

## 207. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche fein verteilter fester Stoffe.

II. Mitteilung<sup>1)</sup>

von Georg Karagounis.

(27. VIII. 53.)

Vor einiger Zeit berichteten wir<sup>1)</sup> über eine einfache Methode zur Bestimmung der inneren Oberfläche fein verteilter Stoffe, welche darauf beruht, dass man leicht schmelzbare organische Substanzen, wie Salol, p-Kresol, p-Chlorphenol, auf die festen Oberflächen ausbreitet und die so erhaltenen Mischungen in eine unterkühlte Schmelze der ausgebreiteten Substanz einträgt. Es liess sich durch Serienversuche zeigen, dass eine kritische Belegungsdichte für die festen Oberflächen existiert, oberhalb welcher die ausgebreiteten Substanzen als Kristallisationskeime für die unterkühlte Schmelze wirken und somit die Unterkühlung aufheben. Unterhalb dieser kritischen Belegungsdichte bleibt jedoch eine Keimwirkung aus. Es wurde experimentell bewiesen, dass dieser Übergang vom amorphen Zustand der ausgebreiteten Schicht zum „kristallinen Zustand“, bei welchem sie als Kristallisationskeim wirken kann, scharf ist, und dass er dazu benutzt werden kann, um den Feinheitsgrad, d. i. die spezifische innere Oberfläche, des fein verteilten Stoffes zu ermitteln.

Die kritische Belegungsdichte  $B_k$  setzt sehr wahrscheinlich ein bei der Vervollständigung einer kohärenten, monomolekularen und der Bildung einer bimolekularen Schicht der ausgebreiteten Substanz auf der festen Oberfläche. Letztere Schicht stellt einen zweidimensionalen, wachstumsfähigen Keim dar. Bezeichnet man die minimale Schichtdicke, welche notwendig und hinreichend ist, um auf der Oberfläche als Kristallisationskeim zu wirken, mit  $D_m$ , so lässt sich die spezifische Oberfläche  $F_s$  auf Grund der Formel:

$$F_s = \frac{B_k}{d \cdot D_m} \quad (1)$$

errechnen, wobei  $B_k$  die kritische Belegungsdichte ist und  $d$  das spezifische Gewicht der ausgebreiteten Schicht, unter der Voraussetzung, dass für die kohärente, monomolekulare bzw. bimolekulare Schicht das spezifische Gewicht das gleiche ist wie für das kompakte Material.

Zur Bestimmung der minimalen Schichtdicke  $D_m$  sind zwei Wege eingeschlagen worden. Einerseits wurden Glas- oder Kochsalzpulver von bekannter Oberfläche, d. h. bekannter Korngrösse (durch Siebung

<sup>1)</sup> I. Mitteilung, Helv. **36**, 282 (1953). Ein kurzer Auszug dieser Arbeit wurde am XIII. Internationalen Kongress für Chemie in Stockholm am 30. Juli 1953 vorgetragen.

durch Normalsiebe), zur Bestimmung von  $D_m$  verwandt, wobei der Wert von  $6,9 \text{ \AA}$  mit Salol als Ausbreitungssubstanz festgestellt wurde. Andererseits wurde ein  $\text{TiO}_2$ -Präparat, dessen innere Oberfläche nach der  $\text{N}_2$ -Adsorptionsmethode von *Brunauer & Emmett* durch *Harkins*<sup>1)</sup> zu  $13,7 \text{ m}^2/\text{g}$  bestimmt worden ist, benutzt<sup>2)</sup>). Als Ausbreitungssubstanz wurde p-Chlorphenol benutzt. Tab. 1 enthält die Werte der Belegungsdichten, welche zu der kritischen Belegungsdichte  $B_k$  führen. Sie beträgt  $2,39 \cdot 10^{-2} \text{ g p-Chlorphenol/g TiO}_2$ , woraus sich die minimale Schichtdicke  $D_m$  zu  $13,2 \text{ \AA}$  errechnen lässt.

**Tabelle 1.**

Bestimmung der kritischen Belegungsdichte  $B_k$  von  $\text{TiO}_2$  (Anatas) für p-Chlorphenol als Ausbreitungssubstanz.

