

CHROM. 6630

DIE SORPTION ORGANISCHER MOLEKÜLE AN VERESTERTEM SILIKAGEL

I. SORPTIONSWÄRMEN ALS SCHLÜSSEL ZU EINEM SORPTIONSMODELL

MICHAEL UHLEIN* und ISTVÁN HALÁSZ

Lehrstuhl für Angewandte Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen am 11. September 1972)

SUMMARY

Adsorption of organic molecules on esterified silica gel. I. Heat of adsorption as a key to a model of adsorption

Silica gel was dehydrated at high temperatures and the remaining silanol groups were esterified with polyethylene glycol 200. Good stationary phases for gas chromatography were obtained by this method, differing in the surface density of the surface-bonded alcohol molecules. Heats of adsorption of different organic molecules were determined by gas chromatographic methods. A linear relationship between heat of adsorption and surface density of the esterified alcohol molecules was found. From these data a model for the adsorption mechanism was assumed: Generally the strength of the surface field of the silica gel determines the adsorption. This field is more or less weakened depending on the size and surface density of the esterified alcohol molecules. The nature of the alcohol affects the adsorption only if it contains a polar functional group in the ω -position which differs essentially from the silanol groups.

EINLEITUNG

Veresterte Silikagele sind für viele Bereiche der Gaschromatographie eine hervorragend geeignete stationäre Phase^{1,2}. Sie sind ohne grossen Aufwand reproduzierbar herstellbar, besitzen eine hohe Selektivität sowie eine beachtliche Belastbarkeit und zeichnen sich durch einen ungewöhnlich niedrigen Rauschpegel aus. Für die Weiterentwicklung derartiger stationärer Phasen ist es notwendig, Kenntnisse über die Art der Sorption organischer Moleküle an ihnen zu gewinnen. Erste Versuche in dieser Richtung unternahm bereits Rossi *et al.*³. Im Folgenden soll zur Vereinfachung der Darstellung eine bildhafte Nomenklatur verwandt werden, die das ver-

* Dissertation, Saarbrücken, 1971. Jetzige Adresse: Farbwerke Hoechst AG, 6230 Frankfurt 80, B.R.D.

esterte Silikagel als "Bürste", den anorganischen Anteil als "Untergrund" und den organischen als "Borste" bezeichnet².

PROBLEMATIK

Unbehandeltes Silikagel ist in der Gaschromatographie eine denkbar ungeeignete stationäre Phase. Wie Kiselev⁴ für zahlreiche organische Substanzen zeigte, sind deren (differentielle) Sorptionswärmen auf Silikagel stark von der jeweiligen Bedeckung θ des Adsorbens mit Sorbat abhängig. Darüber hinaus sind die auf Silikagel zu beobachtenden Sorptionswärmen organischer Proben bei kleinen Bedeckungen ausserordentlich hoch. Sie liegen in der Regel zwischen 12 und 22 kcal/Mol, was auf teilweise Chemisorption der Proben hindeutet. In der Gaschromatographie führt daher eine Verwendung von Silikagel als stationäre Phase zu sehr hohen Kapazitätsverhältnissen (k' -Werten) sowie zu asymmetrischen Peaks und äusserst geringen Belastbarkeiten. Beide Effekte sind meistens so gross, dass keine gaschromatographischen Trennungen mehr durchgeführt werden können. Kiselev führt dieses Verhalten darauf zurück, dass die Oberfläche von Silikagel sehr inhomogen ist und hauptsächlich aus schwach sauer reagierenden Silanolgruppen ($\equiv\text{Si-OH}$) besteht, die die hohen Sorptionswärmen bewirken.

Man sollte annehmen, dass durch eine Veresterung mit höheren Alkoholen die störenden Silanolgruppen blockiert werden können. Die Veresterungen verlaufen jedoch —offensichtlich aus sterischen Gründen— nie vollständig und es lassen sich auch nach der Veresterung noch freie Silanolgruppen nachweisen⁵. Trotzdem haben veresterte Silikagele in der Gaschromatographie keine der aufgeführten negativen Eigenschaften der unbehandelten Silikagele. Es ist daher entweder anzunehmen, dass die Sorption überhaupt nicht mehr am Untergrund stattfindet, sondern ausschliesslich an den Borsten oder aber, dass die veresterten —meist länger-kettigen— Alkohole den Untergrund für die meisten Proben unzugänglich machen und so seine Inhomogenität überdecken.

In dieser Arbeit wurden nun Silikagele so verestert, dass die Anzahl der Borsten pro Flächeneinheit variiert werden konnte, ohne dadurch störende Silanolgruppen für die sorbierten Proben zugänglich zu machen. Der Einfluss der Verringerung der mittleren Flächendichte der Borsten auf die Sorptionswärmen organischer Moleküle wurde gemessen und führte zu einer Entscheidung in obiger Frage.

