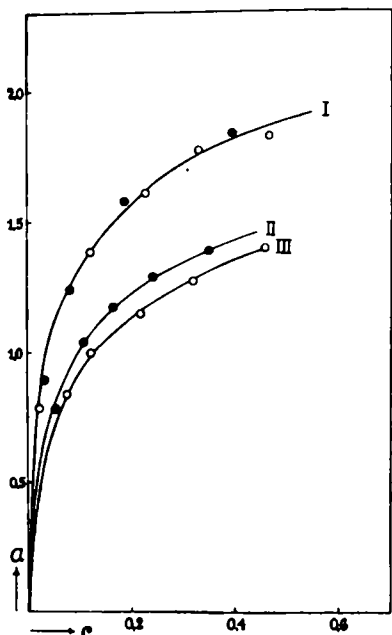


Fig. 4.

gewöhnlicher Weise durch Einzelversuche ermittelt wurde. Die Resultate der Kurve I beanspruchen grössere Genauigkeit. Merkwürdigerweise liegt die Kurve II (Äthylalkoholsiloxen) etwas höher als die Kurve III (Propylalkoholsiloxen). Die nicht vollkommene Übereinstimmung liegt aber innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten Methode. Bei dem fein zerteilten Präparate sind hier geringe Substanzverluste beim Filtrieren nicht ganz zu vermeiden. Die genauere Ausführung der Adsorptionsmessungen wird später besprochen.

In der Tabelle 1 sind ferner drei Werte der Acetonisotherme zusammengestellt.

Die zwei ersten Werte sind mit Äthylalkoholsiloxen bestimmt worden, der dritte mit Propylalkoholsiloxen. Wie man sieht, passen die Werte gut zueinander und lassen sich in eine Isotherme einfügen, wie es aus der Übereinstimmung der beobachteten mit den berechneten Werten hervorgeht.

Tabelle 1. Aceton an Siloxen.

$$\alpha = 3.943. \quad \frac{1}{n} = 0.601. \quad t = 0^\circ.$$

$c$	$a$ (beob.)	$a$ (ber.)
0.00767	0.21	0.21
0.0215	0.41	0.39
0.1450	1.20	1.23

Wir haben das Recht, das Siloxen als ein Adsorbens zu bezeichnen, das trotz verschiedenster Entstehungsbedingungen immer die gleiche Oberflächenentwicklung aufweist. Die absolute Grösse der Oberfläche



von 1 g Siloxen lässt sich annähernd unter der Annahme berechnen, dass eine im Calciumsilicid vorgebildete Siliciumlamelle ungefähr die gleiche Oberfläche, wie die daraus entstehende Siloxenelementarlamelle besitzt. Diese Voraussetzung wird sicher nicht ganz zutreffen. Sie wird aber kaum allzu fehlerhafte Werte ergeben. 1 g Siloxen besitzt immer etwa 350 m<sup>2</sup> Oberfläche. Ein Wert, der an die Oberflächengröße anderer sehr guter Adsorbentien wie Blutkohle, Silikagel und andere erinnert.

Der Umstand, dass beim Siloxen die Oberfläche so eindeutig gegeben ist, bedingt, dass es sich als Adsorbens einfacher verhält, als andere Adsorbentien, wie z. B. als Kohle. In Fig. 5 sind die Adsorptionsisothermen von Siloxen und einigen verschieden gut adsorbierenden Kohlen zusammengestellt. Als Adsorptiv diente die Propionsäure. Man ersieht aus der Figur, dass das Siloxen zwei- bis dreimal schlechter adsorbiert als die Blutkohle. Wir finden beim Siloxen nur eine Isotherme, bei der Kohle dagegen mehrere. Abgesehen davon, dass es viele Kohlenarten gibt, sind die Kohlen derselben Art verschieden, je nach der Vorschrift, nach der sie hergestellt sind. Sogar nach einer und derselben Vorschrift erhält man nicht immer gleich adsorbierende Präparate.

