

CHROM. 6631

## DIE SORPTION ORGANISCHER MOLEKÜLE AN VERESTERTEM SILIKAGEL

### II. ÜBERPRÜFUNG DER SORPTIONS-HYPOTHESE AM OBERFLÄCHEN-MODELL\*

MICHAEL UIHLEIN\*\* 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. II. Demonstration of the adsorption hypothesis by means of the surface model*

Detailed models of the surface of silica gel and that of esterified silica gel were developed. By means of these models it was found that the unesterified silanol groups on the surface are screened out by the esterified organic molecules. The experimental results in Part I can be explained as follows: By the esterification the energetic inhomogeneity of the solid surface is shielded and the energies of adsorption of organic samples are diminished. It is therefore postulated that in gas chromatography esterified silica gels are special cases of gas adsorption chromatography monolayers.

---

#### EINLEITUNG

Im ersten Teil dieser Veröffentlichung wurde an Hand gaschromatographisch bestimmter Daten eine Hypothese zur Sorption organischer Moleküle an verestertem Silikagel entwickelt. Nach ihr ist im allgemeinen das Feld des Festkörpers für die Sorption bestimmend. Dieses wird jedoch je nach Grösse und Flächendichte der Alkoholmoleküle, d.i. Anzahl der veresterten Alkoholmoleküle pro Flächeneinheit, unterschiedlich abgeschirmt. Die Frage, ob diese Hypothese gerechtfertigt ist, lässt sich am besten durch die Diskussion eines Modells der Oberfläche eines veresterten Silikagels entscheiden. Es soll daher im folgenden ein derartiges Modell entwickelt werden. Zur Vereinfachung der Darstellung wird auch hier die von Halász und Sebastian<sup>1,2</sup> eingeführte bildhafte Nomenklatur verwendet, die das veresterte Silikagel als "Bürste", die organische Komponente als "Borste" und den Festkörper als "Untergrund" bezeichnet.

\* Teil I, siehe Lit. 18.

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

## SILIKAGEL UND SEINE OBERFLÄCHE

Silikagel ist ein amorphes Kondensationsprodukt der Polykieselsäure mit im allgemeinen hoher spezifischer Oberfläche. Auf seiner Oberfläche befinden sich schwach saure Silanolgruppen ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). Sie können durch Adsorption der roten —chinoiden— Form von Methylrot aus einer neutralen Lösung des Farbstoffs in Benzol qualitativ nachgewiesen werden<sup>3</sup>. Ein quantitativer Nachweis ist durch Umsetzung mit solchen Reagenzien möglich, die mit H-aciden Verbindungen unter Bildung flüchtiger Produkte reagieren und klein genug sind, um an alle Stellen der Oberfläche so z.B. in enge Poren zu gelangen. Es werden Umsetzungen mit Li-Methyl (Lit. 4) und  $\text{LiAlH}_4$  (Lit. 5) zur Bestimmung der Flächendichte der Silanolgruppen beschrieben. Auch Bestimmungen durch Isotopenaustausch mit  $\text{D}_2\text{O}$  werden angegeben<sup>6</sup>. Die Silanolgruppen sind mit Alkoholen veresterbar<sup>7-10</sup>. Diese Umsetzung verläuft jedoch nicht quantitativ, d.h. es können auch nach erfolgter Veresterung noch Silanolgruppen nachgewiesen werden<sup>10</sup>. Es ist anzunehmen, dass der niedrige Umsetzungsgrad der meisten Veresterungen sterisch bedingt ist, da die zur Veresterung gelangenden Alkoholmoleküle in der Regel relativ sperrig sind.

Neben den Silanolgruppen existieren auf der Oberfläche von Silikagel auch Siloxangruppen ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), allerdings in wesentlich geringerer Anzahl. Ihre Entstehung ist durch Kondensation von zwei benachbarten Silanolgruppen denkbar<sup>11,12</sup>.

