

CHROM. 19 095

## ZUR EIGNUNG VON THERMISCH UND HYDROTHERMAL MODIFIZIERTEM KIESELGEL FÜR DIE HERSTELLUNG VON DÜNNSCHICHTEN MIT KONZENTRIERUNGSZONE

H.-P. FREY, G. ACKERMANN\* und B. RÖHL-KUHN

*Sektion Chemie, Bergakademie Freiberg, Leipziger Strasse, DDR-9200 Freiberg (Sachs) (D.D.R.)*

(Eingegangen am 2. April 1986; geänderte Fassung eingegangen am 15. September 1986)

---

### SUMMARY

*Thermal and hydrothermal modified silica gel for the preparation of thin layers with a concentration zone*

In search of a suitable material for the preparation of thin layers with a concentration zone the chromatographic behaviour of silica gel modified by thermal and hydrothermal treatment, respectively, was investigated and compared with the change in some properties of the solid such as surface, pore volume and crystallographic state as well. Silica gel heated to about 1200°C was found to be the best material. Some recommendations for preparing double layers are given.

---

### EINLEITUNG

Dünnschichtplatten mit Konzentrierungszone haben seit ihrer kommerziellen Verfügbarkeit eine rasche Verbreitung gefunden. Sie erweisen sich als ein überaus nützliches Werkzeug, wenn es um die Trennung verdünnter Probelösungen, das rasche und unkomplizierte Auftragen ohne Schichtverletzung, eine Vorreinigung der Analysenprobe, vor allem aber um die Erzeugung schmaler Startbanden geht<sup>1-3</sup>. Die fokussierende Wirkung auf solchen Verbundschichten kann durch zwei Effekte hervorgerufen werden. (1) Vergleichbar mit der Fließmittelvorlauftechnik wandern alle Gemischkomponenten zunächst retentionsfrei, das heisst bereits in der Konzentrierungszone als schmales Band in der Front des Fließmittels, um dann mit "fliegendem Start" in die eigentliche Trennzone überzutreten. (2) Polare Gemischbestandteile wandern auch im Bereich der Konzentrierungszone nicht retentionsfrei. Es kann dann eine teilweise Trennung erfolgen, zumindest wird der Probefleck vom Fließmittel nicht sofort vollständig von der Schicht abgelöst. Dann aber führt die bremsende Wirkung des Schichtstosses infolge des steilen Permeabilitätsgradienten zwischen dem Material der Konzentrierungszone (weitporig, minimales Porenvolumen) und dem der Trennschicht (engporig, grosses Porenvolumen) zur gewünschten Fleckfokussierung.

Für die Konzentrierungszone wäre ein Material wünschenswert, das auch für

extrem polare Substanzen im unpolaren Fließmittel keine Retention zeigt. Ein solches ideales "A-sorbens" gibt es nicht, oder aber Materialien, die einer solchen Vorstellung nahekommen (z.B. PTFE-Pulver) haben für die Schichtpräparation schlechte verarbeitungstechnische Parameter, wie ungenügende Haftfestigkeit oder Benetzbarkeit. In der Praxis genügt jedoch ein Material, das lediglich gegenüber den zu untersuchenden Proben und im gewählten Fließmittel genügend retentionsarm ist.

Aus dieser Feststellung leiten sich der Wunsch und die Möglichkeit ab, unterschiedliche Materialien für die Konzentrierungszone zu erproben und die Verbundschichten selbst herzustellen.

