

- [98] F. Barat, L. Gilles, B. Hickel, B. Lesigne, *J. Phys. Chem.* 77, 1711 (1973).  
 [99] B. Neumann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1977.  
 [100] E. San Roman, P. Krebs, U. Schindewolf, *Chem. Phys. Lett.* 49, 98 (1977).  
 [101] S. Gordon, K. H. Schmidt, E. J. Hart, *J. Phys. Chem.* 81, 104 (1977).  
 [102] H. A. Laitinen, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 2241 (1948).  
 [103] K. W. Böddeker, G. Lang, U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 81, 118 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 138 (1969).  
 [104] M. D. Newton in [10], dort S. 2795.  
 [105] B. C. Webster in [10], dort S. 2809.  
 [106] N. R. Kestner in [11], dort S. 1.  
 [107] R. A. Ogg, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 155 (1946).  
 [108] P. Delahay in [11], dort S. 115.  
 [109] D. Postl, U. Schindewolf in [8], dort S. 662.  
 [110] U. Schindewolf in [9], dort S. 485.  
 [111] U. Schindewolf, E. Wolfbeiß, *Chem.-Ing.-Tech.* 48, 63 (1976).

## Porengrößen von Festkörpern

Von István Halász und Kornél Martin<sup>[\*]</sup>

Professor Hermann Hartmann gewidmet

Ein neues, einfaches und schnelles Verfahren, das auf der Methode der Ausschluß-Chromatographie beruht, ermöglicht bei Festkörpern wie Silicagelen die Bestimmung des Porenvolumens, der spezifischen Oberfläche, des Volumens der geschlossenen Poren sowie der Parendurchmesser-Verteilung für Parendurchmesser zwischen 10 Å und 4000 Å. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen der klassischen Methoden (Kapillarkondensation, Quecksilber-Porosimetrie) überein.

### 1. Einleitung

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung von Katalysatoren, Adsorbentien und anderen technisch bedeutenden Festkörpern ist eine wichtige, aber häufig mit großem Zeitaufwand verbundene Aufgabe. Zunächst sollen kurz die Grundlagen der klassischen Methoden wie Kapillarkondensation und Quecksilber-Porosimetrie diskutiert werden.

Ist die Sorptionsisotherme von Stickstoff an Festkörpern bei der Temperatur seines atmosphärischen Siedepunktes<sup>[1]</sup> bekannt, so lässt sich, unter Voraussetzung von Kapillarkondensation, der dem relativen Druck  $p/p_0$  entsprechenden adsorbierten Masse (Volumen) ein Parendurchmesser  $\phi$ <sup>[\*\*]</sup> zuordnen. Ohne Berücksichtigung der vor dem Beginn der Kapillarkondensation adsorbierten Schicht kann  $\phi$  nach

$$\phi[\text{Å}] = \frac{8.28}{\lg(p_0/p)} \quad (1)$$

berechnet werden;  $p_0$  ist der Dampfdruck und  $p$  der jeweilige Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs<sup>[2]</sup>. Berücksichtigt man auch die Adsorptionsschicht, so erhöht sich der nach Gl. (1) berechnete  $\phi$ -Wert druckabhängig z.B. um 9 Å (bei  $p/p_0 = 0.2$ ) oder um 40 Å (bei  $p/p_0 = 0.9$ )<sup>[2]</sup>. Mit der Zunahme des relativen Druckes  $p/p_0$  nimmt jedoch die Meßgenauigkeit ab, so daß man praktisch mit dieser Methode nur Parendurchmesser zwischen 20 Å und 200 Å (höchstens bis 400 Å) bestimmen kann.

[\*] Prof. Dr. I. Halász, Dr. K. Martin<sup>[\*\*]</sup>  
 Angewandte Physikalische Chemie der Universität  
 D-6600 Saarbrücken

[\*\*] Ständige Adresse: Tungsram Forschungsinstitut, Budapest (Ungarn)  
 [\*\*\*] Es wird hier und im folgenden willkürlich vorausgesetzt, daß die Poren zylinderförmig sind.

Der Vergleich der Adsorptionsisothermen eines porenlösen Festkörpers und einer mikroporösen Substanz ( $\phi < 20 \text{ Å}$ ) – die „t-Methode“ – ermöglicht die annähernde Bestimmung der Mikroporengrößen-Verteilung<sup>[3]</sup>.

Bei der Quecksilber-Porosimetrie wird das Eindringen von Quecksilber in den Festkörper unter Druck verfolgt<sup>[4, 5]</sup>. Mit einer empirischen Näherungsformel lässt sich der Parendurchmesser  $\phi$  nach Gl. (2) als Funktion des angelegten Druckes  $p$  berechnen:

$$\phi[\text{Å}] = \frac{150\,000}{p[\text{atm}]} \quad (2)$$

Aus apparativen Gründen können zur Zeit nur Parendurchmesser bestimmt werden, die größer als 75 Å sind. Da die Messungen bis zu 2000 atm Druck erfordern, werden die Meßergebnisse verfälscht, falls das Material während der Messung zusammenbricht.

Zur Aufstellung der vollständigen Parendurchmesser-Verteilung müssen bei jedem Präparat die Kapillarkondensation und die Quecksilber-Porosimetrie angewendet werden, deren Meßbereiche sich partiell überlappen. Die dazu erforderlichen Apparaturen sind kostspielig, ihre Wartung ist aufwendig, außerdem sind allein für die Messungen an einer Probe bis zu 30 Arbeitsstunden erforderlich. Schwierig bei diesen klassischen Methoden ist oft die einwandfreie Bestimmung der Parendurchmesser-Verteilung von feinkörnigen Festkörpern (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_p < 20 \mu\text{m}$ ).

Die spezifische Oberfläche und der mittlere Parendurchmesser (nicht aber die Parendurchmesser-Verteilung) von porösen Materialien können auch durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung<sup>[6, 7]</sup> bestimmt werden.