## ENTWICKLUNG DES OBERFLÄCHENMODELLS EINES SILIKAGELS

Bislang wurden keine Versuche unternommen, ein der Wirklichkeit möglichst weitgehend angenähertes Bild der Oberfläche von verestertem Silikagel zu entwerfen und zu diskutieren. Zwar gibt Iler<sup>7</sup> bereits Darstellungen von Estersilen, wie er veresterte Silikagele nennt. Doch zeigt er in einer schematisierten Seitenansicht deren borstenähnlichen Charakter, ohne Flächendichten und mögliche Verteilung der Borsten auf der Oberfläche zu diskutieren. Man kann aber aus seinen Darstellungen gut ersehen, dass eine Veresterung aller Silanolgruppen wegen sterischer Hinderung durch bereits veresterte Alkoholmoleküle nicht möglich ist. Ballard *et al.*<sup>10</sup> geben ein anderes Modell eines veresterten Silikagels in Aufsicht an. Zur Vereinfachung der Darstellung nehmen sie als Grundlage ein ideales  $\beta$ -Tridymit-Gitter an. Für eine eingehendere Untersuchung muss man hingegen berücksichtigen, dass Silikagel eine amorphe Substanz ist. Seine Oberfläche ist daher durch Modelle idealer  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen nicht beschreibbar. Um jedoch überhaupt eine Grundlage für die nähere Beschreibung einer amorphen Substanz zu erhalten, muss man auf ein möglichst ähnliches, bekanntes und d.h. kristallines System zurückgreifen. Bei der Diskussion der auf einer solchen Basis entwickelten Modelle muss man sich darüber im klaren sein, dass sie nur mehr oder minder gute Näherungen der tatsächlichen Gegebenheiten darstellen.

Röntgenuntersuchungen der Gitterstruktur von Silikagel lassen nach Iler<sup>11</sup> den Schluss zu, dass der Aufbau von Silikagel im wesentlichen dem von  $\beta$ -Cristobalit ähnelt, jedoch erheblich ungeordneter ist. Daneben muss auch eine Ähnlichkeit mit  $\beta$ -Tridymit in Betracht gezogen werden. Als mögliche Grundlagen für ein Modell einer Silikagel-Oberfläche kämen daher die 100-Spaltfläche von  $\beta$ -Cristobalit und die 0001-Spaltfläche von  $\beta$ -Tridymit in Frage. Aus kristallographischen Daten lassen sich

bei ihnen Flächendichten an Silanolgruppen, sogenannte  $\alpha_{\text{OH}}$ -Werte errechnen. Sie betragen bei  $\beta$ -Cristobalit 7.8 Silanolgruppen/100  $\text{\AA}^2$  und bei  $\beta$ -Tridymit 4.6 Silanolgruppen/100  $\text{\AA}^2$ . In amorphen Systemen können solche Oberflächeneigenschaften nur summarisch bestimmt werden. So liegt die mittlere Flächendichte der Silanolgruppen bei Silikagelen zwischen 4.4 und 5.3 Silanolgruppen/100  $\text{\AA}^2$  (z.B. Lit. 4–6). Obwohl die  $\alpha_{\text{OH}}$ -Werte der Silikagele denen von  $\beta$ -Tridymit sehr ähnlich sind, sprechen andere Ergebnisse dafür, bei einer Darstellung der Silikageloberfläche von  $\beta$ -Cristobalit auszugehen<sup>11,12</sup>. Um die wesentlich geringeren Flächendichten der Silanolgruppen zu erklären, muss man dabei annehmen, dass die Oberfläche statistisch gestört ist. Peri und Hensley<sup>12</sup> entwickeln auf dieser Basis ein Oberflächenmodell von Silikagel, bei dem sie die Abnahme des  $\alpha_{\text{OH}}$ -Werts gegenüber dem einer  $\beta$ -Cristobalit-Oberfläche durch statistisch verteilte Kondensationen zweier Silanolgruppen zu einer Siloxangruppe beschreiben. Dieses Modell wäre bereits zu Diskussion einer veresterten Silikagel-Oberfläche geeignet.

