

- [67] H. Franck, G. J. Nicholson, E. Bayer, J. Chromatogr. Sci. 15, 174 (1977); Angew. Chem. 90, 396 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 363 (1978); J. Chromatogr. 146, 197 (1978).
- [68] Anmerkung bei der Korrektur: Neueste Veröffentlichungen über chromatographische Racemattrennung z. B. R. Audebert, J. Liquid Chromatogr. 2, 1063 (1979) (Übersichtsaufsatz); V. A. Davankov, Yu. A. Zolatarev, ibid. 2, 1191 (1979) (weitere Beispiele zur Ligandenchromatographie); W. H. Pirkle, D. W. House J. Org. Chem. 44, 1957 (1979) (Trennung von Sulfoxiden und 3,5-Dinitrobenzoylderivaten durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie an Silicagel-gebundenem 2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)ethanol); M. Mintas, A. Mannschreck, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 602 (Trennung von *trans*-1,2-Diphenylcyclopropan an Triacetylcellulose); B. Feringa, W. Wynberg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 97, 249 (1978) (Trennung von Arenen an (+)-TAPA-imprägniertem Silicagel).

Bestimmung von morphologischen Eigenschaften quellbarer Festkörper durch Ausschluß-Chromatographie^[**]

Von István Halász und Peter Vogtel^[*]

Viele technisch interessante poröse Festkörper, z. B. Ionenaustauscher oder Adsorbentien für die Katalyse, sind quellbare Polymere, d. h. die Porenstruktur hängt vom Quellmittel ab. Ein Verfahren, das auf der Methode der Ausschluß-Chromatographie beruht, ermöglicht die Bestimmung der Porengröße und Porengrößenverteilung im gequollenen Zustand. – Durch Ausschluß-Chromatographie (AC), auch als Gelpermeation, Gelfiltration oder Molekularsieb-Chromatographie bezeichnet, lassen sich gelöste Stoffe – meist Polymergemische – nach ihrer Molekülgroße trennen. Als stationäre Phase werden poröse Festkörper verwendet. Umgekehrt können durch Ausschluß-Chromatographie die Porengrößen und andere Strukturdaten der stationären Phasen bestimmt werden. Dazu wird eine Reihe von Standards (polymeren Proben) mit bekanntem Molekulargewicht benötigt. Dieses einfache und schnelle Verfahren hat sich schon bei rigiden Festkörpern sehr bewährt; bei quellbaren Festkörpern lässt sich die Porenstruktur überhaupt nur auf diese Weise unter praxisnahen Bedingungen charakterisieren: Klassische Verfahren erfordern trockene Proben.

1. Einleitung

Rigide Festkörper (z. B. Silicagele, Aluminiumoxide) sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Porenstruktur nicht vom umgebenden Medium (Gas, Flüssigkeit) abhängt. Die Porenstruktur nichtrigider Festkörper (z. B. Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere, Polyacrylamide, Dextrane) ist dagegen eine Funktion des verwendeten Quellmittels.

Organische Gele können durch homogene oder heterogene Polymerisation erhalten werden^[1-3]. Im ersten Fall bildet sich eine Porenstruktur erst dann, wenn die dreidimensional vernetzten Ketten im trockenen, nicht porösen Material solvatisiert werden; d. h. es entsteht erst im gequollenen Zustand eine aufgeweitete „Maschenstruktur“. Die mittlere „Maschenweite“ läßt sich durch den Vernetzeranteil steuern. Mit abnehmendem Vernetzeranteil steigt die Porosität der Teilchen, d. h. der Anteil des Porenvolumens am Teilchenvolumen; zugleich nimmt aber die mechanische Stabilität ab. Homogen vernetzte Copolymere werden in aller Regel bei der Quellung mikroporös (Poredurchmesser $\phi < 20 \text{ \AA}$).

