

VERGLEICH ZWISCHEN QUARZ UND KIESELGEL ALS TRÄGER FÜR DIE DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHIE

GERHARD ACKERMANN UND HANS-PETER FREY

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Bergakademie Freiberg, Freiberg/Sachs. (D.D.R.)

SUMMARY

Comparison between quartz and silica gel as supports in thin-layer chromatography

Quartz powder has proved to be a suitable, weakly polar support for thin-layer chromatography. Its separating power can be influenced by mechanical activation, the type of which depends on the nature of the separation procedure. The investigations are being continued.

Die markantesten Eigenschaften des Kieselgels als Träger für die Chromatographie sind der ausgeprägt hydrophile Charakter, die sehr grosse und energiereiche Oberfläche und das grosse Porenvolumen.

Das Kieselgeln Korn ist aufgebaut aus verzerrten SiO_4 -Tetraedern, die sich untereinander in völliger Unordnung befinden (es existieren keine Netzebenen mehr).

Im Gegensatz zu dieser amorphen SiO_2 -Modifikation ist die kristalline Quarzmodifikation gekennzeichnet durch eine hohe Gitterordnung (die symmetrischen SiO_4 -Tetraeder besitzen eine hohe Lagesymmetrie), eine energieärmere und wesentlich kleinere spezifische Oberfläche, sowie ein nur geringes Porenvolumen.

Unter dem Aspekt dieser Fakten schien es nützlich, einen chromatographischen Vergleich zwischen beiden Modifikationen vorzunehmen. Ferner hatten Untersuchungen von SCHRADER UND DUSDORF¹ am obengenannten Institut gezeigt, dass das chemische Verhalten von Quarz über die Änderung des Gitterzustandes durch mechanische Aktivierung stark beeinflusst werden kann.

Da der Gitterzustand für einen chromatographischen Träger ohne Zweifel eine wichtige Grösse darstellt, sollte der Einfluss einer mechanischen Aktivierung auf das chromatographische Verhalten des Quarzpulvers untersucht werden.

Für unsere Versuche verwendeten wir ein aus gewöhnlichem Seesand hergestelltes Quarzpulver, dessen Korngrösse zu 95% unter $20 \mu\text{m}$ und dessen spezifische Oberfläche bei etwa $5 \text{ m}^2/\text{g}$ lag.

Chromatographiert haben wir auf Objektträgern; das zur Schichtpräparation benutzte Gerät ist in Fig. 1 dargestellt.

Um Fremdeinflüsse auszuschalten, wurden sowohl Kieselgel als auch Quarzpulver ohne Bindemittel eingesetzt. Dadurch war die Präparation der Quarzschicht-

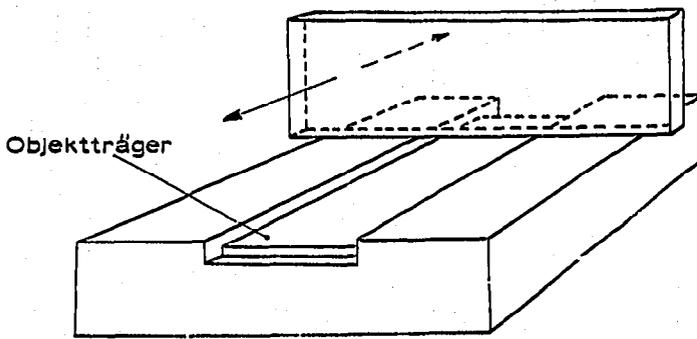


Fig. 1. Streichgerät für Objektträger.

ten erschwert, vor allem aber auch wegen der Dillatanzerscheinungen, welche Quarzsuspensionen zeigen.

Die mechanische Aktivierung erfolgte in der Schwingmühle "Vibratom" der Siebtechnik GmbH, Mühlheim/Ruhr, unter Verwendung von Porzellantöpfen und -kugeln¹. Die mit der Mahldauer fortschreitende Aktivierung des Quarzpulvers wurde röntgenographisch und durch Messung der Oberfläche (Einpunktmethode von HAUL UND DÜMBGEN² verfolgt.