Es wurde jedoch ein eigenes Modell mit höherer Silanolgruppendichte und noch geringerem Ordnungsgrad entwickelt. Dieses bezieht sich auf Angaben von Egorow *et al.*<sup>13</sup>. Die Autoren führten Messungen des zweiten Moments der kernmagnetischen Protonen-Resonanz auf der Oberfläche von Silikagel durch. An Hand ihrer Ergebnisse kamen sie zu dem Schluss, dass das von ihnen untersuchte Silikagel KSK-3 mit einem  $\alpha_{\text{OH}}$ -Wert von 5.17 Silanolgruppen/100  $\text{\AA}^2$  bereits Stellen besitzt, die nicht mehr mit Silanolgruppen besetzt sind. Weiterhin stehen etwa 25% aller nachgewiesenen Silanolgruppen isoliert, d.h. sie haben keinen Nachbarn im kleinsten kristallographisch möglichen Abstand von ca. 2.5  $\text{\AA}$  mehr. Weitere 30% haben nur noch einen und 45% mehr als einen Nachbarn in diesem Abstand. Das hier behandelte Modell wurde ähnlich dem von Peri und Hensley angegebenen Weg durch statistische Störungen der idealen 100-Spaltfläche von  $\beta$ -Cristobalit erzeugt, wobei auch hier die Porenstruktur unberücksichtigt blieb.

Es wurden jedoch mehrere Möglichkeiten zur Störung des idealen Kristallgitters berücksichtigt: (a) Die Existenz von Bereichen mit einer dem  $\beta$ -Tridymit-Gitter ähnlichen Struktur; (b) Das Fehlen eines oberflächenständigen Siliziumatoms im Kristallgitter mit den zwei zu ihm gehörenden Silanolgruppen und (c) Die Kondensation zweier benachbarter Silanolgruppen im Abstand von 2.5  $\text{\AA}$ , die zu verschiedenen Siliziumatomen gehören, zu einer Siloxangruppe. Peri und Hensley berücksichtigen ausschliesslich die letztgenannte Störung. Die von ihnen angenommene Umordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder bei der Kondensation, die zu "vicinalen" Silanolgruppen führt, wurde in dem hier behandelten Modell nicht berücksichtigt.

Fig. 1 zeigt die bei der von den Autoren durchgeführten Modellrechnung erhaltene Silanolgruppenverteilung auf der Oberfläche von Silikagel. Sie entspricht den von Egorow *et al.* gemachten Angaben. Bei dem dargestellten Modell sind 25% der Gesamtoberfläche kleine Bezirke mit  $\beta$ -Tridymitstruktur. Weiterhin fehlen 4% der oberflächenständigen Siliziumatome des ursprünglichen  $\beta$ -Cristobalit-Gitters mit den zugehörigen Silanolgruppen und 17.5% der ursprünglich vorhandenen Silanolgruppen sind zu Siloxangruppen kondensiert.