EXPERIMENTELLES

Methoden

Es ist bekannt⁶⁻⁸, dass durch Erhitzen von Silikagel nicht nur sorbiertes Wasser entfernt werden kann, sondern auch die Flächendichte der Silanolgruppen (α_{OH} -Werte) erheblich herabgesetzt werden kann. Fripiat und Uytterhoeven⁶ geben eine Abnahme von 5.3 auf 1.4 Silanolgruppen/100 Å² an, falls man Silikagel auf 700° erhitzt. Hierbei kondensieren jeweils zwei benachbarte Silanolgruppen unter Wasserabspaltung zu einer Siloxangruppe ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$). Diese Kondensation ist grösstenteils ein reversibler Vorgang⁹⁻¹¹, doch konnten im Verlauf dieser Arbeit Silikagele hergestellt werden, bei denen der Anteil irreversibel abgespaltenen Wassers so gross war, dass es gelang, die mittlere Flächendichte der Borsten erheblich, d.i. von 2.0 auf 0.84 Borsten/100 Å² zu verringern. Als optimal stellten sich Ausheiz-

temperaturen von 500 bis 550° bei gleichzeitiger Stickstoffspülung unter vermindertem Druck heraus. Bei Ausheizzeiten bis zu 240 Std. wurde ein genügend grosser Dehydratationseffekt erreicht ohne es zum Sintern des Silikagels und damit zu einer merklichen Abnahme der spezifischen Oberfläche kommen zu lassen. Messgrössen waren die isothermischen Sorptionswärmen repräsentativer Vertreter verschiedener Klassen organischer Moleküle als Funktion der mittleren Flächendichte der Borsten. Isothermische Sorptionswärmen sind ein ausgezeichnetes Mass für die Wechselwirkungen zwischen Adsorber und Sorbat und lassen sich leicht aus gaschromatographischen Grössen errechnen. Sie sind direkt mit der Verdampfungswärme des Sorbats vergleichbar und sollten in der Regel grösser als diese sein. Die chromatographische Bestimmungsmethode hat darüber hinaus den Vorteil, dass bei Bedeckungen θ des Adsorbers mit Sorbat gemessen wird, die gegen Null streben. Hierdurch werden Verfälschungen durch Wechselwirkungen der sorbierten Moleküle untereinander ausgeschlossen.

Ross *et al.*¹² leiten Gleichungen ab, die den Grenzwert der isothermischen Sorptionswärme für θ gegen Null mit gaschromatographischen Daten verknüpfen. Wandelt man die dort angegebenen Gleichungen so um, dass sie das Kapazitätsverhältnis k' enthalten, so erhält man:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} Q^{st} = R \frac{d}{d(1/T)} \ln k' + RT \quad (1)$$

Zur Bestimmung der Sorptionswärme einer Probe misst man deren k' -Werte als Funktion der absoluten Temperatur. Aus Gleichung (1) ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Logarithmen der k' -Werte von der reziproken absoluten Mess-temperatur. Die Steigung der so erhaltbaren Geraden ist ein Mass für die Sorptionswärme der Probe.

Da sowohl k' -Werte als auch die Temperaturangaben mit Messfehlern behaftet sind, wurde die Steigung der Geraden nach dem Verfahren der linearen Regression ermittelt. Das hierzu benötigte Programm¹³ optimiert die Koeffizienten der Geradengleichung so, dass die Summe der Fehlerquadrate der Messwerte ein Minimum ergibt. Daneben wird nach dem Verfahren von Cholesky (*cf.* ref. 14) auch die mittlere Abweichung der Koeffizienten angegeben, so dass der mittlere Fehler (Standardabweichung) der durch dieses Verfahren bestimmten Sorptionswärmen bekannt war.

Das für die Messungen zur Verfügung stehende Temperaturintervall lag bei Bürsten zwischen 150 und 180°, da im Bereich tieferer Temperaturen Unstetigkeiten im Verlauf der Sorptionswärmen zu erwarten sind¹⁵ und bei höheren Temperaturen Zersetzung der stationären Phase eintritt. Bei den Vergleichskolonnen V1 (flüssige stationäre Phase) und V2 (unveresteter Festkörper) mussten aus ähnlichen Gründen die Intervalle 120–150° bzw. 170–200° genommen werden. Alle Messbereiche liegen jedoch so nahe beieinander, dass die ermittelten Sorptionswärmen miteinander vergleichbar sind. Da das kleinste vernünftige Temperaturintervall für zwei benachbarte k' -Wert-Messungen 5° beträgt, war somit der Anzahl der Messwertepaare, die zum Regressionsverfahren herangezogen werden konnten, auf sieben beschränkt.

Apparatives

An die Dehydration des Silikagels wurden besondere Anforderungen gestellt.

So sollte der Temperaturgradient innerhalb der auszuheizenden Proben möglichst gering sein, ausserdem musste das bei der Dehydratation freiwerdende Wasser möglichst schnell entfernt werden. Als Ausheizgefäss diente daher eine gewendelte Edelstahl-Kolonne (Werkstoff-Nr. 4571) von 8 mm Innendurchmesser und 1.50 m Länge. In ihr konnten Chargen bis zu 60 ml Silikagel dehydratisiert werden. Zur Entfernung des Reaktionswassers wurde die Kolonne mit Stickstoff gespült. Dieser wurde vor der Kolonne über Molekularsieb 5A getrocknet und vorgeheizt. Es wurden ausschliesslich Kupferleitungen verwandt, um einen Ausgleich des Restwasserdampfgehalts des getrockneten Stickstoffs mit dem der Umgebung zu verhindern. Durch ein Feinstregelventil wurde der Stickstoffstrom vor der Kolonne so niedrig gehalten, dass am Eingang der Kolonne der Druck etwa 100 Torr betrug. Am anderen Ende der Kolonne wurde über ein Rückschlagventil und ein Sicherheitsgefäss eine Rotationsvakuumpumpe angeschlossen. Dort herrschte der Pumpenvordruck von ca. 2 Torr.