Im folgenden soll ein neues Verfahren zur Bestimmung der Parendurchmesser-Verteilung von Festkörpern mit der

Methode der Ausschluß-Chromatographie (AC) beschrieben werden<sup>[8, 9]</sup>. Diese Methode ist apparativ einfacher und weniger zeitraubend als die klassischen Methoden. Ein weiterer Vorteil der AC-Methode besteht darin, daß die Messung weder sehr niedrige Temperaturen ( $-183^{\circ}\text{C}$ ) noch extrem hohe Drücke (2000 atm und mehr) erfordert und daß ähnliche Massentransportphänomene wie bei Adsorptions- und bei katalytischen Prozessen auftreten.

Nicht zuletzt soll auch angemerkt werden, daß mit der AC-Methode auch Festkörper untersucht werden können, die in Lösungsmitteln gequollen sind, z. B. Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymere. Mit den klassischen Methoden kann nur im trockenen Zustand gemessen werden.

Es sei schon jetzt auf die Notwendigkeit einiger Randbedingungen hingewiesen, die sowohl bei den klassischen Methoden als auch bei der neuen Methode vorausgesetzt werden müssen.

## 2. Die Ausschluß-Chromatographie

Durch die Ausschluß-Chromatographie (AC)<sup>[10]</sup>, häufig auch als Gel-Permeation<sup>[11]</sup>, Gel-Filtration<sup>[12]</sup> oder als Molekularsieb-Chromatographie<sup>[13]</sup> bezeichnet, lassen sich in der bewegten Phase gelöste Gemische entsprechend der Molekülgröße trennen. Dabei muß das Eluens so gewählt werden, daß die Moleküle der Probesubstanz an der festen stationären Phase nicht sorbiert werden. Meistens – aber nicht ausschließlich – werden Polymergemische getrennt.

Ursprünglich wurden als stationäre Phasen quellbare Polymere (Gele) verwendet. Später zog man auch Festkörper mit starrer Matrix (z. B. poröse Gläser, Silicagele) heran, deren Porenstruktur mit den klassischen Methoden bestimmt werden konnte<sup>[14]</sup>. Die Qualität dieser stationären Phasen wurde häufig durch die AC selbst charakterisiert. Dazu wurde fast ausschließlich der Logarithmus des gewichtsgemittelten Molekulargewichts  $\bar{M}_w$  der polymeren Probesubstanzen als Funktion des Elutionsvolumens  $V_e$  aufgetragen<sup>[15–25]</sup>. Den Polymeren ordnete man „Rotationsknäeldurchmesser“ als Funktion von  $\bar{M}_w$  zu<sup>[15–17, 19, 21, 25]</sup>. Derartige berechnete und verschiedene definierte „Radien“ der „monodispersen“ polymeren Probesubstanzen wurden ebenfalls als Funktion des Elutionsvolumens  $V_e$  zur Charakterisierung der Säulenpackungen herangezogen<sup>[16, 17, 19, 21, 24]</sup>. Bei Verwendung von stationären Phasen mit starrer Matrix waren diese Ergebnisse mit den auf klassische Art bestimmten Porendurchmesser-Verteilungen vergleichbar<sup>[15, 18, 19, 25]</sup>.

Bei der klassischen Ausschluß-Chromatographie ist also die Porenstruktur der stationären (festen) Phase bekannt, und es soll die Molekulargewichtsverteilung der im Eluens gelösten Polymergemische bestimmt werden.

Überraschenderweise ist das umgekehrte Vorgehen, d. h. die Bestimmung der Porendurchmesser-Verteilung eines starren Festkörpers durch Ausschluß-Chromatographie, noch nicht beschrieben worden. Bei dieser Methode sind die Molekulargewichte der „monodispersen“ polymeren Probesubstanzen (Standards) bekannt.

## 3. Randbedingungen des Meßverfahrens

Im folgenden wird immer vorausgesetzt, daß das Elutionsvolumen  $V_e$  einer Probesubstanz – bei gegebener Kolonnengeometrie und Porenstruktur des Packungsmaterials – ausschließ-

lich eine Funktion der Molekülgröße dieser Probesubstanz ist. Dies kann aber nur dann vorausgesetzt werden, wenn die folgenden wesentlichen Randbedingungen erfüllt werden:

1. Die Probesubstanz wird an der Oberfläche des Festkörpers nicht adsorbiert.
2. Es existiert ein reversibles „quasi“-Verteilungsgleichgewicht<sup>[26]</sup> der Probesubstanz zwischen dem bewegten Eluens und dem Eluens, das sich in den Poren des Festkörpers befindet. Dieses Gleichgewicht stellt sich momentan ein, falls die lineare Strömungsgeschwindigkeit des Eluens klein genug und die Säule nicht mit allzuviel Probesubstanz belastet ist.
3. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Probesubstanz im bewegten bzw. in dem in den Poren stehenden Eluens ist proportional dem Volumen des bewegten Eluens (Zwischenkornvolumen) bzw. dem für die Probesubstanz *zugänglichen* Porenvolumen. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß der Bunsensche Verteilungskoeffizient zwischen den beiden Phasen 1 ist.
4. Der eluierte Peak ist in guter Näherung mit einer Gauß-Kurve zu beschreiben.
5. Die Matrix des Festkörpers ist starr. Sie quillt oder schrumpft nicht, und die Porendurchmesser-Verteilung des Festkörpers wird durch Wechsel des Eluens und durch den Druck des Eluens nicht verändert.

Als experimentelle Randbedingung muß außerdem gefordert werden, daß die Arbeitstemperatur und die Flußgeschwindigkeit des Eluens konstant sind und die Probenaufgabe momentan geschieht.

