HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	BENETZUNGSWÄRME ANORGANISCHER IONENAUSTAUSCHERN
Author(s)	SCHWAB, Georg-Maria; SCHWEIGER, Klemens
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 16(1), 29-34
Issue Date	1968
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24846
Type	bulletin (article)
File Information	16(1)_P29-34.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., Vol. 16, No. 1, pp. 29 to 34 (1968)

BENETZUNGSWÄRME ANORGANISCHER IONENAUSTAUSCHERN

Von

Georg-Maria SCHWAB und Klemens SCHWEIGER

Physikalisch-Chemisches Institut der
Universität München, Deutschland

(Received October 10, 1967)

Zusammenfassung

Heats of immersion have been measured with different aliphatic dipole liquids on molecular sieves 13X with different calcium content. The values in cal/g are proportional to the dipole moment for different derivatives of the same alkyl. They increase with increasing calcium content for the C_1 and C_2 molecules and decrease for the C_3 and C_4 molecules. Ramification decreases the heat of immersion, the number of C atoms increases it. The value of water is exceedingly high. The findings are explained by dipole forces, internal cross linking of the skeleton, lateral displacement, depolymerisation of the liquid and hydrolysis by water.

Einleitung

In einer vorhergehenden Mitteilung[1] wurden Benetzungswärmen organischer Dipolflüssigkeiten, hauptsächlich Butylverbindungen, an dotiertem Aluminiumoxid und an einem mehr oder weniger mit Calcium-Ionen beladenen Molekularsieb 13X mitgeteilt. Die Ergebnisse ließen ein Zusammenspiel von Oberflächenpolarität und innerer Vernetzung erkennen. Die Befunde wurden nunmehr ausgebaut, indem die Größe und Konstitution des aliphatischen Restes sowie der Calciumgehalt des Austauschers systematisch variiert wurden.

Experimentelles

Die kalorimetrische Titrationsmethode nach STOWE[2] ist in der vorigen Mitteilung beschrieben worden und wurde wiederum benutzt. Die Chemikalien waren gereinigte Handelspräparate. Das Molekularsieb 13X stammte von Roth (Karlsruhe) und hatte die Zusammensetzung: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2.5SiO_2 \cdot xH_2O$, kubisches Gitter mit $a = 24.95$ Å, eine innere Oberfläche von rund 700 m^2/g und eine Austauschkapazität von 6.37 mäq/g. Es wurde 15 Stunden bei 500° entwässert und in verschiedenen Mengen etwa 0.2 N $CaCl_2$–Lösung 24 Stunden

belassen, abgesaugt, ausgewaschen und wie oben entwässert. Der Austauschgrad wurde aus der komplexometrischen Titration der Restlösung bestimmt. Die Präparate wurden im Exsikator aufbewahrt.

Ergebnisse

Der frühere Befund,[1] daß die Benetzungswärme bei jedem Calciumgehalt des Austauschers streng linear mit dem Dipolmoment der Benetzungsflüssigkeit zunimmt, konnte jetzt mit Schärfe für die *n*-Butyl-, *n*-Propyl-, *s*-Butyl- und *i*-Propyl-Derivate (Amine, Alkohole und Aldehyde) bestätigt werden (Man kann sich hiervon durch Vergleich der Werte in den Abbildungen 1–3 bei jeweils gleichem Austauschgrad (% Ca) überzeugen). Aufschlußreicher war jedoch der jetzt systematisch studierte Einfluß des Ersatzes von Natrium durch Calcium im Zeolith-Gerüst des Austauschers. Früher war schon gefunden worden, daß *n*-Butanol eine Abnahme der Benetzungswärme (cal/g oder, was dem proportional ist, cal/cm^2) mit steigendem Calcium-Eintausch zeigt, und das war auf eine Art von innerer Vernetzung zurückgeführt worden; in Uebereinstimmung damit zeigte Methanol den Effekt nicht. Wir sehen jetzt in Abb. 1, daß dieser Effekt auch bei den Butyl-Aminen auftritt und in schwächerem Maße auch bei den Propyl-Aminen.

