

CHROM. 14,834

Note

Zur chromatographischen Aktivität verschiedener Aluminiumoxidformen

HANS-PETER FREY* und GERHARD ACKERMANN
Bergakademie Freiberg, Sektion Chemie 9200 Freiberg (D.D.R.)
(Eingegangen am 18. Februar 1982)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Zusammenhang zwischen kristallographischem Habitus und chromatographisch relevanter Oberflächenenergie verschiedener Aluminiumoxidformen. Die Untersuchungen stützen sich auf das von Geiss *et al.*¹ vorgeschlagene Konzept. Dieses stellt eine Modifizierung der Fundamentalbeziehung für die Adsorptionschromatographie von Snyder² dar. Es geht von der Tatsache aus, dass zwischen den R_M -Werten der homologen *m*-Polyphenyle und deren Ringzahl ein linearer Zusammenhang besteht:

$$R_m = F + \alpha' \cdot n_R$$

n_R ist die Ringzahl der Testsubstanzen (Diphenyl = 2, Terphenyl = 3, Quaterphenyl = 4, usw.) und F eine unter gegebenen chromatographischen Bedingungen konstante und substanzunabhängige Grösse, die gemäss

$$F = \log \left(\frac{V_a \cdot m}{V_m} \right)$$

durch das Volumen einer Fließmittelmonoschicht (V_a), der Masse der Dünnschicht (m) und dem für die mobile Phase zugänglichen freien Schichtvolumen (V_m) gegeben ist. F stellt den Kapazitätsanteil der chromatographischen Aktivität dar. α' ist eine der mittleren Oberflächenenergie proportionale Grösse und damit die Intensitätskomponente der Aktivität.

Wenn man voraussetzt, dass die Retention der Testsubstanzen auf allen Aluminiumoxiden nach prinzipiell gleichem Mechanismus erfolgt — durch Wechselwirkung der sauren Lewiszentren am Sorbens mit den π -Elektronen der Polyphenylringe — so lassen sich die Sorbentien bezüglich ihrer α' -Werte untereinander vergleichen.

F - und α' -Werte können dadurch bestimmt werden, dass man die R_M -Werte (nach $R_M = \log [(1 - R_F)/R_F]$ über die R_F -Werte) für die Testsubstanzen ermittelt und die Funktion $R_M = f(n_R)$ graphisch auswertet.

EXPERIMENTELLES

Für die Untersuchungen standen aus phasenreinem Böhmit, Bayerit und Hy-

TABELLE I

ÜBERSICHT ÜBER AUSGANGSPRODUKTE, HERSTELLUNGSBEDINGUNGEN UND EIGENSCHAFTEN DER UNTERSUCHTEN ALUMINIUMOXIDPROBEN

Nr.	Ausgangsprodukt	Endprodukt			
		Herstellungsbedingungen (Glühdauer, Temperatur)	Röntgenographischer Befund ⁶ Al_2O_3 -Formen	Korngrößenbereich (μm)	BET-Oberfläche ($m^2 g^{-1}$)
1	α -AlO(OH) (Böhmit)	5 Std. bei 600°C	$\gamma + \delta$	< 10	95
2	α -Al(OH) ₃ (Hydrargillit)	5 Std. bei 600°C	100% amorph	10–30	150
3	β -Al(OH) ₃ (Bayerit)	5 Std. bei 600°C	$\eta + \vartheta$	< 5	140
4	β -Al(OH) ₃	5 Std. bei 600°C	$\eta + \vartheta$	10–30	130
5	α -Al(OH) ₃	5 Std. bei 1000°C	α	10–30	32
6	α -AlO(OH)	5 Std. bei 900°C	δ	10–30	40
7	Al_2O_3 T*	—	$\gamma + \kappa$	10–30	70
8	Poröser Korund**	—	α	10–30	52
9	α - Al_2O_3	—	—	10–30	i.5

* DC-Sorbens der Fa. Merck, Darmstadt, B.R.D.