Die Voraussetzung, daß aus einigen Eluenten keine Adsorption der Probenstanz stattfindet, konnte für Polystyrol-Standards und Silicagele verschiedenartiger Herkunft experimentell bewiesen werden. Die Elutionsvolumina der Benzol- oder Polystyrolproben sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen unabhängig:

- a) von der Strömungsgeschwindigkeit des Eluens (1–5 mm/s, falls die Korngröße des Festkörpers kleiner als 100  $\mu\text{m}$  ist),
- b) von der Konzentration der Probe im Eingang der Säule (also unabhängig von der Probemenge), solange die Säule nicht überbelastet ist und die Konzentration der Probe im Eluens kleiner ist als ca. 300 ppm,
- c) von der Polarität der Eluenten (Dichlormethan, Chloroform, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid), obwohl die Dielektrizitätskonstante dieser Eluenten sehr verschieden ist,
- d) und davon, ob die Proben einzeln oder im Gemisch aufgegeben werden. Dadurch ließen sich auch Wechselwirkungen der polymeren Probemoleküle miteinander weitgehend ausschließen.

Andere Autoren<sup>[27]</sup> wiesen schon darauf hin, daß keine messbare molekulargewichtsabhängige Adsorption von Polystyrolproben (Standards) an Polystyrolgelen stattfindet, falls mit Chloroform ( $35^{\circ}\text{C}$ ) oder mit *o*-Dichlorbenzol ( $87^{\circ}\text{C}$ ) als Eluens gearbeitet wird.

## 4. Experimentelle Bedingungen

Grundprinzipien, Apparatur und Meßmethode sind bei der Ausschluß-Chromatographie<sup>[13, 28]</sup> praktisch identisch mit denen der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie<sup>[29, 30]</sup>. Bei

den hier beschriebenen Arbeiten wurden z. B. eine Hochdruckpumpe mit konstantem Fördervolumen (M 6000, Waters Associates, Inc., Milford, Ma., USA), eine Probenaufgabe (U6K, Waters Associates, Inc.) für Probenmengen zwischen 0.5 µl und 2 ml, eine auf 4.2 mm inneren Durchmesser aufgebohrte Edelstahlröhre (Trennsäule)<sup>[31]</sup> und ein im Eigenbau hergestellter UV-Detektor (254 nm; Zellvolumen 10 µl)<sup>[31]</sup> hintereinander geschaltet (vgl. auch <sup>[32]</sup>). Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Flußgeschwindigkeit der Pumpe war während der längsten Elutionszeiten auf  $\pm 1\%$  konstant. Wurden die Durchbruchszeiten (Elutionszeiten)  $t_e$  der einzelnen Proben gemessen, so konnte man die Elutionsvolumina  $V_e$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  oder genauer bestimmen.

Die Trennsäule wird mit dem Festkörper gepackt, dessen Poredurchmesser-Verteilung bestimmt werden soll. Um eine ausreichend homogene Packungsdichte entlang der Trennsäule zu erreichen, muß die Kolonne erfahrungsgemäß bei einer mittleren Korngröße  $d_p < 20\text{ }\mu\text{m}$  naß<sup>[31, 33-35]</sup> und bei  $d_p > 20\text{ }\mu\text{m}$  trocken<sup>[36, 37]</sup> gepackt werden. Die Siebfraktionen des Festkörpers dürfen relativ breit sein: Die untere Grenze darf 40 % unter, die obere Grenze 40 % über der arithmetischen Mitte der Siebfraktion liegen (z. B. ist eine Siebfraktion von 30 bis 70 µm zulässig). Die notwendige Säulenlänge (30 cm bis 100 cm) nimmt mit abnehmender Teilchengröße ab. Die Säule muß so bemessen werden, daß mindestens 200 (womöglich 500) theoretische Böden  $n^{[13]}$  erzielt werden. Erfahrungsgemäß ist es optimal, die Säulen mit Siebfraktionen zu packen, deren arithmetische Mitte zwischen 25 µm und 80 µm liegt. Sind die Teilchen kleiner, so muß naß gepackt werden; sind die Teilchen größer, so muß (wegen der mit wachsender Teilchengröße abnehmenden Zahl der theoretischen Böden) die Säule über 1 m verlängert werden und außerdem (wegen der längeren Diffusionsstrecken) die lineare Geschwindigkeit des Eluens herabgesetzt werden. Dadurch werden die Elutionszeiten verlängert.

Als Probesubstanzen (Standards) wurden Benzol sowie Polystyrole mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad in Dichlormethan (1–10 mg/ml) verwendet. Die Polydispersität ( $\overline{M_w}/\overline{M_n}$ )<sup>[38]</sup> der Polystyrole (Waters Associates, Inc.) lag meistens um 1.1<sup>[27]</sup>, wobei  $\overline{M_w}$  das gewichtsgemittelte und  $\overline{M_n}$  das zahlgemittelte Molekulargewicht eines Polymers ist.

Die Standards wurden einzeln oder gemeinsam auf die mit dem Festkörper gepackte Trennsäule gegeben (pro Komponente ca. 1 µl Lösung) und die Elutionsvolumina bestimmt. Das Elutionsvolumen ist durch das Peakmaximum definiert. Deswegen muß der Peak symmetrisch sein; es wird ein Asymmetriefaktor  $As^{[31]}$  kleiner als 2 gefordert. Peakasymmetrie kann verursacht werden durch falsch gepackte Säulen, zu geringe Zahl der theoretischen Böden, zu große Probemenge (Überbelastung der Säule), Adsorption des Polystyrols am Festkörper und unzulässig hohe Polydispersität der Polystyrole.

Die Eichserie wurde aus Polystyrolen mit bekanntem Molekulargewicht zusammengestellt, da diese Polymere im weitesten  $\overline{M_w}$ -Bereich (600–3 700 000) mit geringer Polydispersität von mehreren Quellen kommerziell erhältlich sind.