Während das Siloxen, wie erwähnt, zwei- bis dreimal schwächer adsorbiert als aktive Kohle, folgen die anderen bekannten Adsorbentien nach den Versuchen von MICHAELIS und RONA erst in sehr weitem Abstände. So adsorbiert das nachfolgende Talkum in wässriger Lösung mit höheren Alkoholen als Adsorptiv 500mal schwächer als die Blutkohle. Andere, wie Kieselsäure, Meerschaum, Schwefel und dergleichen, adsorbieren noch schwächer, wohlbermerkt, solange es sich um apolare Adsorption handelt<sup>1)</sup>.

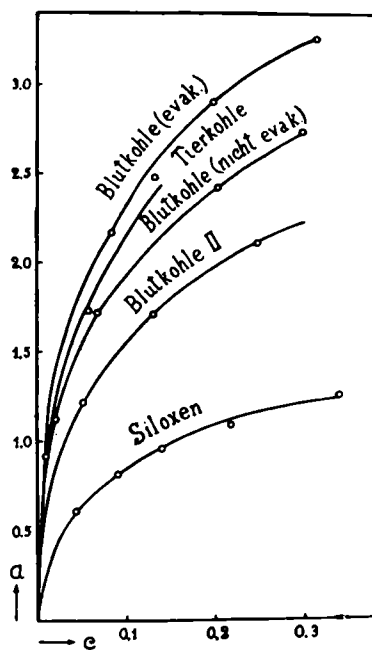


Fig. 5.

<sup>1)</sup> FREUNDLICH, Kapillarchemie. 2. Aufl. S. 250f.

## 2. Adsorption durch Siloxen in Lösungen.

Wir haben uns hier ausschliesslich mit der Adsorption aus wässriger Lösung beschäftigt. Hierin steht das Siloxen der Kohle sehr nahe. Gleich dieser ist es hydrophob und adsorbiert apolar. Um nicht unnötigerweise das zu wiederholen, was schon mit der Kohle gemacht ist, haben wir uns nur auf wenige Stoffe beschränkt und am eingehendsten die Adsorption von Fettsäuren an Siloxen studiert. All die Regelmässigkeiten, die von den Untersuchungen mit Kohle bekannt sind, finden sich beim Siloxen wieder. Es sind jedoch auch manche Abweichungen vorhanden, die dem individuellen Charakter des Siloxens als Adsorbens entspringen.

Anfänglich wurden die Versuche ähnlich ausgeführt, wie man es bei der Kohle gewöhnt ist, d. h. zu jeder neuen Adsorptionsmessung diente eine neue Probe Siloxen. Nun stand uns aber reines Siloxen während der ganzen Arbeit leider nur in sehr kleinen Mengen zur Verfügung. Wir haben deshalb unsere Versuche mit Hilfe eines besonders gebauten Adsorptionskölbchens ausgeführt. Es gelingt auf diese Weise eine ganze Adsorptionsisotherme mit nur einer Portion Adsorbens aufzunehmen.

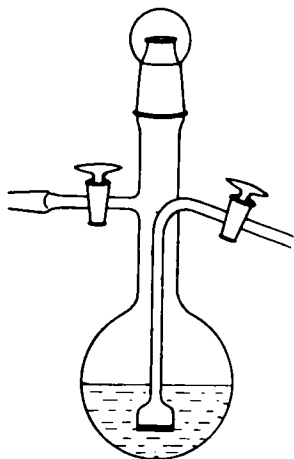


Fig. 6.

Das Kölbchen ist in Fig. 6 abgebildet. Es stellt ein gewöhnliches Vakuumkölbchen dar, in dessen Innern sich ein seitlich eingeschmolzenes, kleines Glasfrittenfilter befindet. Mit Hilfe dieses Filters gelingt es, aus dem Kölbchen Filtratproben der Lösung zu entnehmen. Man kann auf diese Weise die Konzentration der Lösung im Kölbchen fortschreitend ändern, indem man eine der entnommenen Probe gleiche Menge frischer Lösung anderer Konzentration von oben zufließen lässt. Das Adsorbens bleibt während der ganzen Dauer des Versuches im Kölbchen. Der Versuch wird so ausgeführt, dass man das abgewogene Adsorbens mit einer Adsorptivlösung von bekanntem Volumen und Konzentration bis zur Einstellung des Gleichgewichtes im Kölbchen schüttelt. Daraufhin wird eine Filtratprobe in einen graduierten Messzylinder abgezogen, titriert und so die Gleichgewichtskonzentration  $c$  ermittelt. (Die das Filter ausfüllende Flüssigkeitsmenge wird mit Stickstoff zurückge-