In der vorliegenden Arbeit wird über diesbezügliche Versuche mit thermisch und hydrothermal modifiziertem Kieselgel informiert. Über die temperaturabhängige Veränderung des Porenvolumens sowie der Kieselgeloberfläche hinsichtlich ihrer Grösse und Besetzung mit Silanolgruppen wird in der Literatur umfassend berichtet (Unger<sup>4</sup>, dort umfangreiche Literaturübersicht zu allen Problemen des porösen Kieselgels betreffend, Iler<sup>5</sup>, Gärtner und Griesbach<sup>6</sup>, zahlreiche Arbeiten zitiert in Lit. 4, e.g., Kiselev *et al.*). Weit weniger Angaben macht die Literatur dagegen über die kristallographischen Veränderungen des Kieselgels bei höheren Temperaturen. Aus diesem Grund und weil solche Veränderungen sehr stark von der Natur des Ausgangsgels abhängen, wurde der kristallographische Zustand der Temperchargen ermittelt und mit dem chromatographischen Verhalten verlichen.

#### EXPERIMENTELLES

Als Ausgangsmaterial diente bindemittelfreies Kieselgel DO (VEB Chemiewerk, Greiz-Dörlau, D.D.R.). Zur Stabilisierung der aus den modifizierten Produkten präparierten Schichten wurden den wässrigen Suspensionen 3 Vol.-% einer Polyacrylamid-Lösung (STIPIX A 40, VEB Fettchemie, Karl-Marx-Stadt, D.D.R.) zugesetzt<sup>7</sup>. Die Trennungen erfolgten auf  $8,5 \times 10$  cm Platten in einer speziellen Konditionierkammer<sup>8</sup> bei einer relativen Feuchte von 66%.

Zur Herstellung der Verbundschichten (Trennschicht mit Konzentrierungszone) diente ein einfaches Kastenstreichgerät, dem eine Trennwand aus Edelstahlblech mit Epoxidharz eingeklebt worden war (Fig. 1). Die beiden dadurch gebildeten Kam-

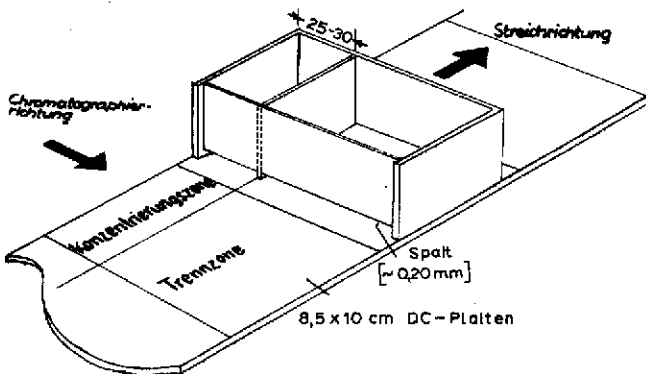


Fig. 1. Streichgerät für die Herstellung von Dünnschichten mit Konzentrierungszone.

mern wurden —möglichst synchron und niveaugleich— mit den entsprechenden, gut homogenisierten Suspensionen des Sorbens und "A-sorbens" gefüllt und die Schichten sofort ausgestrichen. Über diesbezügliche Erfahrungen wird weiter unten berichtet.

Zur chromatographischen Charakterisierung der modifizierten Kieselgele wurden folgende Testgemische mit Toluol und zum Vergleich mit *n*-Hexan als Fließmittel entwickelt: Testfarbstoffgemisch I (Camag, Muttens, Schweiz), Testfarbstoffgemisch "lipophil" (Merck, Darmstadt, B.R.D.), Gemisch von *o*- und *p*-Nitranilin.

Die thermische Behandlung des Kieselgels bestand in einer 8-h Temperung des Ausgangsmaterials in einer Platinschale. Bis zu 1000°C behielt das Gel seine feinpulvrige Beschaffenheit. Die 1200°C-Probe konnte noch mühelos im Mörser aufgerieben werden, während die 1400°C-Probe bereits stark gesintert und nur durch Nachmahlung in einer Kugelmühle wieder aufzubereiten war.

Die hydrothermale Behandlung erfolgte durch 8-h Erhitzen des Kieselgels zusammen mit einem Wasserüberschuss auf 180, 230 und 280°C in einem Autoklaven<sup>9</sup>.