Was den Einfluß der Konstitution des Amins betrifft, sind die Benetzungswärmen umso kleiner, je verzweigter der Kohlenwasserstoffrest ist; offenbar behindern sich die mit der Aminogruppe an die innere Oberfläche gehefteten Moleküle seitlich und setzen so die Flächendichte und damit die Wärmeentwicklung je Flächeneinheit herab. Leider konnten mit unserer Methode die niedrigeren Glieder der Aminreihe nicht untersucht werden. Dies ist dann bei den Alkoholen in Abb. 2 geschehen.

Hier ist das Verhalten der Butyl- und Propylderivate dem der Amine völlig analog, nur liegen alle Werte wegen des größeren Dipolmoments um 5 cal/g höher. Auffallend ist aber hier das Verhalten von Methanol und Aethanol, bei denen sichtlich der "Vernetzungs"-Effekt wegen der Kleinheit der Molekel wegfällt und sich deshalb die mit dem Calcium-Einbau zunehmende Oberflächenpolarität in einer Zunahme der Benetzungswärme statt einer Abnahme bemerkbar macht. Am stärksten ist dieser Effekt beim Wasser (Abb. 3), wo wohl noch eine chemische Hydrolyse des Calciumsalzes hinzukommt. Deshalb fällt auch Wasser aus der Reihe Methanol-Äthanol-Propanol-Butanol heraus.

Diese Reihe, d.h. der Einfluß der Molekelgröße, ist an sich bemerkenswert. Sowohl in der Amin- wie in der Alkoholreihe haben die kleinen Molekeln die geringste Benetzungswärme, im Gegensatz zu dem, was oben über die

