

In der Dünnschicht- und Säulenchromatographie haben sich folgende Materialien als Stationäre Phasen besonders bewährt.

1. Ein Blick ins Kieselgel

Silicagel (Kieselgel) ist eine poröse Form von **Siliciumdioxid (SiO₂)**. Es handelt sich hierbei um eine amorphe Polykieselsäure mit einer großen inneren Oberfläche. Sie entsteht aus vielen Kondensationsreaktionen aus ortho-Kieselsäure Si(OH)₄ bzw. H₄SiO₄.
 $3(\text{HO})\text{Si}-\text{OH} + \text{HO}-\text{Si}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$

Setzt sich die Kondensationsreaktion in alle 3 Raumrichtungen fort, so kann man als Grenzreaktionsgleichung formulieren:
 $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

SiO₂ liegt als Raumnetzstruktur vor: Viele SiO₄-Tetraeder (Si jeweils in der Mitte der Tetraeder, O in den Ecken) sind über ihre Ecken miteinander verknüpft. Jedes O-Atom gehört nur zur Hälfte einem Si-Atom. So kommt die Formel SiO₂ zustande. Der Bau ist jedoch nicht ideal, so dass kein SiO₂-Kristall (das wäre *Quarz*) entsteht, sondern **amorph**. Es gibt zahlreiche Fehlstellen, Lücken etc. so dass ein Material mit großen inneren Oberflächen und porösem Charakter entsteht. An den Randbereichen bzw. den Oberflächen der (SiO₂)_x-Partikel befinden sich neben den **Siloxan-Gruppen** (...Si-O-Si...) noch ...Si-OH-Gruppen (**Silanol-Gruppen**) (vgl. Abb. 1.1)

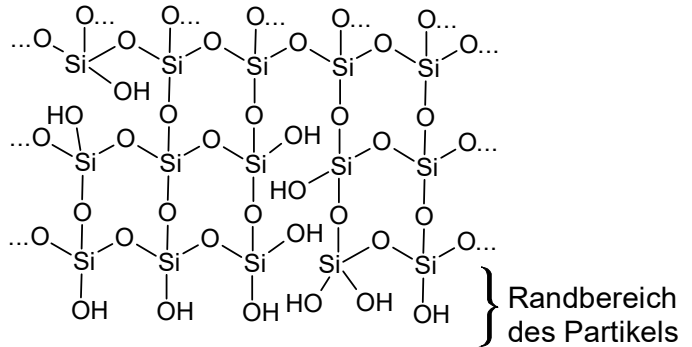


Abb. 1.1 Funktionelle Gruppen in einem Kieselgelpartikel

1.1 Markieren Sie die Fehlstellen, eine Silanol-Gruppe, und eine Siloxan-Gruppe.

Als Trennprinzip hat die Adsorptionschromatographie bei Kieselgel einen größeren Anteil als die Verteilungschromatographie. Durch die SiO₂-Grenzstruktur besitzt die gesamte stationäre Phase ausgesprochen polaren Charakter. Es können also polare Moleküle an den Oberflächen adsorbieren. Sehr stark polare Substanzen lassen sich nicht wieder eluieren und sind deshalb für eine Kieselgel-Normalphasenchromatographie nicht geeignet.

Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Fähigkeit polare Stoffe an die Oberfläche zu adsorbieren (= **Aktivität**) ab. Grund: Als polare Verbindung binden die Wassermoleküle an den polarsten Stellen/Trennböden des SiO₂. Dort können dann keine Analyte mehr adsorptiv binden. Mit steigendem Wassergehalt nimmt der Einfluss des Trennprinzips der Verteilung (Verteilungschromatographie) auf die Trennung zu. Für Kieselgel gibt es folgende Aktivitätsstufen, wobei Stufe I die aktivste Stufe ist, die Fähigkeit polare Stoffe zu adsorbieren, also am größten ist.