Die Bestimmung der Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode<sup>16</sup>. Die Porenvolumina wurden über die nach der Kelvin-Gleichung bestimmten Porenradien unter der Annahme von Zylinderporen und daraus die Porenvolumenverteilung nach Roberts<sup>10</sup> mit Hilfe eines Auswerteprogramms<sup>11</sup> berechnet. Ergänzend und zum Vergleich ist zur Bestimmung der Porenvolumina und Porenvolumenverteilung die Quecksilber-Hochdruckporosimetrie herangezogen worden.

Die röntgenographische Charakterisierung der thermisch modifizierten Kieselgele wurde unter folgenden Bedingungen vorgenommen: Goniometergeschwindigkeit, 0,5° min<sup>-1</sup>; Zählbereich, 1000 I s<sup>-1</sup>; Zeitkonstante, 2 s; Divergenzblende, 2°; Strahlung, CoK<sub>α</sub>.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Tabelle I sind die Festkörperparameter und in Fig. 2 die Porenvolumenverteilungskurven der thermisch behandelten Kieselgele zusammengestellt; die röntgenographischen Befunde zeigt Fig. 3. Der Vergleich mit den in Fig. 4 wiedergegebenen Chromatogrammen der drei Testgemische lässt folgendes erkennen. Bis zu einer Behandlungstemperatur von 900°C bleibt die chromatographische Aktivität

TABELLE I

FESTKÖRPERDATEN THERMISCH MODIFIZIERTER KIESELGELE

Behandlungs- temperatur (°C)	Spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Porenvolumen (ml g <sup>-1</sup> )	Häufigster Porenradius (nm)
Ausgangsprodukt	360	0,81	3
800	313	0,66	3
900	186	—	—
1000	5	0,02	18
1100	4	—	—
1200	0,3	0,003	80
1400	1	0,01	50

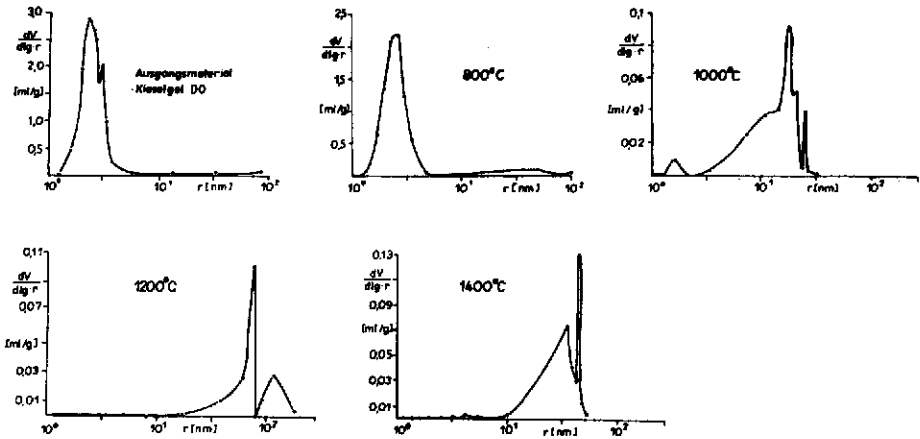


Fig. 2. Porenvolumenverteilungen von thermisch behandeltem Kieselgel.  $r$  = Porenradius;  $V$  = Porenvolumen.