** Von der Katalyseabteilung des VEB Leunawerke "W. Ulbricht" (D.D.R.) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

drargillit hergestellte Übergangstonerden⁶ sowie einige kommerzielle Al_2O_3 -Produkte zur Verfügung (Tabelle I). Durch Klassierung auf einem Windsichter wurden daraus definierte Kornfraktionen isoliert und davon bindemittelfreie Schichten auf Glasplatten 8.5×10 cm präpariert. Die weiteren Versuchsbedingungen waren: Testsubstanzen: Diphenyl, *m*-Terphenyl, *m*-Quaterphenyl (Ferak, Berlin-West) 0.05 %ig in *n*-Hexan; Fließmittel: *n*-Hexan; Detektion: UV-Licht, 254 nm; Trennkammer: Horizontal-S-Kammer mit Konditioniermöglichkeit (Eigenbau³); Schichtkonditionierung: 30 min über H_2SO_4 , 27% (v/v); relative Feuchte: ca. 35%; relative Standardabweichung der R_M -Werte: 3.2% (berechnet aus 7 Mittelwerten von je 5 Einzelwerten, entsprechend 7 Platten mit je 5 Trennsuren).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie die Fig. 1 zeigt, weisen alle untersuchten Aluminiumoxide bei den angegebenen Chromatographierbedingungen α' -Werte im Bereich von 0.30 bis 0.34 auf. Diese Werte liegen etwas niedriger als die von Geiss gefundenen⁴. Man kann aus den eng beieinanderliegenden Werten den Schluss ziehen, dass sich die Sorbentien hinsichtlich ihrer —chromatographisch wirksamen— mittleren Oberflächenenergie zumindest sehr ähnlich sind. Dieser Befund steht im Einklang mit IR-spektroskopischen Untersuchungen von Dunken und Fink⁵, wonach die für die chromatographische Aktivität sehr wichtigen OH-Gruppen der γ - und η -Oxide, also der thermischen Folgeprodukte von Böhmit und Bayerit, eine nahezu gleiche Lage im Spektrum aufweisen.

Es ist jedoch zu bedenken, dass die Desaktivierung der Aluminiumoxidoberflächen bei einer relativen Trennkammerfeuchte von 35% bereits weit fortgeschritten ist und ursprünglich vorhandene Unterschiede in den α' -Werten ausgeglichen sein können.

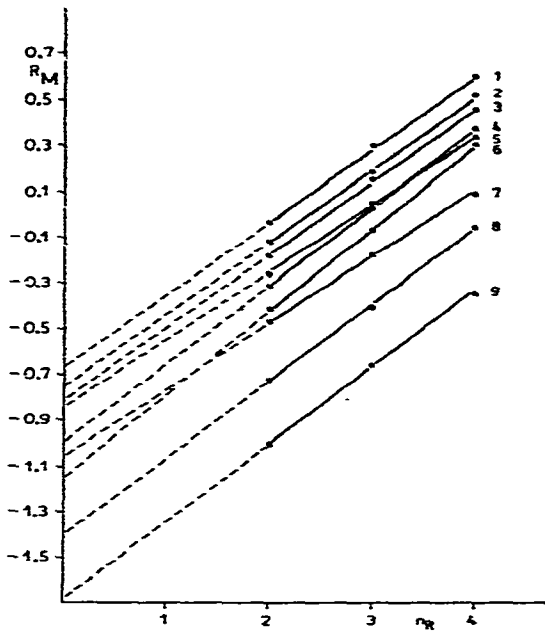


Fig. 1. Abhängigkeit des R_M -Wertes von der Ringzahl der Testsubstanzen (*m*-Polyphenyle) auf verschiedenen Aluminiumoxidsorbentien. Erläuterungen im Text und in der Tabelle I.