Aktivitätsstufe von SiO ₂	I	II	III	IV	V
Wassergehalt (w _%)	0	10	12	15	20

2. Umkehrphasen (*reversed phase*): RP 8, RP 18, RP 30 etc.

An den Oberflächen der Kieselgelpartikel befinden sich OH-Gruppen (*siehe oben*). Dort kann das Material chemisch modifiziert werden. Zur Herstellung von unpolaren Oberflächen können in Kondensationsreaktionen *halogenierte Silane* angehängt, die endständig verschiedene organische Gruppen tragen können.

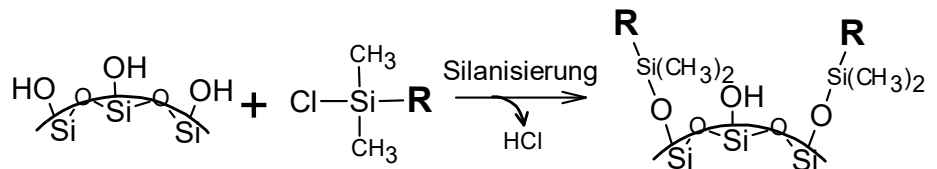


Abb. 4.1: Reaktionsschema zur Bildung von RP-Materialien. Beim **Endcapping** (nicht dargestellt) werden die letzten verbleibenden OH-Gruppen mit Si(CH₃)₃Cl silanisiert, also auch unpolar gemacht. (Quelle: eigenes Werk)

4.1 Wie erklärt sich die Hydrolyseempfindlichkeit der RP-Materialien?

4.2 Unterteilen Sie in folgender Abbildung die stationären Phasen auf Kieselgelbasis in die Kategorien **chirale Phasen**, **mittelpolare Phasen**, **unpolare Phasen** und **polare Phasen**.