Bei der heterogenen Polymerisation wird dem Gemisch aus mono- und difunktioneller Komponente eine Inertsubstanz zugesetzt. Während des Herstellungsprozesses erfolgt eine Phasentrennung, und es entstehen Copolymere, die auch im ungequollenen Zustand Poren enthalten (Permanentporosität). Diese „semi-rigiden“ Gele sind makroporös (Poredurchmesser $\phi > 20 \text{ \AA}$). Zusätzlich kann auch hier eine Quellporosität auftreten.

Die Strukturdaten rigider poröser Festkörper – wie spezifische Oberfläche O_{sp} , Porenvolumen V_p und Porenvolumenverteilung (Poredurchmesserverteilung) – lassen sich mit den klassischen Verfahren der BET-Methode, der Stickstoff-Kapillarkondensation und der Quecksilber-Porosimetrie bestimmen (siehe z. B. ^[4]). Für die Gele, die ausschließlich Quellporosität zeigen, sind die klassischen Methoden selbstverständlich ungeeignet. Bei den semi-rigiden Materialien können sie zwar angewendet werden, doch haben die Ergebnisse nur begrenzte Aussagekraft.

Messungen mit klassischen Methoden erfordern eine Präparation der Polymere; darunter versteht man die Überführung vom gequollenen in den trockenen Zustand. Hierdurch werden die Meßergebnisse beeinflußt^[5]. Außerdem ist die Porenstruktur auch bei ausschließlich makroporösen, semi-rigiden Polymeren eine Funktion der verwendeten Quellmit-

[*] Prof. Dr. I. Halász, Dr. P. Vogtel
Angewandte Physikalische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

[**] Teil der Dissertation P. Vogtel, Universität Saarbrücken 1977.

tel. Schließlich können die zusätzlich durch Quellung entstehenden Mikroporen nicht erfaßt werden.

Die morphologischen Eigenschaften rigider anorganischer Festkörper lassen sich vorteilhafterweise mit einem kürzlich vorgestellten ausschluß-chromatographischen (AC) Verfahren bestimmen^[6-8]. Die neue AC-Methode ist einfach und schnell und führt zu Ergebnissen, die trotz der unterschiedlichen und diskutierbaren Randbedingungen mit denen der klassischen Verfahren befriedigend übereinstimmen.

In diesem Fortschrittsbericht wird nunmehr gezeigt, daß sich die AC-Methode auch zur Charakterisierung quellbarer Festkörper eignet. Das neue Verfahren ist das bisher einzige, mit dem sich das gequollene Gel untersuchen läßt, d. h. der Zustand, in dem das Material bei seiner Anwendung vorliegt. Hier versagen die klassischen Methoden, denn sie erfordern trockene Proben.

2. Beschreibung des ausschluß-chromatographischen Meßverfahrens^[*]

Die Grundlagen und Randbedingungen der AC-Methode zur Bestimmung der Strukturdaten poröser Festkörper sind bereits ausführlich beschrieben worden^[7]. Die zugrundeliegenden Modellvorstellungen sollen deshalb hier nur kurz skizziert werden.

Wenn eine mit einem porösen Träger gepackte Säule vom Eluens durchströmt wird, dann erfolgt der axiale Transport des Eluens ausschließlich im Zwischenkornvolumen V_z . Das Eluens, das sich im Porenvolumen V_p des Trägers befindet, wird nur durch Diffusion zwischen V_p und V_z ausgetauscht. Für alle Probesubstanzen muß sichergestellt sein, daß sie nicht am Trägermaterial adsorbiert werden. (Dies wurde beispielsweise für Silicagele als Festkörper, Dichlormethan als Eluens und Polystyrole oder Benzol als Proben gezeigt^[7].) Unter diesen Voraussetzungen gilt für die auf die Säule aufgegebenen Proben das gleiche wie für die Moleküle des Eluens: Sie strömen im Zwischenkornvolumen durch die Säule und können in die Poren hinein- und aus ihnen herausdiffundieren.