In regelbaren Aluminiumblocköfen wurde bei 200° das adsorbierte Wasser entfernt und anschliessend die Probe bei 500 bzw. 550° dehydratisiert. Der Aufbau des benutzten gaschromatographischen Geräts mit Flammenionisationsdetektor (FID)¹⁶ ist ebenso wie seine Splitsysteme¹⁷ in der Literatur beschrieben. Die unterste Nachweisgrenze des FID liegt bei etwa 10⁻¹¹ g Kohlenstoff/sec, die apparative Totzeit beträgt 0.08 sec und die apparative Bandenverbreiterung 0.2 sec. Hierdurch ist das Gerät besonders für schnelle Analysen und kleinste Probemengen geeignet. Mit ihm hätte daher bereits eine sehr geringe Anzahl zugänglicher Silanolgruppen nachgewiesen werden können.

Herstellung der untersuchten stationären Phasen

Zur Herstellung aller hier zu besprechenden stationären Phasen mit Ausnahme von VI wurde ein Silikagel verwandt, welches aus einer Charge stammte. Es hat einen mittleren Porenradius von 40 Å und ein Porenvolumen von 0.74 ml/g (ermittelt aus der Hysterese der Adsorptionsisothermen¹⁸). Die spezifische Oberfläche wurde mit Stickstoff nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller (BET) zu 340–370 m²/g bestimmt. Um etwaige Verunreinigungen zu entfernen, wurde das Silikagel vor der Dehydratisierung 2 Std. mit halbkonzentrierter HCl, der etwas H₂O₂ zugesetzt war, ausgekocht und anschliessend mit destilliertem Wasser neutralgewaschen. Von dem so vorbehandelten Produkt wurden Chargen von etwa 60 ml mit der Teilchengrösse (d_p) 100–150 μ in der beschriebenen Weise ausgeheizt.

Organische Komponente der Veresterung war in allen Fällen Polyäthylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 (PÄG 200), da es von den mit ausreichendem Erfolg mit Silikagel veresterbaren niedermolekularen Alkoholen der unspezifischste ist.

Zur Veresterung wurde das ausgeheizte Silikagel in noch heissem Zustand in ein Gefäss mit etwa 100 ml über Molekularsieb vorgetrocknetem PÄG 200 gegeben. Hierdurch wurde die Adsorption von Wasserdampf aus der Luft so gering wie möglich gehalten. Eine kleine Probe wurde vorher zur Messung der spezifischen Oberflächen (S) abgezweigt. Die Veresterung erfolgte durch zweistündiges Erhitzen des Silikagel-PÄG 200-Gemisches auf 200°, wobei das entstehende Wasser azeotrop mit Polyäthylenglykol entfernt wurde.

Die veresterten Silikagele wurden zunächst mit Methylenchlorid gewaschen,

dann 8 Std. mit demselben Lösungsmittel im Soxhlet extrahiert und anschliessend über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 100° und 10 Torr getrocknet. Sie zeigten hydrophoben Charakter. Mittels Methylrotadsorption⁹ konnten keine freien Silanolgruppen mehr nachgewiesen werden.

Der Versuch einer Veresterung im Autoklaven, wie er von Ballard *et al.*⁵ beschrieben wurde, führte zu keiner Erhöhung der Flächendichte der Borsten. Die betreffende stationäre Phase ist unter der Nummer Bü 2 aufgeführt. Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wurden von allen stationären Phasen organische Elementaranalysen durchgeführt. Aus den gefundenen Werten und den gemessenen spezifischen Oberflächen wurden die mittleren Flächendichten der Borsten (α_{Bo}) errechnet. Hierzu wurden die folgenden Annahmen gemacht:

Polyäthylenglykol 200 wird ausschliesslich monofunktionell verestert. Diese Annahme erscheint u.a. dadurch berechtigt, dass die für unbehandeltes Silikagel ermittelten Flächendichten der Borsten in etwa mit den bei Monoalkoholen erhaltenen übereinstimmen. Weiterhin soll PÄG 200 ein einheitliches Produkt sein, und zwar Tetraäthylenglykol (Molekulargewicht = 194). Eine stillschweigende Annahme ist bei der Berechnung von α_{Bo} , dass die gesamte Oberfläche homogen veresterbar ist. Diese Annahme ist falsch, falls die Durchmesser eines wesentlichen Anteils der Poren mit den Borstendimensionen vergleichbar sind. Dieser Effekt ist hier zu vernachlässigen, da die Porenstrukturen der Silikagele sehr ähnlich waren. Demzufolge waren die α_{Bo} -Werte der verwendeten stationären Phasen untereinander vergleichbar.

Zu weiteren Vergleichen wurden zwei Kolonnen in die Messreihen aufgenommen, deren stationäre Phase kein verestertes Silikagel ist. Kolonne VI enthält Polyäthylenglykol 20 000 (Carbowax 20 000) als flüssige stationäre Phase. Mit ihr sollten Wechselwirkungen der Proben mit reinem Polyäthylenglykol aufgezeigt werden. Es wurde daher eine weitgehend desaktivierte Trägersubstanz verwandt (Chromosorb W Typ AW-DMCS). Es musste Carbowax 20 000 an Stelle von PÄG 200 benutzt werden, da letzteres im Temperaturbereich der Messungen bereits einen zu hohen Dampfdruck hat. Die Belegung betrug 10%, die Belegungsmethode ist in der Literatur beschrieben¹⁹.