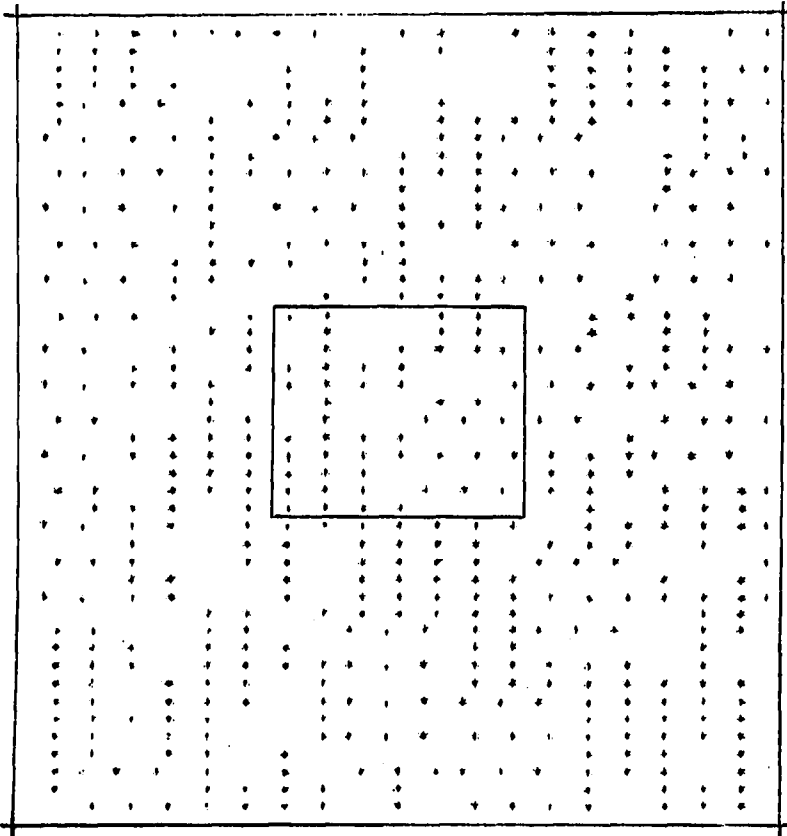


Fig. 1. Mathematisches Modell der Silanolgruppenanordnung auf der Oberfläche eines Silikagels.

#### BESCHREIBUNG DES RECHENWEGS ZUR ERZEUGUNG DER MODELLOBERFLÄCHE\*

Zur Erzeugung der Modelloberfläche wird zunächst die räumliche Anordnung der oberflächenständigen Silanolgruppen von  $\beta$ -Cristobalit in Form einer Matrix von 3200 Elementen dem Rechner eingegeben. Das so dargestellte Oberflächenelement von  $\beta$ -Cristobalit beträgt *ca.* 40 000 Å<sup>2</sup>.

Hierbei werden Silanolgruppen durch Matrixelemente dargestellt, die das alphanumerische Symbol "Stern" enthalten und beim Ausdruck in Form eines Sterns wiedergegeben werden. Fig. 2 zeigt die Darstellung der Silanolgruppenverteilung auf  $\beta$ -Cristobalit durch den Rechner (Ausgangslage). Um die Silanolgruppen den nicht dargestellten Siliziumatomen der obersten Gitterschicht zuzuordnen, wird definiert, dass innerhalb jeder Spalte die Silanolgruppen in den Zeilen 1 und 2, sowie 3 und 4 usw. zu demselben Siliziumatom gehören.

Die Indizierung der zu störenden Gitterstelle erfolgt durch Pseudozufallszahlen, die innerhalb des Intervalls 0 bis 1 einer gleichförmigen Verteilung genügen.

\* Die Berechnung erfolgte auf der UNIVAC 1108 Datenverarbeitungsanlage der Universität Frankfurt/Main. Zur Erzeugung der Zufallszahlen diente das Software-Programm RANDU. Das Hauptprogramm ist in der Dissertation angegeben<sup>14</sup>.

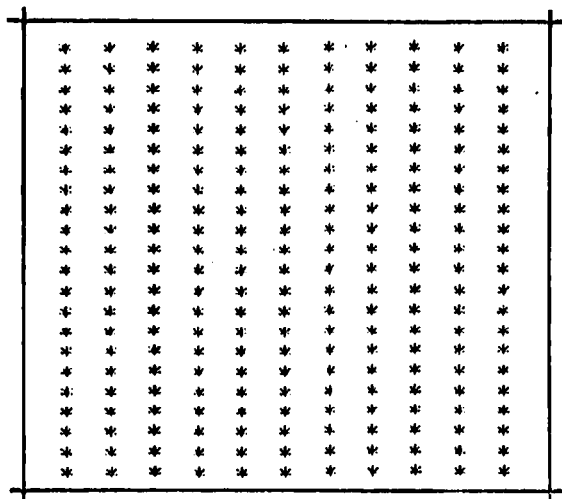


Fig. 2. Mathematisches Modell der Silanolgruppenanordnung auf der Oberfläche von  $\beta$ -Cristobalit (Ausgangslage für den Rechner).