Als nächstes wird vorausgesetzt, daß alle Probemoleküle das ihnen zur Verfügung stehende Volumen zur Diffusion ausnutzen, d. h. daß es ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen der „Phase“ im Porenvolumen und der „Phase“ im Zwischenkornvolumen gibt. Für kleine Probemoleküle (z. B. Benzol) ist dann – ebenso wie für das Eluens – das gesamte Porenvolumen in der Säule zugänglich, d. h. diese Probe wird mit dem größtmöglichen Elutionsvolumen

$$V_{e,\max} = V_z + V_p \quad (1)$$

[*] Symbolverzeichnis:

$M (\bar{M}_w)$	Molekulargewicht (gewichtsgemitteltes Molekulargewicht bei Polymeren)
O_{sp}	spezifische Oberfläche
ϕ	Ausschlußwert eines polymeren Standards und Porendurchmesser (wobei die Poren als zylindrisch vorausgesetzt werden)
ϕ_{50}	mittlerer Porendurchmesser (für 50% zugängliches Porenvolumen)
V_e	chromatographisches Elutionsvolumen einer Meßprobe
$V_{e,\max}$	größtes Elutionsvolumen in einer Eichserie (Elutionsvolumen des Standards mit dem kleinsten Molekulargewicht)
$V_{e,\min}$	kleinstes Elutionsvolumen in einer Eichserie (Elutionsvolumen des Standards mit dem größten Molekulargewicht)
V_p	Porenvolumen, Volumen des in die Poren eingedrungenen Eluens
$V_{p,s}$	spezifisches Porenvolumen, Porenvolumen pro Gramm Festkörper
V_z	Zwischenkornvolumen

eluiert. Mit steigender Molekülgröße der Probesubstanz sind kleinere Poren nicht mehr zugänglich, d. h. das Elutionsvolumen nimmt ab. Für die größten Probemoleküle schließlich ist das gesamte Porenvolumen unzugänglich, und für das Elutionsvolumen gilt:

$$V_{e,\min} = V_z \quad (2)$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich die Meßvorschrift zur Bestimmung des gesamten Porenvolumens in der Säule:

$$V_p = V_{e,\max} - V_{e,\min} \quad (3)$$

Wenn die Säule nach Beendigung aller Messungen entleert und die Masse des Trägers bestimmt wird, kann auch das (auf ein Gramm Festkörper bezogene) spezifische Porenvolumen $V_{p,s}$ errechnet werden.

Die Elutionsvolumina (V_e) der übrigen Proben liegen nach dem oben Gesagten zwischen $V_{e,\max}$ und $V_{e,\min}$. Wenn den Probemolekülen ein Ausschlußwert (ϕ) zugeordnet wird, dann entspricht die Auftragung V_e gegen ϕ der Rückstandssumme der Porenvolumenhäufigkeit. Der Ausschlußwert ϕ_i [Å] beschreibt dabei den Durchmesser der kleinsten Poren, die für ein Molekül mit dem Molekulargewicht M_i zugänglich sind. Selbstverständlich sind alle Poren mit Durchmessern größer als ϕ_i dann ebenfalls zugänglich. Die Ausschlußwerte der verwendeten Proben sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Bei den Polystyrolproben wurde dabei die Beziehung

$$\phi [\text{\AA}] = 0.62 \cdot M^{0.59} \quad (4)$$

angenommen^[7]; bei den Alkylbenzolproben entsprechen die ϕ -Werte der Länge der gestreckten Ketten^[8]. Aus der Rückstandssumme der Porenvolumenhäufigkeit kann für 50% zugängliches Porenvolumen ein mittlerer Porendurchmesser ϕ_{50} entnommen werden.

Tabelle 1. Den Standards (Probemolekülen) zugeordnete Porendurchmesser ϕ . (PS = Polystyrol; die Zahl bedeutet das Molekulargewicht.)