Als mobile Phase (Eluens) wurde Dichlormethan oder Chloroform, in Ausnahmefällen Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid, verwendet. Die relative Feuchtigkeit der Eluenten muß unter 60 % liegen; andernfalls können die Werte verfälscht werden, da ein Teil der Poren mit Wasser gefüllt

wird<sup>[39]</sup>. Dimethylformamid als Eluens erforderte statt des UV-Detektors ein Differential-Refraktometer (Waters Associates, Inc.; Zellvolumen 10 µl). Bei den Serienmessungen betrug die lineare Geschwindigkeit der Benzolprobe zwischen 0.1 und 0.5 cm/s (0.7–3.5 cm<sup>3</sup>/min). Der dafür benötigte Druckabfall lag unter 100 atm. Mit zunehmender Flußgeschwindigkeit nimmt die Zahl der theoretischen Böden ab, und die Banden können asymmetrisch werden. Bei gegebener Siebfraktion und gegebener Kolonnenlänge arbeitet man mit der höchsten Flußgeschwindigkeit des Eluens, bei der die Banden aller Probesubstanzen noch ausreichend symmetrisch bleiben.

## 5. Grundlagen des Meßverfahrens<sup>[\*]</sup>

Ein Teil des Eluens in der Trennsäule füllt den Hohlraum zwischen den Körnern der Füllung (Zwischenkornvolumen) und strömt in axialer Richtung durch die Säule. Dieser Volumenanteil wird mit  $V_z$  bezeichnet.

Der Volumenanteil  $V_p$  ist das Porenvolumen, d. h. das Volumen des in die Poren des Festkörpers eingedrungenen Eluens. Allen Polystyrolen der Eichserie (Standards) und Benzol wurde ein  $\phi$ -Wert zugeordnet. Die Größe  $\phi_i$  [Å] beschreibt den kleinsten Poredurchmesser, bei dem ein Standard mit dem Molekulargewicht  $M_i$  „ungehindert“ eindiffundieren kann. In diesem Fall kann sich momentan das Verteilungsgleichgewicht zwischen dem bewegten und dem in den Poren vorhandenen Eluens einstellen.

[\*] In der folgenden Liste sind die häufiger verwendeten Symbole zusammenge stellt.

$d_p$	mittlerer Teilchendurchmesser eines dispersen Festkörpers
$\varepsilon_e$	Anteil des Volumens der geschlossenen Poren in einer Trennsäule
$\varepsilon_p$	Poren-Porosität; Anteil des Porenvolumens in einer Trennsäule
$\varepsilon_s$	Anteil des Skelettvolumens des Festkörpers in einer Trennsäule
$\varepsilon_T$	totale Porosität; Anteil des vom Eluens eingenommenen Volumens in einer Trennsäule
$\varepsilon_z$	Zwischenkornporosität; Anteil des Zwischenkornvolumens in einer Trennsäule
$F$	Flußgeschwindigkeit des Eluens
$m$	Massa des Festkörpers in einer Trennsäule
$\overline{M_n}$	zahlgemitteltes Molekulargewicht
$\overline{M_w}$	gewichtsgemitteltes Molekulargewicht
$n$	Zahl der theoretischen Böden in einer Trennsäule
$O_{sp}$	spezifische Oberfläche
$\phi$	Poredurchmesser (wobei die Poren als zylinderförmig vorausgesetzt werden) sowie Ausschlußwert eines polymeren Standards
$\bar{\phi}$	geometrisches Mittel der Ausschlußwerte zweier in der Eichserie aufeinanderfolgender Standards
$\phi_m$	mittlerer Poredurchmesser (berechnet unter der Annahme einer logarithmischen Normalverteilung)
$\phi_r$	berechneter Knäudurchmesser eines polymeren Standards
$\psi$	Lückenbruchteil; Verhältnis des Volumens der offenen Poren zum Feststoffdoppelvolumen (Feststoff + Poren)
$R$	Rückstandssumme; Anteil des gesamten Porenvolumens, der für ein Molekül mit dem Ausschlußwert $\phi$ zugänglich ist
$\rho_s$	wahre Dichte des Festkörpers
$t_e$	Elutionszeit, Durchbruchszeit eines polymeren Standards
$u$	querschnittsgemittelte lineare Geschwindigkeit des Eluens
$V_c$	Volumen der für das Eluens unzugänglichen (geschlossenen) Poren
$V_e$	chromatographisches Elutionsvolumen eines polymeren Standards
$V_{c,max}$	größtes Elutionsvolumen in einer Eichserie (Elutionsvolumen des Standards mit dem kleinsten Molekulargewicht)
$V_{c,min}$	kleinstes Elutionsvolumen in einer Eichserie (Elutionsvolumen des Standards mit dem größten Molekulargewicht)
$V_k$	Volumen der leeren Trennsäule
$V_p$	Porenvolumen; Volumen des in die Poren eingedrungenen Eluens
$V_{p,s}$	spezifisches Porenvolumen; Porenvolumen pro Gramm Feststoff
$V_s$	Skelettvolumen des Festkörpers (ohne Porenvolumen)
$V_z$	Zwischenkornvolumen; Volumen des in axialer Richtung strömenden Eluens

Selbstverständlich haben alle Moleküle des Standards mit dem Molekulargewicht  $M_i$  keinen Zutritt zu Poren, deren Durchmesser kleiner ist als  $\phi_i$ . Daher sollen die  $\phi$ -Werte als „Ausschlußwerte“ bezeichnet werden.

Sind die Moleküle des Standards so groß, daß sie nicht in die Poren eindringen können, so bewegen sie sich mit der linearen Geschwindigkeit des bewegten Eluens in axialer Richtung durch die Säule. Das Elutionsvolumen eines derartigen Standards wird das kleinste aller möglichen Elutionsvolumina sein:  $V_{e,\min}$ . Da bei der hier beschriebenen Methode mit einer homologen Serie von Standards gearbeitet wird, bedeutet zunehmendes Molekulargewicht  $\bar{M}$  einen zunehmenden  $\phi$ -Wert des Polymers. Nach dieser Nomenklatur wird  $V_{e,\min}$  mit  $\bar{M}_{\max}$  und mit  $\phi_{\max}$  erzielt. Dem Standard mit dem kleinsten Molekulargewicht ( $\bar{M}_{\min}$ ) und dem kleinsten Ausschlußwert ( $\phi_{\min}$ ) entspricht das größte Elutionsvolumen  $V_{e,\max}$ .