drückt.) Jetzt gibt man dieselbe Anzahl Kubikzentimeter aber von anderer (bekannter) Konzentration von oben zu, und schüttelt wieder. So kann man beliebig viele Werte für die Adsorptionsisotherme bestimmen. Die Anfangskonzentrationen, die man für die Ermittlung der adsorbierten Menge  $a$  braucht, müssen jedesmal aus den Titrationsdaten berechnet werden. Dies ist ein Nachteil der Methode. Sie setzt ein peinlich genaues Arbeiten voraus und vor allen Dingen äusserst genaue Konzentrationsbestimmungen.

Deshalb musste die Methode zuerst geprüft werden. Wir haben das in der Weise getan, dass wir die Adsorptionsisotherme der Propion-

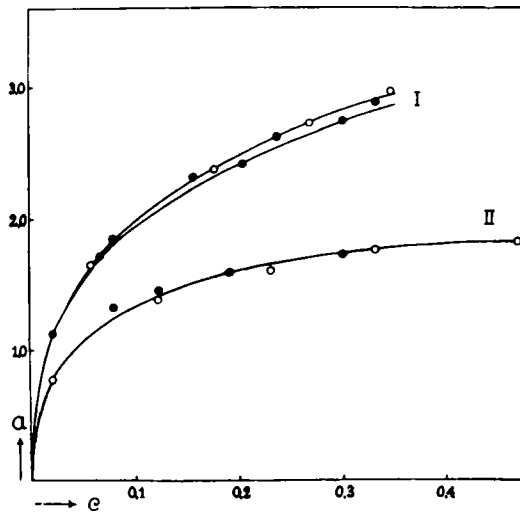


Fig. 7.

säure an ein und derselben Blutkohle auf dreierlei Art bestimmten. Erstens nicht im Adsorptionskölbchen, sondern nach dem üblichen Verfahren durch Schütteln der Lösung mit den Einzelportionen des Adsorbens und Abfiltrieren. Die zwei anderen Kurven wurden im Kölbchen bestimmt, die eine, indem man die Konzentration stetig wachsen liess, und die andere, indem man mit der Konzentration herunterging. In der Fig. 7 stellt die Kurvengruppe I die Versuche mit Kohle dar. Die innen mit Kreuzen versehenen Kreise bezeichnen die erste mit Einzelportionen gewonnene Kurve. Die weissen Kreise gehören der aufsteigenden, die schwarzen der absteigenden, im Kölbchen gewonnenen Kurve an. Wie man sieht, fallen die beiden letzten Kurven vollständig zusammen; die erste liegt ein klein wenig tiefer.

Will man die Methode für Siloxen verwenden, so ist noch ein Umstand in Erwägung zu ziehen: ob sich das Siloxen während der ganzen Versuchsdauer nicht zersetzt. Um dem vorzubeugen, muss das Kölbchen, das aus Jenaerglas geblasen ist, stets mit Stickstoff gefüllt sein, und in einem Gummisack steckend, mit Eis gekühlt werden. Wie weit das Siloxen hierbei unverändert bleibt, wurde folgendermassen geprüft: Wir bestimmten die Adsorptionsisotherme der Buttersäure an Siloxen und zwar von kleinen  $c$ -Werten zu höheren ansteigend und dann wieder zum Anfangspunkt zurückkehrend. Fallen die beiden Äste — der aufsteigende und der absteigende — zusammen, so ist das Siloxen unverändert geblieben. Zugleich wäre damit ein Beweis geliefert, dass sich die Adsorptionsgleichgewichte von beiden Seiten her eindeutig einstellen. Beides hat das Experiment bestätigt, wie aus der unteren Kurve II der Fig. 7 hervorgeht. Die weissen Kreise gehören hier wieder dem aufsteigenden, die schwarzen dem absteigenden Aste an.