Probe	ϕ [Å]	Probe	ϕ [Å]
Benzol	7.4	PS 10000	140
Ethylbenzol	8.5	PS 20800	215
Butylbenzol	10.9	PS 36000	297
Hexylbenzol	13.4	PS 111000	576
Octylbenzol	15.9	PS 200000	815
Dodecylbenzol	20.8	PS 498000	1400
Pentadecylbenzol	24.4	PS 867000	1930
PS 600	26.7	PS 2610000	3700
PS 2100	55.9	PS 3700000	4530
PS 4000	81.6		

Unter der Annahme homogener, zylindrischer und durchgehender Poren läßt sich die spezifische Oberfläche O_{sp} des Festkörpers aus dem spezifischen Porenvolumen $V_{p,s}$

[cm³/g] und dem mittleren Porendurchmesser ϕ_{50} [Å] berechnen:

$$O_{sp} [\text{m}^2/\text{g}] = 0.04 \cdot \frac{V_{p,s} [\text{cm}^3/\text{g}]}{\phi_{50} [\text{\AA}]} \quad (5)$$

3. Experimentelles

Die Messungen wurden an einer einfachen Apparatur für die Flüssigkeits-Chromatographie durchgeführt^[7]. Die Bauteile waren eine Pumpe (Typ M 6000, Waters Associates, Milford, Mass., USA), eine Schleifenprobenaufgabe (Rheodyne Typ 7120; Kontron Technik GmbH, Eching bei München), ein UV-Detektor (254 nm) (Eigenbau) und ein Differentialrefraktometer (Typ R 401, Waters).

Mit dieser Apparatur wurde die Porenstruktur folgender Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere untersucht:

1. Bio Beads SX 12 (Bio Rad, Richmond, Calif., USA),
2. Styragel 60, 100, 500 und 1000 (Waters),
3. PSDVB/B1 bis B4 (Farbenforschung Lewatit, Bayer AG, Leverkusen).

Die ersten fünf Copolymere sind kommerziell erhältlich und wohlbekannte stationäre Phasen für die Ausschluß-Chromatographie. Das erste Material ist homogen vernetzt, die Styreole sind heterogen vernetzt. Die Proben B1 bis B4 verdanken wir dem Hersteller. Die mittleren Teilchendurchmesser dieser Materialien hatten Werte zwischen 10 und 60 µm. Als Probesubstanzen wurden Polystyrole unterschiedlichen Polymerisationsgrades und mit enger Molekulargewichtsverteilung (Waters) sowie Alkylbenzole (Merck-Schuchart, Hohenbrunn bei München) verwendet. Eluens war Dichlormethan. Die Proben wurden im Eluens gelöst (ca. 10 mg/g); aufgegeben wurde ca. 1 µg Probe pro Gramm Festkörper in der Säule.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die als Proben verwendeten Standardsubstanzen in Dichlormethan gelöste lineare Polystyrole waren, die quellbaren Festkörper jedoch Copolymere aus Styrol und Divinylbenzol.

Als Säulen dienten Edelstahlröhrchen mit einem nominellen Innendurchmesser von 4 mm. Die Säulenlänge (zwischen 30 und 100 cm) wurde so gewählt, daß mindestens 300 theoretische Böden^[9] für Benzol als Probe erhalten wurden. Die Packung der Säulen erfolgte nach Art einer modifizierten „balanced density“-Methode^[7]. Dabei wurden für eine 100 cm lange Säule ca. 4 g Copolymer in 30 ml Dichlormethan ca. 12 h vorgequollen (CH₂Cl₂ hat größere Dichte als das Copolymer!). Vor Packungsbeginn wurden weitere 14 ml CH₂Cl₂ und 40 ml Tetrahydrofuran (THF) zugefügt. Die Suspension wurde gerührt, in den Packungstopf gefüllt, mit 40 ml THF überschichtet und dann mit CH₂Cl₂ aufgefüllt, um eine Vermischung zu verhindern. Als Druckflüssigkeit diente Dichlormethan. Bepackt wurde bei einem Fluß von ca. 3 ml/min. Die Säulen wurden zur Messung ebenfalls mit CH₂Cl₂ in Betrieb genommen, erwiesen sich jedoch auch bei Lösungsmittelwechsel als stabil. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Flußgeschwindigkeit von 1 ml/min vorgenommen. (Durchführung und Auswertung von AC-Messungen zur Strukturdatenbestimmung sind in ^[7,8] detailliert beschrieben.)