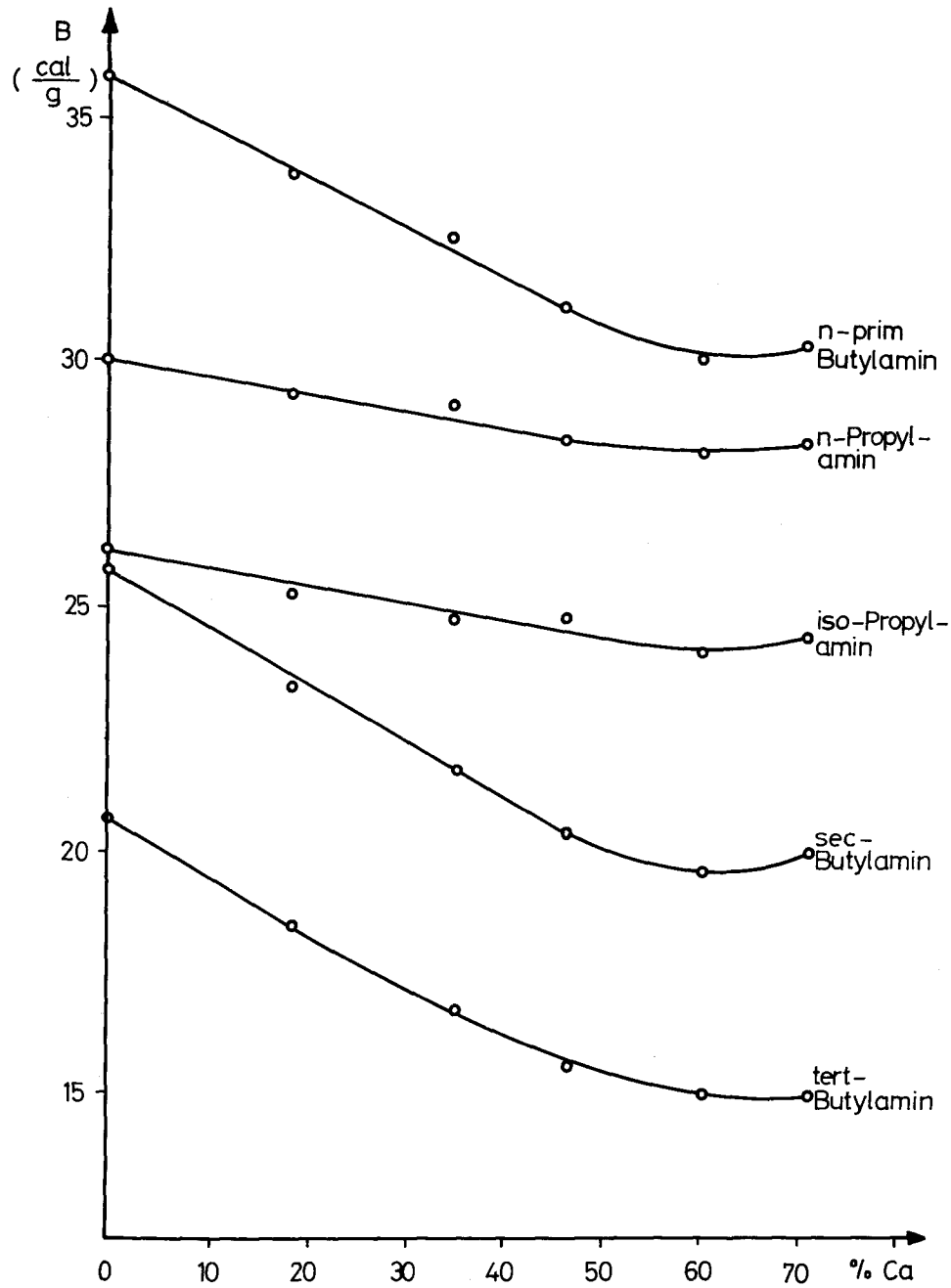

Abb. 1. Benetzungswärmen von Alkyl-Aminen in Abhängigkeit vom Ionenaustausch.