Im einzelnen wurden die Adsorptionsversuche folgendermassen ausgeführt: Das Siloxen wird aus kleinen Ampullen im Stickstoffstrom in das vorher evakuierte und gewogene Adsorptionskölbchen eingefüllt, das Kölbchen an die Vakuumapparatur angeschlossen und 8 bis 10 Stunden unter gleichzeitigem Evakuieren im Wasserbade auf  $100^\circ$  erhitzt. Dieses letztere ist nötig, um das Siloxen von Petroläther, der vom Auswaschen bei der Darstellung her stammt, vollständig zu befreien. Das Kölbchen wird wieder gewogen und mit reinem Stickstoff gefüllt. Man lässt von oben, indem das Kölbchen dauernd mit Stickstoff gespült wird, aus einer Bürette die Lösung zufließen, setzt die Schliffkappe wieder auf, und schüttelt das Kölbchen samt dem Eisbeutel, in dem es sich befindet, etwa 10 Minuten mit der Hand. Weiter verfährt man, wie es oben beschrieben wurde. Die nicht adsorbierenden Verunreinigungen, die das Siloxen enthält ( $Si$ ,  $FeSi_2$ ,  $CaSi_2$ ), werden nachträglich bestimmt und von der Gesamtmasse abgezogen. Es muss noch bemerkt werden, dass das Wasser, welches zur Verwendung kam, in reinem Stickstoffstrom ausgekocht wurde. Die Lösungen wurden in grossen zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt.

Für die Titration der organischen Fettsäuren benutzten wir — für verdünnte Lösungen — Barytlauge, für konzentrierte —  $CO_2$ -freie  $\frac{1}{10}$  norm. Alkalilauge. Im zweiten Falle wurden Mikrobüretten verwendet.

Es wurde zunächst die Adsorption von Fettsäuren an Siloxen studiert. Die Ergebnisse, die mit Hilfe des oben erwähnten Adsorptionskölbchens gewonnen wurden, sind in den Tabellen 2 bis 6 zusammengestellt. Neben den Gleichgewichtskonzentrationen  $c$  (in Molen pro Liter) stehen die beobachteten und die nach der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme berechneten Werte von  $a$  (adsorbierte Menge in Millimolen pro 1 g Adsorbens). Es stimmen die experimentell gefundenen mit den berechneten Werten sehr gut überein. Der Bau des Siloxens erlaubt es, die  $a$ -Werte direkt auch auf Mole Siloxen in der Grenzfläche zu beziehen.

Tabelle 2.

Ameisensäure an Siloxen.

$$\alpha = 0.597. \quad \frac{1}{n} = 0.778. \quad t = 0^\circ.$$

$c$	$a$ (beob.)	$a$ (ber.)
0.0523	0.053	0.060
0.1382	0.14	0.13
0.2959	0.24	0.23
0.4369	0.31	0.31

Tabelle 3.

Essigsäure an Siloxen.

$$\alpha = 1.551. \quad \frac{1}{n} = 0.661. \quad t = 0^\circ.$$

$c$	$a$ (beob.)	$a$ (ber.)
0.0343	0.14	0.17
0.0937	0.36	0.32
0.2109	0.59	0.55
0.4284	0.90	0.89
0.6363	1.14	1.20

Tabelle 4.

Propionsäure an Siloxen.

$$\alpha = 1.755. \quad \frac{1}{n} = 0.323. \quad t = 0^\circ.$$

$c$	$a$ (beob.)	$a$ (ber.)
0.0434	0.61	0.64
0.0898	0.82	0.81
0.1384	0.96	0.93
0.2167	1.09	1.07
0.3374	1.26	1.24
0.4785	1.35	1.38

Tabelle 5.

