

CHROM. 6466

## CHARAKTERISIERUNG VON KIESELGELEN NACH PORENSYSTEM UND AKTIVITÄT

H. HALPAAP

*Chemische Forschung, E. Merck, Darmstadt (B.R.D.)*

---

### SUMMARY

#### *Characterization of silica gels by their pore systems and activities*

The activity of a silica gel is determined by its pore system, the surface quality of the frame substance, and the saturation grade of the silanol groups with water. The specific chromatographic properties of standardized silica gels with pore diameters of 40, 60 and 100 Å and with definite pore volumes, specific surface areas, and water adsorption isotherms are discussed.

---

### EINLEITUNG

In der chemischen Analyse haben die dort angewandten Trennverfahren die Funktion, auswertbare physikalische Messungen zu ermöglichen. Zur Zeit wird die Chromatographie noch von zwei Methoden beherrscht: von der Säulen-Gaschromatographie und von der Schicht-Flüssigkeitschromatographie. Die sich seit kurzem anbahnende Renaissance der Säulen-Flüssigkeitschromatographie<sup>1</sup> erklärt sich vor allem durch den Wunsch nach Automatisierung der Analysenverfahren. Wichtige Impulse gingen hier einerseits von den neuen Erkenntnissen über die theoretischen Grundlagen der Flüssigkeitschromatographie aus, die mit denen der Gaschromatographie in Einklang gebracht werden konnten, andererseits aber auch von den instrumentellen Entwicklungen aus hinsichtlich Probeaufgabe, Säule, Pumpe, Detektor, usw. Ein wichtiger dritter Impuls mit dem Ziel eines weiteren Fortschritts in der Flüssigkeitschromatographie, der sowohl der Säulen- als auch der Schichtchromatographie zugute kommt, ist begründet in der Notwendigkeit zur Optimierung und damit verbunden zur Standardisierung jedes chromatographischen Prozesses. Hiervon wird vor allem der in diesem Prozess wichtigste Parameter, nämlich das Sorptionsmittel berührt.

Im Laufe der Jahre hat sich das Kieselgel zu dem wichtigsten Sorptionsmittel für die Flüssigkeitschromatographie entwickelt. Der Grund dafür ist darin zu sehen, dass man durch gezielte Synthese als Folge gleichzeitig oder nacheinander ablaufender chemischer oder physikalischer Vorgänge poröse Kieselgele mit sehr stark variierbarer Hohlraumstruktur in dem für die Chromatographie wichtigen Bereich der sogenannten Übergangsporen mit Porendurchmessern von 30-2000 Å herstellen kann. Sorbentienporen dieses Bereiches werden als mittelporig bezeichnet. Bei natürlich vorkommenden porösen Sorbentien wie Kieselgur oder Kohle ist dagegen die Hohlraumstruktur durch geochemische Prozesse im Verlaufe von Jahrmillionen vorgegeben und durch spezielle Nachbehandlung nur wenig veränderlich.

Der Vorteil der grossen Variationsmöglichkeit, die sich dem Produzenten bei der Herstellung von Kieselgelen anbietet, kann sich für denjenigen, der das Kieselgel in der Chromatographie einsetzt, dann nachteilig auswirken, wenn er Sorbentien unterschiedlicher oder nicht definierter Porenstrukturen verwendet. Dann ist trotz Einhaltung aller übrigen chromatographischen Bedingungen wie Art der Beschichtung bzw. der Säulenpackung, Einhaltung eines bestimmten Aktivitätsgrades, Beibehaltung des gleichen Fließmittelsystems mit grosser Wahrscheinlichkeit damit zu rechnen, dass die chromatographischen Retentionswerte, Bodenhöhen und Auflösung unterschiedlich ausfallen.

Man muss in der Praxis heute davon ausgehen, dass unter der Sammelbezeichnung Kieselgel ohne nähere Kennzeichnung zur Zeit annähernd 100 verschiedene Typen im Handel sind, die in ihren physikalisch-chemischen Daten und damit auch in ihren chromatographischen Eigenschaften zum Teil stark voneinander abweichen. Die Porenvolumina schwanken zwischen 0.4 und 1.1 ml/g, die Oberflächen zwischen 120 und 720 m<sup>2</sup>/g und die Porendurchmesser zwischen 30 und 130 Å. Für denjenigen, der Kieselgele für chromatographische Zwecke verwenden will, stellt sich das Angebot als unübersichtlich dar, so dass er kaum in der Lage ist, das Sorbens gezielt als Parameter in den chromatographischen Trennprozess mit einzubeziehen.

Wie es zu dieser Vielfalt der Sorptionsmitteltypen, die jeweils unter gleichem Namen angeboten werden, überhaupt gekommen ist, lässt sich einfach erklären. Zur Charakterisierung einer polymeren Verbindung, zu der auch das Kieselgel zählt, genügt keinesfalls die prozentuale Zusammensetzung oder der Reinheitsgrad der Gerüstsubstanz, dieser beträgt bei allen reinen Verbindungen 99.8 %. Auch die grundlegenden Strukturelemente wie:

- (a) die tetraedrische Koordination der Sauerstoffatome um jedes Siliciumatom;
  - (b) die Siloxangruppen;
  - (c) die Silanolgruppen als Endgruppen von hochkondensierten Polykieselsäuren
- sind bei allen derartigen Verbindungen gleich und berechtigen vollauf zu der Bezeichnung Kieselgel. Nur ist Kieselgel oder Silicagel eben nicht der Name einer definierten Verbindung, sondern nichts weiter als eine Sammelbezeichnung für eine Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlicher Geometrie des Hohlraumsystems (Fig. 1).