Diese werden mit der Gesamtzahl der Elemente pro Zeile respektive Spalte multipliziert und ganzzahlig gemacht. Ein so erhaltenes Zahlenpaar dient als Zahlen- und Spaltenindex für die zu störende Gitterstelle. Hierbei wird dafür gesorgt, dass der Zeilenindex nur geradzahlig sein kann. Entsprechend der oben erfolgten Zuordnung der Silanolgruppen zu Siliziumatomen der obersten Gitterschicht, gehören die indizierte und die in der gleichen Spalte darunter stehende Silanolgruppe zu zwei benachbarten Siliziumatomen und sind daher kondensierbar. Die Kondensation (Störung (c)) wird in der Weise simuliert, dass die beiden so gefundenen Matrixelemente gleich der alphanumerischen Zahl "BLANK" gesetzt werden, welche beim Ausdruck eine Leerstelle erzeugt.

Zur Simulation der Störung (b) (fehlendes Siliziumatom in der obersten Gitterschicht) werden das indizierte und das in derselben Spalte darüber stehende Matrixelement gleich "BLANK" gesetzt. Zur Simulation der Störung (a) werden in einem Feld von  $6 \times 3$  Elementen diese so gelöscht bzw. versetzt, dass die räumliche Anordnung der verbleibenden Silanolgruppen gleich der auf einer idealen  $\beta$ -Tridymit-Oberfläche ist.

Die Störungen erfolgen in der Reihenfolge (a), (b), (c). Werden durch die Zufallszahlen Stellen indiziert, an denen wegen der vorausgegangenen Störungen die betreffende Störung nicht mehr möglich ist, so sucht das Programm solange neue Matrixelemente, bis eine Möglichkeit zur Ausführung der Störung besteht.

Da die erzeugten Zufallszahlen einer gleichförmigen Verteilung genügen und die Matrix mit 3200 Elementen hinreichend gross ist, wird eine statistisch wahrscheinliche Verteilung der Störungen auf der Modelloberfläche erreicht.

Um zu dem von Egorow *et al.* für Silikagel angegebenen  $\alpha_{OH}$ -Wert von 5.17 Silanolgruppen/100  $\text{\AA}^2$  zu gelangen, wurde vorgegeben, dass insgesamt 35% der Silanolgruppen einer entsprechenden  $\beta$ -Cristobalit-Oberfläche zu entfernen sind. Die Anteile der drei angegebenen Störungen brauchen nur als Schätzwerte eingegeben zu werden, da das Programm diese so anpasst, dass die Verteilung der Silanolgruppen

im Modell der Silikageloberfläche den von Egorow *et al.* angegebenen Werten möglichst nahe kommt.

Silanolgruppen, die den durch die Störungen (a) und (b) entfernten Silanolgruppen benachbart sind, haben keinen Partner zur Kondensation und sind erst beim Sintern des Silikagels entfernbare. Es lag daher nahe, die mittlere Flächendichte dieser Silanolgruppen dem  $\alpha_{OH}$ -Wert gleichzusetzen, den man bei Dehydratationstemperaturen erhält, die knapp unter der Sintertemperatur von Silikagel liegen. Nimmt man  $700^\circ$  als einen solchen Grenzwert an, so entspricht diesem nach Fripiat und Uytterhoeven<sup>15</sup> ein  $\alpha_{OH}$ -Wert von 1.4 Silanolgruppen/100 Å<sup>2</sup>. Entsprechend diesen Angaben wurde daher die Summe der durch Störung (a) und (b) zu entfernenden Silanolgruppen auf 17.5% der ursprünglich auf der  $\beta$ -Cristobalit-Oberfläche vorhandenen beschränkt.