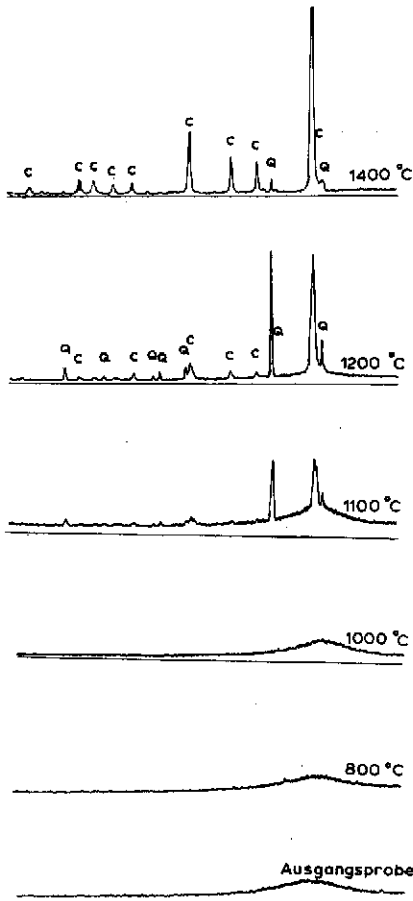


Fig. 3. Röntgenaufnahmen thermisch behandelter Kieselgele (Aufnahmebedingungen siehe Text). C = Christobalit; Q = Quartz.

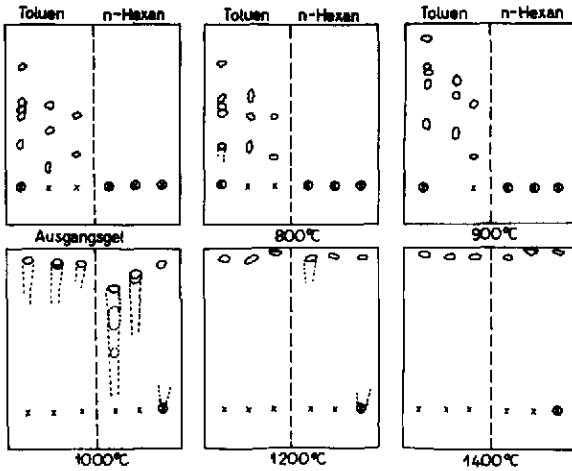


Fig. 4. Dünnschichtchromatographischer Vergleich thermisch behandelter Kieselgele. Testgemische (von links nach rechts): Anthrachinonfarbstoffe (Merck), Lebensmittelfarbstoffe (Camag), Gemisch von *o*- und *p*-Nitranilin.

des ursprünglichen Kieselgels —für die gewählten Testsubstanzen— praktisch erhalten, obwohl die spezifische Oberfläche um *ca.* 50% zurückgegangen ist. *n*-Hexan als Fließmittel vermag keins der Testgemische vom Startpunkt wegzulösen, während Toluene gute und zum Vergleich mit dem Ausgangsmaterial nicht wesentlich geänderte Trennungen ergibt. Dieser Befund steht im Einklang mit Beobachtungen von Scott und Kucera<sup>12</sup>, wonach die Grösse der Oberfläche von thermisch behandeltem Kieselgel (Partisil) im Bereich von 200 bis 900°C ohne Einfluss auf die Retentionskapazität bleibt. Bei Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 1000°C fallen Oberfläche und Porenvolumen rapide ab, und das Porenverteilungsmaximum verschiebt sich in den Makroporenbereich. Gleichzeitig bricht die chromatographische Aktivität nahezu völlig zusammen. Es ist jedoch bemerkenswert, dass, obwohl beide Farbstoffgemische und das *o*-Nitranilin sogar vom unpolaren *n*-Hexan in der Nähe der Fließmittelfront transportiert werden, das *p*-Nitranilin auch auf diesem Gel vollständige Retention erleidet. Die schlechtere Löslichkeit der *p*-Form kommt als Erklärung kaum in Betracht; zumindest ein Auswaschen des Startflecks sollte dann beobachtet werden. Es ist eher zu vermuten, dass die Retention des *p*-Nitranilins durch eine H-Brücke zum Sauerstoff einer Siloxangruppe begünstigt wird. Eine solche intermolekulare Brücke ist bei der *o*-Form nicht anzunehmen, da sich bevorzugt eine intramolekulare Brücke bildet. Für diese Erklärung sprechen Beobachtungen von Wawrzynowicz und Dzido<sup>13</sup> sowie eingehende Studien von Franc<sup>14</sup> über die Rolle von H-Brücken für die Retention von Anthrachinon-Derivaten.