Das Volumen der leeren Trennsäule  $V_k$  setzt sich zusammen aus dem Skelettvolumen des Festkörpers  $V_s$ , dem Volumen  $V_c$  der für das Eluens unzugänglichen (geschlossenen) Poren sowie dem Zwischenkornvolumen  $V_z$  und dem Porenvolumen  $V_p$  (s.o.):

$$V_k = V_z + V_p + V_s + V_c \quad (3)$$

Das Volumen  $V_k$  läßt sich leicht aus der Geometrie der Trennsäule bestimmen.

Aus den obigen Definitionen folgt die Meßvorschrift für  $V_z$ :

$$V_z = V_{e,\min} \quad (4)$$

Nach Gl. (4) ist das Volumen der Poren mit einem größeren Durchmesser als  $\phi_{\max}$  im Zwischenkornvolumen  $V_z$  enthalten. Demzufolge können die mit der Ausschluß-Chromatographie bestimmten  $V_z$ -Werte größer sein als die durch Quecksilber-Porosimetrie erhaltenen Werte.

Die Meßvorschrift zur Bestimmung des gesamten Porenvolumens  $V_p$  folgt ebenfalls aus den obigen Definitionen:

$$V_p = V_{e,\max} - V_{e,\min} \quad (5)$$

Durch Verwendung von Standards mit beliebigen  $\bar{M}$ - und  $\phi$ -Werten zwischen den beiden Grenzwerten läßt sich die Poredurchmesser-Verteilung von starren Festkörpern bestimmen. Ermittelt man z. B. die Elutionsvolumina zweier Standards mit den Molekulargewichten  $\bar{M}_1$  und  $\bar{M}_2$ , wobei  $\bar{M}_1 < \bar{M}_2$  ist, so gilt  $\Delta V = V_{e1} - V_{e2}$ .  $\Delta V$  ist das Volumen der Poren innerhalb der Säule, deren Durchmesser größer als  $\phi_1$  und kleiner als  $\phi_2$  ist.

Das gesamte Porenvolumen des Festkörpers,  $V_p$ , wird durch mindestens drei Parallelmessungen bestimmt, indem man zunächst die Standards mit  $\bar{M}_{\min}(V_{e,\max})$  und  $\bar{M}_{\max}(V_{e,\min})$  zusammen in die Kolonne injiziert. Elutionszeit  $t_e$  und Flußgeschwindigkeit  $F$  werden gleichzeitig gemessen. Die Reproduzierbarkeit des Elutionsvolumens für Benzol ( $V_{e,\max} = F \cdot t_{e,\max}$ ) muß besser sein als  $\pm 1\%$ . Die folgenden Messungen mit den übrigen Standards werden auf  $V_{e,\max}$  bezogen. Dadurch kann auf die etwas umständliche Messung der Flußgeschwindigkeit während der weiteren Messungen verzichtet werden. Mit jedem Gemisch von Polystyrol-Standards wird gleichzeitig Benzol injiziert und dessen Elutionszeit  $t_{e,\max}$  zur Normierung verwen-

det. Von der Trennschärfe (Anzahl der theoretischen Böden  $n$ ) hängt es ab, wie viele Standards man gleichzeitig injizieren kann. Die Elutionsvolumina der Standards werden allgemein durch Mittelwertbildung aus mehreren Chromatogrammen bestimmt. Die Meßgenauigkeit der Elutionsvolumina – insbesondere aber von deren Differenzen – ist besser als  $\pm 0.5\%$ .

Das Skelettvolumen  $V_s$  ist aus der Masse des Festkörpers in der Säule,  $m$ , und aus der wahren Dichte des Festkörpers,  $\rho_s$ , zu berechnen. Die wahre Dichte eines Festkörpers läßt sich z. B. mit Helium volumetrisch bestimmen oder durch Röntgenbeugung ermitteln<sup>[40]</sup>.

Nach Gl. (3) kann schließlich  $V_c$ , das Volumen der geschlossenen Poren, berechnet werden. Wegen der kleinen Differenz großer Zahlen ist  $V_c$  mit großen relativen Fehlern behaftet. Erfahrungsgemäß ist es nur dann sinnvoll,  $V_c$  zu berechnen, falls  $V_c/V_k$  größer ist als 0.05.

Noch allgemeiner wird die Aussage, falls man anstelle der Volumina ihr Verhältnis, die Porosität  $\varepsilon$ , verwendet:

$$\varepsilon_i = V_i/V_k \quad (6)$$

So ist zum Beispiel die Zwischenkornporosität  $\varepsilon_z = V_z/V_k$  der Bruchteil des freien Querschnitts der Trennsäule, der für das in axialer Richtung bewegte Eluens zur Verfügung steht. Die Poren-Porosität  $\varepsilon_p = V_p/V_k$  ist das Porenvolumen bezogen auf das Volumen der leeren Säule. Die totale Porosität  $\varepsilon_T$

$$\varepsilon_T = \varepsilon_z + \varepsilon_p \quad (7)$$

ist der Bruchteil des freien Querschnitts der Säule, der vom bewegten und dem in den Poren befindlichen Eluens eingenommen wird.