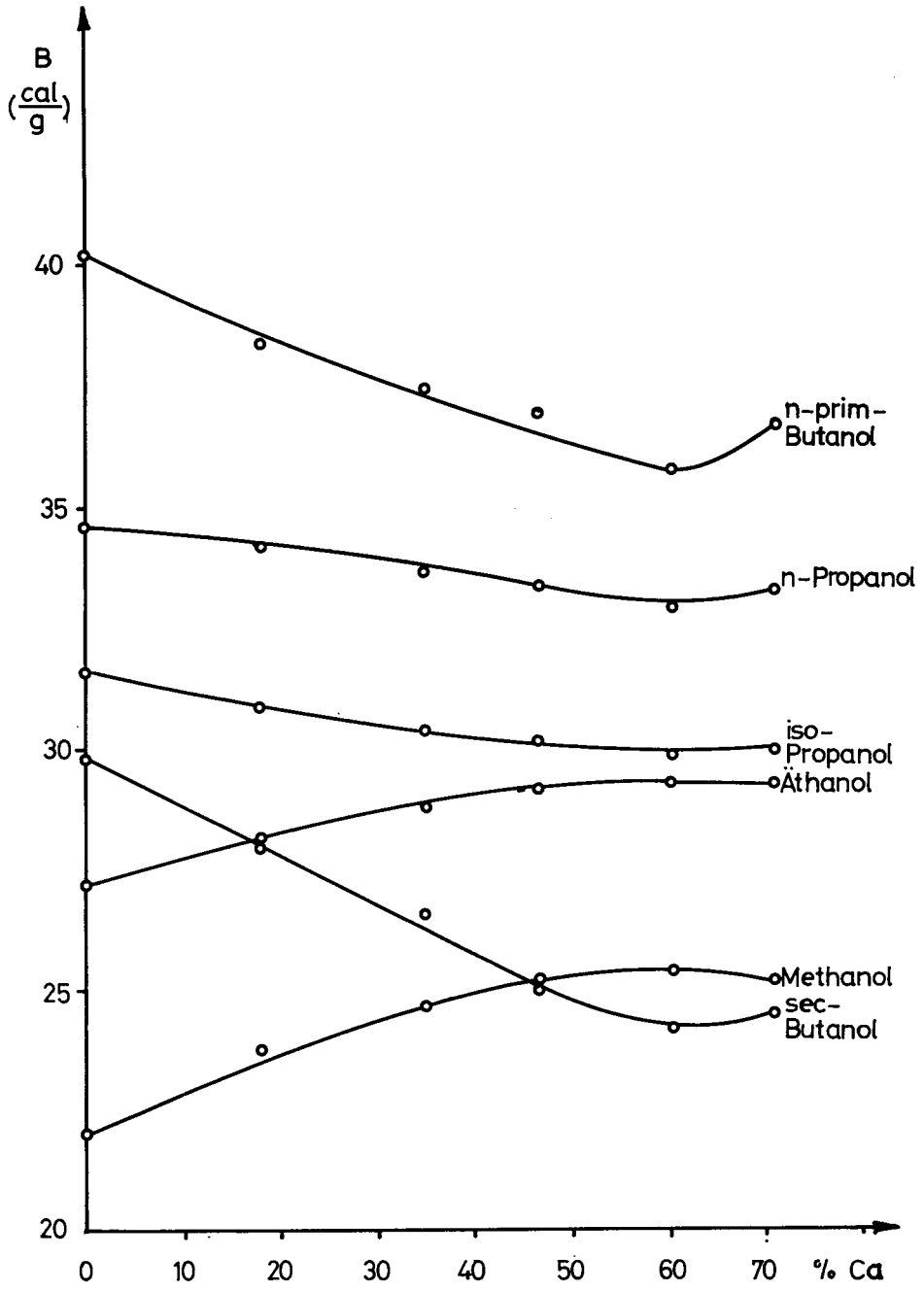

Abb. 2. Benetzungswärmen von Alkoholen in Abhängigkeit von Ioneaustausch.