Buttersäure an Siloxen.

$$\alpha = 2.189. \quad \frac{1}{n} = 0.234. \quad t = 0^\circ.$$

$c$	$a$ (beob.)	$a$ (ber.)
0.0220	0.79	0.89
0.1210	1.39	1.34
0.2290	1.61	1.55
0.3303	1.77	1.69
0.4669	1.83	1.83

Tabelle 6. Valeriansäure an Siloxen.

$$\alpha = 3.457. \quad \frac{1}{n} = 0.334. \quad t = 0^\circ.$$

$c$	$a$ (beob.)	$a$ (ber.)
0.0128	0.82	0.81
0.0601	1.40	1.35
0.1326	1.72	1.76
0.1972	1.98	2.01
0.2666	2.22	2.22

Die entsprechenden  $a$ - $c$ -Kurven sind in der Fig. 8 abgebildet. In Fig. 9 sind sie im logarithmischen Netze aufgetragen. Wie die

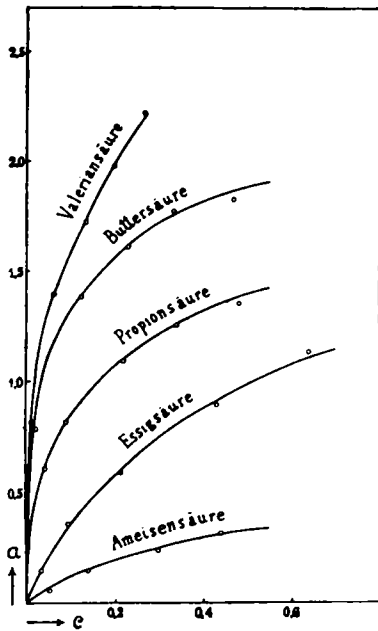


Fig. 8.

Fig. 8 zeigt, werden die Fettsäuren gemäss ihrer Stellung in der homologen Reihe adsorbiert. Die Valeriansäureisotherme liegt am höchsten, die Ameisensäureisotherme am tiefsten, wie es auch von der TRAUBESchen Regel gefordert wird. Die Ameisensäure, vielleicht auch die Valeriansäure, wird etwas schwächer adsorbiert, als es die Regel erwarten lässt. Immerhin ist der TRAUBESche Koeffi-

zient  $p = \frac{C_n}{C_n + 1}$  für die Säuren, die auf Essigsäure folgen, im Mittel 3.0. In den beiden nachfolgenden Tabellen (7 und 8) findet sich sowohl der Koeffizient  $p$ , d. h. ein Vergleich der Säurekonzentrationen bei konstanter, adsorbierter Menge, wie auch der Koeffi-

zient  $q = \frac{a_n + 1}{a_n}$ , d. h. ein Vergleich

der adsorbierten Mengen bei konstanter Gleichgewichtskonzentration.

Es verdient vielleicht bemerkt zu werden, dass Kohle im Falle von Ameisensäure eine entgegengesetzte Abweichung wie das Siloxen zeigt: sie wird von ihr zu stark adsorbiert. Es ist zur Zeit schwer zu sagen, worauf solche Abweichungen beruhen. Vielleicht kann man,

Tabelle 7. TRAUBESche Regel bei der Adsorption von Fettsäuren am Siloxen.

	Säure	$C$ (Mol pro Liter)	$\frac{C_n}{C_n + 1} = p$
$a = 0.3$	Ameisensäure . .	0.400	5.33
	Essigsäure . . . .	0.075	
$a = 1.0$	Essigsäure . . . .	0.500	3.13
	Propionsäure . . .	0.160	3.55
	Buttersäure . . . .	0.045	2.37
	Valeriansäure . . .	0.019	

Tabelle 8.

	Säure	$a$ (Millimol pro 1 g)	$\frac{a_{n+1}}{a_n} = q$
$c = 0.25$	Ameisensäure . .	0.21	3.20
	Essigsäure . . . .	0.67	1.70
	Propionsäure . .	1.14	1.44
	Buttersäure . . . .	1.64	1.32
	Valeriansäure . .	2.16	

was das Siloxen anbetrifft, die Erklärung in seinem besonders stark hydrophoben Charakter, hervorgerufen durch die  $Si-H$ -Bindungen, suchen. Die Ameisensäure, in welcher die hydrophile  $COOH$ -Gruppe