Um von den Dimensionen der Säulenpackung unabhängig zu werden, wurde der „Lückenbruchteil“ („void fraction“)  $\psi$  eingeführt<sup>[21]</sup>:

$$\psi = \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_z} \quad (8)$$

Der Lückenbruchteil bringt zum Ausdruck, welcher Anteil des gesamten Feststoffvolumens von den Poren gebildet wird. Man kann die Masse des Festkörpers in der Säule  $m$  berechnen durch

$$m = (1 - \varepsilon_T - \varepsilon_c) \rho_s V_k \quad (9)$$

Falls man das Volumen der geschlossenen Poren vernachlässigt ( $\varepsilon_c = 0$ ), wird

$$m \approx (1 - \varepsilon_T) \rho_s V_k \quad (9a)$$

Die Gleichungen (9) und (9a) sollten allerdings nur mit großer Vorsicht angewendet werden, da  $(1 - \varepsilon_T - \varepsilon_c)$  bzw.  $(1 - \varepsilon_T)$  kleine Differenzen großer Zahlen sind.  $m$  läßt sich wesentlich genauer bestimmen, wenn man die Kolonnenpackung nach der Messung sorgfältig aus der Säule entfernt, trocknet und wägt. Aus dem gemessenen  $m$  kann  $\varepsilon_c$  mit Gl. (9) errechnet werden. Die größte Fehlerquelle ist hierbei, daß man die wahre Dichte des Festkörpers,  $\rho_s$ , nur in den seltensten Fällen genau kennt. Die wahre Dichte von Silicagel liegt um  $2.3 \text{ g cm}^{-3}$ . Nimmt man hier einen Fehler von  $\pm 10\%$  in Kauf, so wird der Fehler bei der Bestimmung des Volumens der geschlossenen Poren,

$V_c$ , kleiner sein als  $\pm 2\%$ , da das mit  $\rho_s$  bestimmte Skelettvolumen  $V_s = m/\rho_s$  meistens weniger als 20 % des Kolonnenvolumens  $V_k$  beträgt. Bei einigen Silicagelarten betrug  $V_c$  bis zu 9 % des Kolonnenvolumens  $V_k$  und bis zu 30 % des gesamten Porenvolumens  $V_p$ .

## 6. Die Eichkurve

Die Elutionsvolumina  $V_e$  der Polystyrol-Standards der Eichserie wurden an mehreren Silicagelen gemessen, deren relativ enge Parendurchmesser-Verteilungen mit klassischen Methoden in anderen Laboratorien bestimmt worden waren<sup>[\*]</sup>.

Den Standards der Eichserie wurden nun Ausschlußwerte (= Parendurchmesser)  $\phi$  so zugeordnet, daß die durch Ausschluß-Chromatographie gemessenen Maxima der Parendurchmesser-Verteilungskurven mit den „klassisch“ gemessenen übereinstimmten.

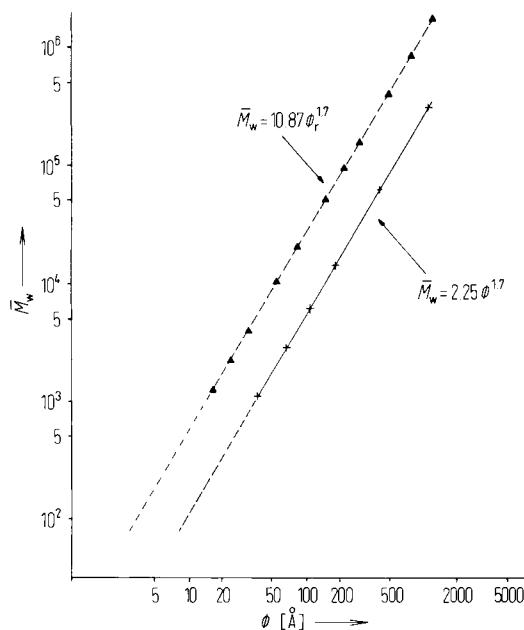


Abb. 1. Eichkurve (—) für die Zuordnung von Molekulargewichten  $\bar{M}_w$  der Standards zu Ausschlußwerten (= Parendurchmessern)  $\phi$  von Silicagelen. Die Eichkurve wurde durch Vergleich der durch AC gemessenen Maxima der Parendurchmesser-Verteilung (Standard: Polystyrol und Benzol; Eluens:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; Festkörper: Silicagel und poröse Gläser) mit den „klassisch“ bestimmten Maxima gewonnen. (---) Zusammenhang zwischen  $\bar{M}_w$  von Polystyrol und dem Knäueldurchmesser  $\phi_r$  in THF (nach Meßergebnissen von Kreveld und van den Hoed [21]).

Trägt man  $\log \bar{M}_w$  gegen die so ermittelten  $\log \phi$ -Werte auf (Abb. 1; ausgezogene Linie), so liegen diese Wertepaare auf einer Geraden, die mit

$$\bar{M}_w = 2.25 \phi^{1.7} \quad (10)$$

[\*] „Merckogel“ (E. Merck AG, Darmstadt) mit häufigsten Parendurchmessern (Porenvolumenmaxima) um 60, 100, 200, 500 und 1000 Å, Siebfraktionen um 10 µm; CPG-10 (Controlled Pore Glass, Serva, Heidelberg) mit häufigsten Parendurchmessern um 75, 170, 500, 1000 und 2000 Å, Siebfraktionen 37–74 µm; Silicagel, die von Prof. K. Unger (Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt) sowie in unserem Laboratorium hergestellt worden waren, Siebfraktionen um 10 µm. – Bei der CPG-10-Serie waren nur die häufigsten Parendurchmesser bekannt, bei den anderen Produkten wurden uns die vollständigen Parendurchmesser-Verteilungskurven zur Verfügung gestellt.

gut zu beschreiben ist (wobei  $\phi$  in Å angegeben wird). Aus Gl. (10) erhält man für  $\phi$  in guter Näherung

$$\phi [\text{Å}] \approx 0.62 (\bar{M}_w)^{0.59} \quad (11)$$

Benzol wurde durch Gl. (11) willkürlich ein Ausschlußwert  $\phi = 8.1$  Å zugeordnet. Die in den Gleichungen (10) und (11) angegebenen Zahlenwerte gelten streng genommen nur für Dichlormethan. Sie dürften aber auch für andere „gute“ Lösungsmittel eine gute Näherung sein. Die ersten beiden Spalten der Tabelle 1 enthalten die Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  der Poly-

Tabelle 1. Den Standards Benzol und Polystyrol zugeordnete Parendurchmesser (= Ausschlußwerte)  $\phi$  sowie Elutionsvolumina  $V_e$  und Rückstandssummen  $R$ . Festkörper: Merckogel SJ 100; Siebfraktion 7–11 µm;  $V_k = 4.717 \text{ cm}^3$ ;  $\varepsilon_p = 0.382$ ;  $\varepsilon_e = 0.047$ ;  $\psi = 66.4\%$ ;  $\varepsilon_z = 0.423$ ;  $\varepsilon_T = 0.805$ ;  $\varepsilon_s = 0.147$ ;  $m = 1.59 \text{ g}$ .