Die industrielle Produktion von Kieselgel, die mit der vollständigen Hydrolyse von Natriumsilikat durch Umsetzung von Wasserglaslösung mit Säure beginnt, dann über die Ausbildung von Monokieselsäure in Lösung zu niedermolekularen Polykieselsäuren in Lösung führt, dann weiter über makromolekulare Polykieselsäuren in Solen und nach weiterer Verknüpfung in Gelen über eine Entwässerung der plastischen Gele unter Bildung harter poröser Xerogele vor sich geht, erscheint einfach, ist aber höchst kompliziert, wenn eine definierte Hohlraumstruktur angestrebt wird<sup>2,3</sup>. Die Parameter der Hohlraumstruktur werden durch Grösse und Packungsdichte der Polykieselsäureteilchen bestimmt. Wachstum der Primärteilchen und Gelbildung sind mannigfaltig beeinflussbar. Für die hohen Anforderungen an die Chromatographie sollten nur Kieselgele mit definierter Porenstruktur innerhalb gewisser zulässiger Schwankungen in den analytischen Daten verwendet werden.

Das Hohlraumsystem wird durch folgende Daten charakterisiert.

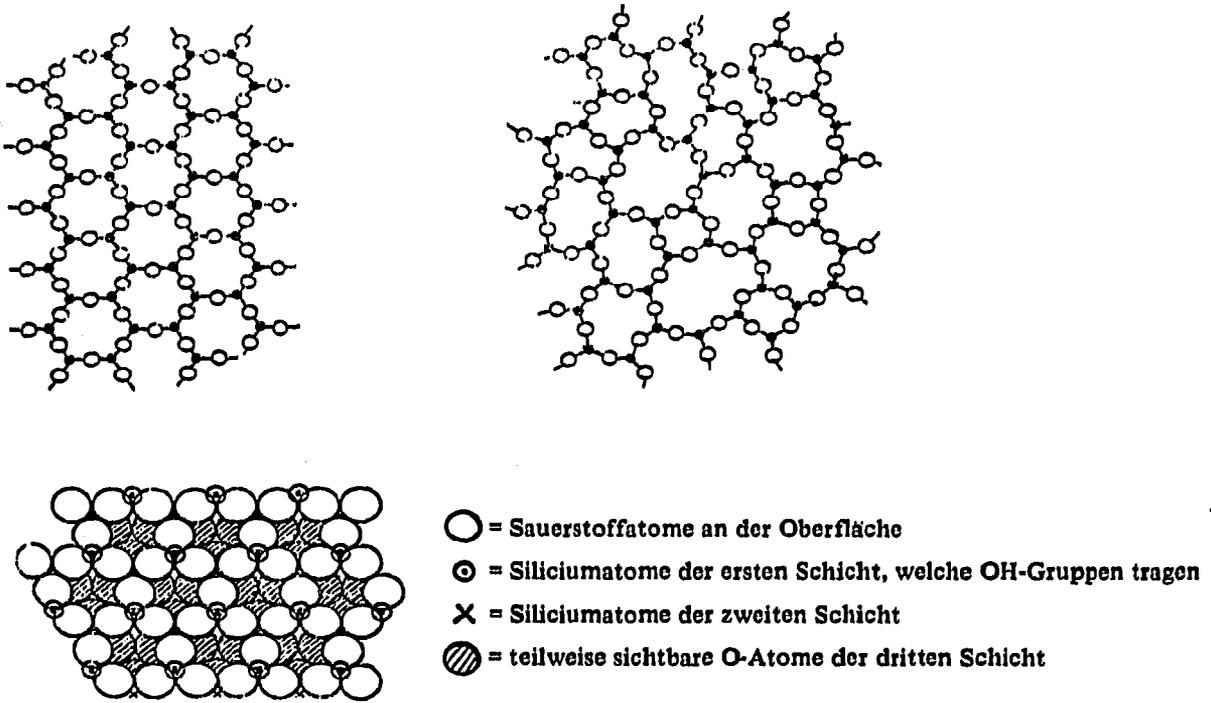


Fig. 1. Schematisierter struktureller Aufbau von Kieselgel. Oben, zweidimensionale Darstellungen: links = kristalline Struktur; rechts = amorphe Struktur. Unten, dreidimensionale Darstellung, kristalline Struktur.

#### DIE SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE

Der Begriff der spezifischen Oberfläche ist bei porösen und bei nicht-porösen Feststoffen unterschiedlich. Während er bei nicht-porösen Stoffen die äussere Oberfläche repräsentiert, umfasst er bei porösen Stoffen sowohl die äussere als auch die innere Oberfläche, welche durch die Gesamtoberfläche der zugänglichen Poren gebildet wird. Die äussere Oberfläche ist also die Oberfläche der makroskopischen oder der mikroskopischen Körner und die innere Oberfläche die Summe der Wandflächen aller Poren. Unter der Voraussetzung einer kubisch oder einer hexagonal dichtesten Kugelpackung, wobei jede Kugel unmittelbar von 12 Kugeln umgeben ist und die Raumerfüllung 74 % beträgt, resultieren nur verhältnismässig geringe Oberflächenwerte:

bei einem Kugeldurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  sind es 0.044  $\text{m}^2/\text{ml}$   
 bei einem Kugeldurchmesser von 10  $\mu\text{m}$  sind es 0.44  $\text{m}^2/\text{ml}$   
 bei einem Kugeldurchmesser von 1  $\mu\text{m}$  sind es 4.4  $\text{m}^2/\text{ml}$ .

Demgegenüber kann die innere Oberfläche, also die Gesamtfläche der Poren je nach Material sehr viel höhere Werte bis über 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  annehmen.

Die Bestimmung erfolgt:

(a) Nach der sogenannten B.E.T.-Methode (BRUNAUER *et al.*<sup>4</sup>): Standardmethode, bei der man die Adsorptionsisothermen von Stickstoff bei der Temperatur des

flüssigen Stickstoffs in einem niedrigen Druckbereich misst und aus der monomolekularen Belegung die insgesamt zugängliche Oberfläche berechnet.

(b) Nach der Methode von SEARS<sup>5</sup>: Titration einer Suspension in NaCl-Puffer mit Natronlauge von pH = 4 auf pH = 9, wobei die schwach sauer reagierenden Silanolgruppen an der Oberfläche erfasst werden. Es handelt sich hierbei also um eine Aussage über die Silanolgruppendichte; man rechnet mit einer Dichte von 4.6 bis 5 Silanolgruppen pro nm<sup>2</sup> (Lit. 6).