Mit Kolonne V2 sollten die Wechselwirkungsenergien der Proben mit einer (hypothetischen) Siloxanoberfläche annähernd bestimmt werden. Die stationäre Phase ist hier Silikagel, welches 3 Std. bei 1000° geglüht wurde. Hierbei sank die spezifische Oberfläche auf unter 1 m²/g und die Silanolgruppendichte nahm soweit ab, dass mit Methylrot keine Silanolgruppen mehr nachgewiesen werden konnten. Andererseits war diese stationäre Phase noch "aktiv" genug, um gaschromatographische Trennungen an ihr durchführen zu können, jedoch musste wegen der kleinen spezifischen Oberfläche die Kolonnenlänge verdoppelt werden. Diese Phase erwies sich als nur kurzzeitig stabil und rehydratisierte mit dem Wasserdampfgehalt des Trägergases innerhalb einiger Tage.

Für die Kolonnen wurde Kupferrohr von 2 mm Innendurchmesser verwendet. Zur Herstellung einer möglichst gleichmässigen Packung wurden die Kolonnen während des Füllens aufgestossen und seitlich geklopft. Als Mass für die Qualität der Kolonnenpackung wird die spezifische Permeabilität (K) angegeben²⁰.

Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurden die Kolonnen bei der höchsten Betriebstemperatur mit Stickstoff gespült, um Lösungsmittelreste zu entfernen und einen niedrigen Rauschpegel während der Messungen zu erhalten (Konditionierung).

TABELLE I
STATIONÄRE PHASEN UND KOLONNEN

Nr.	Anorganischer Anteil				Organischer Anteil			Kolonne (I.D. = 2 mm)		
	Typ	S (m ² /g)	Glüh- zeit (h)	Glüh- temp. (°C)	Typ	%C	α_{Bo} (per 100 Å ²)	d_p (μ)	L (m)	K (10 ⁻⁷ cm ²)
V1	ChW	1	ungeglüht		PÄG 20 000 fl. 10% belegt			120–150	1	1.49
Bü 1	Sg	375	15	500	PÄG 200 Bü	9.7	2.0	100–120	1	0.54
Bü 2+	Sg	360	15	500	PÄG 200 Bü	9.0	1.91	100–120	1	0.62
Bü 3	Sg	345	ungeglüht		PÄG 200 Bü	8.55	1.87	90–125	1	0.45
Bü 4	Sg	330	72	500	PÄG 200 Bü	8.2	1.85	100–120	1	0.55
Bü 5	Sg	360	96	500	PÄG 200 Bü	8.5	1.78	100–120	1	0.56
Bü 6	Sg	360	240	500	PÄG 200 Bü	8.0	1.65	100–120	1	0.45
Bü 7	Sg	307	150	550	PÄG 200 Bü	5.9	1.48	100–120	1	0.56
Bü 8	Sg	355	120	550	PÄG 200 Bü	4.35	0.84	90–125	1	0.6
V2	Sg	< 1	3	1000	unverestert, unbelegt			< 100	2	0.75

Abkürzungen: ChW = Chromosorb W AW-DMCS; Sg = Silikagel; + = im Autoklaven verestert.

Tabelle I gibt —nach Flächendichten der Borsten geordnet— die Daten sämtlicher stationärer Phasen und Kolonnen wieder.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Isosterische Sorptionswärmen als Funktion der Flächendichte der Borsten

Trägt man die Sorptionswärmen einer Probe auf den besprochenen Kolonnen als Funktion der Flächendichte der Borsten auf (siehe Fig. 1–3 und Tabelle II), so ergibt sich interessanterweise eine lineare Abhängigkeit. Die Werte auf Kolonne V2 werden hierbei unter $\alpha_{Bo} = 0$ eingeordnet, die gestrichelten Linien geben die Sorptionswärmen auf flüssiger Phase (Kolonne V1) an. Die lineare Abhängigkeit ist besonders bei den sauerstoffhaltigen Proben ausgeprägt und dort so eindeutig, dass es in mehreren Fällen möglich war, an Hand der ermittelten Sorptionswärmen die Flächendichten der Borsten mit einem Fehler von nur 3–5% vorherzuberechnen.

In allen Fällen steigen die Sorptionswärmen mit abnehmenden Flächendichten der Borsten und liegen für einige der Proben —so insbesondere für Methylenchlorid— auf Borsten mit hohen α_{Bo} -Werten selbst noch unter denen, die auf flüssiger Phase erhalten wurden.

Die Hypothese der abgeschirmten Festkörperoberfläche

Interessanterweise ist das hier dargestellte Verhalten der differentiellen Sorptionswärmen als Funktion des Veresterungsgrads der Bürsten das gleiche, welches Avgul *et al.*²¹ für die Sorptionswärmen von Methanol auf nacktem Silikagel als Funktion der Bedeckung angegeben haben. Man könnte versucht sein, hier eine Analogie zu sehen, zumal Methanol bevorzugt auf Silanolgruppen sorbiert wird und so dem Silikagel vermutlich einen den Bürsten ähnlichen Charakter verleiht. Jedoch erklären die Autoren das Absinken der Sorptionswärmen mit der Bedeckung durch abstossende Wechselwirkungen zwischen neu zu sorbierenden Moleküle und bereits vorhandenem Sorbat. Diese Erklärung ist auf die hier beschriebenen Bürsten nicht

