

GASCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

GY. SZÉKELY, T. KORMÁNY, GY. RÁCZ und Frau G. TRAPLY

Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958)

Es werden die Ergebnisse von zwei Versuchsserien mitgeteilt.

In der ersten wurde versucht, die von uns bereits früher entwickelte dynamische Meßmethode der Adsorption bzw. Mischadsorption auf die Messung der Absorption bzw. Mischabsorption anzuwenden. Das Gas oder das Gasgemisch wurde auf einer Kolonne chromatographiert, die aus einer mit Lösungsmittel benetzten Trägersubstanz bestand. Die gelöste Gasmenge wurde aus der zugeführten und aus der die Kolonne verlassenden Stoffmenge berechnet. Die Benetzung der Trägersubstanz geschah durch das Durchspülen der Kolonne mit dem Lösungsmittel. Dem folgte bei Flüssigkeiten mit höherem Dampfdruck ein mildes Ansaugen, während bei Flüssigkeiten mit niedriger Tension vorsichtiges Zentrifugieren vorgenommen wurde, bis in beiden Fällen die Tropfenbildung unterblieb. Die Meßmethode bewährte sich recht gut und lieferte bei Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität und kleiner Oberflächenspannung Ergebnisse, welche mit den statischen Kontrollmessungen gänzlich übereinstimmten. Bei Flüssigkeiten mit höherer Viskosität wurden jedoch Löslichkeitswerte erhalten, die wesentlich niedriger waren als die statisch gemessenen Werte. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß sich das Löslichkeitsgleichgewicht in den (infolge der höheren Viskosität) dickeren Flüssigkeitsfilmen langsamer einstellt, weshalb die Lösung der letzten aufgenommenen Gasmengen chromatographisch nicht mehr verfolgt werden konnte. In der unlängst erschienenen Mitteilung von J. TÓTH und L. GRÁF [1] wurden ähnliche Erfahrungen beschrieben. Es wurde versucht, dünnere Filme herzustellen durch Benetzung und Abtropfenlassen bei einer Temperatur, die weit über der Meßtemperatur lag. Die Flüssigkeitsmenge auf der Trägersubstanz wurde dadurch wesentlich verringert, die gemessenen Löslichkeitswerte aber blieben unverändert. Es mußte somit angenommen werden, daß auch die Dicke des Flüssigkeitsfilms unverändert blieb. Da die Flüssigkeit bei der Benetzung zweifelsohne die gesamte Oberfläche in Form eines dünneren Films bedeckt hat, so zeigte obiger Effekt an, daß der Film während der Abkühlung zerrissen und in geringere Flächen bedeckende Flüssigkeitsinseln geteilt wurde. Diese Annahme wurde bei der Verwendung einer adsorbierenden

Trägersubstanz (Silikagel) zur Gewißheit: in diesem Fall wurde nämlich der Löslichkeitswert von der aufgetragenen Lösungsmittelmenge abhängig. Mit größeren Flüssigkeitsmengen (bei voller Bedeckung der Oberfläche) wurde derselbe kleinere Löslichkeitswert, wie an inerte Trägersubstanz gemessen, während bei geringeren Lösungsmittelmengen (wenn also auch adsorbierende freie Oberflächenteile vorhanden waren) auch die statischen Meßergebnisse wesentlich übertreffende Werte erhalten werden konnten. Der bei höheren Temperaturen kontinuierliche Film wurde somit infolge der Abkühlung in Inseln zerrissen, so daß die Dicke des Filmes bei einer gegebenen Temperatur nicht unbeschränkt vermindert werden konnte. Wurde die Meßtemperatur schrittweise erhöht, so näherten sich die dynamisch gemessenen Löslichkeitswerte den statischen Ergebnissen (bei Verwendung von inerte Trägersubstanz). Dadurch wurde sowohl die Exaktheit der Messungen, wie auch die Richtigkeit der Deutung der Ergebnisse bekräftigt.

Das obige Benetzungsproblem läßt anschließend folgende Frage auftauchen. Falls die Bildung von Flüssigkeitsinseln als ein zum Gleichgewicht führender Vorgang anzusehen ist (auf Grund der Erfahrungen ist dies kaum zu bezweifeln), so muß der gleiche Zustand auch von der Adsorption her angenähert werden können. Wenn also die Flüssigkeit nicht durch die beschriebene Durchspülungsmethode, sondern aus der Dampfphase in der entsprechenden Menge auf die Oberfläche aufgetragen wird, so müßten sich die mehrmolekularen Flüssigkeitsinseln ebenfalls noch vor der vollen Bedeckung der Oberfläche ausbilden. Da aber die zu den Löslichkeitsbestimmungen verwendeten Lösungsmittel von hoher Viskosität für solche Versuche wegen ihres äußerst niedrigen Dampfdrucks nicht geeignet sind, so wurde als Lösungsmittel Azeton, als Gas Kohlendioxyd verwendet. Die schematische Versuchsanordnung wird in der nachstehenden Abbildung dargestellt:

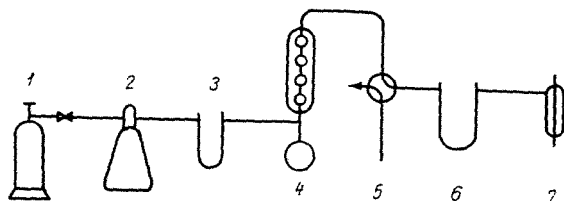


Abb. 1. Apparatur zur Messung der scheinbaren Löslichkeit von CO_2

1. Gasflasche, 2. Strömungsregler, 3. Wasserausfriervorlage, 4. Sättigungsgefäß für Azeton, 5. Umschalthahn, 6. temperierte Adsorbenskolonne, 7. Wärmeleitfähigkeitszelle. Als inertes Trägergas wurde Wasserstoff angewendet. Der Partialdruck des CO_2 betrug in allen Versuchen 456 mm Hg, der Gesamtdruck 1 Atm, während der Partialdruck des Azetons zwischen 90–266 mm Hg variiert wurde. Das geschah durch die Sättigung der Gasströme mit Azeton bei dessen Siedetemperatur, der anschließend eine Kondens-

sation in einem Kondensator folgte, welcher mit einem Ultrathermostaten temperiert war. Die Adsorbenskolonne wurde auf $29,8 \pm 0,1^\circ \text{C}$ temperiert. Der an den Hahn 5 anschließende zweite Wasserstoffstrom ergänzte den Gesamtdruck des CO_2 - und Azetonstromes auf 1 Atm. Sowohl dieser wie auch der Stickstoff- und CO_2 -Strom wurde durch entsprechende Bestandteile 2, 3, 4 der Versuchsanlage geleitet. Die Sättigungsgefäße wurden auf die gleiche Temperatur temperiert. Das Meßverfahren wurde in folgender Weise durchgeführt. Die Silikagelsäule wurde bei einem gegebenen Partialdruck des Azetons bis zur Gewichtskonstanz gesättigt; anschließend wurde der Totraum (bei

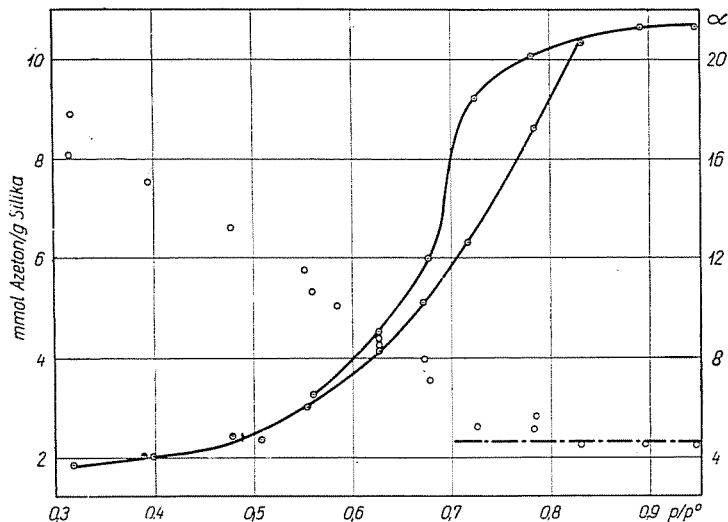


Abb. 2. Isotherme von Azeton auf Silikagel bei $29,8 \pm 0,1^\circ \text{C}$

jedem Punkt der Azetonisotherme) mit Stickstoff als zweitem inertem Gas gemessen. Hierauf wurde bei unverändertem Partialdruck des Azetons der Kolonne ein CO_2 -Strom zugeführt und dessen Durchbruch durch Leitfähigkeitsmessung indiziert. Die Menge des gebundenen CO_2 konnte aus der Durchbruchzeit, dem Totraum und der Zuführungsgeschwindigkeit berechnet werden. Da auch die aufgetragene Azetonmenge bekannt war, konnten scheinbare Löslichkeitswerte erhalten werden. Durch den Vergleich der Gewichtsänderung der Säule mit der aus den Durchbruchzeiten berechneten Menge gebundenen Kohlendioxyds, überzeugten wir uns darüber, daß durch die Adsorption des Kohlendioxyds in diesem extremen Fall der Mischadsorption keine meßbaren Mengen des anderen Adsorbats (Azeton) verdrängt werden: die aufgetragene Menge Azeton erwies sich innerhalb 1 promill als konstant. Die Ergebnisse der Meßreihe sind in nachfolgenden zwei Diagrammen enthalten. Aus Abb. 2. ist ersichtlich, daß die Azetonisotherme zum Typ BET