#### DAS SPEZIFISCHE PORENVOLUMEN

Es wird durch die Aufnahme von Gasen oder Flüssigkeiten gemessen. Ein einfaches Näherungsverfahren kann nach FISHER UND MOTT LAU<sup>7</sup> durchgeführt werden. Die Bestimmung beruht auf der Erscheinung, dass getrocknetes feinkörniges Kieselgel ein fließendes Pulver darstellt und dass nach dem Auffüllen der Poren mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten die zunächst frei gegeneinander beweglichen Körner aneinander haften.

#### PORENGRÖSSE, PORENVERTEILUNG

Weitere Bestimmungsmethoden, die gleichzeitig eine Aussage über die Porengröße und die Porengrößenverteilung gestatten, basieren auf der Aufnahme der Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Gasen oder von Wasserdampf sowie auf Quecksilber-Penetrationsmessungen<sup>8</sup>.

Das klassische Verfahren zur Berechnung der Porenradien und damit auch der Verteilungskurve für die verschiedenen Porenweiten beruht auf der Anwendung der Kelvingleichung auf die Desorptionsisothermen (z.B. für Wasser). Der Dampfdruck des Kapillarwassers über dem Meniskus, der sich in den Poren bildet, ist eine Funktion des Porenradius. Er stimmt nicht unmittelbar mit dem geometrischen Radius der Poren an der Stelle des Meniskus überein, da während der Entwässerung der Poren an den Porenwänden eine Wasserschicht haften bleibt. Aus dem nach Kelvin berechneten Radius kann nach Korrekturfaktoren von Pierce der effektive Porenradius bestimmt werden. Die Methode zur Bestimmung der Porengröße mit einem Quecksilber-Druckporosimeter beruht auf dem Verhalten nichtbenetzender Flüssigkeiten in Kapillaren. Die Oberflächenspannung setzt dem Eindringen in kleine Poren einen Widerstand entgegen. Der aufzuwendende Druck steht in direkter Funktion zur Größe der Poren. Aus Gasadsorptionsmessungen erhält man nur Aussagen über die Porengrößenverteilung im Bereich von Mikroporen und von Übergangsporen, während man aus Quecksilber-Penetrationsmessungen die Verteilung von Makroporen und bei Anwendung von hohen Drucken auch von Übergangsporen berechnen kann.

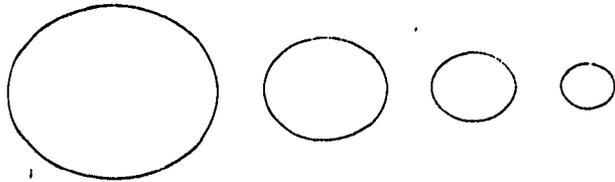
Bei der Bestimmung der Wasser-Adsorptionsisothermen werden Luftströme verschiedener relativer Feuchten durch vorher aktivierte Kieselgelproben geleitet, bis sich nach einer bestimmten Zeit das Gleichgewicht eingestellt hat. Die relativen Feuchten werden mit wässrigen Schwefelsäurelösungen eingestellt oder mit gestättigten Salzlösungen, die Bodenkörper enthalten. Für mittelporige Kieselgele oberhalb von etwa 50 % rel. Feuchte ist eine je nach Typ unterschiedliche Hysteresisschleife zwischen Adsorptions- und Desorptionszweig der Isothermen charakteristisch.

Die Hysteresis wird durch einen unterschiedlichen Mechanismus beim Füllen und Entleeren der Poren erklärt, wobei die Gestalt der Poren mitbestimmend ist.

Näherungsweise kann der mittlere Porendurchmesser mit Hilfe von Modellvorstellungen berechnet werden, wobei sphärische Poren oder Zylinderporen als Extreme angesehen werden. Unter der Annahme, dass bei Kieselgelen die Gesamtzahl der Poren als eine Zylinderpore dargestellt wird, ergibt sich für den mittleren Porendurchmesser:

$$\bar{d} (\text{Å}) = \frac{4V (\text{ml/g})}{O (\text{m}^2/\text{g})} \cdot 10^4$$

Fig. 2 und Fig. 3 zeigen Darstellungen der Grössenverhältnisse einiger standardisierter Kieselgele von 25, 40, 60, 100, 1000 und 10,000 Å Porendurchmesser mit Angaben über Porenvolumen, Oberfläche und Gesamtlänge der Poren. Das Kieselgel von 100 Å weist ein maximales Porenvolumen von 1.0 ml/g auf, wobei die Porenvolumina sowohl in Richtung auf die engerporigen als auch auf die weiterporigen Sorbentien abnehmen. Die Werte der spezifischen Oberflächen verändern sich dagegen kontinuierlich; bei dem sehr weitporigen Kieselgel von 10,000 Å beträgt die Oberfläche 2 m<sup>2</sup>/g, bei dem engporigen Kieselgel von 25 Å erreicht die Oberfläche den Wert von 750 m<sup>2</sup>/g. Die sich daraus formal errechnete Gesamtlänge der Poren in dem Sorbens ergibt besonders bei den engporigen Kieselgelen fast unvorstellbare Grössen.



Porendurchmesser Å	10000	1000	100	60	40	25
Porenvolumen ml/g	0.50	0.65	1.00	0.75	0.65	0.45
Oberfläche m <sup>2</sup> /g	2	25	400	500	650	750
Gesamtlänge der Poren km/g	6.4 × 10 <sup>3</sup>	8.3 × 10 <sup>4</sup>	1.3 × 10 <sup>7</sup>	2.8 × 10 <sup>7</sup>	5.2 × 10 <sup>7</sup>	1.0 × 10 <sup>8</sup>

Fig. 2. Darstellung der Grössenverhältnisse einiger standardisierter Kieselgele mit Angabe von Kenndaten.