4. Ergebnisse und Diskussion

Für fünf Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere sind in Abbildung 1 die Elutionsvolumina V_e der Meßproben als Funktion des Molekulargewichts M halblogarithmisch aufgetragen. Diese Auftragung kann als graphische Darstellung der Meßprotokolle aufgefaßt werden. Je weiter die Kurven zu höheren Molekulargewichten verschoben sind, um so größer ist der mittlere Porendurchmesser ϕ_{50} des Festkörpers. Der Elutionsvolumenunterschied zwischen den Proben mit dem kleinsten und dem größten Molekulargewicht entspricht dem Porenvolumen V_p in der Säule [siehe Gl. (3)].

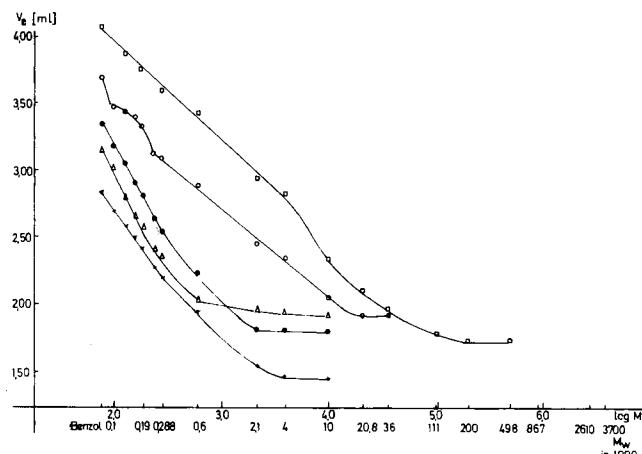


Abb. 1. Elutionsvolumina V_e der Meßstandards an fünf kommerziellen Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren. Eluens: Dichlormethan; Flußgeschwindigkeit: 1 ml/min, Standardsubstanzen: siehe Tabelle 1. Festkörper (Copolymere): + Bio Beads SX 12; △, ●, ○, □ Styragel 60, 100, 500, 1000.

In Abbildung 2 sind die integralen Porenverteilungskurven wiedergegeben. Dazu wurden die Meßdaten aus Abbildung 1 so umgerechnet, daß auf der Ordinate der Anteil des zugänglichen Porenvolumens V_p und auf der Abszisse der Ausschlußwert ϕ (= Porendurchmesser) der Proben aufgetragen ist. Dieser Auftragung kann für 50proz. Zugänglichkeit des Porenvolumens der mittlere Porendurchmesser ϕ_{50} entnommen werden; je steiler eine Kurve verläuft, um so enger ist die entsprechende Porenverteilung. Abbildung 2 zeigt,