Die Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit des Amorphisierungsgrades und der spezifischen Oberfläche von der Mahldauer. Dabei ist die Oberfläche durch die Grösse $\Delta\rho$, eine dem Bestimmungsverfahren entstammende Messgrösse, die der Oberfläche äquivalent ist, ausgedrückt. Wir haben bei weiteren Versuchen, deren Resultate in

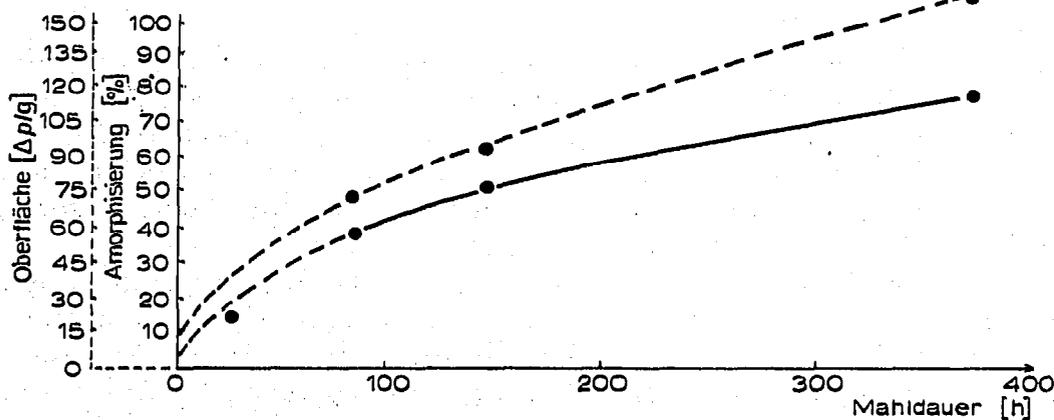


Fig. 2. Abhängigkeit der Oberfläche und des Amorphisierungsgrades von der Mahldauer.

der Abbildung nicht enthalten sind, vollständige Amorphisierung erreicht, wobei die Oberfläche bei etwa $30 \text{ m}^2/\text{g}$ lag. Nach DUSDORF³ liegt dann die durchschnittliche Teilchengrösse (Sekundärteilchengrösse) unter $0.1 \mu\text{m}$. Hier zeigt sich bereits ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden SiO_2 -Modifikationen. Trotz vergleichbarer Korngrössen und 100 %iger Amorphisierung des Quarzes besitzt das Kieselgel eine 10- bis 15-mal grössere spezifische Oberfläche. Diese Tatsache lässt den Einfluss der beträchtlichen inneren Oberfläche des Kieselgels, bedingt durch die Porigkeit, erkennen.

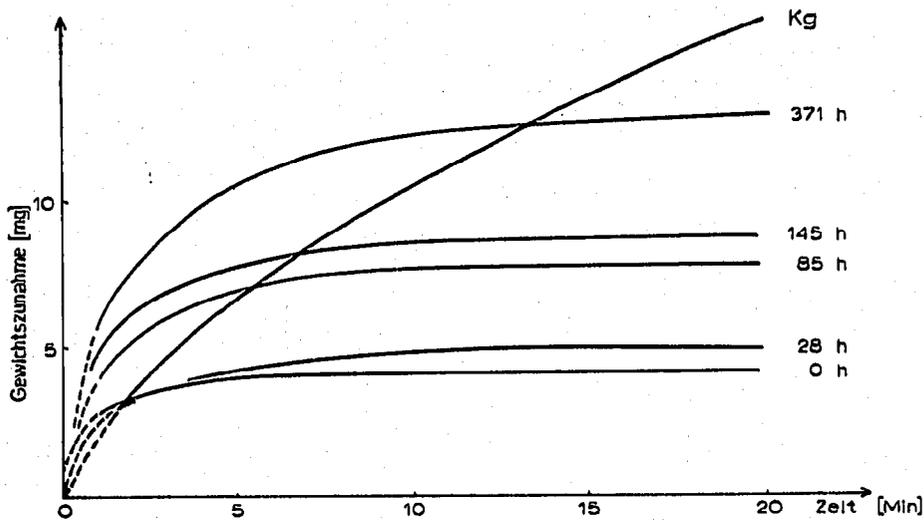


Fig. 3. Zeitabhängigkeit der Wasseraufnahme von SiO₂. Parameter: Mahldauer.