Nr.	B g p-Chlorphenol/ g $\text{TiO}_2$	Impfwirkung	Nr.	B g p-Chlorphenol/ g $\text{TiO}_2$	Impfwirkung
1	$1,00 \cdot 10^{-3}$	negativ	6	$2,00 \cdot 10^{-2}$	negativ
2	$2,00 \cdot 10^{-3}$	negativ	7	$2,10 \cdot 10^{-2}$	negativ
3	$5,00 \cdot 10^{-3}$	negativ	8	$2,68 \cdot 10^{-2}$	positiv
4	$1,00 \cdot 10^{-2}$	negativ	9	$4,0 \cdot 10^{-2}$	positiv
5	$1,50 \cdot 10^{-2}$	negativ	10	$6,0 \cdot 10^{-2}$	positiv

Wie bereits in der ersten Mitteilung dargelegt wurde, muss die Schichtdicke  $D_m$  sowohl von der Natur der Substanz, ihrer Orientierung auf der Oberfläche, wie auch von der Natur der festen Unterlage abhängen. Darum ist es für die Ermittlung des Feinheitsgrades eines Pulvers vorteilhafter, direkt die Werte von  $B_k$  zu verwenden, welche in hypothesenfreier Weise eine Funktion des Feinheitsgrades darstellen, und die Frage nach einer „universellen“ minimalen Schichtdicke vorläufig offenzulassen, bis weiteres Material angesammelt ist.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung haben wir nach einer Eigenschaft der Unterlage gesucht, welche die kritische Belegungsdichte der ausgebreiteten Schichten anzeigen soll. Im Falle von fein verteilten Stoffen mit guter metallischer Leitung oder elektronischer Halbleitung erweist sich die Leitfähigkeit als ein geeignetes Mittel, um die kritischen Belegungsdichten zu erfassen. Es lässt sich zeigen, dass eine plötzliche Verminderung der Leitfähigkeit bei diesen kritischen Belegungswerten eintritt. Fig. 2 zeigt am Beispiel des Silberpulvers, dessen Körner mit steigenden Mengen von Salol oberflächlich belegt wurden, dass ein scharfer Abfall der elektrischen Leitfähigkeit dann ein-

<sup>1)</sup> *E. Harkins*, The Physical Chemistry of Surface Films, S. 283 (1952).

<sup>2)</sup> Wir verdanken dieses  $\text{TiO}_2$ -Präparat (Anatas) der Liebenswürdigkeit von Herrn Dr. *Dahlstrom* von der *National Lead Company*, South Amboy, N. J., dem wir auch an dieser Stelle bestens dafür danken möchten.

setzt, wenn die ausgebreiteten Schichten keimaktiv in bezug auf die unterkühlte Schmelze werden, d.h. wenn eine kohärente Salolschicht auf dem Silberkorn sich gebildet hat.

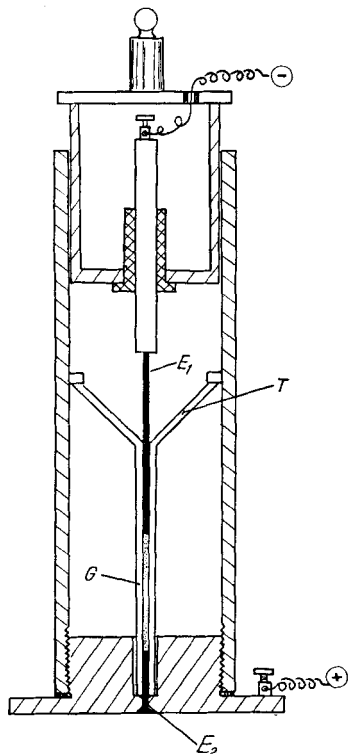


Fig. 1.