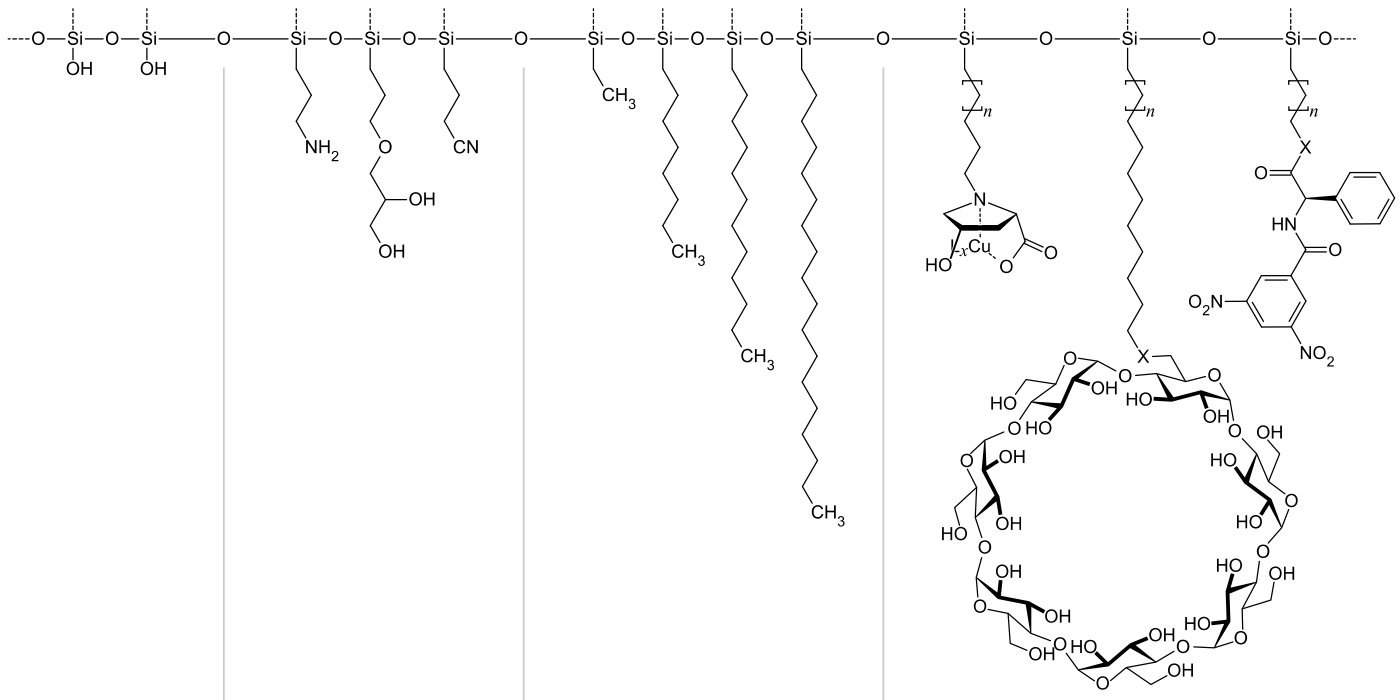


Abb. 4.2: Überblick über stationäre Phasen die auf Kieselgelbasis. Quelle: commons.wikimedia.org. Autor: Sponk

3. Aluminiumoxid

Das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist ein hygroskopisches, weißes, lockeres Pulver, das nicht in Wasser, aber in starken Säuren und Basen löslich ist. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist ein poröses Material, dessen Oberflächenstruktur stark von dem Herstellungsprozess, beziehungsweise dessen Temperatur, beeinflusst werden kann. In der Chromatographie wird es deshalb als *Adsorbens* verwendet. Bei der DC mit Al_2O_3 als stationärer Phase spielt die Adsorption eine viel größere Rolle als die Verteilung zwischen zwei Flüssigkeitsfilmen.

Wie auch beim Kieselgel, gibt es Aluminiumoxid in verschiedenen **Aktivitäten** zu kaufen. Mit zunehmendem Wassergehalt – z.B. aus der Laborluft – sinkt die Fähigkeit Stoffe zu adsorbieren. Es gibt folgende Unterteilung:

Aktivitätsstufe von Al_2O_3	I	II	III	IV	V
Wassergehalt (w%)	0	3	6	10	15

Damit besitzt Al_2O_3 in der Aktivitätsstufe I das höchste Adsorptionsvermögen. Je nach zu trennendem Probengemisch gibt es eine optimale Aktivitätsstufe. Die Aktivität, also die Fähigkeit, polare Stoffe zu adsorbieren, kann durch gezieltes Aufbringen von Wasser(dampf) künstlich herabgesetzt und angepasst werden. Wählt man eine zu kleine Aktivitätsstufe (z.B. I) so kann es zur unbeabsichtigten irreversiblen Bindung stark polarer Substanzen kommen, die also durch das Fließmittel nicht mehr eluiert werden können. Man kann also folgende Faustregel aufstellen: Je polarer die zu trennenden Substanzen, desto höher sollte die Aktivitätsstufe sein.

4. Cellulose

Hierbei handelt es sich um polymere Biomoleküle aus Pflanzen, die aus Glucose-Einheiten aufgebaut sind. Bei Pflanzen bildet Cellulose als Baustoff die Zellwände und verleiht ihr damit die erforderliche Stabilität. Wegen der zahlreichen Hydroxylgruppen handelt es um ein polares Material.

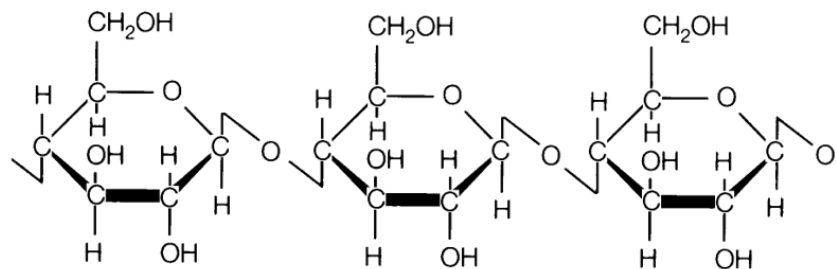


Abb. 3.1: Ausschnitt aus einem Cellulose-Makromolekül