In der Fig. 3 ist die Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Zeit für alle Mahlchargen und zum Vergleich auch für Kieselgel wiedergegeben. Während alle Quarzproben nach etwa 20 min bereits einen Sättigungswert (maximal 1.5 % der Einwaage) erreicht haben, war die Wasseraufnahme beim Kieselgel nach 48 h noch nicht beendet; sie betrug bis dahin etwa 40 % der Einwaage.

Selbst vollständig amorphisierter Quarz ist demnach in weitaus geringerem Masse als Kieselgel in der Lage, Wasser zu fixieren.

Umso überraschender war das Ergebnis eines chromatographischen Vergleiches der Trennung von Aminosäuren (Fig. 4). Chromatographiert wurde ein Gemisch

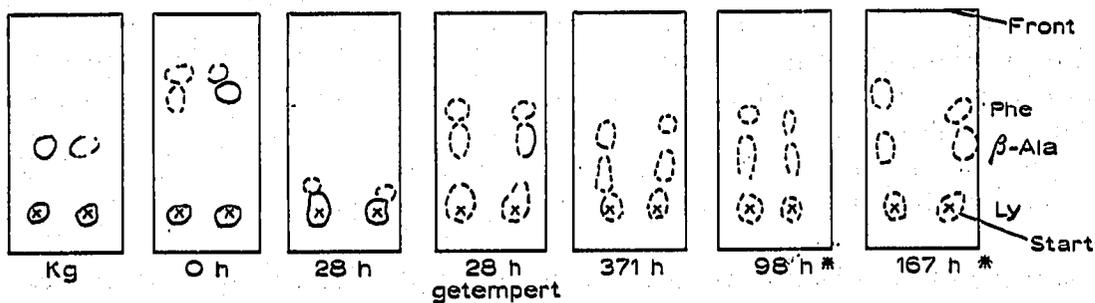


Fig. 4. Trennung von Aminosäuren auf aktivierten Quarzschichten. Fliessmittel: *n*-Butanol-Wasser-Eisessig, 60:20:20 Gew.-%. Kg = Kieselgel. * Höhere Aktivierung durch geringere Mahltopffüllung.

von Lysin, β -Alanin und Phenylalanin mit dem Fliessmittel *n*-Butanol-Wasser-Eisessig (60:20:20 Gewichtsteile).

Im allgemeinen wird eine solche Trennung als ein Verteilungsvorgang zwischen der organischen (mobilen) und der wässrigen (stationären) Phase angesehen. Obwohl die letztere beim Quarz, wie oben erwähnt, nur sehr wenig ausgebildet ist (geringer Phasenquerschnitt), gelingt auf der unbehandelten Schicht (0-Stundenprobe) eine

saubere Trennung aller drei Aminosäuren, wobei die hohen R_F -Werte von Phenylalanin und β -Alanin sicher durch den geringen Wassergehalt des Trägers zu erklären sind. Dabei ist die Laufzeit gegenüber Kieselgel jedoch stark verlängert, sie beträgt für 5 cm ca. 3 h. Ausserdem ist der Verlauf der Fließmittelfront wegen der geringen Transparenz der nassen Schicht schwer zu verfolgen.