Abgewogene Mengen des Silberpulvers wurden mit steigenden Volumina einer ätherischen Salollösung versetzt, der Äther abgedampft, die Gemische kurz auf  $50^{\circ}$  erhitzt, damit eine gute Ausbreitung des Salols über die Silberkörner gewährleistet wird, im Exsikkator getrocknet und auf  $-15^{\circ}$  abgekühlt, damit eine etwaige Unterkühlung der ausgebreiteten Schichten aufgehoben wird. Dann wurde die elektrische Leitfähigkeit der so hergestellten Silberpulver unter genau eingehaltenem Druck ermittelt. Die dazu benutzte Apparatur (Fig. 1) besteht aus einem Glasrichter T, welcher in einer Kapillarröhre G endet. In letztere wird das Pulver portionsweise eingeführt und jedesmal zwischen den zwei Elektroden  $E_1$  und  $E_2$  mit genauen Gewichten gepresst (die Elektrode  $E_1$  ist als Presskolben ausgebildet). Der angewandte Druck betrug  $49 \text{ kg/cm}^2$ . Es wurde der Spannungsabfall an den Enden der Kapillarsäule des Pulvers bei bestimmter Stromstärke mit Gleichstrom ermittelt und daraus und aus Länge und Querschnitt der Säule die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  des gepressten Pulvers berechnet.

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, dass mit steigender Belegungsichte die Leitfähigkeit des Silberpulvers sich anfänglich nicht ändert. Dann setzt ein langsamer Abfall bis zu einer Belegungsichte von ca.  $2,0 \cdot 10^{-2}$  ein, wo die Leitfähigkeit plötzlich sehr stark abfällt. Man kann durch parallele

Impfversuche feststellen, dass alle Punkte vor diesem Wert keimaktiv, dagegen alle Punkte, die über dem Wert  $2,0 \cdot 10^{-2}$  liegen, keimaktiv in bezug auf die unterkühlte Salolschmelze sind. Somit setzt der grosse Widerstandsanstieg in dem Moment ein, wo eine kohärente Salolschicht auf den Silbermetallkörnchen sich gebildet hat und die Leitung von Korn zu Korn blockiert. Man entnimmt des weiteren aus Fig. 2, dass die Leitfähigkeitskurve vor dem starken Abfall fast horizontal verläuft. Dieser Teil der Kurve ist auf die innere Porosität des Metallkornes zurückzuführen. Denn diejenigen Salolmengen, welche in das Innere des Kornes verlagert werden, werden nicht zur Blockierung der Leitung von Korn zu Korn verwandt und können somit nicht auf den Leitfähigkeitswert vermindern wirken. Sind dagegen die inneren Poren belegt, so wird das Salol verwandt, um an der äusseren Oberfläche den Übergang von Korn zu Korn zu sperren, was einen grossen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat. Die Rich-

tigkeit dieser Deutung wurde experimentell bewiesen durch Messungen an *Raney-Nickel* (einer Ni-Al-Legierung), welches durch Herauslösen eines Teiles des Aluminiums mit Natronlauge porös gemacht wurde. Um hierbei eine Zerteilung des Metallkornes nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde nur 50% des Aluminiums herausgelöst. In Fig. 3 ist die spezifische Leitfähigkeit der ursprünglichen, nichtporösen Ni-Al-Legierung (I) und der durch Herauslösen von 50% Aluminium

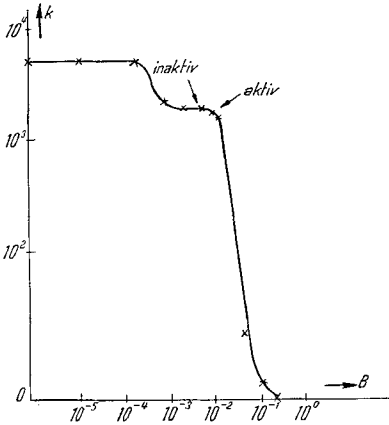


Fig. 2.

Silberpulver mit steigender Menge Salol belegt.

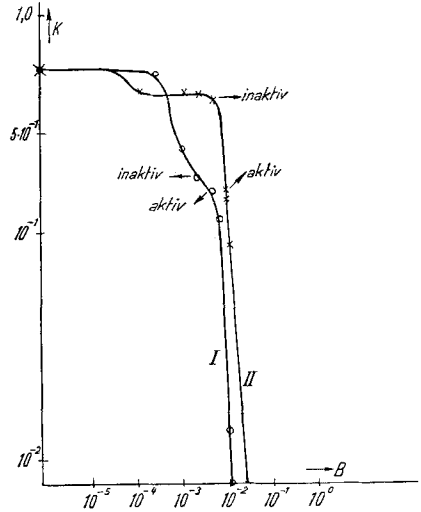


Fig. 3.