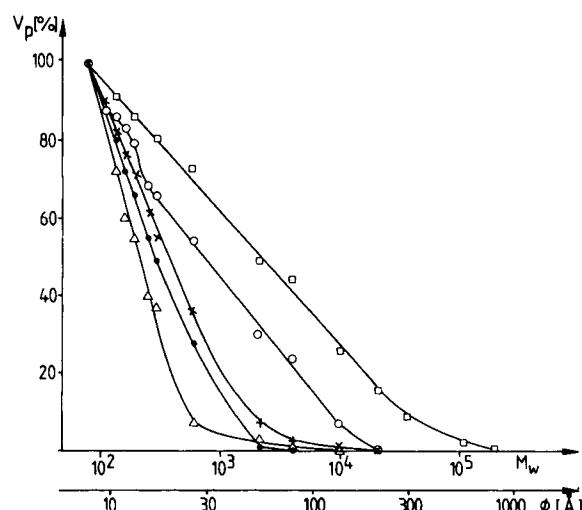


Abb. 2. Rückstandssummenverteilung der Porendurchmesser (integrale Verteilungskurven) für die fünf Copolymere in Abb. 1 (Erklärung siehe Text).

daß die Meßproben den gesamten interessanten Porengrößenbereich zwischen 10 und 1000 Å abdecken. Es sei darauf hingewiesen, daß – bedingt durch die Normierung – aus Abbildung 2 keine Aussage über die absolute Größe des Porenvolumens gewonnen werden kann.

Aus dem spezifischen Porenvolumen $V_{p,s}$ und dem mittleren Poredurchmesser ϕ_{50} läßt sich nach Gleichung (5) die Oberfläche des gequollenen Copolymers in der Säule abschätzen. Für die Anwendung der quellbaren Copolymeren entscheidend ist die Größe von Oberfläche oder Porenvolumen bezogen auf das Volumen des gequollenen Gels. Die Daten in Tabelle 2 sind auf das Volumen und nicht auf die Masse des Festkörpers bezogen; die Angabe der Packungsdichte ermöglicht die Umrechnung dieser Größen.

Tabelle 2. Porenvolumina V_p , mittlere Poredurchmesser ϕ_{50} und auf das Volumen des gequollenen Gels bezogene Oberflächen O einiger quellbarer Copolymeren.

Material	V_p [cm ³ /cm ³]	ϕ_{50} [Å]	O [m ² /cm ³]	Packungs-dichte [g/cm ³]
SX 12	0.27	17.5	620	0.38
Sty 60	0.35	22.0	636	0.33
Sty 100	0.28	24.0	466	0.31
Sty 500	0.33	29.0	455	0.25
Sty 1000	0.53	53.0	400	—

Für die vier heterogen vernetzten PSDVB-Copolymeren der Bayer AG (Farbenforschung Lewatit) sind in Abbildung 3 die Elutionsvolumina als Funktion des Molekulargewichts der Proben aufgetragen. In Abbildung 4 sind die daraus abgeleiteten integralen Porenverteilungen nach der AC-Methode (ausgezogene Linien) und nach der klassischen quecksilber-porosimetrischen Methode (gestrichelte Linien) gegenübergestellt. Die wichtigsten Daten können Tabelle 3 entnommen werden.

Tabelle 3. Porenvolumina und mittlere Poredurchmesser ϕ_{50} . Das Gesamtporenvolumen wurde aus scheinbarer und wahrer Dichte berechnet.

Material	Angaben des Herstellers			AC-Meßwerte		
	Gesamt-poren-volumen [cm ³ /g]	Hg-Poren-volumen [cm ³ /g]	ϕ_{50} [Å]	V_p [cm ³ /cm ³]	$V_{p,s}$ [cm ³ /g]	ϕ_{50} [Å]
B 1 [a]	0.626	0.478	250	0.40	2.50	60
B 2 [c]	0.077	0.078	(880)	0.40	2.66	150
	0.881	0.753	260	0.40	2.15	630
B 3 [c]	1.211	1.153	270	0.35	2.40	510
B 4 [c]	1.639	1.496	210	0.31	—	—

[a] Präpariert mit Methanol. [b] Gequollen in THF, dann THF abgedampft. [c] Getrocknet.