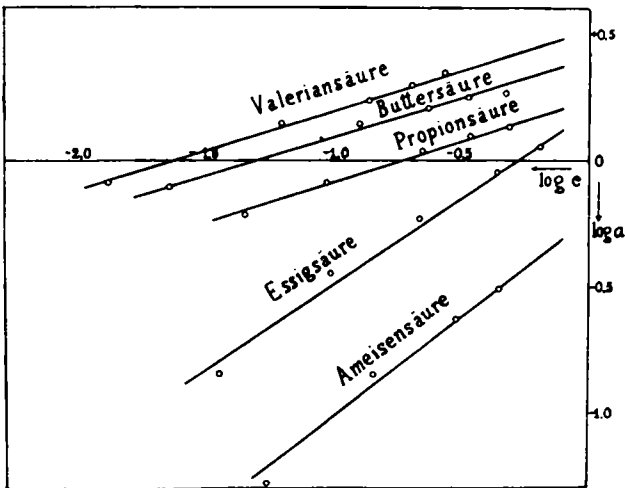


Fig. 9.

noch stark überwiegt, wird deshalb zu wenig adsorbiert. Ihre Neigung zum Wasser ist grösser, als zur hydrophoben Siloxenoberfläche. Das gleiche gilt zum Teil auch für Essigsäure, obwohl in dieser durch die hinzutretende  $CH_2$ -Gruppe der hydrophobe Charakter verstärkt wird. Auch im logarithmischen Netze aufgetragen, zeichnen sich die  $\log a - \log c$ -Geraden für die beiden Säuren durch ihre tiefe Lage aus.

Der Exponent  $\frac{1}{n}$  hat für die beiden Säuren sehr grosse Werte.

Derselben Erscheinung sind wir schon einmal früher begegnet, als wir den Einfluss der kapillaraktiven Stoffe auf die Lamellenstruktur

der entstehenden Siloxenblättchen betrachteten. Dieser Einfluss war bei der Ameisensäure und Essigsäure sehr schwach, um dann plötzlich bei der Propionsäure sehr stark zu werden. Wir suchten diese Erscheinung durch die zu kleine Länge der Kohlenwasserstoffkette der ersten beiden Säuren zu erklären.

Ausser den Fettsäuren werden auch andere Stoffe, wie Aceton, Alkohole, Benzoesäure, Phenol, Phenylthioharnstoff und andere von Siloxen gut adsorbiert, wie in halbquantitativen Versuchen nachgewiesen wurde. Die wässrigen Lösungen verschiedener Farbstoffe, wie Methylenblau, Kristallviolett, Indigocarmin usw. werden entfärbt. Man ist aber in diesem Falle nicht sicher, ob diese Entfärbung nur der Adsorptionswirkung des Siloxens zuzuschreiben ist, da es auch ein starkes Reduktionsmittel ist.

Bisher war die apolare Adsorption an Siloxen Gegenstand der Untersuchung. Versucht man ein Salz wie Anilinhydrochlorid zu adsorbieren, so findet keine oder nur eine unmerkliche Aufnahme statt. Anders wird aber das Verhalten, wenn das Siloxen durch Luft oder Wasser vorher oxydiert wird. Das schlecht benetzbare hydrophobe Siloxen verwandelt sich dadurch in ein hydrophileres, gut durch Wasser benetzbare Oxydationsprodukt. Abgesehen von der Oxydation der  $Si-Si$ -Bindungen zu  $Si-O-Si$ -Bindungen, werden auch die  $Si-H$ -Bindungen des Siloxens mit fortschreitender Oxydation in  $Si-OH$  verwandelt. Bei dem Endprodukt der Oxydation des Siloxens, einer Kieselsäure (die auch gleichen morphologischen Bau besitzt), wird die ganze Oberfläche mit  $OH$ -Gruppen bedeckt sein. Die so aus dem Siloxen entstehenden  $Si-OH$ -Gruppen wirken sauer, d. h. an Stelle der beweglichen  $H$ -Ionen können, einem bestimmten Gleichgewicht entsprechend, andere positive Ionen gebunden werden. Fettsäuren, die vom Siloxen so reichlich in rein apolarer Adsorption aufgenommen werden, werden von der Siloxen-Kieselsäure nicht messbar adsorbiert; sie vermag überhaupt nicht nennenswert organische Moleküle (Alkohole und andere neutrale organische Substanzen) apolar zu adsorbieren.