Bei diesen Darstellungen sind nur die jeweils mittleren Porendurchmesser berücksichtigt worden. In der Praxis haben wir es bei den synthetisch hergestellten Kieselgelen niemals mit einem völlig homogenen Porengrössenbereich, sondern stets mit einer Porenverteilung um einen Mittelwert zu tun. Fig. 4 zeigt verschiedene Darstellungsformen der Porenverteilung von mittelporigen Kieselgelen. In dem oberen Diagramm (a) sind in einem Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer

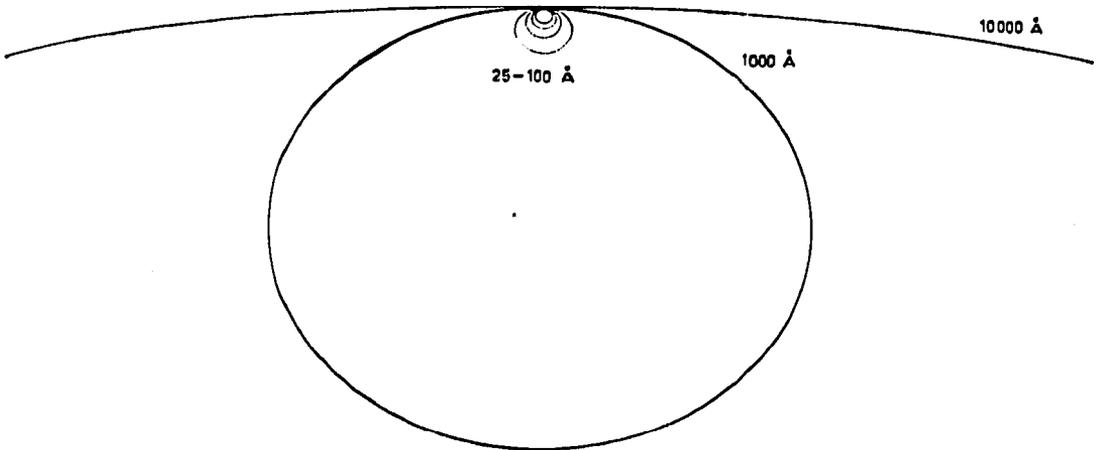


Fig. 3. Darstellung der Grössenverhältnisse einiger Kieselgele.

Abszissenachse und einer Ordinatenachse, die nach dem Gauß'schen Integral geteilt ist, auf der Ordinate die relativen Porenvolumen und auf der Abszisse die jeweils dazugehörigen Porendurchmesser aufgetragen. Die Darstellung erlaubt folgende Aussage: Bei einer 50%igen Belegung sind alle Poren unterhalb einer bestimmten Grenze belegt, während sie oberhalb dieser Grenze noch frei sind. Es kann also z.B. die Porengröße zwischen 10%iger und 90%iger Belegung angegeben werden; je steiler die Porensummenkurve desto enger ist die Porenverteilung. Diese Darstellung ist in der Kornanalytik mit der Durchgangssummenkurve vergleichbar. Recht anschaulich und ebenfalls noch auf der Porensummenkurve basierend kann die Porenverteilung in einem Diagramm im linearen Massstab (b) dargestellt werden, bei dem die mittlere Porengröße das Maximum der Verteilungskurve darstellt. Aus dem Kurvenverlauf lässt sich ebenfalls eine Aussage über die Porenverteilung herleiten. Schliesslich ist noch eine dritte Darstellungsform einer Porenverteilungskurve mit hoher Aussagekraft gebräuchlich, die man als Porenhäufigkeitskurve (c) bezeichnen kann; sie ist die Differentialkurve der Porensummenkurve. Als Ordinate ist also die Änderung des relativen Porenvolumens  $\Delta V$  im Porenbereich  $\Delta d$  und als Abszisse der jeweilige Porendurchmesser aufgetragen. Diese Darstellung sagt etwas über die absolute Häufigkeit einer bestimmten Porengröße aus. Hier können Doppel- oder Mehrfachpeaks auftreten. Aus den Darstellungen (a) und (b) ist ersichtlich, dass alle drei mittelporigen Kieselgele recht enge Porenverteilungen aufweisen, wobei oberhalb von 90% die Poren stärker aufgeweitet sind.

#### PORENFORM, FEINSTRUKTUR

Nach diesen Ausführungen mag es so scheinen, also ob neben der Gerüstsubstanz auch das Hohlraumssystem eines porösen Körpers gut ausmessbar ist und sich daraus die chromatographischen Eigenschaften einfach herleiten lassen. Das trifft leider nicht zu. Unsere Kenntnis über die Porenform selbst ist noch sehr gering. Die von aussen unzugänglichen Hohlporen können unbeachtet bleiben, von