$\bar{M}_w$	$\phi$ [Å]	$V_e$ [µl]	$R$ [%]	$\Delta V_e$ [µl]	$\Delta R$ [%]	$\bar{\phi}$ [Å]
Benzol	8	3802	100.00			
600	26.7	3533	85.1	269	14.9	15
2100	55.9	3246	69.2	287	15.9	39
4000	81.6	3090	60.6	156	8.6	68
10000	140	2684	38.1	406	22.5	107
20800	215	2402	22.5	282	15.6	173
36000	297	2227	12.8	175	9.7	253
111000	576	2141	8.0	86	4.8	414
200000	815	2103	5.9	38	2.1	685
498000	1400	2078	4.5	25	1.4	1070
867000	1930	2060	3.5	18	1.0	1640
2610000	3700	2006	0.5	54	3.0	2670
3700000	4530	1997	0	9	0.5	4090

styrole der Eichserie sowie die anhand der Eichgerade zugeordneten  $\phi$ -Werte.

Polystyrole sind lineare Polymere, die in Lösung als statistische Knäuel zu betrachten sind. Unter Verwendung polymerstatistischer Erwägungen<sup>[41]</sup> und der Ergebnisse von Lichtstreuungsmessungen<sup>[42]</sup> tabellierten Kreveld und van den Hoed<sup>[21]</sup> die errechneten Knäueldurchmesser  $\phi_r$  für Polystyrole in Tetrahydrofuran (THF). In Abbildung 1 wurden diese Werte doppeltlogarithmisch aufgetragen ( $\log \bar{M}_w$  gegen  $\log \phi_r$ ). Die gestrichelt dargestellte Gerade kann durch

$$\bar{M}_w = 10.87 (\phi_r)^{1.7} \quad (12)$$

beschrieben werden. Da THF ebenso wie Dichlormethan als „gutes“ Lösungsmittel gilt, sind für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ähnliche  $\phi$ -Werte zu erwarten.

Aus den Gleichungen (10) und (12) ergibt sich, daß der von uns einem Polystyrol-Standard mit dem Molekulargewicht  $\bar{M}_w$  zugeordnete Parendurchmesser eines Festkörpers,  $\phi$ , etwa 2.5mal größer ist als der Knäueldurchmesser  $\phi_r$  von Molekülen desselben Polystyrols<sup>[21]</sup>. Anschaulich formuliert: Die Rotationsknäueldurchmesser  $\phi_r$  müssen etwa 2.5mal kleiner sein als der Durchmesser der Poren des Festkörpers, um

dem Polymer unbehinderten Zutritt zu diesen Poren („momentanes Gleichgewicht“) zu ermöglichen. Über den Zahlenwert dieses Faktors kann diskutiert werden. Allerdings wiesen schon *Cantow* und *Johnson*<sup>[15]</sup> darauf hin, daß der Faktor 2 oder größer sein sollte. Aus der Arbeit von *Verhoff* und *Sylvester*<sup>[43]</sup> ist ein Faktor 2.5 zu entnehmen<sup>[44]</sup>. Aus den Meßwerten an einem porösen Glas<sup>[45, 46]</sup> ergibt sich ein Faktor von 2 bis 2.5. Allerdings behaupten *Yau* et al. in derselben Arbeit<sup>[46]</sup>, daß „the shape of the GPC calibration curve for flexible polymer molecules is different from the pore size distribution curve of the packing“.

## 7. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Silicagelen

Setzt man zylinderförmige und durchgehende (an beiden Seiten offene) Poren voraus, so ist die spezifische Oberfläche  $O_{sp}$ :

$$O_{sp} [\text{cm}^2/\text{g}] = \frac{4 V_{p,s} [\text{cm}^3/\text{g}]}{\phi_m [\text{cm}]} \quad (13)$$

wobei  $V_{p,s}$  das spezifische Porenvolumen und  $\phi_m$  der mittlere – aus der Gauß-Verteilung errechnete – Poredurchmesser ist. Bei nicht ausschließlich offenen Poren ist der Fehler der Oberfläche kleiner als 5 %, wenn die zylindrischen Poren fünfmal länger sind als ihr Durchmesser.

Bequemlichkeitshalber wird Gl. (13) umformuliert zu

$$O_{sp} [\text{m}^2/\text{g}] = \frac{40 V_{p,s} [\mu\text{l/g}]}{\phi_m [\text{\AA}]} \quad (13a)$$

Vergleicht man die Ergebnisse der AC-Messungen mit denen von BET-Messungen<sup>[11]</sup>, so ist nach unseren Erfahrungen die Abweichung – wenigstens für Silicagelen mit  $O_{sp} > 300 \text{ m}^2/\text{g}$  – kleiner als 5 %. Für Silicagelen mit kleineren spezifischen Oberflächen liegen noch zu wenige Messungen vor.