Lässt man Anilinhydrochloridlösung auf oxydierte Siloxene einwirken, so wird hydrolytische Adsorption beobachtet. Anilin wird adsorbiert, während der Gehalt an Chlorionen in der Lösung unverändert bleibt. Die Lösung ist stark sauer. Tabelle 9 gibt eine Versuchsreihe der Adsorption von Anilinchlorid bei verschiedenen Konzentrationen wieder. Das Anilin wurde mit Bromid-Bromat titriert,



und so die adsorbierte Menge gefunden ( $\alpha$ -Werte). Die Chlorionen wurden mit Silbernitrat bestimmt (Tabelle 9).

Tabelle 9. Anilinhydrochlorid an oxydiertem Siloxen.

$c$ (Mol pro Liter)	$\alpha$ (Millimol pro 1 g.)
0.0285	0.55
0.0855	0.70
0.1750	0.86
0.2050	0.89

An dieser Stelle ist auch zu erwähnen, dass oxydiertes Siloxen und Siloxenkieselsäure von Farbstoffen nur basische Farbstoffe stark adsorbieren.

Erklären lässt sich die hydrolytische Adsorption an diesen Verbindungen folgendermassen: Die Oberflächen enthalten in den  $Si-OH$ -Gruppen bewegliche  $H$ -Ionen. Diese an die Grenzfläche gebundenen  $H$ -Ionen können in Gegenwart von Salzen, wie hier z. B. Anilinhydrochlorid, in die Lösung wandern, wenn an ihre Stelle andere Kationen treten (Austauschadsorption). Vergleicht man diese Ergebnisse mit der FRUMKINSchen Auffassung<sup>1)</sup> der hydrolytischen Adsorption, so sieht man, dass im Gegensatz zu den von FRUMKIN benutzten leitenden Oberflächen, auf denen die Ladungen über die ganze Oberfläche gleichmässig verteilt sind, hier an Nichtleitern der Austausch der  $H$ -Ionen auf gewisse Bereiche der Oberfläche beschränkt bleiben muss, da die negativen Ladungen an die Orte, die die positiven  $H$ -Ionen abgeben, fixiert sind.  $SiO^- \dots H^+$ . Es findet Salzbildung statt. Zu berücksichtigen ist bei diesem Vorgang noch die reine Adsorption (VAN DER WAALSche Kräfte), die das Gleichgewicht sehr zugunsten der besser adsorbierbaren Ionen in der Grenzfläche verschieben kann.

Gleiches ist zu erwarten bei der Adsorption organischer Säuren an Oxysiloxenen. Das sind Siloxenderivate, in denen, unter Beibehaltung der  $Si-Si$ -Bindungen, nur die  $Si-H$ -Bindungen in  $Si-OH$  verwandelt werden. Die Oberfläche ist hier ebenfalls, wie bei den früher erwähnten oxydierten Siloxenen, mit  $OH$ -Gruppen bedeckt. Diese Oxysiloxene wirken aber als Basen, die ganze negativ geladene  $OH$ -Gruppe ist gegen negative Ionen austauschbar (Salzbildung der Oxysiloxene)<sup>2)</sup>. Hier ist voraus zu sehen, dass selbst schwache organische

<sup>1)</sup> A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA, Berl. Ber. 60, II, 1816. 1927.

<sup>2)</sup> KAUTSKY und THIELE, Z. anorgan. Chem. 173, 115. 1928.

Säuren, die aber stark adsorbierbar sind, stärkere Salzbildung veranlassen können als Salzsäure z. B. und ähnliche andere starke Säuren. Man sieht in diesem Falle deutlich den Unterschied zwischen der apolaren Adsorption z. B. der Fettsäuren an dem hydrophoben Siloxen und der polaren Aufnahme derselben Verbindungen an Oxysiloxenen. Die Lagerung der Moleküle in den Grenzflächen ist in beiden Fällen eine ganz verschiedene. Der Siloxenoberfläche ist die Kohlenwasserstoffgruppe der Fettsäuren zugekehrt, der Oxysiloxengrenzfläche die ionisierte Carboxylgruppe der betreffenden Säuren<sup>1)</sup>.