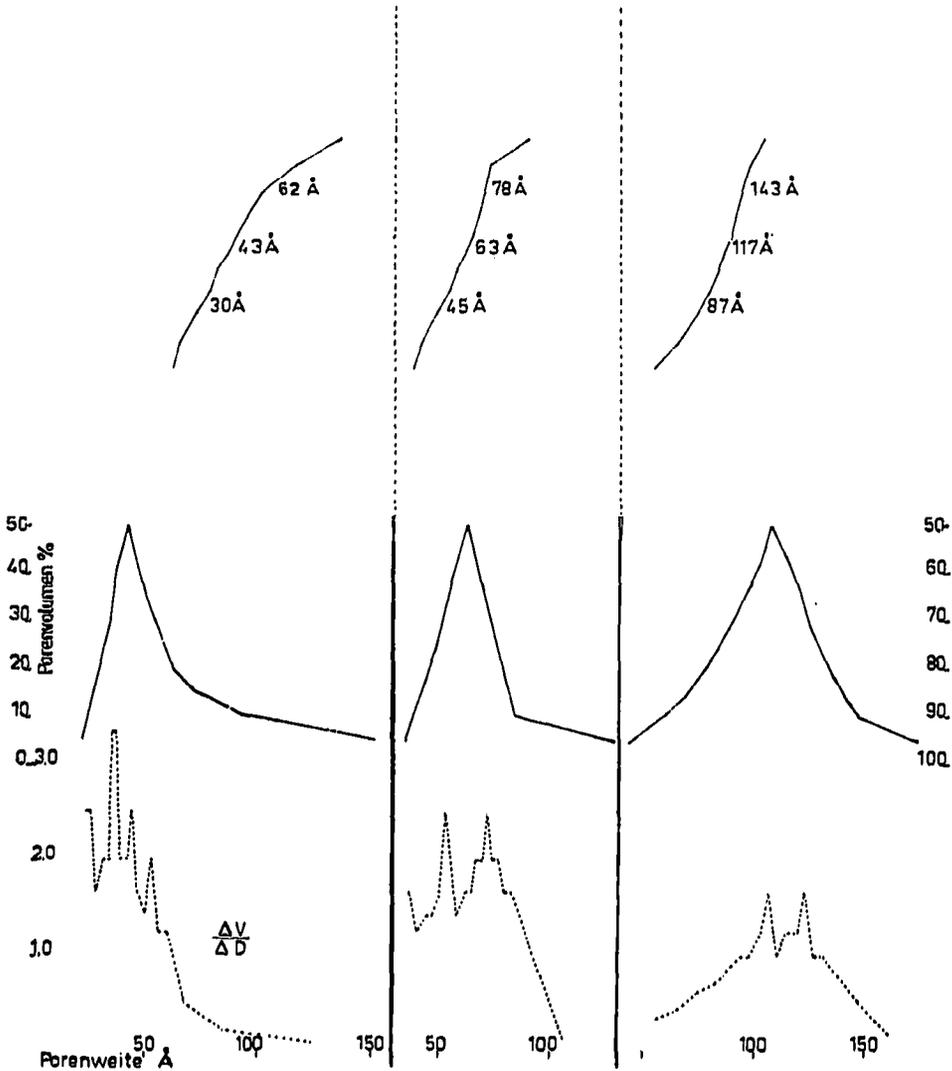


Fig. 4. Verschiedene Darstellungsformen der Porenverteilung von mittelporigen Kieselgelen. Oben: Porensummenkurven; Mitte: Porenverteilungskurven; Unten: Porenhäufigkeitskurven.

Interesse sind allein die offenen Sack- oder Kanalporen, die sicherlich kaum echte Zylinderform aufweisen, sondern sich nach aussen trichterförmig aufweiten. Man sollte diese Gebilde besser mit den allgemeineren Bezeichnungen Löcher oder Hohlräume belegen, in die Spitzen oder Kanten hineinragen können; auch schichtgitterartige Gebilde oder Falten können auftreten. Es ist interessant festzustellen, dass beispielsweise die Hohlräume des Aluminiumoxids anders beschaffen sind als die des Kieselgels, wobei zwischen den Kieselgelen von 25 Å bis zu 20,000 Å kein Unterschied besteht. Beim Aluminiumoxid sind nur etwa 60 % der Poren denen des Kieselgels gleichzusetzen, sie weisen eine verhältnismässig enge Porenverteilung auf, bei den restlichen 40 % handelt es sich um sehr weite, vermutlich trichterförmig ge-

öffnete Löcher. Da die Realstruktur der Oberfläche bzw. des Hohlraumes von porösen Sorbentien auch durch andere moderne Methoden wie Röntgen-Kleinwinkelstreuung, Elektronenmikroskopie, Permeabilitätsmessungen und radiochemische Methoden noch nicht genügend erforscht worden ist, kommt der chromatographischen Testung zur Beurteilung des Sorbens eine ausschlaggebende Rolle zu.

Die Chromatographie spielt sich zweifellos innerhalb der Poren von unterschiedlicher Porenweite und bei verschiedener Gesamtporenlänge an der Oberfläche der Gerüstsubstanz ab, die im Falle des Kieselgels aus Silanol- und Siloxangruppen besteht. Bei amorphem  $\text{SiO}_2$  kann man eine Dichte von fünf Silanolgruppen je  $\text{nm}^2$  zugrunde legen. An den Silanolgruppen der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche lassen sich chemische Reaktionen durchführen, z.B. Veresterungen mit Alkoholen oder Umsetzungen mit Chlorsilanen und mit Alkoxysilanen zur Einführung spezieller funktioneller Gruppen. Die Bindung des Wassers an die Silanolgruppen erfolgt über Wasserstoffbrücken, während die unpolaren Siloxangruppen hydrophobes Verhalten zeigen. Siliciumdioxid, das auf hohe Temperaturen erhitzt wird, enthält praktisch keine Silanolgruppen mehr; solange unterhalb von  $450^\circ$  erhitzt wird, ist die Entwässerung reversibel. Wird auf  $800\text{--}1000^\circ$  erhitzt, so werden in wässrigen Lösungen die Silanolgruppen erst im Laufe von Monaten langsam zurückgebildet.

#### DIE CHROMATOGRAPHISCHE AKTIVITÄT DES SORBENS

Nachdem eine gewisse Vorstellung über das Hohlraumsystem und über die Oberflächenbeschaffenheit der Gerüstsubstanz besteht, wird der Begriff der Aktivität eines Sorptionsmittels<sup>9</sup> besser verständlich. Er ist neben dem Sorptionsmittel selbst der wichtigste Parameter der Flüssigkeitschromatographie, der zusammen mit den Einflussgrößen Fließmittel, Sorbend (= zu adsorbierendes Molekül) und Temperatur zusammenwirkt und das chromatographische System ausmacht, aus dem dann bestimmte Retentionswerte resultieren. Lässt man die anderen Parameter konstant und erhöht die Aktivität, so wird der  $R_F$ -Wert kleiner, erniedrigt man die Aktivität, so steigt der  $R_F$ -Wert an. Trotz ihrer grossen Bedeutung ist die Aktivität des Sorbens diejenige Einflussgrösse, die in der Flüssigkeitschromatographie am wenigsten beherrscht wird. Nur selten ist man sich über ihre Bedeutung für die Reproduzierbarkeit der Trennungen im klaren. Die Sorbensaktivität setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, aus einem Energieanteil entsprechend der Adsorptionswärme und aus einem Flächen- bzw. Raumanteil. Ein wasserfreies Kieselgel mit engen Poren besitzt eine grosse Oberflächenenergie. Je nach dem Verhältnis zur Grösse des Sorbats (= adsorbiertes Molekül) treten starke Wechselwirkungskräfte zwischen Sorbens und Sorbat auf. Der Raumanteil bestimmt die Zahl der Sorptionsprozesse, die gleichzeitig nebeneinander ablaufen, hier gehen Gesamtporenlänge, Oberfläche und Volumen gleichzeitig ein.

