

Herstellung und Untersuchung von Silikagel zum Zwecke der Dünnschichtchromatographie

Von

A. Z. Zaprjanowa und E. G. Trendafilowa

Pharmazeutische Fakultät, Höheres Institut für Medizin, Sofia, Bulgarien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. September 1974,
in endgültiger Form am 29. November 1974)

Preparation and Study of Silica Gel for Thin Layer Chromatography

The conditions of silica gel preparation can be varied to improve its properties and produce it more cheaply.

A method of preparing silica gel has been developed, and the most significant parameters governing particle size and internal structure of the product identified, namely concentration of the solutions, pH of precipitation and temperature of drying. Composition and structure were studied by electron microscopy, thermal analysis and infra-red spectroscopy. The investigations show the silica gel produced to be medium porous, with a surface rich in silanol groups which account for its high adsorption capacity. This silica gel possesses all the properties necessary for its successful application in chromatography.

Silikagel ist eigentlich ein Sammelbegriff, der eine Mehrzahl von Verbindungen — Kondensationsaggregate der Orthosiliciumsäure mit verschiedener Geometrie des Systems von inneren Adsorptionsflächen — umfaßt. Es bildet eine feste, sehr aktive Schicht, auf welcher eine große Anzahl von Verbindungen getrennt werden können. In der Reihe der klassischen Sorbentien [Silikagel, Al_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgSiO_3 und Kieselgur] nimmt Silikagel einen wichtigen Platz ein. Dies verdankt es der Tatsache, daß man durch gerichtete Synthesen (gleichzeitig oder nacheinander ablaufende chemische und physikalische Prozesse) poröse Silikagele verschiedenartiger Struktur erhalten kann.

Zur Charakterisierung des Silikagels, das eine Polymerverbindung darstellt, ist es notwendig, daß man die Koordination der Sauerstoff-

atome um jedes Siliciumatom sowie die Lage der Siloxangruppen kennt. Letztere (wie die Silanolgruppen) sind als Endgruppen der hochkondensierten Polysiliciumsäuren bei allen Verbindungen dieses Typs zugegen. Zu Zwecken der Chromatographie werden mittelporöse Silikagele mit spezifischer Oberfläche von 700—400 m²/g verwendet.

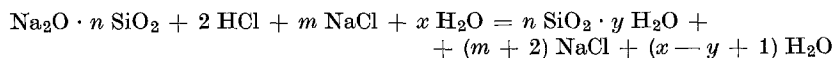
Die Methoden zur Herstellung von fein-dispergiertem Silikagel können im allgemeinen in zwei Gruppen eingeteilt werden: Wenn ein Produkt mit besonders feinen Elementarteilchen (gut formierten Sphärolithen) und außerordentlich hoher Wasser-Adsorptivität erhalten werden soll, dann werden Siliciumhalogenide in brennenden Gasen oder Wasserstoff verbrannt, mit nachfolgender Kondensation des SiO₂ auf einer kalten Oberfläche¹.

Der größere Teil der Autoren benutzt die Möglichkeit zur Fällung des Silikagels aus wäbr. Lösungen. Mit Erfolg geht man von der käuflichen, billigen Natriumsilicatlösung (Wasserglas) aus, wobei als Neutralisationsagens auch Mineralsäuren (HCl, H₂SO₄, HNO₃ u. a. m.) und ein Aussalzagens — ein neutrales Salz — benutzt werden².

Die Bedingungen zur Herstellung von Silikagelen für verschiedene Zwecke sind Gegenstand vieler Patente³⁻⁶.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Silikagelherstellung vorgeschlagen. Die wichtigsten Parameter wurden erforscht, wie z. B. Wahl der Reagentien, Konzentration der Lösungen, pH während des Fällungsprozesses, Temperatur und Regelung der Trocknung, die alle die Teilchengröße und die innere Struktur des erhaltenen Produktes beeinflussen. Die Zusammensetzung und Struktur des letzteren wurden nach den Methoden der Elektronenmikroskopie, der thermischen Analyse und der Infrarotspektroskopie untersucht.