Es fällt weiterhin auf, dass das Temperprodukt selbst bei 1000°C noch völlig röntgenamorph ist, obwohl die Oberfläche mit  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  nur noch *ca.* 1% des Ausgangswertes ausmacht. Bei 1200°C sind Porenvolumen und damit die innere Oberfläche um eine Grössenordnung zurückgegangen; der häufigste Porenradius beträgt *ca.* 80 nm. Wie die Röntgenaufnahmen erkennen lassen, ist die bei 1100°C einsetzende Kristallisation weiter fortgeschritten. Die auf den 1000°C-Proben noch erkennbare chromatographische Restaktivität (Tailing) ist völlig verschwunden. Während bei

1200°C Christobalit und Quarz nebeneinander vorliegen, stellt das Endprodukt (1400°C) nahezu reinen Christobalit dar. Die chromatographischen Eigenschaften haben sich nicht mehr geändert, jedoch haben Oberfläche und Porenvolumen überraschend wieder zugenommen, und der häufigste Porenradius ist entsprechend zu kleineren Werten hin verschoben. Obwohl diese Erscheinung nicht untersucht worden ist, da sie ohne erkennbare chromatographische Auswirkungen bleibt, sollten Spannungsrisse, eventuell auch beginnende Verklebung der Sorbenspartikel Ursachen für die Bildung neuer kapillarer Hohlräume sein. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen liessen keinen eindeutigen Schluss zu.

Die Ergebnisse der Hochdruckporosimetrie sind in Fig. 5 als Porenvolumensummenkurven dargestellt. Danach ergibt sich folgendes Bild; das Ausgangsprodukt besitzt als Kornschüttung eine breite Porengrössenverteilung mit zwei Häufigkeitsmaxima bei  $r < 4$  nm (= untere Messbereichsgrenze bei einem maximalen Arbeitsdruck von 200 MPa) und 3000 nm. Das letztere dürfte sicher dem Zwischenkornvolumen zuzuordnen sein, wenn man bedenkt, dass Hohlräume mit einem Durchmesser von  $2 \times 3 \cdot 10^3$  nm (= 6  $\mu$ m) mit der Korngrösse des Feinanteils in einer Grössenordnung liegen. Mit steigender Temperatur sinkt das Porenvolumen auf den Betrag des Zwischenkornvolumens von 0,6 ml g<sup>-1</sup>. Die Kurven werden im Bereich kleiner Poren flacher, das heisst, diese Poren verschwinden. Das mit der Desorptionsmesstechnik gefundene Häufigkeitsmaximum bei ca. 80 nm wird nicht erfasst, da sein Volumenbeitrag verschwindend gering ist.

Wie die Fig. 6 zeigt, behalten die hydrothermal behandelten Kieselgelproben einen beträchtlichen Teil ihrer chromatographischen Aktivität. Das bei 180°C erhaltene Produkt (Oberfläche,  $O = 39$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; Porenvolumen,  $V_p = 0,10$  ml g<sup>-1</sup>) retardiert die Anthrachinonfarbstoffe mit *n*-Hexan als Fliessmittel noch vollständig. Dagegen gelingt eine weitgehende Trennung nach einer Behandlung bei 230 bzw. 280°C ( $O = 8$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>,  $V_p = 0,05$  ml g<sup>-1</sup>). Auffallenderweise hat sich dabei auch die Fleckfolge gegenüber dem Ausgangsgel mit Toluol als Fliessmittel geändert. (Eine solche Änderung wurde auf thermisch behandelten Gelen nicht beobachtet.) Die