Die Aktivität eines Sorbens wird verringert, wenn man es mit sog. Desaktivatormolekülen belegt, für Kieselgel kann das Wasser, Glykol, Glycerin, Polyvinylalkohol usw. sein. Bei einer Belegung unterhalb des betreffenden Porenvolumens muss man annehmen, dass bevorzugt die Poren mit hoher Oberflächenenergie, also die engsten Poren belegt werden, die womöglich noch Spitzen, Kanten oder Risse aufweisen. Bei reiner adsorptionschromatographischer Trennung stehen damit die engsten Poren zur weiteren Chromatographie nicht mehr zur Verfügung, d.h. der

mittlere Porendurchmesser wird scheinbar grösser, wobei Energie- und Raumanteil abnehmen, was zu einem Ansteigen der  $R_p$ -Werte führt.

#### DER EINFLUSS DER RELATIVEN FEUCHTE

Der wichtigste Aktivitätsregulator in der Adsorptionschromatographie ist das Wasser; die Vorbelegung geschieht über die Dampfphase oder über die flüssige Phase. Die aktivitätskontrollierende Messgrösse ist die relative Feuchte, also der Grad der Absolutfeuchte zur Sättigungsfuchte oder der Grad des Partialdruckes des Wasserdampfes zu seinem Sättigungsdruck. Wenn Sorptionsmittel einer wasserhaltigen Atmosphäre ausgesetzt werden, so stellt sich je nach der herrschenden relativen Feuchte eine bestimmte Gleichgewichtskonzentration von Wassermolekülen am Sorbens ein. Der Zusammenhang wird durch die Wasser-Adsorptionsisothermen beschrieben. Die oben erwähnten verschiedenen Kieselgeltypen weisen unterschiedliche Wasser-Adsorptionsisothermen auf (Fig. 5). Das Sorbens mit engeren Poren, also mit der höheren Oberflächenenergie nimmt bei relativ geringer Feuchte mehr und schneller Wasser auf als das Sorbens mit weiteren Poren, während bei hoher Feuchte das Kieselgel mehr Wasser aufnimmt, das das höhere Porenvolumen aufweist, vorausgesetzt allerdings, dass die Oberflächenenergie überhaupt noch zur Bindung von Wasser ausreicht. Bei weiterporigen Materialien

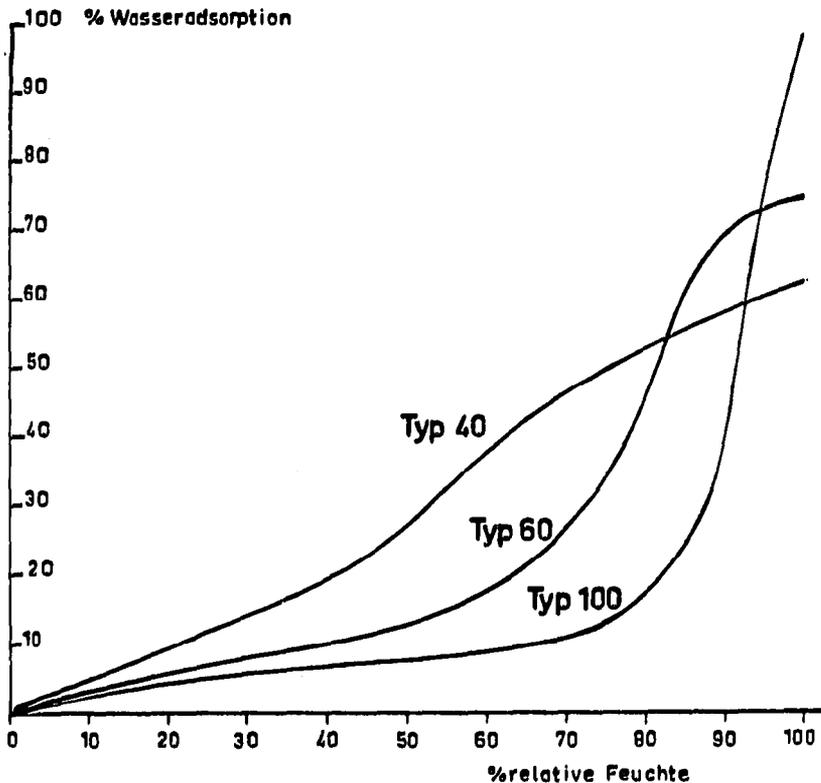


Fig. 5. Wasser-Adsorptionsisothermen der Kieselgele mit Porenweiten von 40, 60 und 100 Å.

wird nur ein Teil des insgesamt zur Verfügung stehenden Porenvolumens belegt, nämlich nur das den Wandflächen nahe.

In der Dünnschichtchromatographie hat die Sorptionsschicht, wenn sie einige Zeit an der Luft gelegen hat, bei Benutzung in einer N-Kamer (Normalkammer, Gasraumtiefe mehr als 3 mm) die Aktivität, die der jeweiligen relativen Feuchte der Raumluft entspricht. Die Dünnschichtchromatographie mit definierten relativen Feuchten, also definiert abgestuften Aktivitätskurven, lässt sich sehr gut in einer Vario-KS-Kammer\* durchführen. Die Änderungen der relativen Feuchte und damit der Aktivität der Schicht beeinflussen das chromatographische Verhalten in mancherlei Hinsicht:

(a) Mit zunehmender relativer Feuchte geht eine zunehmende Belegung der Silanolgruppen mit Wassermolekülen durch Wasserstoff-Brückenbindung einher, dabei nimmt die Aktivität stark ab, während die  $R_F$ -Werte ansteigen. Die Abhängigkeit der  $R_F$ -Werte von der Feuchte ist in der Adsorptionschromatographie umso geringer, je polarer das Fliessmittel ist (bei Äthanol nur noch unbedeutend).

(b) Die Trennung selbst wird beeinflusst, es resultieren also andere Werte für die Auflösung  $R_s$  zweier chromatographisch benachbarter Substanzen.