Die Herstellung basiert auf der Reaktion des Wasserglases mit Salzsäure, bei Verwendung von NaCl als Aussalzagens. Dieser Prozeß kann in folgender Weise ausgedrückt werden:



In einem zylindrischen Gefäß (Volumen 5 l) rührt man bei Zimmer-temperatur (20—30 °C) 840 ml einer 15proz. NaCl-Lösung, welche als Reaktionsmedium dienen soll, mit einem mechanischem Rührwerk energisch und fügt gleichzeitig, in dünnen Strahlen, die Lösung von 365 ml Wasserglas und 1170 ml Wasser sowie ein Gemisch aus 125 ml 15proz. HCl mit 840 ml 15proz. NaCl-Lösung hinzu. Die Wasserglaslösung wird mit größerer Geschwindigkeit hinzugefügt. Am Anfang trübt sich das Reaktionsgemisch, später aber wird ein weißer voluminöser Niederschlag (die Niedermolekular-Polysiliciumsäuren kondensieren sich zu makromolekularen Solen) gebildet. Die während der Fällung konstant gehaltene NaCl-Konzentration, die gleichmäßige Zugabe

Tabelle I

pH bei der Fällung	% abgeschiedenes Wasser für das folgende Temperaturintervall										OH/nm ²	Deckungsgrad
	bis 115°	115—200°	200—300°	300—400°	400—500°	500—600°	115—600°					
7	4,56	3,46	1,11	0,81	0,65	0,33	6,36	8,40	1,75			
4,5	4,60	4,71	0,97	0,87	0,51	0,36	7,42	9,80	2,04			
2,5	5,53	9,14	1,20	1,20	0,96	0,53	13,03	17,20	3,58			

der Wasserglaslösung sowie die gleichzeitige Neutralisierung bedingen die Gewinnung von wasserfreien, harten, porösen Xerogelen mit definierter innerer Absorptionsfläche; letztere wird durch die Packungsdichte und die Teilchengröße der Polysiliciumsäuren charakterisiert. Bei den gewählten Bedingungen führen das Wachstum der Elementarteilchen sowie die Gelbildung zu einem homogenen Produkt.

Nach Zugabe des Wasserglases sollen noch etwa 100 ml Salzsäure zurückbleiben. Das Umrühren wird fortgesetzt, wobei allmählich auch der restliche Teil der Lösung zugegeben wird. Durch Zugabe der zusätzlichen Menge von 15proz. HCl wird das pH der Suspension auf den gewählten Wert gebracht und dann das Umrühren noch 15 Min. fortgesetzt. Man saugt das Silikagel ab, wäscht mit destilliertem Wasser bis zu negativer Reaktion auf Chlorionen. Dann wird bis zu konstantem Gewicht bei 105 °C getrocknet und danach 1 Stde. bei 200 °C aktiviert.

Nach dieser Methode wurden Silicagele bei $\text{pH} = 7$, $\text{pH} = 4,5$ und $\text{pH} 2,5$ gefällt.

Die für seine Verwendung maßgeblichen Eigenschaften des Silikagels hängen in höchstem Grade von der Größe und dem Mikrohabetus der Elementarteilchen, aber auch von deren Agglomerationsvermögen ab. Diese Eigenschaften können unter dem Elektronenmikroskop studiert werden, gewöhnlich nach Bearbeitung mit Ultraschall, um die lockeren Agglomerate zu desintegrieren. Die zuvor in Wasser suspendierten Proben wurden 30 Min. in einem H FGU 2 R Ultraschallgenerator (800 kHz, 4 kV) behandelt, wonach die Präparate für die unmittelbare elektronenmikroskopische Beobachtung geeignet sind (Abb. 1).

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der bei den genannten drei pH-Werten gefällten Silikagel erwiesen sich als sehr ähnlich; man beobachtet sowohl Teilchen mit sphärischer Form, aber auch größere Aggregate, in denen die Primärteilchen ihre Umrisse beibehalten haben. Es zeigt sich, daß die bei $\text{pH} = 4,5$ und $\text{pH} = 7$ gefällten Proben Aggregate mit einem verhältnismäßig größeren Hohlraumsystem bilden. Zum Unterschied davon hat das bei $\text{pH} = 2,5$ gefällte Silikagel feinere Teilchen und zeigt eine stärkere Neigung zur Agglomeration, was mit seiner kleineren spezifischen Oberfläche in Übereinstimmung ist*.

Das Adsorptionsvermögen des Silikagels wird nach der Anwesenheit von Silanolgruppen geschätzt, die fähig sind, Wasserstoffbindungen mit den Sorbatmolekülen zu bilden. Daraus ergibt sich, daß ihre An-

* Die spezifische Oberfläche der erhaltenen Präparate wurde nach der BETschen Methode bestimmt.

zahl je nm^2 weitgehend die Eigenschaften der Präparate zu Zwecken der Dünnschichtchromatographie bestimmt.

Auskunft in dieser Hinsicht erhält man bei den thermischen Untersuchungen, wobei die Effekte der *TG*-, *DTA*- und *DTG*-Kurven als individuelle physikalisch-chemischen Charakteristiken der Substanzen

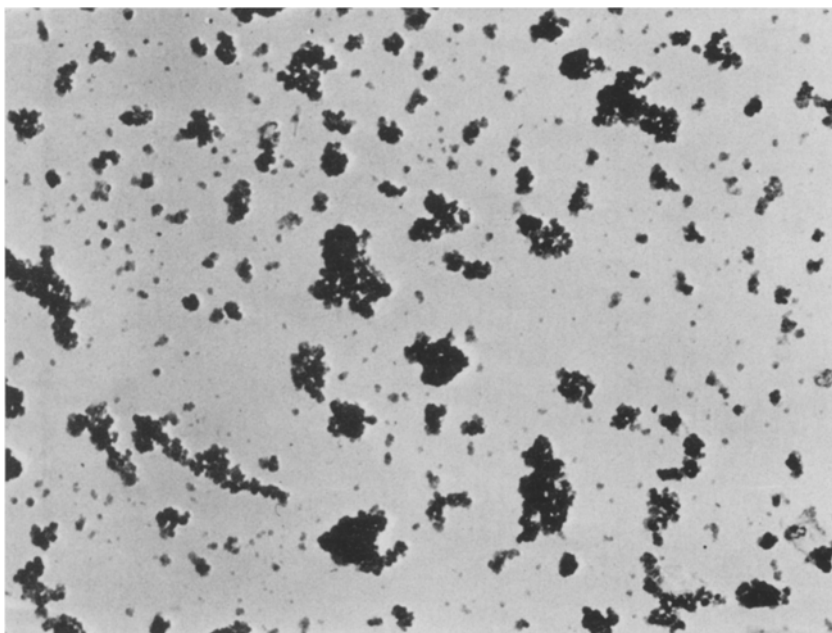
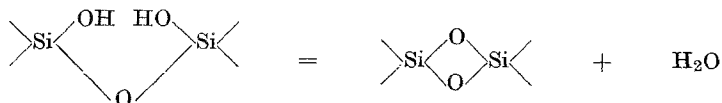


Abb. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme des Silikagel (17 615fache Vergr.)

erscheinen. Die Untersuchungen wurden an einem Derivatograph Typ OD-102 durchgeführt. Das bis 115°C abgeschiedene Wasser ist das physikalisch adsorbierte. Das über diese Temperatur hinaus zurückbleibende Wasser ist das chemisch adsorbierte, wobei der größte Teil davon eine Schicht aus Silanolgruppen bildet, deren Anzahl von der Methode der Silikagelherstellung stark abhängt. Zwischen 115 und 600°C findet Dehydratisierung statt, die gerade diese Gruppen betrifft⁷:



Die Anzahl n der Hydroxylgruppen pro 1 nm^2 kann nach folgender Formel⁸ berechnet werden:

$$n = \frac{2 W (6 \cdot 10^{23})}{18 (100 \text{ \AA}) 10^{18}} = \frac{660}{A} W$$

worin W das in Form von Hydroxylgruppen gebundene Wasser (in

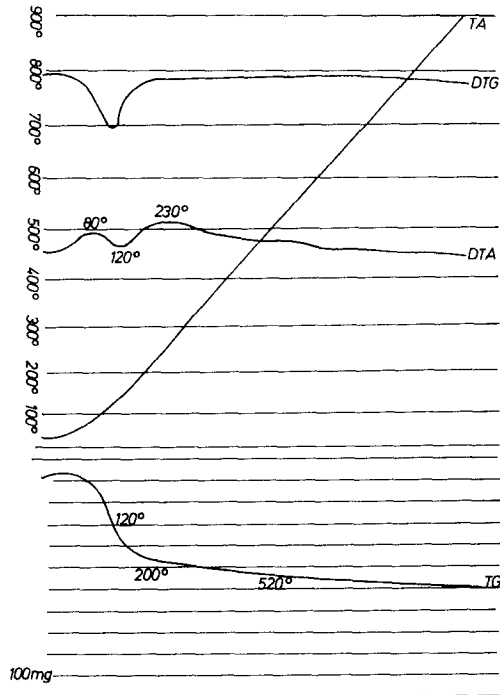


Abb. 2. Thermische Analyse des luftgetrockneten Silikagels

Gew%) bezeichnet; A ist die spezifische Oberfläche des Silikagels, ausgedrückt in m^2/g .

Aus den Daten von der thermischen Analyse — durchgeführt für eine Reihe von bei verschiedenen Bedingungen erhaltenen Silikagelproben — wurden der Wassergehalt, die Anzahl der Hydroxylgruppen je nm^2 , sowie der Bedeckungsgrad berechnet. Es wurde dabei in Betracht gezogen, daß eine OH-Gruppe 21 \AA^2 Fläche einnimmt, so daß auf 1 nm^2 ($= 100 \text{ \AA}^2$) etwa 4,8 Hydroxylgruppen in monomolekularer Schicht untergebracht werden können^{9, 10}. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse nach der oben angeführten Formel ergibt aber, daß die Zahl der Hydroxylgruppen in Wirklichkeit größer ist.

Das große Adsorptionsvermögen der Silanolhydroxylgruppen führt zur Chemisorption von Wassermolekülen. Letztere treten bei der Aktivierung¹¹ teilweise aus der Silikageloberfläche aus.

Die thermische Analyse, durch welche die Gesamtwassermenge bestimmt wird (Abb. 2), liefert keine direkte Information über deren Bindungsart mit dem Silikatskelett. Alle Thermogramme des von

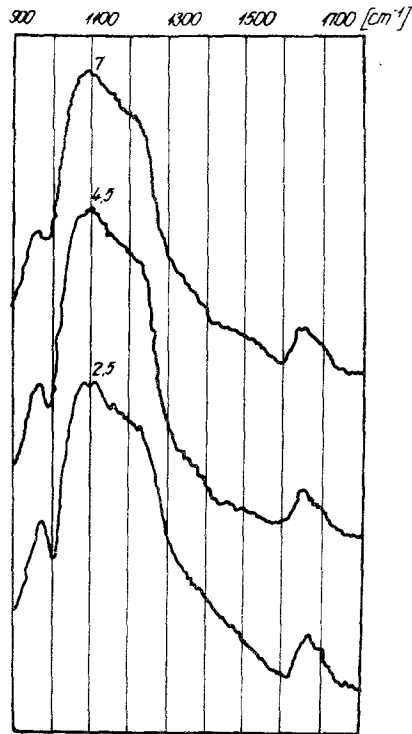
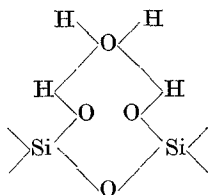


Abb. 3. IR-Spektrum des Silikagels im Bereich der Deformationsschwingungen 1800—900 cm^{-1} (Apparat: UR-20, Zeiss-Jena)

uns erhaltenen Silikagels zeigen einen endothermen Effekt bei etwa 120 °C, gefolgt von einem exothermen bei 230 °C. Bis zu dieser Temperatur hat sich das oberflächenadsorbierte und kapillarkondensierte Wasser vollkommen abgeschieden; infolgedessen findet eine teilweise Umgruppierung der Bauelemente statt. An der Oberfläche bleiben jetzt nur die Silanolhydroxylgruppen.

Die Adsorption von Wassermolekülen vollzieht sich, indem sich durch Wasserstoffbindungen an zwei OH-Gruppen ein Molekül Wasser nach folgendem Schema anschließt^{12, 13}.

Die am besten ausgeprägte Absorptionsbande im IR-Spektrum des Präparats liegt bei 1100 cm^{-1} ; das ist die Deformationsschwingung von Hydroxylgruppen (Abb. 3).



Auf derselben Abbildung ersieht man bei 1630 cm^{-1} die charakteristische Deformationsschwingung für molekular gebundenes Wasser. Eine breite Valenzschwingungsbande liegt im Bereich 3700 bis 3200 cm^{-1} (Abb. 4)*.

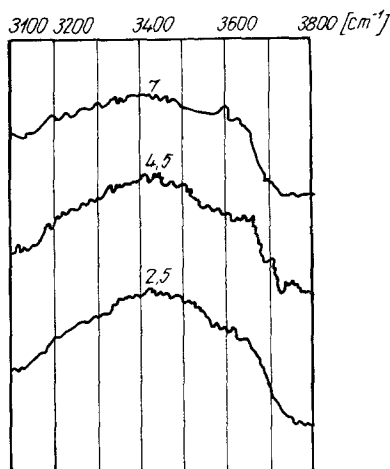


Abb. 4. IR-Spektrum des Silikagels im Bereich der Valenzschwingungen $3800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$

Schlußfolgerungen

Es wurden die Bedingungen zur Herstellung von feinporösem, lockerem Silikagel festgestellt, das zu Chromatographiezwecken ohne weitere Bearbeitung geeignet ist.

Die große Anzahl der OH-Gruppen an den inneren Oberflächen bestimmt das große Adsorptionsvermögen des Präparats.

* Die Deformationsschwingungen für freie OH-Gruppen erscheinen bei $870\text{--}790\text{ cm}^{-1}$, während für die Valenzschwingungen eine schmale Bande um 3770 cm^{-1} beobachtet wird.

Die merkbare Bandverschiebung und Bänderweiterung im IR-Spektrum spricht dafür, daß die anwesenden OH-Gruppen mittels Wasserstoffbindungen gebunden sind.

Literatur

- ¹ Anon., Chem. Eng. News **31**, 2074 (1953).
- ² K. Unger, Angew. Chem. **84**, 331 (1972).
- ³ P. Günther und F. Zeitler, DBP 1 025 403 (1962).
- ⁴ E. Milton, US-Patent 3 070 426 (1962).
- ⁵ M. B. Zelikin und L. W. S'itnik, UdSSR-Patent 245 043 (1969).
- ⁶ M. B. Zelikin, UdSSR-Patent 254 493 (1970).
- ⁷ J. Bastik, Bull. soc. chim. France **20**, 437 (1953).
- ⁸ R. K. Ailer, Kolloidnaja chimija kremnesema i silikatov. Moskau, 1959.
- ⁹ V. Ja. Daw'idov, A. V. Kiselev und W. I. L'igin, Trans. Faraday Soc. **60**, 2254 (1964).
- ¹⁰ L. T. Schurawlev und A. W. Kiselev, J. Phys. Chem [UdSSR] **39**, 453 (1973).
- ¹¹ H. Halpaap, J. Chromatogr. **78**, 77 (1973).
- ¹² A. W. Kiselev und W. I. L'igin, Kolloidn. J. [UdSSR] **21**, 581 (1959).
- ¹³ A. W. Kiselev und W. I. L'igin, Usp. chim. [UdSSR] **31**, 351 (1962).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

A. Z. Zaprjanowa
Pharmazeutische Fakultät
Höheres Institut für Medizin
ul. Ekzarch Jossif 15
Sofia
Bulgarien