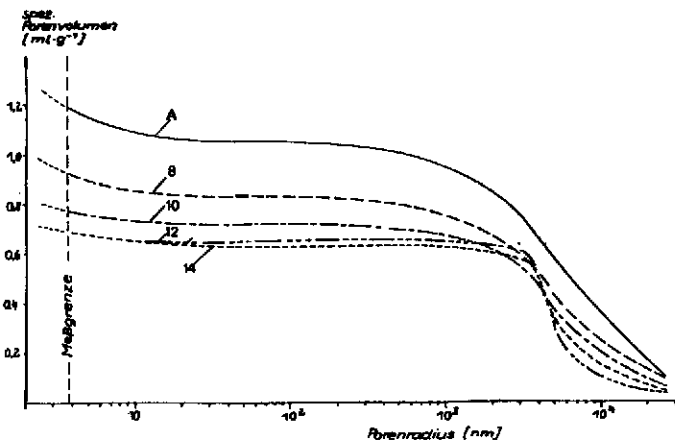


Fig. 5. Porenvolumensummenkurven hydrothermal behandelter Kieselgele. A = Ausgangsmaterial; 8, 10, 12, und 14 ist 800, 1000, 1200, und 1400°C bzw.

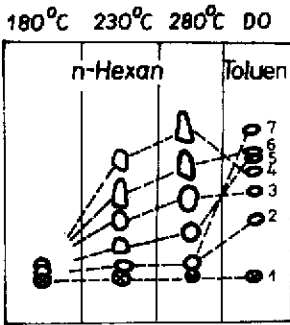


Fig. 6. Vergleich der Trennung von Anthrachinonfarbstoffen auf hydrothermal behandelten Kieselgelen und auf dem Ausgangsgel DO mit *n*-Hexan bzw. Toluol als Fließmittel.

grösseren Fleckflächen haben ihre Ursache in der verminderten Belastbarkeit der Trennschichten.

Die von den Autoren für die hydrothermal behandelten Gelproben gefundenen Festkörperparameter sind typisch für das von ihnen gewählte Ausgangsgel. Ohn-macht und Matus<sup>15</sup> haben für ihr Material einen quantitativ anderen Zusammenhang zwischen der Behandlungstemperatur, der spezifischen Oberfläche und dem Porenvolumen, jedoch einen annähernd gleichen maximalen Porendurchmesser von ca. 35 nm gefunden. Kiselev und Mitarbeiter (zitiert in Lit. 4) erhielten bis 300°C nahezu konstante Porenvolumina von ca. 0,72 ml g<sup>-1</sup> und eine Aufweitung der Poren bis 1420 nm bei einer Behandlungsdauer von 4 h (siehe Lit. 4, S. 48). Bei einer Betrachtung der Porenvolumenverteilungen (Fig. 7) fällt auf, dass die Erhöhung der Behandlungstemperatur zu einer bemerkenswert engen Verteilung führt, dass heisst, das Porenvolumen wird von ziemlich einheitlichen Poren gebildet.

Wenn sich auch die mit diesen Untersuchungen bezüglich teilweiser Selektivitätsverbesserung (vergleiche die Fleckpaare 5/6 oder 4/5 in Fig. 6) gemachten Erfahrungen nicht verallgemeinern lassen, da die Selektivität substanzabhängig ist, so unterstreichen sie doch den Vorteil geringaktiver Sorbentien, bei Verwendung von wenig bis unpolaren Fließmitteln eine Selektivitätsreserve zu besitzen.

Die chromatographischen Untersuchungen der modifizierten Kieselgele haben die Eignung des bei 1200°C getemperten Materials zur Herstellung von Dünnschichtplatten mit Konzentrationszone nahegelegt. Es war einerseits hinreichend inaktiv und bedurfte, wie bereits erwähnt, keiner besonderen nachträglichen Aufbereitung. Während für die Herstellung normaler Dünnschichtchromatographie (DC)-Schich-