Viele Kolloide, besonders hydrophile wie z. B. die biologisch wichtigen Eiweissstoffe, Zellulose usw., zeigen bekanntlich ebenfalls Austauschadsorption. Solche hochpolymeren Stoffe sind, wie auch angedeutet wurde, schon in mehreren Fällen als Faden- oder Blättchenpermutoider erkannt worden. Es ist nicht verwunderlich, wenn die Organismen sich permutoider Strukturen bedienen. Solche Strukturen geben ein Maximum an stofflicher Ausnützung, da sie die grösstmögliche Oberfläche (also die grösstmögliche Anzahl freier Reaktionsorte) bei geringster Stoffmenge besitzen.

Weiter sei noch erwähnt, dass die Austauschadsorption zu berücksichtigen ist bei der Chemiluminescenz von basischen Farbstoffen<sup>2)</sup>, die — an Silicon oder oxydiertes Siloxen gebunden — durch Übertragung der Energie von den in Oxydation befindlichen Grenzflächen zum Leuchten erregt werden. Die Energieübertragung erfolgt danach nicht auf neutrale adsorbierte Farbstoffmoleküle, sondern gewissermassen intramolekular, auf die gebundenen Ionen. Da allgemein Energieübertragungen an Grenzflächen biologisch äusserst wichtig sind, so lohnt es sich vielleicht die Frage aufzuwerfen, ob solche Vorgänge nicht meist intramolekular, d. h. auf örtlich chemisch fixierte Moleküle oder Gruppen, erfolgen. Das würde die hohen Energieausbeuten und die Spezifität derartiger biologischer Vorgänge erklärlich machen.

Siloxen und seine Derivate können als geeignete einfache Modelle für die Untersuchung solcher Vorgänge angesehen werden, die sonst an chemisch und morphologisch komplizierten, leicht veränderlichen Grenzflächen vor sich gehen. Die Eigenart des Siloxens und seiner Derivate liegt vor allem darin, dass sie aus chemisch und morphologisch einfachen, definierten, ausserordentlich reaktionsfähigen Grenz-

---

<sup>1)</sup> KAUTSKY und HIRSCH, Z. anorgan. Chem. 170, 1. 1928.    <sup>2)</sup> KAUTSKY und NEITZKE, Z. Physik 31, 60. 1925.

flächen bestehen, die eine ganz besondere chemische Verwandlungsfähigkeit besitzen. Sie eignen sich daher für das Studium der Abhängigkeit der Grenzflächenvorgänge von der chemischen Natur der Oberfläche.

#### Zusammenfassung.

1. Siloxen ist ein chemisch und morphologisch definiertes Adsorbens.

2. Der Bau des Siloxens wird diskutiert und es wird gezeigt, dass er einfacher als der anderer Adsorbentien ist.

3. Polare kapillaraktive Stoffe mit langer Kohlenstoffkette bewirken, bei der Herstellung des Siloxens zugesetzt, eine starke Auflockerung des Lamellenbaues.

4. Im Gegensatz zu anderen Adsorbentien findet man auch bei verschieden hergestellten Siloxenen immer nur eine Adsorptionsisotherme gegenüber einem bestimmten Adsorptiv.

5. Bei spezifischen Gewichtsbestimmungen (nach einer besonderen Methode) stellt sich das spez. Gewicht im Gegensatz zur Kohle infolge des einfachen Baues sofort ein.

6. Das Siloxen erweist sich als ein sehr gutes Adsorbens, das in wässriger Lösung viele organische Stoffe apolar zu adsorbieren vermag. Die Adsorptionsisothermen der Fettsäuren wurden aufgenommen. Sie folgen gut der TRAUBESCHEN Regel.

7. Oxydierte Siloxene zeigen Austauschadsorption gegenüber Anilinhydrochlorid. Nur die positiven Ionen werden gebunden.

---

Herrn Prof. FREUNDLICH sind wir für seine Anteilnahme an dem Gange der Untersuchungen zu ausserordentlichem Danke verpflichtet.

---