### MODELL EINER BÜRSTEN-OBERFLÄCHE

Aus dem Modell der Silikageloberfläche konnten Aussagen über die Dichteverteilung der Silanolgruppen auf der dargestellten Oberfläche gewonnen werden (Fig. 3). Hiernach befinden sich 92% aller Silanolgruppen in 100 Å<sup>2</sup>-Feldern mit mindestens vier Silanolgruppen pro Feld. Der mittlere Abstand zwischen ihnen ist also maximal 5 Å. Da schon der Durchmesser einer Methoxy-Gruppe etwa 4 Å beträgt, ist einzusehen, dass eine hundertprozentige Veresterung der Silikageloberfläche nicht möglich ist. Um eine weitere Klärung zu erreichen, wurde das Modell der Oberfläche eines veresterten Silikagels entwickelt. Grundlage hierfür war der auf Fig. 1 eingerahmte repräsentative Ausschnitt aus dem Modell der Silikageloberfläche. Weiterhin wurde der bei Veresterungen mit Polyäthylenglykol 200 (PÄG 200) erhaltene Veresterungsgrad von 1.9 Borsten/100 Å<sup>2</sup> angenommen. Als Borste diente in diesem Modell Methanol, da er als einziger Alkohol angenähert kugelsymmetrisch ist. Hierdurch war es möglich, Aussagen über die Lage der Borsten auf der Bürste und über

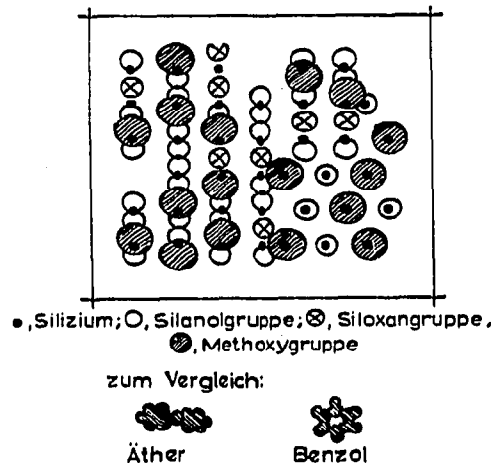
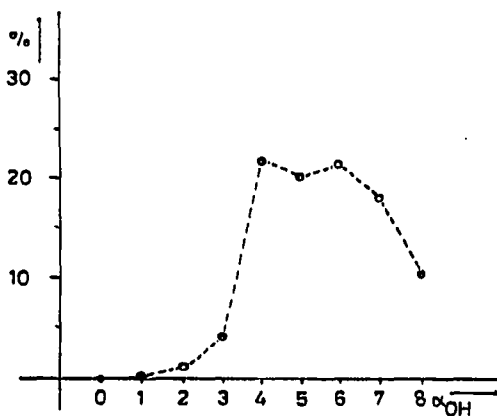


Fig. 3. Prozentualer Anteil der 100 Å<sup>2</sup>-Felder mit gegebener Flächendichte der Silanolgruppen an der Modelloberfläche von Silikagel.

Fig. 4. Modell der Oberfläche eines mit Methanol veresterten Silikagels.  $\alpha_{D_0} = 1.9$ ;  $\alpha_{Rest-OH} = 3.3$ .

die von ihnen bedeckte Fläche zu machen. Zur Simulation der Veresterung erschien es gerechtfertigt, davon auszugehen, dass die Methoxygruppen bestrebt sind, den grösstmöglichen Abstand voneinander einzunehmen. Dies führt zu einer Gleichverteilung der Borsten auf der Bürste, solange sie durch die Anordnung der Silanolgruppen zugelassen wird. Das entsprechende Modell wird in Fig. 4 wiedergegeben. Man erkennt darauf deutlich, dass es einer Methoxy-Gruppe möglich ist, ausser der veresterten noch eine, evtl. sogar zwei weitere Silanolgruppen so abzuschirmen, dass zu sorbierende Moleküle auf ihnen nicht mehr chemisorbiert werden können. Daneben existieren jedoch noch genügend Stellen auf der Modelloberfläche mit für Probemoleküle zugänglichen Silanolgruppen, wie man durch Vergleich mit in gleichem Masstab dargestellten Modellen von Benzol und Äther ersieht.

Für die Gaschromatographie wäre ein solches verestertes Silikagel sicherlich keine geeignete stationäre Phase. Dort sind die aufgegebenen Probemengen so gering, dass bei Bedeckungen des Adsorbers mit Sorbat gemessen wird, die gegen Null streben. Da Sorption zuerst auf den aktivsten Stellen, den Silanolgruppen, stattfindet und in der Gaschromatographie hiervon noch genügend zugängliche vorhanden sind, um alle Probemolekeln zu sorbieren, dürfte sich dort eine derartige Bürste kaum von unbehandeltem Silikagel unterscheiden.