I Ni-Al-Legierung,  $B_k = 4,5 \cdot 10^{-3}$

II Ni-Al-Legierung nach Herauslösen von 50% Al.  $B_k = 9,0 \cdot 10^{-3}$ .

porös gemachten Legierung (II) in Abhängigkeit von der Belegungsichte des ausgebreiteten Salols aufgetragen. Kurve I verläuft fast ohne einen horizontalen Teil. Es sind die inaktiven und aktiven Punkte eingezeichnet, wobei zu beachten ist, dass der hohe Widerstandsanstieg da einsetzt, wo die Keimaktivität beginnt. Bei Kurve II dagegen ist nicht nur der Wert der kritischen Belegungsichte nach grösseren Werten verschoben (von  $4,5 \cdot 10^{-3}$  auf  $9,0 \cdot 10^{-3}$ ), was eine Vergrösserung der Gesamtoberfläche anzeigt, sondern es ist auch an Stelle des Wendepunktes zwischen dem keimaktiven und dem keim-inaktiven Teil der Kurve I ein fast horizontaler Verlauf der Kurve getreten, welcher, wie oben auseinandergesetzt ist, auf die innere Porosität zurückzuführen ist.

Der beobachtete Verlauf der Leitfähigkeit ist nicht nur auf Salol als Ausbreitungssubstanz beschränkt. Wir haben das Silberpulver in analoger Weise mit Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Biphenyl und Azobenzol belegt und die in den Fig. 4 und 5 erhaltenen Kurven be-

kommen. Man sieht auch hieraus, dass ein plötzlicher Anstieg der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Belegungsdichte einsetzt. Auf die sehr interessanten individuellen Unterschiede zwischen den einzelnen Substanzen müssen wir später, wenn mehr Material vorliegt, eingehen<sup>1</sup>).

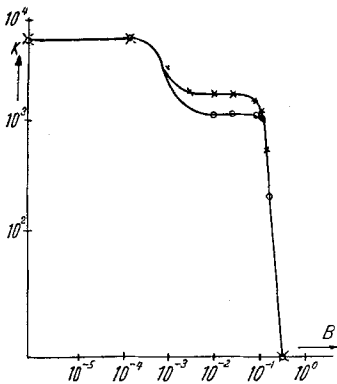


Fig. 4.  
Silberpulver belegt mit:  
× Biphenyl  
○ Azobenzol

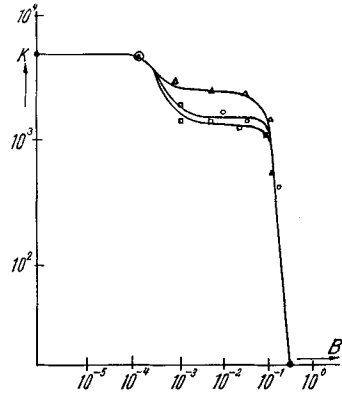


Fig. 5.  
Silberpulver belegt mit:  
○ Naphthalin  
□ Anthracen  
△ Phenanthren

Über eine Schmelzpunktserniedrigung von Substanzen in feinen Schichten. Im Verlaufe dieser Untersuchung liess sich nachweisen, dass eine ausgebreitete Schicht, wenn sie nicht dicker ist als 2 oder 3 Molekellagen, eine Erniedrigung ihres Schmelzpunktes gegenüber der kompakten Substanz aufweist.

Diese Smp.-Erniedrigung ( $\Delta$  Smp.) lässt sich in der Weise nachweisen, dass man die Substanz bis zur Erreichung der kritischen Belegungsdichte auf einen fein verteilten Stoff ausbreitet, eine Reihe von Mischproben in kleine Probegläser einfüllt, zeitweilig auf sukzessiv höhere Temperaturen bringt, auf Zimmertemperatur abkühlt und kleine Proben in die unterkühlten Schmelzen der ausgebreiteten Substanz einträgt. Man stellt auf diese Weise fest, bei welcher Temperatur die Mischungen ihre Fähigkeiten einbüßen, die unterkühlten Schmelzen der ausgebreiteten Substanz zur Kristallisation zu bringen. Diese Temperatur ist der Smp. der feinen Schicht. Denn wie bereits erklärt<sup>2</sup>): wenn einmal die dünnen Schichten geschmolzen sind, verbleiben sie beim Abkühlen auf die Versuchstemperatur von 20° im amorphen Zustand, da sie beim Abkühlen auf -15° erstarren.

Tab. 2 enthält die Werte derartiger Versuche mit p-Chlorphenol und mit p-Kresol an TiO<sub>2</sub>.

Diese Nachweismethode ist natürlich, wie aus der Beschreibung hervorgeht, nur anwendbar, wenn die ausgebreitete Schicht genügend ausgesprochene Unterkühlungserscheinung zeigt. So konnte dieser Ef-

<sup>1</sup>) Es sei hier die Beobachtung erwähnt, wonach bei manchen Mischungen die Leitfähigkeit höher ausfällt als die des reinen Metallpulvers, was sehr wahrscheinlich auf einer Vergrößerung der Kontaktfläche der Körner durch Gleitwirkung der dünnen Schicht beruht.

<sup>2</sup>) I. Mitteilung, Helv. 36, 284 (1953).

fekt mit Salol auf  $\text{TiO}_2$  nicht nachgewiesen werden, weil die dünne Salolschicht beim Abkühlen auf Zimmertemperatur bereits erstarrte.

**Tabelle 2.**

Keimaktivität einer dünnen Schicht von p-Chlorphenol (Smp.  $43^\circ$ ) und von p-Kresol (Smp.  $36^\circ$ ), ausgebreitet auf  $\text{TiO}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

p-Chlorphenol ( $B = 2,4 \cdot 10^{-2}$ )	$t^\circ$	18	20	22	24	26	30	35	40	Smp. in dünner Schicht: $25^\circ$	$\Delta$ Smp. $18^\circ$
	Impfwirkung	+	+	+	+	-	-	-	-		
p-Kresol ( $B = 5,0 \cdot 10^{-2}$ )	$t^\circ$	20	22	25	26	29	32	40	45	Smp. in dünner Schicht: $27,5^\circ$	$\Delta$ Smp. $8,5^\circ$
	Impfwirkung	+	+	+	+	-	-	-	-		

Dieses wurde so bewiesen, dass eine Probe des mit Salol der kritischen Belegungs-dichte belegten Titandioxyds über  $43^\circ$ , also über den Schmelzpunkt des kompakten Salols, erhitzt wurde. Die auf Zimmertemperatur abgekühlten Proben zeigten jedoch Keimaktivität, was beweist, dass die einmal sicher geschmolzene Schicht wieder erstarrt war.

Die nachgewiesene Schmelzpunkterniedrigung ist sehr wahrscheinlich auf eine Gestörtheit des Gitters durch die Wirkung sowohl der festen Unterlage wie auch der dünnen Schicht zurückzuführen. Sie hängt nicht mit der postulierten Schmelzpunkterniedrigung durch die Krümmung der Kristalloberfläche zusammen, welche in der *J. J. Thomson'schen*<sup>1)</sup> Formel ihren Ausdruck findet:

$$\frac{T_s - T_r}{T_s} = \frac{2 \gamma \cdot M}{r \cdot Q \cdot d}, \quad (2)$$

worin  $T_s$  die Schmelztemperatur der kompakten Substanz,  $T_r$  die Schmelztemperatur des Kornes vom Krümmungsgrad  $r$ ,  $\gamma$  die spezifische freie Grenzflächenenergie Kristall/Schmelze,  $Q$  die Schmelzwärme,  $d$  die Dichte der festen Phase, und  $M$  das Molekulargewicht bedeuten (sämtliche Grössen in CGS-Einheiten).

Dies konnten wir in der Weise beweisen, dass wir Pulver von verschiedenster Korngrösse und somit von verschiedenstem Krümmungsradius verwendeten und nach der oben geschilderten Methode des Verlustes der Keimaktivität mit steigender Temperatur die  $\Delta$ -Smp. der ausgebreiteten Schicht bestimmten. Obwohl wir die Korngrösse im Verhältnis von 1:20 variierten, konnten wir immer die gleiche  $\Delta$ -Smp. der ausgebreiteten Schicht unabhängig vom Krümmungsradius der Unterlage feststellen. Ist dagegen die Belegungs-dichte sehr viel grösser als die kritische, d. h. liegt die Substanz in mehreren Molekelschichten ausgebreitet, so lässt sich keine Schmelzpunkterniedrigung nachweisen; die Schichten haben den Smp. des kompakten Materials.

Die Tatsache der Erniedrigung der Schmelztemperatur der dünnen Schicht muss bei der Ermittlung der kritischen Belegungs-dichte tunlichst beachtet werden. Denn es genügt, wie ein Blick auf die Tabelle 2 zeigt, in manchen Fällen bereits die Handwärme beim Anfassen des Kölbchens, um die kristallisierte dünne Schicht zum Schmelzen zu bringen. Dadurch wird keine Keimwirkung beobachtet, und die ermittelten  $B_x$ -Werte und die daraus errechneten spezifischen Oberflächen fallen zu hoch aus. Es ist daher notwendig, wie in der ersten Mitteilung gesagt wurde, die Mischung auf  $-15^\circ$  abzukühlen, damit eine Kristallisation der amorphen Schicht eintritt, und sie dann im

<sup>1)</sup> *J. J. Thomson*, Applications of Dynamics, London 1888.

Exsikkator auf Zimmertemperatur zu bringen. Ebenfalls muss geachtet werden, dass bei der Abkühlung keine Kondensation von Wasserdampf auf der Oberfläche stattfindet, weil auch dann die Keimaktivität verhindert wird. Man kann sich leicht davon überzeugen, indem man eine durch Wasserdampfniederschlag inaktiv gewordene Mischung in einen Vakuumexsikkator bringt. Die Probe erlangt nach einigen Stunden des Trocknens wieder ihre Keimaktivität.

### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit konnte experimentell festgestellt werden, dass die bei der Ausbreitung einer leicht schmelzbaren organischen Substanz über feste Oberflächen auftretenden kritischen Belegungsdichten, welche in der ersten Mitteilung nachgewiesen wurden, bei gut leitender Unterlage auch durch einen sprunghaften Abfall der Leitfähigkeit erfasst werden können. Der Sprung im Leitfähigkeitswert fällt zusammen mit dem Wert der Belegungsdichte, bei welchem die dünne Schicht Keimaktivität in bezug auf die unterkühlte Schmelze erlangt, und entspricht wahrscheinlich einer Dicke von zwei Molekellagen. Es wurde gezeigt, dass diese dünnen Schichten einen tieferen Schmelzpunkt besitzen als das kompakte Material. Die Schmelzpunktbestimmung geschah durch Ermittlung der Temperatur, bei welcher zuerst ein Verlust der Keimaktivität der dünnen Schicht auftritt.

Zürich 6, Vogelsangstr. 5.

---

### Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke.)

#### *Livres reçus par la Rédaction:*

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis.)

---

Les vinyliques d'aujourd'hui. Par *H. Gibello*, ingénieur E.C.I.L., directeur de la Société Monsanto-Boussois. Préface de *J. Duclaux*, professeur au Collège de France. XX et 476 p., 14 × 22 cm, 35 figures, 3<sup>e</sup> édition, relié toile. *Dunod*, 92 rue Bonaparte, Paris VI, 1953. Prix ffr. 2780.—.

Matériel et génie chimiques. Par *C. Vandange*, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, ingénieur-conseil. Préface de *R. Dubrisay*, ancien ingénieur en chef des Manufactures de l'Etat, Professeur honoraire à l'Ecole Polytechnique et au Conservatoire National des Arts et Métiers. XII et 388 p., 16 × 25 cm, 286 figures, relié toile. *Dunod*, 92 rue Bonaparte, Paris VI, 1953. Prix ffr. 3200.—.

Documents d'Analyse Chimique II. Méthodes d'analyse et de contrôle industriel des matières grasses. Par *G. Wolff*, ingénieur E.P.C.I., président de la Commission des corps gras de l'AFNOR, président du groupement technique des corps gras, et *J. P. Wolff*,