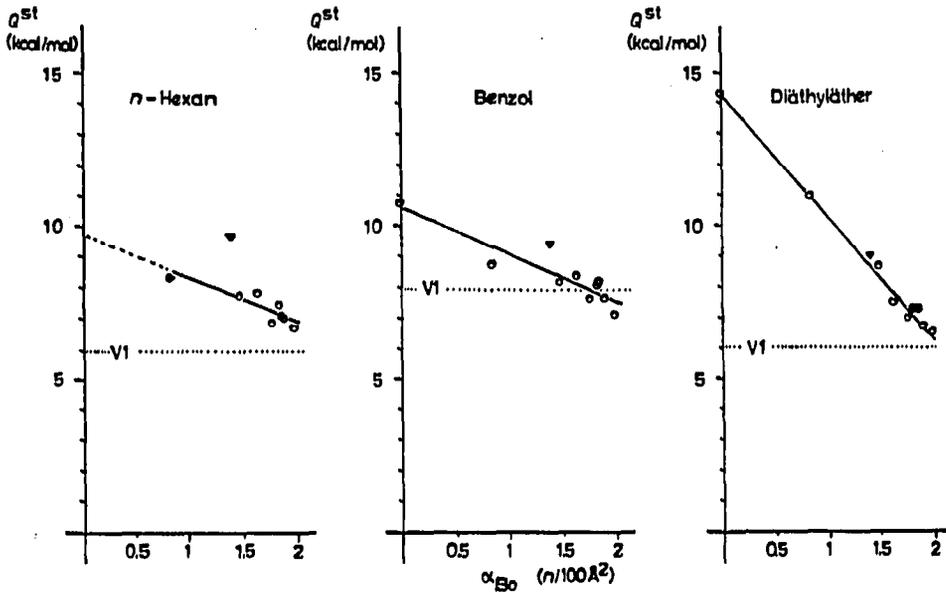


Fig. 1. Isosterische Sorptionswärmen als Funktion der Flächendichte der Borsten. Die gestrichelte Linie gibt den Wert auf flüssigem PÄG 20 000 an. Der Wert auf hochgeglühtem Silikagel wurde unter $\alpha_{Bo} = 0$ eingeordnet.

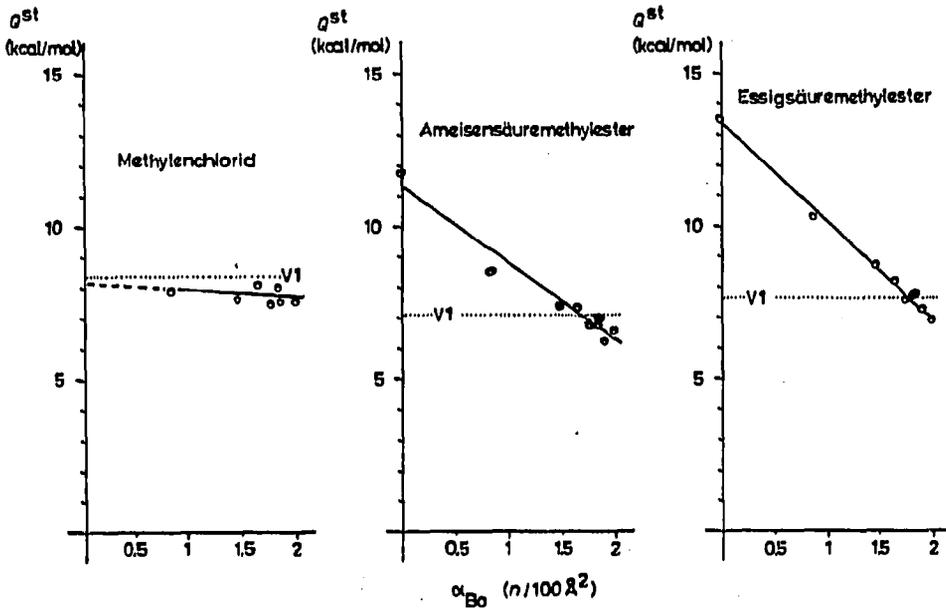


Fig. 2. Isosterische Sorptionswärmen als Funktion der Flächendichte der Borsten. Die gestrichelte Linie gibt den Wert auf flüssigem PÄG 20 000 an. Der Wert auf hochgeglühtem Silikagel wurde unter $\alpha_{Bo} = 0$ eingeordnet.

TABELLE II
ISOSTERISCHE SORPTIONSWÄRMEN Q^s BEI BEDECKUNG θ GEGEN 0

Kolonne	Q^s (kcal/Mol)									
Nr.	α_{B_0} (per 100 Å ²)	n-Hexan	Benzol	Methylchlorid	Diäthyläther	Ameisensäure-methylester	Essigsäure-methylester	Propionsäure-methylester	n-Buttersäure-methylester	n-Valeriansäuremethylester
V1	PAG flüssig	5.9 ± 0.3	7.8 ± 0.2	8.3 ± 0.2	6.0 ± 0.3	7.1 ± 0.3	7.7 ± 0.2	8.6 ± 0.3	9.0 ± 0.2	9.8 ± 0.2
Bü 1	2.00	6.7 ± 0.2	7.1 ± 0.2	7.6 ± 0.2	6.5 ± 0.2	6.5 ± 0.2	6.9 ± 0.2	7.9 ± 0.2	8.6 ± 0.2	9.7 ± 0.2
Bü 2	1.91	7.1 ± 0.2	7.7 ± 0.2	—	6.8 ± 0.2	6.2 ± 0.2	7.3 ± 0.2	8.1 ± 0.2	9.0 ± 0.2	10.0 ± 0.2
Bü 3	1.87	7.2 ± 0.2	8.2 ± 0.2	7.6 ± 0.2	7.4 ± 0.2	7.0 ± 0.2	7.8 ± 0.2	8.2 ± 0.2	9.0 ± 0.2	10.0 ± 0.2
Bü 4	1.85	7.5 ± 0.2	8.1 ± 0.2	8.0 ± 0.2	7.4 ± 0.2	6.7 ± 0.2	7.7 ± 0.2	8.4 ± 0.2	9.2 ± 0.2	10.3 ± 0.2
Bü 5	1.78	6.8 ± 0.2	7.6 ± 0.2	7.5 ± 0.2	7.0 ± 0.2	6.7 ± 0.2	7.5 ± 0.2	7.8 ± 0.2	8.7 ± 0.2	9.8 ± 0.2
Bü 6	1.65	7.8 ± 0.2	8.4 ± 0.2	8.1 ± 0.2	7.5 ± 0.2	7.3 ± 0.2	8.1 ± 0.2	8.7 ± 0.2	9.5 ± 0.2	10.6 ± 0.2
Bü 7	1.48	7.7 ± 0.2	8.2 ± 0.2	7.8 ± 0.2	8.7 ± 0.2	7.4 ± 0.2	8.7 ± 0.2	9.5 ± 0.2	10.6 ± 0.2	11.6 ± 0.2
Bü 8	0.84	8.3 ± 0.2	8.7 ± 0.2	7.9 ± 0.2	11.0 ± 0.2	8.5 ± 0.2	10.3 ± 0.2	11.3 ± 0.2	12.2 ± 0.2	13.3 ± 0.2
V2	totgeglüht nackt	—	10.8 ± 0.2	—	14.3 ± 0.2	11.8 ± 0.5	13.5 ± 0.5	14.3 ± 1.0	15.6 ± 1.0	15.6 ± 1.3

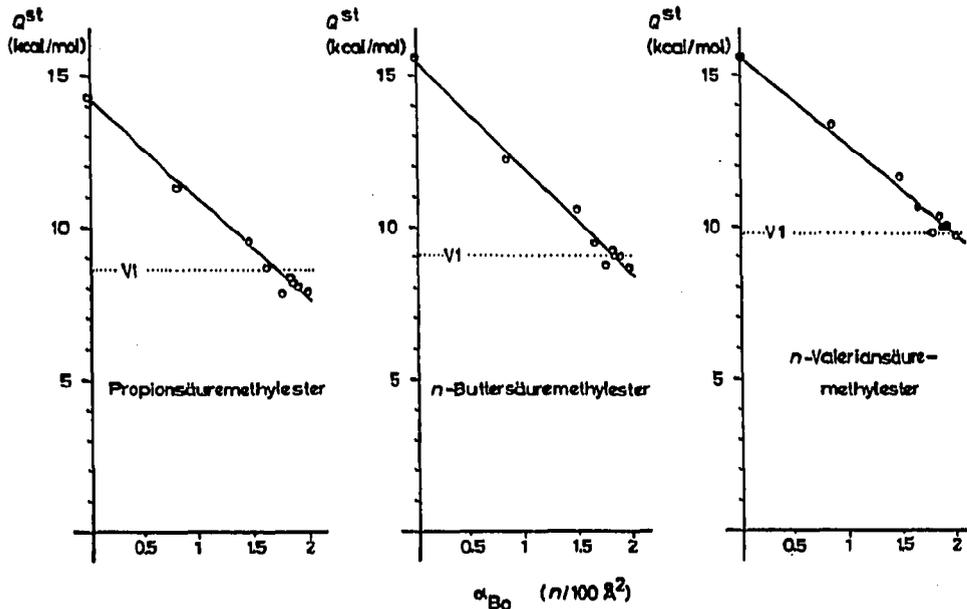


Fig. 3. Isosterische Sorptionswärmen als Funktion der Flächendichte der Borsten. Die gestrichelte Linie gibt den Wert auf flüssigem PÄG 20 000 an. Der Wert auf hochgeglühtem Silikagel wurde unter $\alpha_{B0} = 0$ eingeordnet.

übertragbar. Es müssen vielmehr auch zwischen Borsten und Proben anziehende Kräfte in Betracht gezogen werden, da die Sorptionswärmen der Proben auf flüssiger stationärer Phase (Kolonne VI) in gleicher Größenordnung wie auf Borsten liegen.

Andererseits lässt sich der beschriebene Zusammenhang zwischen Sorptionswärmen und Flächendichten der Borsten gut erklären, wenn man annimmt, dass die Sorption der Proben durch das Feld des Festkörpers bestimmt wird und keine wesentlichen Wechselwirkungen zwischen Borsten und Sorbat auftreten. Hierbei beruht die Wirkung der Veresterung zum einen auf der Blockierung von Silanolgruppen und zum anderen auf einer sterischen Abschirmung der Oberfläche des Silikagels mit den nicht veresterten Silanolgruppen für die Probemoleküle. Der sterisch bedingte Abschirmungseffekt dürfte durch die thermische Bewegung der Borsten noch verstärkt werden. Durch die sterische Abschirmung werden auch die hohen Sorptionswärmen, die selbst auf durch Glühen von Silanolgruppen befreitem Silikagel (Kolonne V2) noch auftreten, bei den Bürsten soweit reduziert, dass sie in einer für die Gaschromatographie wünschenswerten Größenordnung liegen.

Unter dieser Annahme lässt sich die Sorptionswärme einer Probe auf einer stationären Phase des beschriebenen Typs mit beliebiger Flächendichte der Borsten wie folgt darstellen:

$$Q^s = Q^{s_0} - A \cdot \alpha_{B0}$$

Hierin sind Q^{s_0} die Sorptionswärme auf einer —hypothetischen— reinen Siloxanoberfläche, α_{B0} die gemittelte Flächendichte der Borsten und A eine für jede Probe und Borsten individuelle Abschirmungskonstante. Mit Hilfe dieser Gleichung ergibt sich durch Extrapolation auf den Wert $\alpha_{B0} = 0$ die Möglichkeit, Wechselwirkungen

TABELLE III

ABSCHIRMUNGSKONSTANTEN UND EXTRAPOLIERTE SORPTIONSWÄRMEN FÜR SORPTION AUF SILOXANGRUPPEN

	Q''_0 (kcal/Mol)	A $\left(\frac{\text{kcal/Mol}}{n/100 \text{ \AA}^2} \right)$
<i>n</i> -Hexan	9.8 ± 0.4	-1.3 ± 0.3
Methylenchlorid	8.1 ± 0.4	-0.2 ± 0.2
Benzol	10.5 ± 0.3	-1.5 ± 0.2
Diäthyläther	14.3 ± 0.2	-3.9 ± 0.1
Ameisensäuremethylester	11.4 ± 0.3	-2.5 ± 0.2
Essigsäuremethylester	13.3 ± 0.2	-3.1 ± 0.1
Propionsäuremethylester	14.2 ± 0.2	-3.3 ± 0.2
<i>n</i> -Buttersäuremethylester	15.4 ± 0.3	-3.5 ± 0.2
<i>n</i> -Valeriansäuremethylester	15.7 ± 0.3	-3.0 ± 0.2

zwischen Proben und einer reinen Siloxanoberfläche zu berechnen. Eine Bestimmung auf direktem Wege ist bekanntlich nicht möglich, da eine ideale Siloxanoberfläche nicht hergestellt werden kann. Tabelle III gibt aus hier erhaltenen Messdaten nach dem Verfahren der linearen Regression ermittelte Werte von Q''_0 und A an.

Es soll jedoch auch darauf hingewiesen werden, dass es offensichtlich veresterte Silikagele gibt, bei denen die Sorption nicht durch das abgeschirmte Feld des Untergrunds bestimmt wird. Sebastian² führt Beispiele auf, bei denen die Art der Sorption überwiegend von der Natur der Borste bestimmt wird. So wird z.B. im Extremfall Essigsäuremethylester ebenso wie Alkohole auf einer mit *N*-Aminomethylamino-äthanol veresterten stationären Phase chemisorbiert. Nach allen bisher gemachten Erfahrungen tritt ein solches Überwiegen des Einflusses der Borsten auf das Sorptionsgeschehen allerdings nur dann auf, wenn die veresterte Borste in Endstellung zur Alkoholfunktion eine polare Gruppe trägt, die sich von der Natur der Siloxangruppe wesentlich unterscheidet.

Weiterhin ist bei stationären Phasen mit überwiegendem Einfluss des Festkörpers auf die Sorption zu erwarten, dass die Grösse der Abschirmungskonstanten A unter anderem auch von der Länge und Sperrigkeit der Borsten abhängt. Insbesondere sollte bei Verwendung sehr langer Moleküle als Alkoholkomponente die erzielte Abschirmung wesentlich grösser sein als bei kurzen Borsten. Daraus folgt, dass bei Verwendung von Borsten einer homologen Reihe die Grösse der Abschirmung nicht mehr ausschliesslich von der Flächendichte der Borsten abhängt, sondern eher von der pro Flächeneinheit veresterten Menge organischer Substanz. Prinzipiell könnte sie bei hochmolekularen Borsten so gross werden, dass auch hier die Sorption nicht mehr durch das Feld des Untergrunds sondern überwiegend durch das der Borsten bestimmt wird.

Anwendung des Sorptionsmodells

Mit der letztgenannten Überlegung lassen sich jetzt die von Sebastian² als überraschend beschriebenen Verschiebungen der relativen Retentionen polarer und polarisierbarer Proben (bezogen auf *n*-Hexan) auf Bürsten erklären, die zum einen mit nieder- zum anderen mit hochmolekularen Polyäthylenglykolen (PÄG 4000 und

PÄG 20 000) verestert wurden. Obwohl die von ihm gemessenen Daten auf stationären Phasen erhalten wurden, deren Unterlage (Chromosorb W mit Kieselöl belegt, $S = 90 \text{ m}^2/\text{g}$) verschieden von der in dieser Arbeit besprochenen Bürsten ist, lassen sie sich mit den in dieser Arbeit erhaltenen in ein Schema einordnen (Tabelle IV). Betrachtet man nun die Verschiebung der relativen Retentionen mit der pro Flächeneinheit veresterten Masse organischer Substanz, so lässt sich die "überraschende Veränderung der relativen Retentionen" sehr einfach dadurch erklären, dass der Charakter der Festkörperoberfläche immer mehr durch den des organischen Anteils verdrängt wird.

TABELLE IV

RELATIVE RETENTIONEN BEZOGEN AUF *n*-HEXAN BEI 120°(Kolonnen Nr. 12–15 aus Veröffentlichung²).