(c) Es erfolgt eine Änderung der Kapazität und evtl. der Fleckengrösse.

(d) Bei Fliessmittelgemischen können sich evtl. mehrere Fronten ausbilden.

(e) Bei Verteilungsprozessen, bei denen Wasser als stationäre Phase fungiert, kann die relative Feuchte wieder einen grossen Einfluss haben; die Richtung der  $R_F$ -Verschiebung bei Feuchteänderung lässt sich allerdings nicht allgemein vorhersagen.

Der Einfluss der relativen Feuchte bei der Chromatographie an Kieselgelen unterschiedlicher Porendurchmesser soll an dem Beispiel der Trennung der lipophilen Farbstoffe:

- (1) Ceresviolett BRN
- (2) Ceresschwarz G
- (3) Begleitstoff in Ceresviolett BRN
- (4) Fettgelb
- (5) Bleu VIF Organol
- (6) Ceresrot G
- (7) Ceresbraun BRN
- (8) Fettgelb G 1

an den drei Kieselgeltypen von 40, 60 und 100 Å Porendurchmesser bei einmaliger Entwicklung mit Benzol bis zu einer Höhe von 10 cm in der Vario-KS-Kammer bei den relativen Feuchten von 0, 20, 40, 60 und 80 % erläutert werden (Fig. 6).

Bei hoher Aktivität des betreffenden Sorptionsmittels, also bei relativen Feuchten von 0 % oder 20 % ist das Sorptionsmittel mit kleinerer Porenweite das jeweils stärker aktive, zwischen 40 % und 60 % relativer Feuchte tritt eine Überschneidung ein, bei Feuchten von 80 % und mehr erfolgt eine Umkehr der Aktivitätsverhältnisse: das Kieselgel von 100 Å ist stärker aktiv als das Kieselgel von 60 Å und dieses stärker als das Kieselgel von 40 Å. Diese Resultate lassen sich nicht mehr allein mit der unterschiedlichen Porengrösse erklären, sondern zusätzlich nur mit der unterschiedlichen Bindung der Wassermoleküle an die Silanolgruppen. Vermutlich geht die

\* Firma Camag, Muttenz, Schweiz.

Wasserbindung in zwei Stufen vor sich, zunächst erfolgt die Bindung eines Wassermoleküls an zwei Silanolgruppen und erst bei höherer Wasserdampfbeladung die Bindung im Verhältnis 1:1. Daraus erklärt sich auch, dass bei dem Kieselgel von 40 Å zwischen den relativen Feuchten von 0-80 % eine grosse Spanne an Aktivitätsstufen überstrichen wird, im gleichen Bereich der relativen Feuchten ist beim Kieselgel von 60 Å die Spanne kleiner und beim Kieselgel von 100 Å noch kleiner. Das Kieselgel von 40 Å lässt also eine grössere Variationsbreite verschiedener Aktivi-

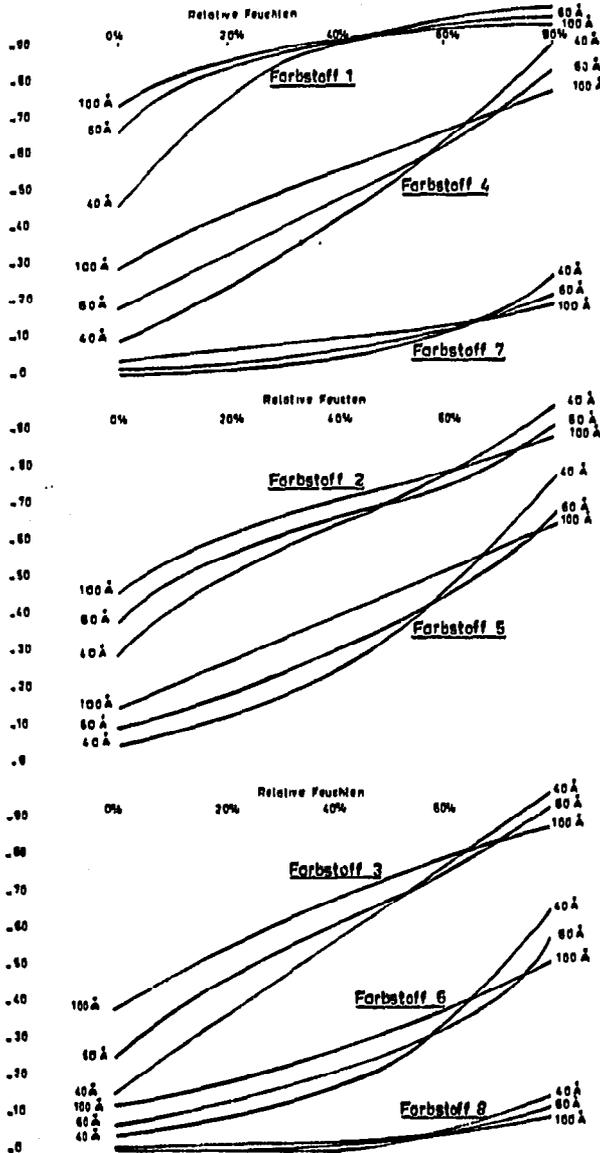


Fig. 6. Trennung von lipophilen Farbstoffen an den Kieselgeltypen mit Porenweiten von 40, 60 und 100 Å bei verschiedenen relativen Feuchten. Ordinate =  $AR_F$ -Werte; Abszisse = relative Feuchte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur zwei bis drei Farbstoffe je Diagramm aufgetragen worden.

TABELLE I

DIFFERENZ DER  $hR_F$ -WERTE ZWISCHEN JE ZWEI BENACHBARTEN FARBSTOFFEN

Die jeweils günstigste Trennung ist unterstrichen.