Eine Schwingmahlung über 28 h bewirkt, dass die R_F -Werte stark abnehmen; die Tüpfel sitzen kaum getrennt dicht oberhalb des Startpunktes. Wir deuten diesen Effekt als Aktivierung des Trägers in dem Sinne, dass die Aminosäuren durch eine direkte und spezifische Wechselwirkung unter Adsorption festgehalten werden. Mit steigender Mahldauer* nehmen Aktivierung und Oberfläche des Quarzpulvers, sowie dessen Fähigkeit, Wasser zu binden, zu. Die Adsorptionskapazität wird durch Wasser blockiert, was zu einer Zunahme der R_F -Werte führt.

Der Einfluss der durch die Schwingmahlung erzeugten Aktivität wird besonders sichtbar, wenn die Pulverproben nach der Mahlung mehrere Stunden getempert werden, wodurch eingetragene Störungen wieder ausheilen. In Fig. 4 zeigt das Chromatogramm die Trennung auf der getemperten 28 h-Probe.

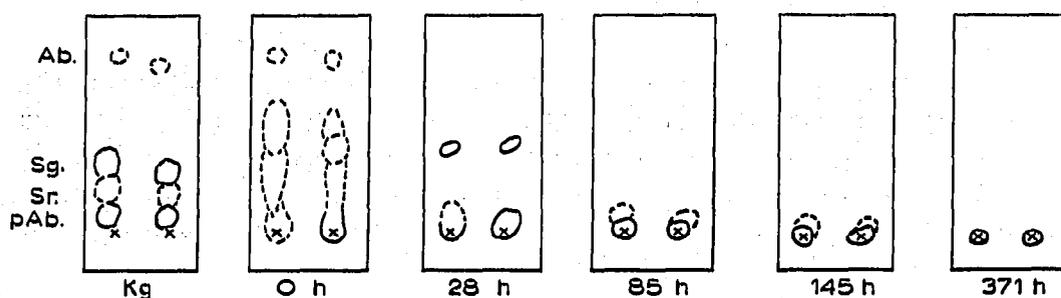


Fig. 5. Trennung von Azofarbstoffen auf aktivierten Quarzschichten. Fließmittel: CCl_4 . Kg = Kieselgel; Ab. = Azobenzol; Sg. = Sudangelb; Sr. = Sudanrot; pAb. = *p*-Aminoazobenzol.

Die R_F -Werte sind als Folge der Aktivitätserniedrigung wieder angestiegen.

In Fig. 5 sind Trennungen eines Gemisches von Azofarbstoffen auf aktivierten Quarzschichten und zum Vergleich auch auf Kieselgel wiedergegeben. Als Fließmittel diente Kohlenstofftetrachlorid.

Der Einfluss der Mahlung macht sich im Gegensatz zur Trennung der Aminosäuren in einer ausgeprägten Abnahme der R_F -Werte bemerkbar.

Fräulein FISCHER gebührt Dank für die Ausführung zahlreicher Einzelmessungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Quarzmehl ist als schwach polarer Träger für die Dünnschichtchromatographie geeignet. Durch eine mechanische Aktivierung kann die Trennleistung beeinflusst werden, wobei die Art der Beeinflussung von der Natur des Trennvorganges abhängig ist. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

* Die in Fig. 4 mit einem * bezeichneten Proben sind trotz geringerer Mahldauer stärker aktiviert, da wegen geringerer Mahltopffüllung die Mahlleistung grösser war.

LITERATUR

- 1 R. SCHRADER UND W. DUSDORF, *Z. Krist. Tech.*, 1 (1966) 59.
- 2 R. HAUL UND G. DÜMBGEN, *Chem. Ing. Tech.*, 32 (1960) 5; 35 (1963) 8.
- 3 W. DUSDORF, *Dissertation*, Freiberg, 1965.

DISCUSSION

GEISS: What are the actual advantages of quartz powders as compared with the customary silica gels?

FREY: They lie in the possibility to alter quartz mechanically and thus to achieve definite activity grades.

KEINER: Did you consider the effect of temperature conditioned by the milling process in the evaluation of the quartz?

FREY: This has not been investigated since this factor is certainly not relevant.

J. Chromatog., 33 (1968) 53-57