Stationäre Phase				$r_{1,2}$ (auf <i>n</i> -Hexan)			
Nr.	Organ. Anteil	mg organ. Anteil/m ²	α_{n_0} (n/100 Å ²)	Benzol	Methylenchlorid	Diäthyläther	Essigsäuremethylester
12	Triäthylenglykol	0.36	1.65	1.46	0.865	0.708	0.948
Bü 3	PÄG 200	0.54	1.87	1.4	0.87	0.63	0.85
13	PÄG 400	0.64	1.0	1.59	0.982	0.648	0.89
14	PÄG 4 000	0.87	0.13	2.55	1.48	0.729	1.406
15	PÄG 20 000	1.2	0.033	3.74	2.41	0.914	2.04
V 1	PÄG 20 000 flüssig	100.0	-	7.62	6.23	1.13	3.64

SYMBOLVERZEICHNIS

A = hier eingeführte Abschirmungskonstante

d_p = Teilchengröße der stationären Phase

I.D. = Kolonneninnendurchmesser

j' = Druckkorrekturfaktor, siehe Lit. 20

K = spezifische Permeabilität, $K = \bar{u}\eta L/\Delta p j'$

k' = Kapazitätsverhältnis, $k' = (t_R - t_0)/t_0$

L = Kolonnenlänge

Q^{st} = isosterische Sorptionswärme

S = spezifische Oberfläche

t_0 = Durchbruchzeit des Inertpeaks durch die Kolonne

t_R = Durchbruchzeit eines retardierten Peaks durch die Kolonne

\bar{u} = mittlere lineare Geschwindigkeit des Trägergases

α_{Bo} = mittlere Flächendichte der Borsten (der veresterten Alkoholmoleküle) in Anzahl/100 Å²

α_{OH} = mittlere Flächendichte der Silanolgruppen in Anzahl/100 Å²

η = Viskosität (in Poise)

θ = Bedeckung, d.i. bedeckte Oberfläche/Gesamtoberfläche

DANK

Diese Arbeit ist im Sonderforschungsbereich 52 (Analytik, Saarbrücken) entstanden und wurde aus den Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Autoren danken für die Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Weiterhin gilt ihr Dank: Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Kelker und den Farbwerke Hoechst AG für die organischen Elementaranalysen, Herrn Dr. K. de Haas für die Messung der spezifischen Oberflächen, sowie Herrn Dr. I. Sebastian für die Überlassung von Messergebnissen.

ZUSAMMENFASSUNG

Silikagel wurde durch Ausheizen dehydratisiert und anschliessend mit Polyäthylenglykol 200 verestert. Hierbei entstanden brauchbare stationäre Phasen für die Gaschromatographie mit unterschiedlichen gemittelten Flächendichten der veresterten Alkoholmoleküle. An diesen wurden gaschromatographisch Sorptionswärmern ausgewählter organischer Proben bestimmt. Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Sorptionswärmern von der gemittelten Flächendichte der veresterten Alkoholmoleküle gefunden. An Hand dieser Ergebnisse wird ein Sorptionsmodell entwickelt. Hiernach ist im allgemeinen das Feld des Silikagels für die Sorption entscheidend. Dieses wird je nach Grösse und Flächendichte der veresterten Alkoholmoleküle unterschiedlich abgeschirmt. Darüber hinaus wird die Art des Alkohols dann für die Sorption bestimmend, wenn er in Endstellung zur Alkoholfunktion eine polare Gruppe trägt, die sich wesentlich von einer Siloxangruppe unterscheidet.

LITERATUR

- 1 I. Halász und I. Sebastian, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 464.
- 2 I. Sebastian, *Dissertation*, Frankfurt, 1969.
- 3 C. Rossi, S. Munari, L. Cengarle und G. F. Tealdo, *Chim. Ind. (Milan)*, 42 (1960) 724.
- 4 A. V. Kiselev, in A. Goldup (Herausgeber), *Gas Chromatography 1964*, The Institute of Petroleum, London, 1965, S. 238.
- 5 C. C. Ballard, E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. St. John und J. R. McWhorter, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 20.
- 6 J. J. Fripiat und J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 800.
- 7 R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1955, S. 238 ff.
- 8 R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1955, S. 104.
- 9 M. M. Egorow, W. I. Kulividze, V. F. Kisselev und K. G. Krassilnikow, *Kolloid-Z.*, 212 (1966) 126.
- 10 E. Borello, A. Zecchina und C. Morterra, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2938.
- 11 O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, N. N. Mikoze-Avgul und K. D. Scherbakova, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 70 (1950) 441.
- 12 S. Ross, J. K. Saclens und J. P. Olivier, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 696.
- 13 R. Ludwig, *Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung*, Fr. Vieweg, Braunschweig, 1969, S. 80 ff.
- 14 R. Ludwig, *Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung*, Fr. Vieweg, Braunschweig, 1969, S. 240 ff.
- 15 J. Asshauer, *Dissertation*, Frankfurt, 1971.
- 16 H. Bruderreck, W. Schneider und I. Halász, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 461.

- 17 G. Deininger und I. Halász, *Z. Anal. Chem.*, 229 (1967) 14.
- 18 C. Pierce, *J. Phys. Chem.*, 57 (1953) 149.
- 19 E. Leibniz und H. G. Struppe, *Handbuch der Gas-Chromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1967, S. 187.
- 20 I. Halász und E. Heine, in J. H. Purnell (Herausgeber), *Progress in Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1968, S. 153–208.
- 21 N. N. Avgul, O. M. Dzhigit, A. A. Isirikyan, A. V. Kiselev und K. D. Scherbakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 71 (1951) 625.