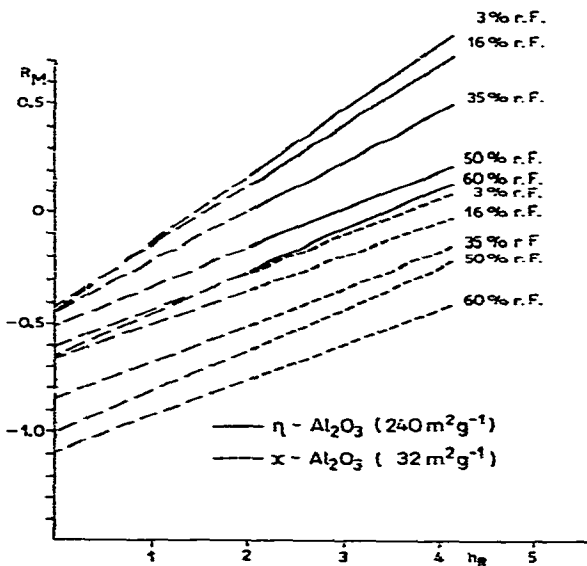


Fig. 2. Einfluss der relativen Trennkammerfeuchte auf die Abhängigkeit des R_M -Wertes von der Ringzahl der Testsubstanzen auf einem Hochtemperatur- und einem Niedertemperatur-Aluminiumoxidsorbens.

Bestimmt man α' -Werte bei verschiedenen Feuchtegraden, so stellt man fest (Fig. 2), dass sich die mittlere Oberflächenenergie der Hochtemperaturform des Aluminiumoxids (κ -Al₂O₃) mit steigender Wasserbelegung fast nicht, zumindest nicht systematisch ändert. Das deutet auf eine relativ homotaktische Oberfläche hin. Bei dem Niedertemperaturprodukt η -Al₂O₃ dagegen nehmen die α' -Werte mit steigender Wasserbelegung systematisch ab. Dieses Sorbens besitzt mit 240 m² · g⁻¹ nicht nur eine sehr viel grössere, sondern auch energetisch heterogene Oberfläche. Die Desaktivierung greift an den "Energiespitzen" an, so dass sich die mittlere Adsorptionsenergie —zumindest gegenüber den Testsubstanzen— verringert.

Wie zu erwarten, sind in beiden Versuchsreihen die Ordinatenabschnitte F der Funktion $R_M = f(n)$ stark geändert. Steigende Oberfläche und Verringerung des freien Schichtvolumens machen F positiver, zunehmende Desaktivierung bewirkt eine Erniedrigung der F -Werte; hier wird der gegenläufige Einfluss von V_m stark überkompensiert.

Die aus den Einzelbeträgen V_a , W und V_m abgeschätzten F -Werte stimmen mit den chromatographisch ermittelten nicht besonders gut überein. Die Abweichungen betragen 50% und mehr. Die Ursache liegt in der Unsicherheit der V_a -Werte, die über die BET-Oberfläche und den Belegungsgrad nur in grober Näherung zu erhalten sind. Auf eine detaillierte Betrachtung der F -Werte wird daher verzichtet.

Die Untersuchungen zeigen, dass der kristallographische Zustand des Aluminiumoxids keinen wesentlichen Einfluss auf dessen Eignung als chromatographisches Sorbens hat. Von ausschlaggebender Bedeutung ist dagegen die spezifische Oberfläche, bzw. der für die Substanzen verfügbare Anteil derselben⁷. Wie die allgemeine Erfahrung zeigt, sind aber die Grösse der Oberfläche und —mit Einschränkungen— ihr energetischer Zustand nicht typisch für die eine oder andere Kristallform des Aluminiumoxids. Beide Grössen hängen jedoch sehr ausgeprägt vom Ausgangsmaterial und den Herstellungsbedingungen (Temperatur, Zeit, Regime) ab.

LITERATUR

- 1 F. Geiss, H. Schlitt und S. Sandroni, *J. Chromatogr.*, 48 (1970) 46.
- 2 L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 3 H.-P. Frey und G. Ackermann, *J. Chromatogr.*, 198 (1980) 357.
- 4 F. Geiss, *Die Parameter der Dünnschichtchromatographie*, Vieweg, Braunschweig, 1972.
- 5 H. Dunken und P. Fink, *Z. Chem.*, 6 (1966) 194.
- 6 V. Lange und W. Peter, *Diplomarbeit*, Bergakademie, Freiberg, 1973.
- 7 H. Halpaap und W. Reich, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 70.