Anders wird die Lage, wenn man PÄG 200 als Borste betrachtet. Festkörperoberfläche, Veresterungsgrad und Lage der veresterten Silanolgruppen sollen hierbei die gleichen wie in obigem Modell sein. Auch hier soll davon ausgegangen werden, dass PÄG 200 einheitlich Tetraäthylenglykol ( $MG = 194$ ) sei und nur monofunktionell verestert werde. Letztere Annahme erscheint gerechtfertigt, da beim Verestern mit PÄG 200 keine wesentlich niedrigeren Flächendichten der Borsten erreicht wurden, als mit nur monofunktionell reagierenden Alkoholen. Eine derartige PÄG 200-Borste wäre in gestrecktem Zustand *ca.*  $16 \text{ \AA}$  lang und würde wegen ihres gewinkelten Baus (der Bindungswinkel am Äther-Sauerstoff beträgt *ca.*  $120^\circ$ ) eine wesentlich grössere Fläche bedecken als Methan. Weiterhin muss man bedenken, dass die Borsten thermische Energie nur noch in Form der Anregung von Schwingungsfreiheitsgraden aufnehmen können. Durch Knick- und Pendelschwingungen der Borsten wird die von ihnen sterisch abgeschirmte Oberfläche zusätzlich vergrössert.

Zieht man nun wieder die Aussage der Modellrechnung in Betracht, wonach 92% aller Silanolgruppen mindestens drei benachbarte Silanolgruppen im Umkreis von  $5\text{--}6 \text{ \AA}$  haben, so ist es durchaus erklärlich, dass auch bei dem geringen Veresterungsgrad von 1.9 Borsten/ $100 \text{ \AA}^2$  entsprechend 38% der Silanolgruppen keine zugänglichen Silanolgruppen mehr auf der Bürsten-Oberfläche vorhanden sein dürften. Einwände, dass einzelne Silanolgruppen isoliert stehen und daher von dem Borstenfeld nicht abgeschirmt werden könnten, führen zu keiner Änderung der obigen Aussage. Es ist vielmehr anzunehmen, dass an solchen Stellen eine Blockierung der Silanolgruppen entweder durch bifunktionelle Veresterung einer einzelnen Borste oder durch Chemisorption eines Äthersauerstoffes des Polyäthylenglykols erfolgt. Chemisorption von Polyäthylenglykol durch Wasserstoffbrücken zwischen Silanolgruppen und Äthersauerstoffen konnte auf mit flüssigem Polyäthylenglykol belegtem Silikagel nachgewiesen werden<sup>16</sup>.

## FOLGERUNGEN AUS DEM OBERFLÄCHENMODELL FÜR DIE SORPTIONSVORSTELLUNGEN

Betrachten wir nun welche Konsequenzen dieses Oberflächenmodell für die Sorption organischer Proben in der Gaschromatographie hat. Offensichtlich liegt bei den Bürsten als stationäre Phase ein Silikagel vor, das mit einer extrem dünnen organischen Schicht so bedeckt ist, dass der unerwünscht aktive Untergrund abgeschirmt wird. Die organische Schicht ist geordnet und in einigen Fällen von geringerer Dichte als die betreffende Flüssigkeit im Stoff. Somit kann man die Bürsten als eine besondere Art von Gasadsorptionsschichten betrachten. Offensichtlich haben sie auch mit diesen viele Gemeinsamkeiten (vergl. Lit. 17), bieten jedoch den Vorteil konstanter und reproduzierbarer Zusammensetzung, da bei brauchbaren Bürsten der Veresterungsgrad ausschliesslich sterisch und das heisst von der Art der Borste bestimmt wird. Hinsichtlich der Sorptionseigenschaften der Bürsten konkurrieren offensichtlich das durch die Borsten abgeschirmte Feld des Untergrunds und das der Borsten miteinander. Die Grösse der Abschirmung des Untergrunds wird dabei ebenso von der Flächendichte der Borsten wie von ihrer Grösse und das heisst insgesamt von der pro Flächeneinheit veresterten Masse abhängen. Das Sorptionsgeschehen wird von demjenigen beider "Sorptionsfelder" bestimmt, das die höheren Sorptionswärmen liefert.