Die unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Methoden sind nicht überraschend, da die klassischen Messungen am trockenen und die AC-Messungen am gequollenen Material durchgeführt wurden. Bei der AC-Methode wird die Quellporosität (Mikroporen!) ebenfalls gemessen. Somit erscheint das Ergebnis sinnvoll, daß bei den chromatographischen Messungen der mittlere Poredurchmesser ϕ_{50} kleiner, das Porenvolumen pro Gramm Festkörper jedoch größer als bei den quecksilber-porosimetrischen Messungen gefunden wird. Am Beispiel der Probe B 1 wird außerdem in Tabelle 3

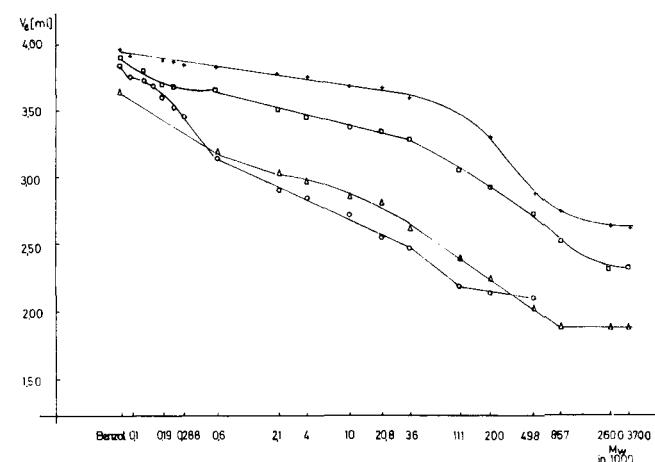


Abb. 3. Elutionsvolumina V_e der Meßstandards an vier Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren von Bayer, Leverkusen. ○, △, □, + PSDVB-Copolymer B 1–B 4. Bedingungen siehe Abb. 1.

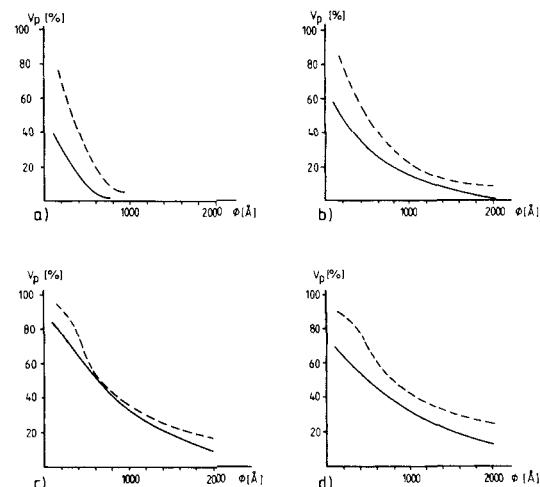


Abb. 4. Rückstandssummenverteilung der Poredurchmesser (integrale Verteilungskurve) nach der AC-Methode (—) und nach der quecksilberporosimetrischen Methode (---) (Meßwerte vom Hersteller). a)–d) PSDVB-Copolymer B 1–B 4.

gezeigt, wie stark die klassisch bestimmten Daten von der Präparation der Proben vor der Messung abhängen können.

5. Zusammenfassung

Strukturdaten quellbarer Festkörper lassen sich durch das hier erläuterte ausschuß-chromatographische Meßverfahren bestimmen. Porenvolume, Porenvolumeverteilung und

Anwendung der Festkörper wieder. Als Beispiele dienten Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere mit unterschiedlicher Porosität und unterschiedlichen mittleren Poredurchmessern. Es wird vorgeschlagen, wie in der Katalyse üblich, das Porenvolumen und die Oberfläche auf das Volumen des gequollenen Materials anstatt auf die Masseneinheit zu beziehen.

Wenn geeignete Kombinationen von Probesubstanzen und Eluens gefunden werden, sollte es möglich sein, auch Festkörper zu untersuchen, die in unterschiedlichen Lösungsmitteln gequollen sind.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unser besonderer Dank gilt Dr. P. M. Lange und Dr. A. Meyer, Farbenfor-

schung Lewatit, Bayer AG, Leverkusen, für einige Copolymeren sowie die Meßdaten dieser Verbindungen.