IV. gehört und eine Hysterese aufweist. Die mit *o* bezeichneten Punkte stellen die scheinbaren Löslichkeitswerte dar. Die Linie auf der rechten Seite zeigt die statisch in reinem Azeton gemessene Löslichkeit des CO_2 an (bei derselben Temperatur und Druck). Die scheinbare Löslichkeit erreicht diesen Wert erst im zweiten horizontalen Abschnitt der Azetonisotherme.

Abbildung 3. zeigt die Veränderung der scheinbaren Löslichkeit als Funktion der aufgetragenen Azetonmenge. Es ist ersichtlich, daß diese Werte nur von der Azetonmenge abhängig sind, sie werden von der Hysterese nicht beeinträchtigt.

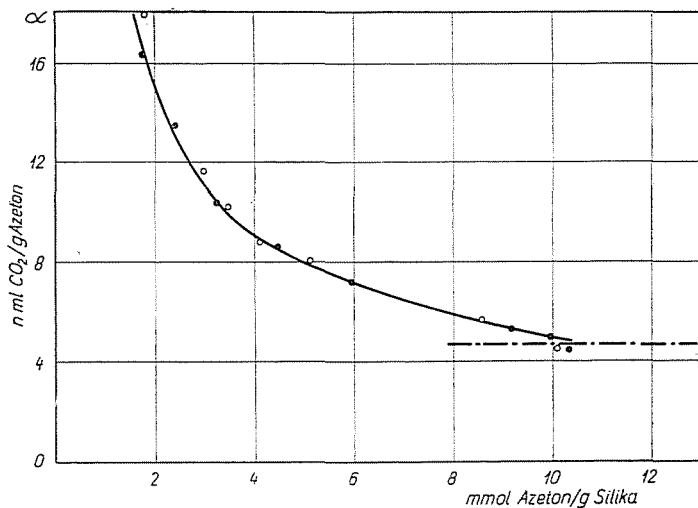


Abb. 3. Scheinbare Löslichkeit des CO_2 in adsorbiertem Azeton

Die Möglichkeit eines kapillaren Filtriereffektes wurde durch entsprechende Versuche ausgeschlossen; es wurde festgestellt, daß die gesamte Oberfläche sowohl den Azeton- wie auch den CO_2 -Molekülen gleichermaßen zugänglich ist. Infolgedessen konnte die Größe der scheinbaren Löslichkeitswerte, die jene in normaler Flüssigkeit gemessene überschritt, nur dadurch erklärt werden, daß freie adsorbierende Oberflächenteile vorhanden sind, welche durch die adsorptiv gebundenen Gasmengen die tatsächlich gelösten Mengen bis auf den Wert der gemessenen scheinbaren Löslichkeiten vergrößern. Da in der Versuchsserie auch der dem niedrigsten Azetondruck entsprechende Isothermenpunkt eine Belegung darstellt, welche die monomolekulare Schicht (der BET-Vorstellung gemäß) übersteigt, die letzten Punkte aber einer etwa sechsmolekularen Belegung entsprechen, spricht die Anwesenheit von freien Oberflächen dafür, daß mindestens ein Anteil des Azetons auf der Oberfläche in Form polymolekularer Flüssigkeitsinseln zugegen ist. Diese Versuchserfahrung stimmt mit den Ergebnissen der oben beschriebenen Benetzungsversuche

völlig überein. Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse ist die Deutung dieser Ergebnisse recht schwer. Die Erscheinungen scheinen für die Richtigkeit der BET-Theorie zu sprechen; mit Rücksicht indessen auf die Kritik, die diese erfuhr, wird die Richtigkeit der Theorie durch diesen Einklang mit den experimentellen Ergebnissen nicht unbedingt erwiesen. Daß die BET-Gleichung zur Beschreibung von Isothermen geeignet ist, pflegt man eher dem Umstand zuzuschreiben, daß die Fehler, die aus einigen Voraussetzungen der Theorie stammen, einander kompensieren.

Wollen wir irgendeine energetische Erklärung versuchen, so müssen wir offenbar die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und die daraus berechenbare molare Oberflächenenergie in Betracht ziehen. Wird die molare Oberflächenenergie der normalen Flüssigkeiten mit den differentialen netto Adsorptionswärmern verglichen, so kann (auf Grund der zur Verfügung stehenden spärlichen zuverlässigen Angaben) festgestellt werden, daß die Adsorptionswärmern der zweiten adsorbierten Schicht in jedem Fall kleiner als die molaren Oberflächenenergien sind, während die Adsorptionswärme der ersten Schicht mit den molaren Oberflächenenergien ungefähr übereinstimmt.