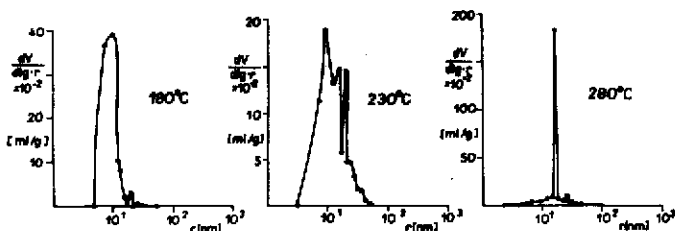


Fig. 7. Porenvolumenverteilungen hydrothermal behandelte Kieselgel.  $r$  = Porenradius;  $V$  = Porenvolumen.

ten üblicherweise Suspensionen verwendet werden, die noch frei fließen, so dass sich rhythmische Dickschwankungen selbsttätig ausgleichen oder zumindest durch kurzes Rütteln beseitigt werden können, sind solche Suspensionen für die Herstellung von Verbundschichten nicht geeignet.

Da sich beide Schichtmaterialien (das Sorbens und das "A-sorbens") in ihrer Wasserbindungskapazität und Suspensionsstabilität erheblich unterscheiden, kommt es bald nach dem Ausstreichen zu einem Wasserübertritt in die Trennschicht. In ungünstigen Fällen bilden sich dabei stark verästelte Strömungskanäle, die den Schichtstoss zerstören (Fig. 8a).

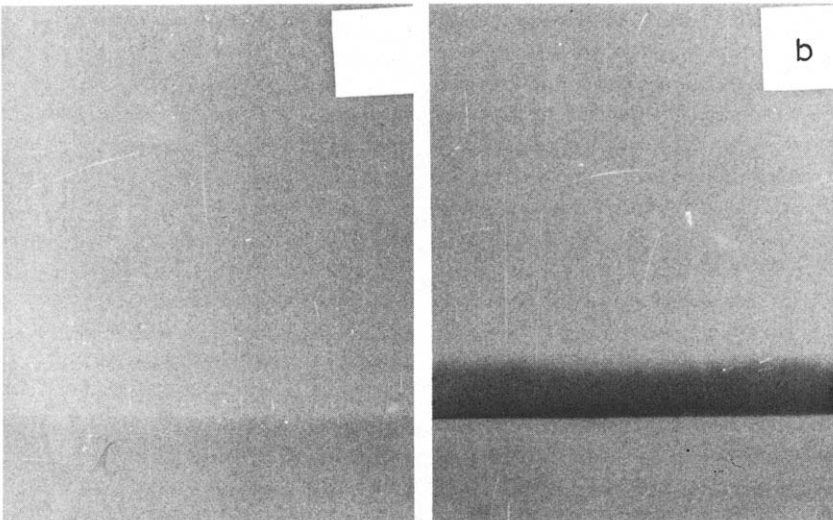
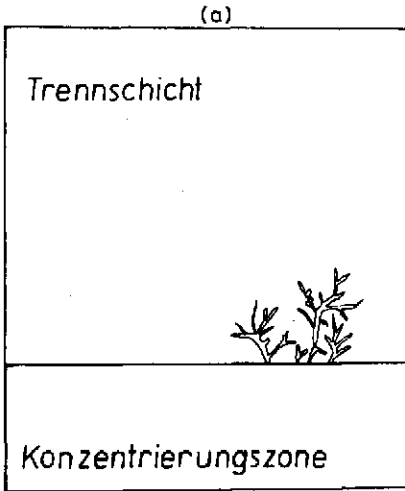


Fig. 8. Wasserübertritt von der Konzentrierungszone in die Trennschicht. (a) Zerstörung des Schichtstosses durch Wasserkanäle; (b) Sichtbarmachung des Wasserübertritts durch einen der Konzentrierungszone zugesetzten Tintenfarbstoff.