Eingegangen am 14. November 1979 [A 302]

- [1] J. C. Moore, *J. Polym. Sci. A* 2, 835 (1961).
- [2] W. Heitz, *Angew. Makromol. Chem.* 10, 115 (1970).
- [3] W. Heitz, *Angew. Chem.* 82, 675 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 689 (1970).
- [4] S. J. Gregg, K. S. W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York 1967.
- [5] F. Martinola: *Der Einsatz von Kationenaustauschern in der heterogenen Katalyse*. Informationsschrift der Bayer AG, Leverkusen 1975.
- [6] I. Halász, K. Martin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79, 731 (1975).
- [7] I. Halász, K. Martin, *Angew. Chem.* 90, 954 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 901 (1978).
- [8] I. Halász, P. Vogtel, R. Groh, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 112, 235 (1978).
- [9] H. Engelhardt: *Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie*, 2. Aufl. Springer, Berlin 1977.

Modellbetrachtung von Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrücken

Von Werner A. P. Luck^[*]

Professor Gustav Kortüm zum 75. Geburtstag gewidmet

Das anschauliche Orientierungsfehlstellenmodell kann für quantitative Abschätzungen und zum Verständnis der Eigenschaften H-brückenhältiger Flüssigkeiten wie Wasser und Alkohole benutzt werden. Die Fehlstellenanteile lassen sich schwingungsspektroskopisch bestimmen, und die Anwendbarkeit des Näherungsverfahrens beruht auf der Behandlung der H-Brücken als chemisches Gleichgewicht. Erweiterungsmöglichkeiten des einfachen Modells werden kritisch diskutiert.

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

Für unpolare Flüssigkeiten mit kugelsymmetrischen van-der-Waals-Kräften wurde kürzlich ein leistungsfähiges Modell beschrieben^[1]. Für sie bestimmt der zwischenmolekulare Abstand, ob Anziehung oder Abstoßung überwiegen. Dieses Modell^[1] bliebe unvollständig, gelänge es nicht, Erweiterungen für Dipolkräfte anzugeben, bei denen je nach Orientierung der Moleküle zusätzlich anziehende *oder* abstoßende Effekte wirksam werden.

Besonders ausgeprägt sind derartige orientierungsabhängige Wechselwirkungen zwischen Protonen acider Gruppen (z. B. OH, NH) und einsamen Elektronenpaaren in H-Brücken. Eigenschaften H-brückenhältiger Flüssigkeiten hängen von zwei Verteilungsfunktionen der Abstände und der Winkel

ab. Ihre exakte Beschreibung ist gegenwärtig noch nicht möglich. Wegen der Bedeutung gerade solcher Flüssigkeiten für die Biochemie, die Kolloidchemie sowie weite Bereiche der technischen Chemie erscheint aber ein Warten auf die exakte Lösung dieses Problems wenig befriedigend. Dem Chemiker ist meistens „der Spatz in der Hand“ lieber als „die Taube auf dem Dach“. Für eine vereinfachende Näherung sollte Wasser mit seinem hohen Gehalt an starken H-Brücken besonders geeignet sein. Auf der Modell-Basis für Wasser einerseits und für unpolare Flüssigkeiten^[1] andererseits erscheint eine breite Flüssigkeitsskala unter Beachtung des relativen Anteils von H-Brücken („hydrophilic-hydrophobic balance“ = HHB) dem Verständnis zugänglich. Für Metall- und Ionen-Schmelzen wären noch weitere Parameter zu beachten.

1.2. Die Wasserstoffbrücken

Das zwischenmolekulare Paarpotential unpolarer Moleküle kann näherungsweise durch die kritische Temperatur T_c

[*] Prof. Dr. W. A. P. Luck
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg