

Über Silicagel*

Von H. W. KOHLSCHÜTTER

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

1

Das Handelspräparat Silicagel kennt jeder Chemiker aus eigener Anschauung. Systematische Untersuchungen an diesem gleichzeitig harten und porösen Stoff haben vor etwa siebzig Jahren begonnen. Bis in die Gegenwart hat Silicagel immer wieder Anlaß gegeben zu neuen wissenschaftlichen Fragestellungen oder zur Anwendung neuer Methoden.

FARADAY benutzte einmal die brennende Kerze als Ausgangspunkt für eine nach vielen Richtungen sich ausdehnende naturkundliche Betrachtung. Beinahe könnte das Thema Silicagel zu einem ähnlichen Versuch verleiten. Silicagel erscheint im natürlichen Kreislauf der Kieselsäure. Dieser Kreislauf beginnt an der Silicatkruste der Erde. Er führt durch weite Bereiche der unbelebten und der belebten Natur. Er endet wieder bei der Verkieselung. Angeschlossen an diesen Kreislauf ist die künstliche Chemie der Siliciumverbindungen und des elementaren Siliciums mit ihren für die gesamte Technik wichtigen Anwendungen.

In diesem Vortrag wird die Betrachtung über Silicagel nicht ausgeweitet. Sie wird eng begrenzt. Das erhärtete Präparat, das sogenannte Xerogel, wird als gegeben angenommen. Es wird in seinem fertigen Zustand beschrieben. Aber auch dazu werden nur einige wenige Untersuchungen herangezogen, die auf dem von vielen Forschern begangenen Weg liegen.

2

Silicagel kann als hochmolekulare Substanz beschrieben werden: Es entsteht durch Kondensation von Kieselsäuren. Silicagel kann aber auch als disperse Substanz beschrieben werden: Es bildet eine weitgehend aufgeteilte feste Phase. Beide Betrachtungsweisen gehen ineinander über, wenn festgestellt wird: Silicagel enthält eine *Gerüstsubstanz* und ein entsprechendes *Hohlraumssystem*; die *Oberfläche* der Gerüstsubstanz ist über das Hohlraumssystem zugänglich; da die spezifische Oberfläche (m^2 je g Substanz) groß ist, kommen auch schon in den Eigenschaften der Oberfläche wesentliche Eigenschaften der Gerüstsubstanz zur Geltung.

* Vortrag, gehalten in der Sitzung der Berner Chemischen Gesellschaft am 9. Dezember 1959.

G. KÄMPF¹ hat an einem Korn eines gereinigten engporigen Silicagelpräparates sowohl in direkter Präparation (nach Mahlung) als auch über Ultramikrotom-schnitte elektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt. Bei exakter Fokussierung entstanden kontrastarme Aufnahmen. Kontrastreiche Aufnahmen wurden durch Defokussierung erhalten, wenn die Breite der entstehenden Fresnel-Säume dem Durchmesser der Poren entsprach. Aus Fokussierungsserien zwischen fokussierten und defokussierten Bildern konnte der Porenradius ermittelt werden. Er betrug etwa 14 Å. (Abb. 1).

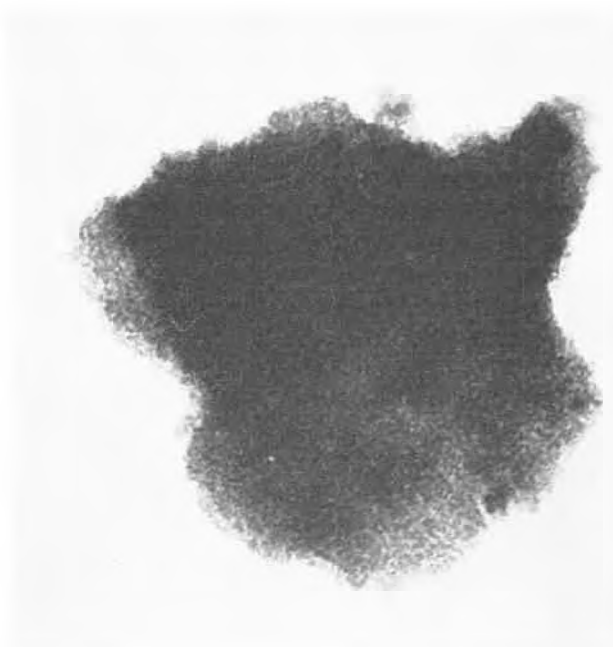


Abb. 1

Charakteristisch für den Festkörper Silicagel ist die sich immer wieder bestätigende Erfahrung, daß Untersuchungen, die von der Frage nach der Gerüstsubstanz oder von der Frage nach dem Hohlraumssystem oder von der Frage nach der Oberfläche ausgehen, ineinander greifen. Die Grundfrage, die anfangs an Silicagel gestellt werden mußte, war natürlich die Frage nach der Zu-

¹ G. KÄMPF, *Vierter Internationaler Kongreß für Elektronenmikroskopie*, Berlin 1958.

sammensetzung der Gerüstsubstanz, d.h. nach dem analytischen Verhältnis von Siliciumdioxid zu chemisch gebundenem Wasser. Schon bei den ersten Versuchen zur Beantwortung dieser Frage entstand die Schwierigkeit, das chemisch gebundene Wasser in der Gerüstsubstanz von dem Wasser im Hohlraumsystem genau zu unterscheiden. Dampfdruckmessungen gaben die ersten Aufschlüsse über das Hohlraumsystem. Das Prinzip für die molekulare Struktur der Gerüstsubstanz wurde später erkannt. Heute steht im Vordergrund des Interesses die Erfahrung, daß die Oberfläche der Gerüstsubstanz SiOH-Gruppen enthält und daß auf den Funktionen dieser oberflächenständigen SiOH-Gruppen viele der praktisch wichtigen Anwendungen von Silicagel beruhen.

3

Der Nachweis der oberflächenständigen SiOH-Gruppen wurde mit physikalischen und mit chemischen Methoden geführt².

MCDONALD² hat an Silicagelpräparaten mit verschiedener Vorgeschichte IR-Absorptionsspektren aufgenommen. Er hat diese Spektren möglichst genau ausgemessen und eine Liste der durch geringe Differenzen ihrer Frequenzlage unterscheidbaren SiOH-Gruppen aufgestellt. SiOH-Gruppen, deren Frequenzlage durch Adsorption inerte Gase an Silicagel beeinflusst wurde, erschienen als Bestandteile der für die Gase zugänglichen Oberfläche der Gerüstsubstanz. MCDONALD hat seine Einzelbeobachtungen durch die Bemerkung zusammengefaßt: "In contrast to standard methods of surface chemistry, which usually measure average properties of the collection of chemical functional groups at interfaces, infrared techniques measure directly specific properties of individual types of functional groups." Zu den vielen Untersuchungen, bei denen sich Eigenschaften (im Sinne von MCDONALD «mittlere» Eigenschaften) von SiOH-Gruppen auswirken, gehören auch Messungen des Hohlraumvolumens von engporigen Silicagelpräparaten mit Wasser und Messungen der Umsetzung von Silicagel mit Trimethylsiliciummonochlorid.

Zur Messung des Hohlraumvolumens³: Gereinigtes Silicagel wurde im Hochvakuum entgast, bei konstanter Temperatur über den Druckbereich $p/p_0 = 0$ bis 1 mit Wasserdampf beladen und wieder entladen. Dabei gab in üblicher Weise p_0 den Wasserdampfdruck über einer freien Oberfläche von flüssigem Wasser, p den Wasserdampfdruck über dem Wasser des Hohlraumsystems an. Bei dem Wert $p/p_0 = 1$ wurde der Endpunkt der Adsorptionsisotherme erreicht. Dieser Punkt zeigte an, welche Menge Wasser vom Silicagel bis zur vollständigen

Füllung seines Hohlraumsystems mit flüssigem Wasser aufgenommen worden war. Diese Wassermenge ließ sich als ein Wasservolumen ausdrücken. Nach überlieferten Vorstellungen sollte dieses Wasservolumen dem Volumen des Hohlraumsystems entsprechen. Berechnungen des Hohlraumvolumens, die andere experimentelle Grundlagen, z. B. die Oberfläche der Gerüstsubstanz und den Radius der Poren, benutzten, führten jedoch zu abweichenden Ergebnissen. Übereinstimmung konnte erst durch die Einführung eines Strukturbildes erreicht werden, das sich auf die erste Adsorptionsschicht von Wassermolekülen an der Oberfläche des Silicagels bezog. In diesem Strukturbild wurde jeder oberflächenständige SiOH-Gruppe je ein H₂O-Molekül zugeordnet:



Für dieses H₂O-Molekül mußte also das Flächenäquivalent gleich sein dem Flächenäquivalent einer SiOH-Gruppe. Das letztere konnte aus der Struktur der kristallisierten SiO₂-Modifikationen abgeleitet werden. Auf diesem Wege ergab sich für die H₂O-Moleküle der ersten Adsorptionsschicht eine Packung, die weniger dicht ist als die Packung der H₂O-Moleküle in der flüssigen Phase Wasser, die sich schließlich bei der Füllung des Hohlraumsystems ausbildet. Bei einem engporigen Silicagelpräparat mußte den Unterschieden der Packung der H₂O-Moleküle offenbar durch eine Korrektur Rechnung getragen werden. Es schien nicht zulässig zu sein, das Wasservolumen am Endpunkt der Adsorptionsisotherme unmittelbar dem Hohlraumvolumen gleichzusetzen. Bei einem weitporigen Silicagelpräparat trat die Notwendigkeit einer solchen Korrektur nicht so deutlich in Erscheinung.

Für ein Silicagelpräparat mit dem ziemlich einheitlichen Porenradius von etwa 15 Å wurde ein Durchmesser des H₂O-Moleküls in der ersten Adsorptionsschicht von etwa 22 Å ermittelt. Dieser Durchmesser war größer als 12 Å, der für flüssiges Wasser angenommen werden darf.

In Tabelle 1 sind die physikalischen und die chemischen Meßmethoden zusammengestellt, die auf ein gemeinsames Standardpräparat von Silicagel angewandt wurden und insgesamt zur experimentellen Begründung des kurz geschilderten Strukturbildes beitrugen. In Klammern sind die Eigenschaften des Systems Silicagel/Wasser genannt, die mit diesen Methoden bestimmt wurden.

Diese Tabelle kann die ausführliche Beschreibung des Verfahrens nicht ersetzen. Sie illustriert jedoch noch einmal die folgende allgemeine Erfahrung: Es bedeutet immer eine Förderung der Kenntnisse über Silicagel, wenn verschiedenartige Meßmethoden (z. B. Nr. 1 bis 7 in Tabelle 1) auf ein gemeinsames Standardpräparat angewandt und wenn die Messungen an Sinterungsstufen wiederholt werden können, die durch einfache systematisch variierte Operationen aus dem Standardpräparat hergestellt wurden (z. B. einstündiges Erhitzen kleiner

² P. C. CARMAN, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 964. M. LIEFLÄNDER und W. STÖBER, *Z. Naturforsch.* 15b (1960) 411. R. S. MCDONALD, *J. Physic. Chem.* 62 (1958) 1168.

³ H. W. KOHLSCHÜTTER und G. KÄMPF, *Z. anorg. allg. Chem.* 292 (1957) 298. G. KÄMPF und H. W. KOHLSCHÜTTER, *Z. Elektrochem.* 62 (1958) 958. G. KÄMPF und H. W. KOHLSCHÜTTER, *Z. anorg. allg. Chem.* 294 (1958) 10.

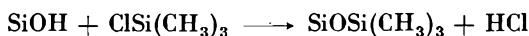
Tabelle 1: Messungen an einem engporigen Standardpräparat von Silicagel und seinen Sinterungsstufen (Vorerhitzung im Hochvakuum bei 100, 400, 700, 1000°C)

1. Adsorptionsisotherme (Sättigungsvolumen des Hohlraum-systems)
2. Desorptionsisotherme (mittlerer Porenradius des Hohlraum-systems; Wasserabspaltung aus SiOH-Gruppen; Rückbildung von SiOH-Gruppen)
3. Elektronenmikroskopische Abbildung (mittlerer Porenradius und Porenform des Hohlraum-systems)
4. BET/N₂ (spezifische Oberfläche der Gerüstsubstanz)
5. BET/H₂O (Menge des Wassers in der ersten Adsorptionsschicht)
6. Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel $\tan \delta$ (Beiträge des Wassergehaltes zu dielektrischen Eigenschaften
 - a) durch Atom- und Elektronenpolarisation,
 - b) durch Orientierungspolarisation der H₂O-Moleküle; qualitative Änderungen der Bindungsfestigkeit der H₂O-Moleküle an die Oberfläche der Gerüstsubstanz bei zunehmender Wasserbeladung)
7. Umsetzung mit (CH₃)₃SiCl (Aufteilung des Gesamtwassergehaltes in chemisch gebundenes Wasser und Kapillarwasser; Wasserabspaltung aus SiOH-Gruppen; Rückbildung von SiOH-Gruppen)

Mengen im Hochvakuum bei 100, 400, 700, 1000°C). Wenn diese präparative Voraussetzung erfüllt ist, können Ergebnisse verschiedenartiger Meßmethoden miteinander in Beziehung gebracht und die nachteiligen Einflüsse der speziellen Vorgeschichte von Silicagelpräparaten auf ihre Eigenschaften zumindest teilweise ausgeschaltet werden.

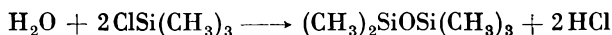
Bei der Messung der dielektrischen Eigenschaften (Nr. 6 in Tabelle 1) wurde ein sprunghafter Übergang von sogenanntem chemisch gebundenem Wasser zu sogenanntem freiem Wasser nicht erkannt. Bei der Anwendung der chemischen Methode (Nr. 7 in Tabelle 1) wurde das Ziel verfolgt, chemisch gebundenes und freies Wasser durch chemische Definition zu unterscheiden.

Zur Umsetzung von Silicagel mit Trimethylsiliciummonochlorid⁴: Für den Versuch, chemisch gebundenes und freies Wasser zu unterscheiden, beanspruchen chemische Reaktionen Interesse, von denen erwartet werden darf, daß sie mit unterscheidbaren Reaktionsprodukten einerseits das chemisch gebundene Wasser, andererseits das freie Wasser erfassen. Setzt man bei Raumtemperatur Silicagel mit einem großen Überschuß von flüssigem Trimethylsiliciummonochlorid um, dann reagieren SiOH-Gruppen nach



unter Bildung neuer SiOSi-Brücken an der Oberfläche,

freie Wassermoleküle nach

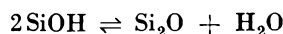


unter Bildung flüchtiger Reaktionsprodukte.

⁴ H. W. KOHLSCHÜTTER, P. BEST und G. WIRZING, *Z. anorg. allg. Chem.* 285 (1956) 236. Dissertation G. WIRZING, Technische Hochschule Darmstadt, D 17 (1957).

Beide Reaktionen lassen sich durch vollständige chemische Analyse der Reaktionsprodukte verfolgen. Ihre Anwendung auf ein engporiges Standardpräparat (vgl. Tabelle 1), das vor der Umsetzung zunächst im Hochvakuum auf 100, 400, 700, 1000°C erhitzt worden war und dessen Hohlraum-system vor der Umsetzung nicht mehr oder aber bei Raumtemperatur wieder mit Wasser gefüllt worden war, lieferte zwei Ergebnisse:

1. Während der Herstellung der Sinterungsstufen bei 400, 700, 1000°C war Wasser aus SiOH-Gruppen abgespalten worden. Während der Wiederbeladung der auf Raumtemperatur abgekühlten Sinterungsstufen mit Wasser bildeten sich SiOH-Gruppen zurück. Diese Vorgänge können formal durch die Gleichungen



beschrieben werden. Sie fehlten bei der auf nur 100°C vorerhitzten Sinterungsstufe fast vollständig. Die Vernichtung von SiOH-Gruppen nahm bei dem Übergang zu den immer höher vorerhitzten Sinterungsstufen natürlich zu. Die Rückbildung von SiOH-Gruppen erreichte bei den auf mittlere Temperaturen (400, 700°C) vorerhitzten Sinterungsstufen den relativ größten Umfang.

2. Die Umsetzung der auf 100° vorerhitzten Sinterungsstufe mit Trimethylsiliciummonochlorid verlief nicht vollständig. Sie ermöglichte jedoch eine quantitative Bilanz für den Wassergehalt, wenn die chemische Analyse des festen Reaktionsproduktes auf die Bestandteile Si, C, H, Cl ausgedehnt wurde. Es konnten unterschieden werden:

Kapillarwasser, das nicht in Form von SiOH-Gruppen vorlag (H₂O/SiO₂ = 0,9).

Chemisch gebundenes Wasser, das in Form von SiOH-Gruppen vorlag und von (CH₃)₃SiCl erfaßt wurde (H₂O/SiO₂ = 0,0507).

Chemisch gebundenes Wasser, das in Form von SiOH-Gruppen vorlag, aber von (CH₃)₃SiCl nicht erfaßt wurde (H₂O/SiO₂ = 0,1262).

Die verschiedenen Anteile des Wassergehaltes wurden einheitlich auf das analytische Molverhältnis H₂O/SiO₂ umgerechnet.

Beide Ergebnisse machen anschaulich, welche Aufschlüsse die Umsetzung mit Trimethylsiliciummonochlorid für Silicagel lieferte und welche Grenzen einer Auswertung dieser Umsetzung gezogen sind. Dadurch, daß die Umsetzung an vier Sinterungsstufen eines gemeinsamen Standardpräparates ausgeführt wurde, konnten die Vorgänge der Vernichtung und der Rückbildung von SiOH-Gruppen erkannt werden. Dies hatte Bedeutung für die Interpretation der Adsorptions- und Desorptionsisothermen für Wasser, die an denselben Präparaten aufgenommen worden waren:

Die Desorptionsisotherme der auf 100°C vorerhitzten Sinterungsstufe erreichte den Ausgangspunkt der Adsorptionsisotherme. Das adsorbierte Wasser konnte bei gleicher Temperatur quantitativ desorbiert werden. Die Adsorption von Wasser hatte an einer Oberfläche stattgefunden, deren SiOH-

Gruppen noch erhalten waren und an der kein adsorbiertes Wasser für die Rückbildung von SiOH-Gruppen verbraucht wurde.

Die Desorptionsisothermen der auf 400, 700, 1000°C vorerhitzten Sinterungsstufen erreichten den Ausgangspunkt der Adsorptionsisothermen nicht mehr. Adsorbiertes Wasser konnte bei gleicher Temperatur nicht mehr quantitativ desorbiert werden. Die Adsorption hatte an einer Oberfläche stattgefunden, deren SiOH-Gruppen während der Vorerhitzung teilweise vernichtet worden waren und an der während der Adsorption eine Rückbildung von SiOH-Gruppen stattfand. Ein Teil des molekular adsorbierten Wassers wurde chemisch in SiOH-Gruppen gebunden.

Der Nachweis, daß Trimethylsiliciummonochlorid nicht alle SiOH-Gruppen erfaßte, war für das eingesetzte engporige Silicagelpräparat charakteristisch. Er bedeutete aber auch, daß die Umsetzung mit Trimethylsiliciummonochlorid keine isolierte analytische Methode ist, die ohne *zusätzliche Untersuchungen* auf beliebige andere Silicagelpräparate zur Bestimmung des Gesamtgehaltes von SiOH-Gruppen übertragen werden kann. Diesem analytischen Problem haben sich NOLL und DAMM⁵ unter Anwendung der Karl-Fischer-Titration von Wasser gewidmet.

Durch die partielle Umwandlung oberflächenständiger SiOH-Gruppen in SiOSi(CH₃)₃-Gruppen wird das hydrophile Silicagel hydrophob. Die Reaktion von Silicagel mit Trimethylsiliciummonochlorid hat deswegen gleichzeitig Aufschlüsse über das hydrophile und über das hydrophobe Silicagel geliefert. Obschon bisher keine Erscheinungen auftraten, die im Widerspruch zu der Formulierung der Reaktion stehen, muß diese als Oberflächenreaktion eines festen Stoffes besonders kritisch betrachtet werden. Einfacher liegen die Verhältnisse bei der analogen Umsetzung niedermolekularer und kristallisierter Silanole. Hier können die Ausgangs- und die Endprodukte nicht nur durch chemische Analyse, sondern auch durch Molekulargewichtsbestimmungen und durch Kristallstrukturbestimmungen kontrolliert werden. Die Reaktion



bestätigte die Erfahrungen über die Reaktionsweise von SiOH-Gruppen an Silicagel.

4

Mit Funktionen der oberflächenständigen SiOH-Gruppen muß auch bei der Adsorption gelöster Stoffe an Silicagel aus wäßrigen Lösungen gerechnet werden. Eine besondere Erscheinung im Rahmen der hierzu bekannten Adsorptionseffekte ist die Adsorption von Kationen aus sauren Lösungen hydrolysierender Metallsalze.

KAUTSKY und WESSLAU⁶ hatten beim Durchfluß gepufferter Thoriumnitratlösungen (pH etwa 3) durch eine Silicagelsäule festgestellt, daß Thoriumionen in der Säule zurückgehalten werden und mit starker Säure

(pH < 3) wieder von Silicagel abgelöst werden können. Sie formulierten diese Beobachtung mit einer Gleichung, die einen einfachen Ionenaustausch an SiOH-Gruppen vermuten ließ:



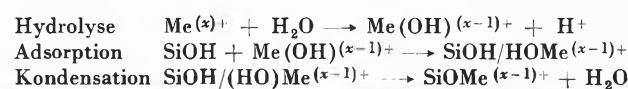
Systematische Untersuchungen⁷ über

die Art der Kationen, für die starke Adsorptionseffekte beobachtet werden können,

die spezielle Chemie der Lösungen, aus denen Kationen adsorbiert werden,

die Bedingungen, unter denen Adsorption eintritt bzw. ausbleibt,

führten zu einem Schema, durch welches die Vorgänge in den Systemen Silicagel/wäßrige Metallsalzlösungen etwas umständlicher, aber auch etwas vorsichtiger beschrieben werden:



Dieses Schema soll folgendes zum Ausdruck bringen: Aus sauren Metallsalzlösungen adsorbiert Silicagel solche Kationen, für die bekannt ist, daß sie in der Lösung als primäre lösliche Hydrolyseprodukte Hydroxo-Komplexe bilden. Die Bedingungen, unter denen die Adsorption stattfindet, fallen zusammen mit den Bedingungen, unter denen in der Lösung Hydroxo-Komplexe entstehen. Bei dem sogenannten Adsorptionsvorgang wird Säure frei. Ob sich eine Kondensation anschließt, ob Adsorption der Hydroxo-Komplexe und Kondensation unterschieden werden können, ist noch unbekannt. Sicher ist, daß die Bruttoreaktion für starke Adsorptionseffekte nicht den Charakter eines einfachen Ionenaustauschs hat. Adsorption von Hydroxo-Komplexen an SiOH-Gruppen könnte analog der Adsorption von Ammino-Komplexen an SiOH-Gruppen auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden.

Die Tatsache, daß bei der Einwirkung von Lösungen hydrolysierender Metallsalze auf Silicagel die *Hydrolyse ein Teilvorgang im gesamten Adsorptionsvorgang* ist, ergibt bei der Aufnahme von Adsorptionsisothermen in geschlossenen Systemen (Silicagel als Bodenkörper, überstehende Lösungen verschiedener Konzentration) sehr oft einen komplizierten Kurvenverlauf. Das ist verständlich. Man ändert ja mit der Konzentration die stofflichen Bestandteile und den pH-Wert der Lösungen, verursacht also Vorgänge in der Lösung, die sich u. U. gegenläufig auf die Adsorption an Silicagel auswirken können. Vgl. dazu Abb. 2. Die Aufklärung solcher Erscheinungen wird wesentlich erleichtert, wenn man bei der apparativen Anordnung vom geschlossenen System zum offenen System übergeht, d.h. Metallsalzlösungen nicht über Silicagel stehen, sondern durch eine Silicagel-

⁵ K. DAMM und W. NOLL, *Kolloid-Z.* 169 (1960) 18.

⁶ H. KAUTSKY und H. WESSLAU, *Z. Naturforsch.* 9b (1954) 569.

⁷ H. W. KOHLSCHÜTTER, *Z. analyt. Chem.* 166 (1959) 262, 167 (1959) 264.

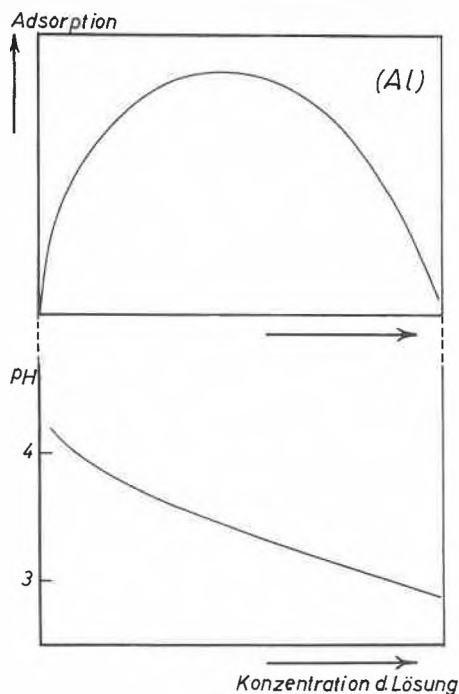


Abb. 2

säule fließen läßt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind insgesamt ein gutes Beispiel für die Vorzüge der Säulentechnik. Man orientiert sich zweckmäßig nach den Typen der an der Säule möglichen Meßmethoden.

Adsorptionstest

Das einfachste und schnell auf viele Metallsalzlösungen übertragbare Verfahren ist die Aufnahme eines Diagramms, das als Adsorptionstest bezeichnet werden kann. Hergestellt werden Lösungen eines einzelnen Metallsalzes mit immer gleichem Metallgehalt. Variiert wird nur der Hydrolysegrad des gelösten Salzes durch Zusätze von Säure oder Lauge. Auf genormte Silicagelsäulen werden immer gleiche Volumina der Lösungen aufgegeben. Bestimmt wird für jeden Ansatz der in der Säule zurückgehaltene Anteil des Metalls in Prozenten und der mit Wasser auswaschbare Anteil des Metalls in Prozenten. So entstanden z.B. für 0,1-*m* Berylliumchloridlösungen und für 0,1-*m* Eisen(III)-Nitratlösungen die Kurven der Abb. 3a und b. Auf den Abszissen wurde das analytische Verhältnis Mol Salz (gelöst) : Mol Säure oder Lauge (zugesetzt) aufgetragen. Durch die Variationen dieses Verhältnisses war der Hydrolysegrad des gelösten Salzes geändert worden. Auf den Ordinaten wurde der prozentuale Anteil des von der Säule zurückgehaltenen Metallgehaltes aufgetragen.

Zu Abb. 3a: Mit zunehmendem Hydrolysegrad des gelösten Salzes nimmt der Adsorptionseffekt für das Metall stetig zu (Be).

Zu Abb. 3b: Mit zunehmendem Hydrolysegrad des gelösten Salzes nimmt der Adsorptionseffekt für das Metall im Bereich der geringeren Hydrolysegrade zu, im

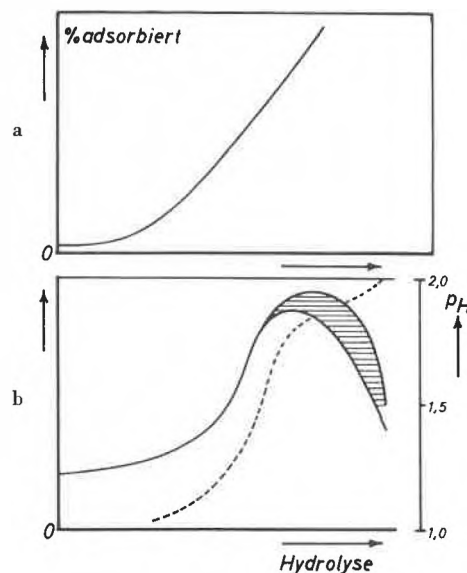


Abb. 3

Bereich der höheren Hydrolysegrade wieder ab. Im Bereich der höheren Hydrolysegrade nimmt der Adsorptionseffekt ohne äußere Eingriffe in die Zusammensetzung der Lösung mit der Zeit ab. In diesem Bereich «altern» die Lösungen. Die primären und an Silicagel adsorbierbaren Hydrolyseprodukte verändern sich durch sekundäre Vorgänge; sie gehen in weniger bzw. nicht adsorbierbare Produkte über. Der Bereich, in dem diese Alterung auftritt, ist schraffiert gezeichnet. Diese Abbildung enthält noch einen weiteren wichtigen Hinweis. Die gestrichelte Kurve gibt die pH-Werte der auf die Säule aufgegebenen Lösungen an. Mit zunehmendem Hydrolysegrad ändert sich der pH-Wert nur in einer Richtung. In deutlichem Gegensatz dazu zeigt die Abhängigkeit des Adsorptionseffektes vom Hydrolysegrad eine Umkehr. Man sieht daraus, daß keine einfache Beziehung zwischen dem pH-Wert der aufgegebenen Lösungen und dem Adsorptionseffekt besteht. Änderungen des pH-Wertes haben offensichtlich nur einen indirekten Einfluß auf den Adsorptionseffekt. Die eigentlichen Ursachen für die Besonderheiten des Adsorptionseffektes müssen in den stofflichen Bestandteilen der Lösungen gesucht werden (Fe).

Adsorptionsteste wurden aufgenommen für Be-, Al-, Fe^{III}-, Cr^{III}-, Ti^{III}-, Bi-, UO₂-, Th-, Zr-Salze. Jedem Diagramm wurden die Kenntnisse zugeordnet, die über die Art der löslichen Hydrolyseprodukte vorliegen. Für keines der genannten Salze enthält die Literatur endgültige Aussagen über die löslichen Hydrolyseprodukte. Aber für alle diese Salze sind einige allgemeine Aussagen experimentell begründet worden:

Primäre Hydrolyseprodukte sind Kationen-Hydroxo-Komplexe.

Die Hydroxo-Komplexe können ein- oder mehrkernig sein.

An primären Hydrolyseprodukten können sich sekundäre Vorgänge, etwa im Sinn von Kondensationsreaktionen, abspielen.

Wendet man nur diese allgemeinen Aussagen auf die Diagramme des Adsorptionstestes an, dann ergibt sich widerspruchlos:

Jede Veränderung an der Zusammensetzung der Metallsalzlösungen, die Hydrolyse und damit Bildung von Kationen-Hydroxo-Komplexen begünstigt, erhöht die Adsorptionseffekte.

Jede Veränderung der Metallsalzlösungen, die auf sekundären Vorgängen in den primären Hydrolyseprodukten (etwa im Sinne von Kondensationsreaktionen) beruht, erniedrigt die Adsorptionseffekte.

An Silicagel adsorbierbar sind ein- und mehrkernige (nieder- und höhermolekulare) Hydroxokomplexe, aber nicht beliebig hochmolekulare Hydrolyseprodukte.

Vollständige Hydrolyse unter Bildung kolloider Hydrolyseprodukte führt in vielen Fällen zu sehr geringen Adsorptionseffekten; Silicagel wirkt dabei nicht als Filter für kolloide Produkte.

Der Adsorptionstest spricht, wenn er unter genormten Bedingungen ausgeführt wird, empfindlich auf Hydrolyse der gelösten Metallsalze sowie auf die Überlagerung primärer und sekundärer Vorgänge bei fortschreitender Hydrolyse an. Die stofflichen Verhältnisse werden beim Übergang von 2- zu 3- und schließlich zu 4-wertigen Metallen immer komplizierter. Selbst bei den letzteren (z. B. bei Zr-Salzen) machte diese einfache Ausführung des Adsorptionstestes die Überlagerung der primären und der sekundären Vorgänge noch anschaulich.

Da Konstitutionsformeln für die löslichen Hydrolyseprodukte nicht bekannt sind, muß man sich mit schematischen Formulierungen begnügen. Das ist für das Beispiel der Fe^{III} -Salzlösungen etwa in der Weise möglich:

$\text{Fe}(\text{OH})^{++}$	niedermolekularer (ein-kerniger) Typ eines Hydroxo-Komplexes, an Silicagel adsorbierbar.
$\text{HOFe}(\text{OFe})_x\text{OFeOH}$	höhermolekularer (mehr-kerniger) Typ eines Hydroxo-Komplexes. Bei kleinen Werten für x noch an Silicagel adsorbierbar, bei größeren Werten für x nicht mehr adsorbierbar.

Für das Beispiel der Be-Salzlösungen kann auf den von SILLÉN beschriebenen trimeren Hydroxo-Komplex $(\text{BeOH})_3^{3+}$ verwiesen werden.

Elutionsdiagramme

Unabhängig von den Ergebnissen des Adsorptionstestes sind Messungen der Transportgeschwindigkeit für Kationen über die Länge der Silicagelsäule. Auch diese Messungen liefern Aufschlüsse über die Bedingungen, unter denen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Silicagel auftreten. Aus einem großen Vorratsgefäß fließt das reine Lösungsmittel (Wasser oder eine Puffer-

lösung) mit konstanter Geschwindigkeit durch die Säule. In den konstanten Strom des Lösungsmittels wird ein kleines Volumen der Metallsalzlösung eingeführt. Gemessen wird die Konzentration der Kationen in der aus der Säule abfließenden Lösung. Vgl. dazu Abb. 4. Die

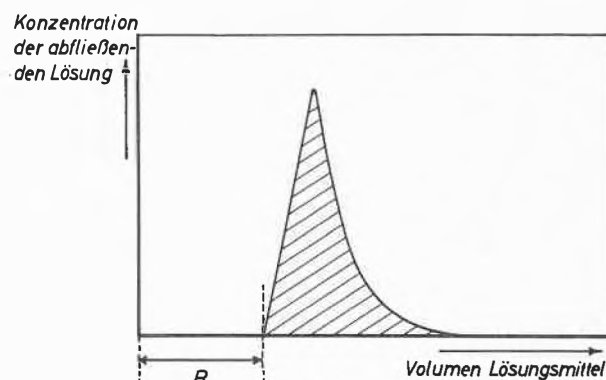


Abb. 4

Strecke R gibt das Volumen Lösungsmittel an, das vom Eintritt des Kations in die Säule bis zum ersten Austritt des Kations aus der Säule durch die Säule floß. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels kann diese Strecke R auch durch eine Zeitangabe beschrieben werden. Kationen, für die bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels verschiedene R -Werte gemessen werden, unterscheiden sich durch ihre Transportgeschwindigkeit; ihre Unterschiede der Transportgeschwindigkeit beruhen auf Unterschieden ihrer Wechselwirkung mit der Silicageloberfläche der Säule.

Der *peak*, der sich in der Elutionskurve an die Strecke R anschließt, charakterisiert den Transport des Kations noch etwas vollständiger. Er ist schmal und symmetrisch, wenn zwischen Kation und Silicagel keine Wechselwirkung stattfand; in diesem Fall entspricht die Strecke R dem Leervolumen der Säule. Der *peak* ist verzerrt und schließt sich erst an eine längere Strecke R an, wenn Wechselwirkungen zwischen Kation und Silicagel den Transport des Kations durch die Säule verzögern. Solche Messungen ergaben:

Die Silicagelsäule differenziert beim Durchfluß von Metallsalzlösungen Kationen, nicht Anionen.

Die R -Werte für Cl^- und SO_4^{--} (mit dem Gegenion Na^+) sind praktisch gleich und unabhängig vom pH -Wert des Lösungsmittels.

Die R -Werte für Kationen hydrolysierender Salze sind vom pH -Wert des Lösungsmittels abhängig, in gewissen pH -Bereichen so stark voneinander verschieden, daß sich beim Durchfluß von Mischlösungen durch die Silicagelsäule eine Trennung der Kationen vollzieht.

Tabelle 2 enthält relative R -Werte für die Anionen Cl^- , SO_4^{--} und für die Kationen Fe^{+++} , Zn^{++} , Cu^{++} . Die R -Werte für die am schnellsten transportierten Anionen wurden hier gleich 1 gesetzt. R -Werte gleich 0 bedeuten,

daß die Kationen quantitativ in der Säule zurückgehalten wurden.

Tabelle 2: Relative R-Werte für Anionen und Kationen und deren Abhängigkeit vom pH-Wert des Lösungsmittels

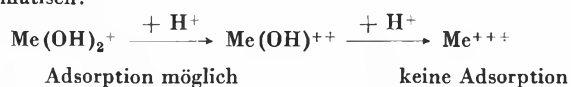
pH der Transportflüssigkeit	Chlorid	Sulfat	Eisen (III)	Zink	Kupfer
3,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
4,5	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0
5,5	1,0	1,0	0	1,0	1,0
6,5	1,0	1,0	0	0,4	0,9
7,3	1,0	1,0	0	0	0,4

Würde man nur auf die Beziehungen zwischen R-Werten und pH-Werten achten, dann würde die Wechselwirkung von Kationen mit Silicagel nur als eine Funktion der pH-Werte der Lösungen erscheinen. Die vollständigen Elutionskurven bestätigten jedoch die Erfahrungen, die mit Hilfe des Adsorptionstestes gemacht wurden. *Mit dem pH-Wert der Lösungen hydrolysierender Salze ändern sich die stofflichen Bestandteile in der Lösung.* Die Aufnahme von Elutionskurven ist ein chromatographisches Verfahren. Mit diesem Verfahren können nicht nur verschiedenartige Kationen einer Mischlösung, sondern auch verschiedenartige Hydrolyseprodukte eines und desselben Kations differenziert werden. Elutionskurven für Fe^{III}-Salzlösungen lieferten eine unabhängige Erklärung für den Adsorptionstest der Fe^{III}-Lösungen: Im Bereich der geringeren Hydrolysegrade lagen Hydrolyseprodukte vor, die stärker mit Silicagel in Wechselwirkung traten; im Bereich der höheren Hydrolysegrade bildeten sich stoffliche Bestandteile, die mit Silicagel weniger bzw. gar nicht mehr in Wechselwirkung traten.

Arbeitsdiagramme für analytische Zwecke

Die bei der Adsorption von Kationen-Hydroxo-Komplexen freiwerdende Säure kompliziert die Vorgänge beim Durchfluß der Metallsalzlösungen durch die Silicagelsäule. In der nachfließenden Lösung werden Hydroxo-Komplexe durch die Säure stufenweise bis zu Aquo-Komplexen abgebaut; die letzteren werden von Silicagel nicht mehr adsorbiert.

Schematisch:



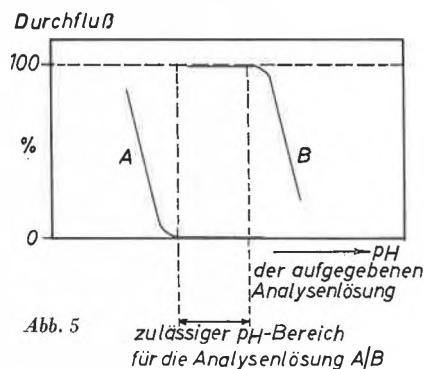
Wenn eine solche Reaktionsfolge in der strömenden Lösung möglich ist, dann ist die Adsorption des betreffenden Kations in der Säule nicht quantitativ. Wird jedoch die freiwerdende Säure durch eine Pufferlösung abgefangen, dann unterbleibt der Abbau der Hydroxo-Komplexe. Dann können Kationen, die bei gegebenem pH-Wert der Lösung Hydroxo-Komplexe bilden, quantitativ von Kationen getrennt werden, die bei diesem pH-Wert immer noch als Aquo-Komplexe vorliegen.

Die Aquo-Komplexe werden aus der Säule ausgewaschen. Die adsorbierten Kationen werden nachträglich mit Säure vom Silicagel abgelöst. Die getrennten Kationen werden maßanalytisch bestimmt.

Bei der Auswahl der Pufferlösung muß darauf geachtet werden, daß die Anionen der Puffersubstanzen die Bildung von Kationen-Hydroxo-Komplexen nicht vollständig unterdrücken. In acetat-gepufferten Lösungen entstehen Hydroxo-Acetato-Komplexe. Die Hydroxo-Gruppe dieser Komplexe bewirkt die Adsorption an Silicagel. Die Acetato-Gruppe des adsorbierten Komplexes kann nachträglich abhydrolysiert werden, ohne daß dabei das Metall in der Säule wandert. Diese Vorgänge sind bei Fe^{III}- oder Ti^{III}-Salzlösungen unmittelbar sichtbar. Für die Fe^{III}-Salzlösungen gilt:

Hydroxo-Acetato-Komplex, gelöst	rot
Hydroxo-Acetato-Komplex, adsorbiert	bräunlich, von Eisendihydroxyd verschieden
Adsorptionszone mit kaltem Wasser ausgewaschen	farblos bis schwach gelblich
Adsorptionszone mit heißem Wasser ausgewaschen	braun, Eisendihydroxydfarbe

Um zu zuverlässigen Arbeitsvorschriften für quantitative Trennungen von Kationenpaaren (A/B) an der Silicagelsäule zu gelangen, nimmt man Arbeitsdiagramme auf. Die Silicagelsäule wird mit einer Standardpufferlösung (Beispiel pH = 5,7) gefüllt. Eine Lösung des Kations A, die 100 mg Metall enthält, wird auf verschiedene pH-Werte gebracht, auf die Säule gegeben, mit der Standardpufferlösung und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Ermittelt wird der pH-Wert der Lösung, der zu einer quantitativen Adsorption des Metallgehaltes in der Säule führt. Analog wird mit der Lösung des Kations B verfahren. Ermittelt wird der pH-Wert der Lösung, bei dem Adsorption des Metalls in der Säule beginnt. Die Differenz beider pH-Werte ist der pH-Bereich, der für die Mischlösung A/B eingehalten werden muß. In diesem pH-Bereich trennt die Silicagelsäule die Kationen A und B quantitativ. Vgl. dazu Abb. 5.



5

Die Anwendung der Säulentechnik in der Chemie des Silicagels ermöglicht das Studium einer großen Zahl von Oberflächenreaktionen und von Transportvorgängen.

Sie läßt sich dadurch erweitern, daß Silicagel zunächst durch Adsorption von Hydroxo-Komplexen aus sauren wäßrigen Lösungen mit Kationen beladen und anschließend beim Durchfluß von Salzlösungen auch zur Differenzierung von Anionen benutzt wird. Transport-

vorgänge für lebenswichtige Kationen und Anionen haben in der Bodenchemie Bedeutung. Das Abfangen von Ionen aus hoch verdünnten Lösungen durch Oberflächenreaktionen ist eine Aufgabe, die bei der Reinigung radioaktiver Abwässer entsteht.