Farbstoffpaar	Kieselgeltyp	Relative Feuchten (%)				
		0	20	40	60	80
1-2	40	17	24	25	18	3
	60	<u>28</u>	27	25	21	6
	100	27	23	20	15	6
2-3	40	13	<u>15</u>	8	2	1
	60	13	10	5	0	1
	100	8	8	4	0	1
3-4	40	7	13	<u>15</u>	13	8
	60	7	14	14	12	10
	100	9	11	12	12	11
4-5	40	5	10	16	16	12
	60	8	13	16	<u>17</u>	14
	100	14	16	15	14	12
5-6	40	1	4	8	13	12
	60	4	7	10	13	11
	100	3	9	13	<u>14</u>	13
6-7	40	5	8	13	23	<u>38</u>
	60	5	10	15	20	36
	100	9	12	18	26	33
7-8	40	0	1	4	6	<u>12</u>
	60	1	2	5	7	10
	100	2	5	7	7	9

tätsstufen zu, während das Kieselgel von 100 Å eine genauere Einstellung der gewünschten Aktivitätsstufe erlaubt.

In Tabelle I sind für das oben angegebene Trennbeispiel die Differenzen der  $hR_F$ -Werte zwischen je zwei benachbarten Farbstoffen angeführt, wobei die jeweils günstigste Trennung unterstrichen worden ist. Optimale Trennungen sind in diesem speziellen Beispiel an allen drei Kieselgeltypen bei unterschiedlichen Feuchten erzielt worden. Diese an acht speziellen Farbstoffen gewonnenen Ergebnisse können keinesfalls verallgemeinert werden; bei anderen Substanzpaaren sieht die Wahrscheinlichkeit einer optimalen Trennung ganz anders aus. Alle drei Typen sind hinsichtlich ihrer Porenweiten deutlich voneinander abgestuft, so dass jeder der drei Typen als spezifisches Sorptionsmittel mit spezifischen chromatographischen Eigenschaften anzusehen ist.

#### CHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG DER AKTIVITÄT EINES SORBENS

Die angegebenen Versuche zeigen, dass ein Sorptionsmittel und seine Aktivität sehr einfach über das chromatographische Resultat charakterisiert werden kann. Die Methode ist nicht neu, BROCKMANN UND SCHODDER<sup>10</sup> haben schon 1941 eine Aktivitätsskala für Aluminiumoxyde eingeführt, welche trotz einiger Mängel noch heute anerkannt und benutzt wird. Dabei werden verschiedene Farbstoffgemische in einer Normsäule in einer bestimmten Menge eines Fließmittelgemisches entwickelt. Der jeweiligen Lage der Farbstoffzonen im Chromatogramm ordnet man bestimmte Aktivitätsstufen zu. Für die Praxis schlägt GEISS<sup>9</sup> eine direkte  $R_F$ -bezogene Aktivi-

tätsskala für die Dünnschichtchromatographie vor: der Aktivität einer Schicht entspricht numerisch der  $hR_F$ -Wert des Farbstoffes Fettrot, der mit Tetrachlorkohlenstoff entwickelt wird.

Die gelegentlich verbreitete Behauptung, dieses Kieselgel sei für die Adsorption und jenes für die Verteilung besonders geeignet, ist nicht aufrechtzuerhalten. Für die Flüssigkeitschromatographie gilt die Aussage, dass alle mittelporigen Typen und darüber hinaus auch die noch weiterporigen in aktiviertem Zustand für die Adsorptionschromatographie und in stark desaktiviertem Zustand vorwiegend für die Verteilungschromatographie einzusetzen sind, während bei Einhaltung mittlerer relativer Feuchten Adsorptions- und Verteilungschromatographie gemeinsam für die Trennung verantwortlich sind.

Es lässt sich leider für kein Trennproblem eine theoretische Aussage machen, welches Kieselgel bei welcher relativen Feuchte für die Trennung einer bestimmten Stoffgruppe oder gar eines bestimmten Stoffpaares optimal geeignet ist. Man sollte stets standardisierte Sorbentien bei unterschiedlichen Desaktivierungsstufen zunächst auf der Schicht erproben. Die Trennbedingungen lassen sich — falls erwünscht — von der Schicht leicht auch auf die Säule übertragen, indem man dem Diagramm der Wasser-Adsorptionsisothermen den der gewählten relativen Feuchte entsprechenden Wassergehalt entnimmt und das grössere Kieselgel des gleichen Typs mit der betreffenden Wassermenge desaktiviert.

Der chromatographische Prozess spielt sich also innerhalb des Porensystems eines Sorptionsmittels an der Oberfläche seiner Wandungen ab. Mittlere Porengrösse, Porengrössenverteilung, Gesamtlänge der zur Verfügung stehenden Poren sowie die Art der Atomgruppierungen an den Wandungen sind charakteristische Kenndaten eines Sorptionsmittels, die seine spezifischen Chromatographieeigenschaften ausmachen. Die genaue Kenntnis dieser Zusammenhänge ist umso notwendiger, als sich das Sorbens immer mehr als wichtigster Parameter des chromatographischen Prozesses darstellt.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Aktivität eines Kieselgels wird durch sein Porensystem, durch die Oberflächenbeschaffenheit der Gerüstsubstanz und den Belegungsgrad der Silanolgruppen mit Wasser bestimmt. Es werden die spezifischen Chromatographieeigenschaften von standardisierten Kieselgelen mit Porenweiten von 40, 60 und 100 Å bei definierten Porenvolumen, spezifischen Oberflächen und Wasser-Adsorptionsisothermen diskutiert.

#### LITERATUR

- 1 J. F. K. HUBER, 5. Internationale Tagung über Trennmethode: Säulenchromatographie, Lausanne, 1969; *Chimia (Suppl.)*, (1970) 24.
- 2 H. W. KOHLSCHÜTTER UND K. UNGER, in E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschicht-Chromatographie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1967, S. 7–23.
- 3 K. UNGER, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 331.
- 4 S. BRUNAUER, P. H. EMMETT UND E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- 5 G. W. SEARS, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 1981.
- 6 H. P. BOEHM, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 617.
- 7 N. E. FISHER UND A. Y. MOTTLAU, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 714.
- 8 H. L. RITTER UND L. C. DRAKE, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 787.
- 9 F. GEISS, *Die Parameter der Dünnschichtchromatographie*, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1972, S. 89–133.
- 10 H. BROCKMANN UND H. SCHODDER, *Chem. Ber.*, 74 (1941) 73.