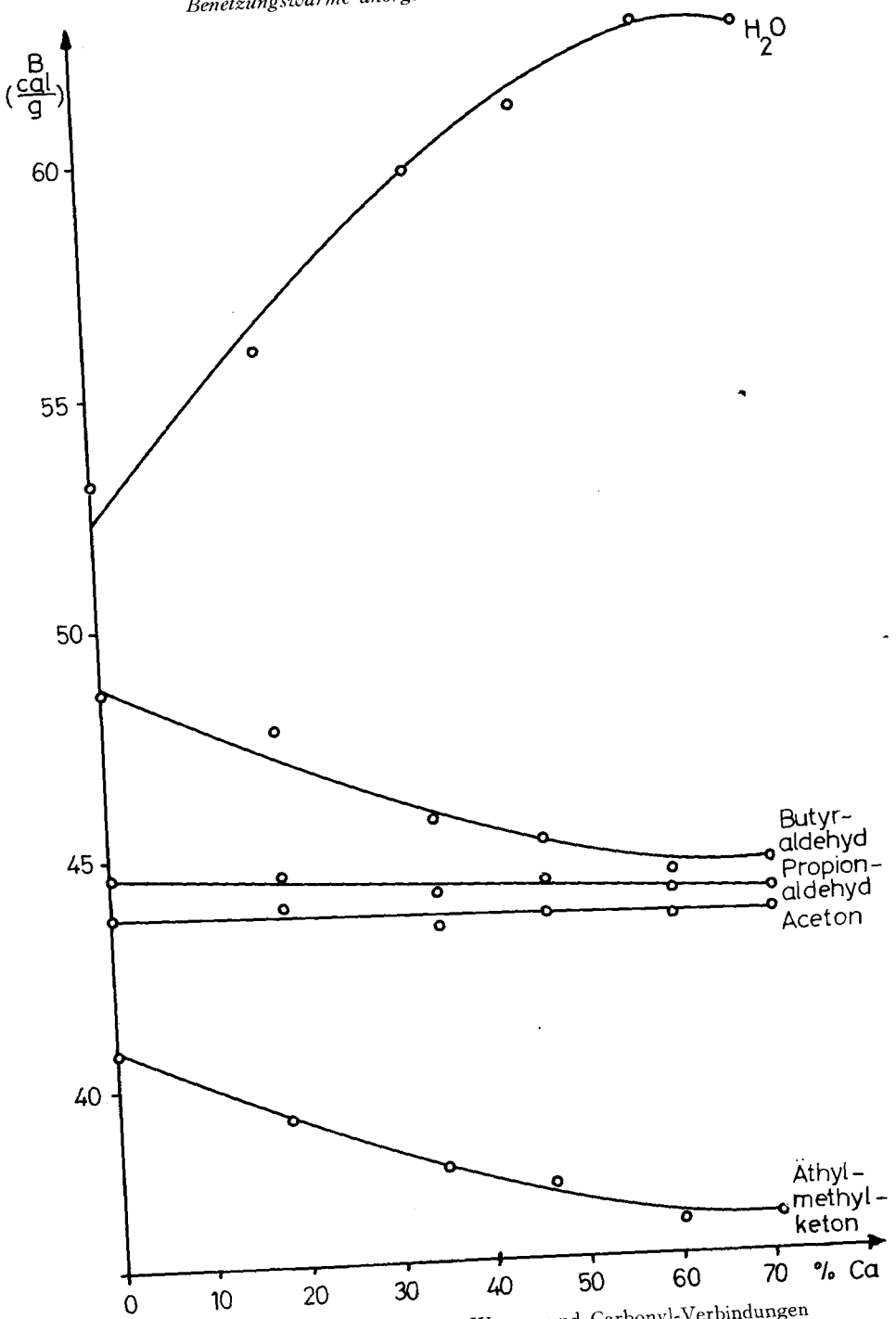

Abb. 3. Benetzungswärme von Wasser und Carbonyl-Verbindungen in Abhängigkeit vom Ioneaustausch.

seitliche Behinderung gesagt wurde. Es muß also noch ein anderer Effekt vorliegen, und das ist wahrscheinlich die Energie, die aufgebracht werden muß, um bei der Benetzung zunächst die Wasserstoffbrücken der Dipolassoziation in der Flüssigkeit zu öffnen. Dieser Betrag, der von der Wechselwirkung Dipol-Oberfläche abzuziehen ist, ist aber wiederum dem Dipolmoment symbat, sodaß die gefundene Proportionalität mit dem Dipolmoment erhalten bleibt. Er muß aber jetzt mit zunehmender Molekelgröße wegen des abnehmenden Assoziationsgrades geringer werden, sodaß die restliche Benetzungswärme vom Methyl- zum Butyl-Derivat zunimmt.

Abb. 3 zeigt schließlich noch einmal, daß der Einfluß der "Vernetzung" bei den C_4-Körpern Butyraldehyd und Methyl-äthylketon vorhanden, bei den C_3 Körpern Propionaldehyd und Aceton aber, ebenso wie in Abb. 1 und 2, sehr gering ist. Unter "Vernetzung" ist im Vorstehenden immer die Annahme verstanden, daß die Ca^{2+}-Ionen im Gegensatz zu den Na^{+}-Ionen solche Plätze innerhalb des Netzwerkes besetzen, wo sie den Durchtritt größerer Molekeln durch Fenster erschweren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchung.

Literatur

1) G.-M. SCHWAB und L. LASSACK, Kolloid-Zeitschrift, **206**, 37 (1965).

2) V. M. STOWE, J. Phys. Chem., **56**, 484 (1952).