Auf Grund der im Teil I dieser Veröffentlichung gefundenen Daten ist dies bei den besprochenen Bürsten offensichtlich das Feld des Festkörpers. Zur Begründung sei darauf hingewiesen, dass die Sorptionswärme für Äther auf völlig dehydratisiertem Silikagel (Kolonne V2) 14.3 kcal/Mol, auf flüssigem Polyäthylenglykol hingegen (Kolonne V1) nur 6.0 kcal/Mol beträgt. Selbst für *n*-Hexan, das keine spezifischen Wechselwirkungen mit Silikagel eingeht, lautet das entsprechende Verhältnis immerhin noch 9.8 zu 5.9 kcal/Mol.

Es gibt jedoch auch Fälle, bei denen das Sorptionsgeschehen vom Feld der Borsten bestimmt wird. Sebastian<sup>2</sup> führt derartige Beispiele an. So wird zum Beispiel im Extremfall Essigsäuremethylester ebenso wie Alkohole auf einer mit *N*-amino-methylaminoäthanol veresterten stationären Phase chemisorbiert. Nach allen bisher gemachten Erfahrungen tritt ein derartiges Überwiegen des Feldes der Borsten allerdings nur dann auf, wenn diese in Endstellung zur Alkoholfunktion eine polare Gruppe tragen, die sich von der Natur der Siloxangruppe wesentlich unterscheidet.

## DANK

Diese Arbeit ist im Sonderforschungsbereich 52 (Analytik, Saarbrücken) entstanden und wurde aus den Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, für deren Hilfe sich die Autoren ausdrücklich bedanken.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde ein detailliertes statistisches Modell der Oberfläche von Silikagel und —darauf aufbauend— der eines veresterten Silikagels entwickelt. An Hand dieser Modelle wurde bewiesen, dass die nicht veresterten Silanolgruppen der Festkörperoberfläche durch die veresterten organischen Moleküle abgeschirmt werden. Hier-



durch sind die in Teil I beschriebenen experimentell gefundenen Ergebnisse erklärbar, wonach durch die Veresterung die energetische Inhomogenität der Festkörperoberfläche überdeckt und zusätzlich die Sorptionswärmen organischer Proben durch den Abschirmungseffekt der veresterten Moleküle vermindert werden. Es wird daher vorgeschlagen, veresterte Silikagele als eine spezielle Gasadsorptionsschicht-Phase aufzufassen.

## LITERATUR

- 1 I. Halász und I. Sebestian, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 464.
- 2 I. Sebestian, *Dissertation*, Frankfurt, 1969.
- 3 R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1955, S. 104.
- 4 K. Unger und E. Gallei, *Kolloid-Z.*, 237 (1970) 358.
- 5 V. M. Chertov, D. B. Dzhanbaeva, A. S. Plachinda und I. E. Neimark, *Russ. J. Phys. Chem.*, 40 (1966) 282.
- 6 R. Sappok und H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 152.
- 7 R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1955, S. 256.
- 8 O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, N. N. Mikoze-Avgul und K. D. Scherbakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 70 (1950) 441.
- 9 E. Borello, A. Zecchina und C. Morterra, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2938.
- 10 C. C. Ballard, E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. St. John und J. R. Mcwhorter, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 20.
- 11 R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1955, S. 238 ff.
- 12 J. B. Peri und A. L. Hensley, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2926.
- 13 M. M. Egorow, W. I. Kulividze, V. F. Kiselev und K. G. Krassilnikow, *Kolloid-Z.*, 212 (1966) 126.
- 14 M. Uihlein, *Dissertation*, Saarbrücken, 1971.
- 15 J. J. Fripiat und J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 800.
- 16 R. K. Iler, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1955, S. 58 ff.
- 17 F. A. Holdinghausen, *Dissertation*, Frankfurt, 1968.
- 18 M. Uihlein und I. Halász, *J. Chromatogr.*, 80 (1973) 1.