Der Wasserübertritt in die Trennschicht kann leicht sichtbar gemacht werden, wenn man der Suspension für die Konzentrierungszone z.B. etwas Tinte zusetzt. Im Verlaufe des Trockenprozesses wird diese, der Strömung folgend, in die porösere Trennschicht gesaugt, wobei sich deutlich der Schichtstoss markiert (Fig. 8b). Wählt man die Konsistenz beider Suspensionen zu hoch, so schliesst sich der von der Trennwand des Streichers hinterlassene Spalt nicht mehr, und es resultiert eine Strömungsbarriere.

Trotz der genannten Einschränkungen bereitet die Selbstherstellung von Dünnschichten mit Konzentrierungszone nach einiger Übung keine Schwierigkeiten, so dass auch die weniger gut ausgestatteten DC-Labors die beachtlichen Vorteile dieser Technik nutzen können. Neben dem in dieser Arbeit vorgestellten thermisch desaktivierten Kieselgel sind, wenn auch mit Einschränkungen, Quarzmehl und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  brauchbare "A-sorbentien".

DANK

Für die Ausführung der Hochdruckporosimetriemessungen danken die Autoren Frau Dr. Schulze, Sektion Geowissenschaften und für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen Herrn Dr. Ullrich, Sektion Verfahrenstechnik der Bergakademie Freiberg.

ZUSAMMENFASSUNG

Kieselgel zur Dünnschichtchromatographie wird thermisch und hydrothermal behandelt und das adsorptionschromatographische Verhalten der gewonnenen Produkte untersucht. Bei  $1000^\circ\text{C}$  verliert Kieselgel mit dem Porenvolumen und der inneren Oberflächen weitgehend auch seine Fähigkeit zu trennen, liegt jedoch noch völlig amorph vor. Bei  $1200^\circ\text{C}$  geglühtes Gel ist als Material für Konzentrierungszone von Verbundschichten gut geeignet. Bis zu  $280^\circ\text{C}$  hydrothermal gealtertes Gel behält trotz geringer Oberfläche (*ca.*  $8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) seine chromatographische Trennfähigkeit, wenn mit hinreichend geringpolaren Fließmitteln gearbeitet wird. Unter solchen Bedingungen können geänderte Selektivitäten auftreten.

LITERATUR

- 1 H. Halpaap und K. F. Krebs, *J. Chromatogr.*, 142 (1977) 823.
- 2 H. E. Hauck und H. Halpaap, *Kontakte*, 3 (1979) 29.
- 3 *DC-Fertigplatten, HPTLC Fertigplatten mit Konzentrierungszone*, E. Merck, Darmstadt, 1978.
- 4 K. K. Unger, *Porous Silica, Journal of Chromatogr. Library*, Band 16, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1979.
- 5 R. K. Iler, in E. Matijevic (Herausgeber), *Surface and Colloid Science*, Band 6, Wiley-Interscience, London, 1973.
- 6 K. Gärtner und R. Griesbach, *Kolloid-Z.*, 164 (1959) 8.
- 7 F. Jantos, Privatmitteilung.
- 8 H.-P. Frey und G. Ackermann, *J. Chromatogr.*, 198 (1980) 357.
- 9 G. Eppert, I. Schinke und R. Geyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 451 (1979) 82.
- 10 B. F. Roberts, *J. Colloid Interface Sci.*, 23 (1967) 266.
- 11 G. Thieme, *Diss. Bergakademie Freiberg*, 1977.
- 12 R. P. W. Scott und P. Kucera, *J. Chromatogr. Sci.*, 13 (1979) 82.

- 13 T. Wawrzynowicz und T. Dzido, *Chromatographia*, 6 (1978) 335.
- 14 J. Franc, in K. Macek und I. M. Hais (Herausgeber), *Stationary Phase in Paper and Thin-Layer Chromatography*, Czechoslovak Academy of Sciences, Prag, 1965, S. 249.
- 15 R. Ohnmacht und Z. Matus, *Chromatographia*, 19 (1984) 473.
- 16 H. W. Kohlschütter und K. Unger, in E. Stahl (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie—Ein Laboratoriumshandbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1967, S. 14.