Werden in erster Annäherung die Veränderungen der freien Enthalpie als proportional zu den obigen Energien betrachtet, so kann für die Bildung der Flüssigkeitsinseln — nach der Ausbildung der ersten Schicht unbedingt, doch in vielen Fällen wahrscheinlich auch noch vor deren vollständiger Ausbildung — ein Gewinn an freier Energie oder Enthalpie erhalten werden. Neben der Verringerung der Flüssigkeitsoberfläche hat die Bildung der plurimolekularen Flüssigkeitsinseln auch eine Zunahme der Entropie zur Folge, da die Bewegungsmöglichkeit der Moleküle in diesem Fall zunimmt; dies dürfte auch einen Beitrag zur Abnahme der freien Energie bedeuten. Es darf auch nicht im voraus die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß in gewissen Fällen die Oberflächenspannung der monomolekularen oder mehrere Moleküle dicken Flüssigkeitsschicht die der normalen Flüssigkeit übertrifft.

Auf Grund der obigen Untersuchungen ergibt sich über den Verlauf der Dampfadsorption folgendes Bild: die ersten Portionen des Adsorbats bringen eine locker belegte Oberfläche zustande. Bei einer gewissen Moleküldichte an der Oberfläche setzt die Bildung der mehrmolekularen Flüssigkeitsinseln ein. Mit steigendem Gleichgewichtsdruck nimmt (bis zu einer gewissen Grenze) sowohl die Dicke dieser Inseln, wie ihre Ausbreitung zu; gleichzeitig wächst auch die Moleküldichte an den von den Inseln frei gelassenen Oberflächen teilen. Diese lockere Schicht, die als zweidimensionales Gas betrachtet werden kann, übt einen Lateraldruck auf die Flüssigkeitsinseln aus. Eine volle Belegung dieser letztgenannten Oberflächen tritt erst bei relativem Druck = 1 ein, wie dies auch durch den mitgeteilten Adsorptionsversuch bestätigt wird.

Es sei bemerkt, daß mit Hilfe der entworfenen Hypothese auch die Hysterese des Benetzungswinkels zu deuten ist. Beim Eintauchen der Platte

(Winkelmessung) entsteht auf deren Oberfläche oberhalb des Flüssigkeitsniveaus durch Dampfadsorption ein lockerer Film, der einen Lateraldruck auf die Flüssigkeit ausübt. Der oben beschriebene Verlust an freier Energie (der Oberflächenspannung entstammend) wirkt der Benetzung entgegen. Auf der benetzten Oberfläche bleibt (oft aus rheologischen Gründen) eine polymolekulare Flüssigkeitsschicht bestehen; durch die Abwesenheit des Lateraldruckes wird bei zurückgehendem Winkel der durch die Oberflächenzunahme bedingte Arbeitsaufwand geringer. Eine hinlängliche Erklärung bietet diese Hypothese hauptsächlich in dem Fall, wenn die Oberflächenspannung der wenige Moleküle dicken (z. B. monomolekularen) Flüssigkeitsschicht die der normalen Flüssigkeit übertrifft. Die ganze Vorstellung ist derjenigen analog, die über die Filme auf Flüssigkeitsoberflächen entstand.

Der Wert einer Hypothese (so wollen wir unsere Erörterungen einschätzen) wird durch ihr Deutungsvermögen bedingt. Wir möchten indessen unsere Anschauung, die zur Deutung der beobachteten Vorgänge wohl geeignet ist, durch weitere Experimentalergebnisse unterstützen.

Zusammenfassung

Es wurde die scheinbare Löslichkeit des CO_2 in adsorbiertem Azeton gemessen. Aus den hohen Löslichkeitswerten auch bei zur mehrmolekularer Bedeckung des Adsorbens genügenden Acetonmengen wird gefolgert, daß die Dampfadsorption unter Bildung von mehrmolekularen Flüssigkeitsinseln erfolgt. Es bleiben indessen adsorptionsfähige, unbedeckte Stellen auf der Adsorbensoberfläche anwesend. Als Erklärung dieser Erscheinungen wird auf den Einfluß der Oberflächenenergie des Adsorbats hingewiesen.

Literatur

1. FÁTH, J.—GRÁF, L.: M. Kém. Folyóirat 64, 85 (1958).

GY. SZÉKELY	}	Budapest XI., Sztoczek u. 2, Ungarn.
T. KORMÁNY		
GY. RÁCZ		
Frau G. TRAPLY		