## 8. Meßergebnisse

Abbildung 2 demonstriert die Bestimmung der Elutionsvolumina an einem äußerst günstigen Beispiel. Das Porenvolumen des hier verwendeten Silicagels ist außergewöhnlich groß ( $2.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), und der Teilchendurchmesser ist klein (10–15 µm). Für Benzol wurden in der 30 cm langen Trennsäule etwa 3000 theoretische Böden erzielt. Daher können in diesem Falle die Elutionsvolumina von sieben Komponenten in einer Messung bestimmt werden. Bei Routinemessungen werden gleichzeitig Benzol und ein oder zwei der 12 Polystyrolstandards injiziert. Die Doppelbestimmung der 13 Elutionsvolumina nimmt unter Routinebedingungen etwa eine Stunde in Anspruch.

Ein typisches Meßprotokoll ist in den drei ersten Spalten von Tabelle 1 wiedergegeben. Durch die vorhandenen Standards bedingt sind im Gesamt-Porenvolumen nur diejenigen Poren erfaßt, deren Eingangsdurchmesser größer als 8 Å und kleiner als 4530 Å ist. Aus Tabelle 1 läßt sich ein Porenvolumen  $V_p = (3802 - 1997) \mu\text{l} = 1805 \mu\text{l} = 1.805 \text{ cm}^3$  und eine Porosität  $\varepsilon_p = 1805/4717 = 0.38$  errechnen. Analog wird  $\varepsilon_z$  mit dem Elutionsvolumen der Probe mit dem höchsten Molekulargewicht

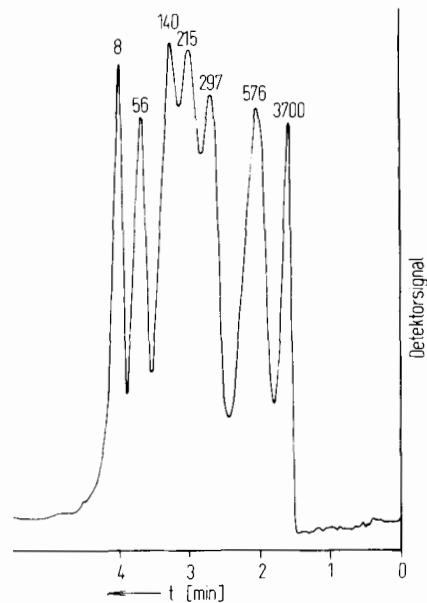


Abb. 2. Elutionsvolumina  $V_e$  einiger Polystyrol-Standards an Silicagel. Die Peaks sind mit den zugeordneten Werten für den Poredurchmesser  $\phi$  [Å] charakterisiert. Festkörper: Silicagel (Prof. *Unger*, Darmstadt, 733 Hk 4b); Oberfläche  $O_{sp}$ :  $285 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Porenvolumen  $V_{p,s}$ :  $2.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $\varepsilon_z = 0.37$ ;  $\varepsilon_p = 0.55$ ; Siebfraktion:  $10-15 \mu\text{m}$ ; Packungsdichte:  $0.266 \text{ g/cm}^3$ . – Kutsche: Innerer Durchmesser =  $4.34 \text{ mm}$ ; Länge =  $30 \text{ cm}$ ; Volumen der leeren Kolonne  $V_k = 4.43 \text{ cm}^3$ . – Eluens: Dichlormethan.  $\Delta p = 22 \text{ atm}$ ;  $u = 1.25 \text{ mm/s}$ . – Probenmenge pro Komponente:  $0.5-1 \mu\text{g}$  ( $0.5-1 \mu\text{l}$  Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); UV-Detektor (254 nm); Vollausschlag =  $4 \cdot 10^{-2}$  Extinktions-Einheiten; Zahl der theoretischen Böden für Benzol: 3000.

$(\phi = 4530 \text{ Å})$  zu  $1997/4717 = 0.42$  bestimmt. Mit Gl. (9) wurde  $\varepsilon_c$  errechnet. Aus den Gleichungen (3) und (6) folgt

$$\varepsilon_z + \varepsilon_p + \varepsilon_c + \varepsilon_s = 1 \quad (14)$$

Mit dieser Gleichung wurde  $\varepsilon_s$  und mit Gl. (8) der Lückenbruchteil  $\psi$  errechnet. Das spezifische Porenvolumen ergibt sich aus  $V_{p,s} = V_k \varepsilon_p / m$ . Um das Nachrechnen zu erleichtern, wurden in Tabelle 1 die errechneten Werte mit größerer Genauigkeit angegeben als die Fehlgrenze der AC-Meßmethode es zuläßt.

## 9. Darstellungsmöglichkeiten der Poredurchmesser-Verteilung

Die Poredurchmesser-Verteilung vieler Festkörper läßt sich erfahrungsgemäß am besten durch eine logarithmische Normalverteilungskurve darstellen. In Abbildung 3 wurde die

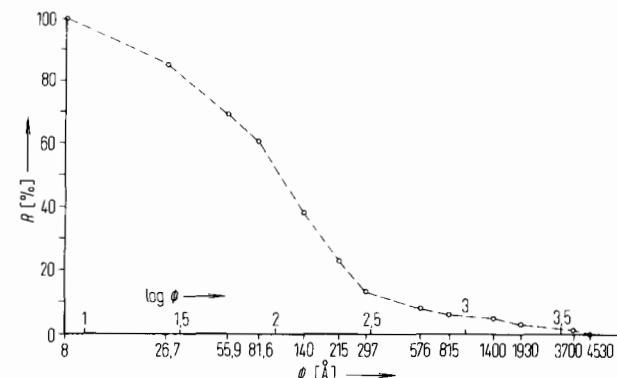


Abb. 3. Rückstandssummenverteilung der Poredurchmesser des Silicagels Merckogel SI 100 (integrale Verteilungskurve). Parameter siehe Tabelle 1 (siehe Text).

Rückstandssumme  $R$  (Spalte 4 in Tabelle 1) als Funktion von  $\log \phi$  (berechnet nach Spalte 2) aufgetragen.

Man bezeichnet als Rückstandssumme  $R$  eines gegebenen Poredurchmessers  $\phi_i$  den Anteil am gesamten Porenvolumen  $V_p$ , der von allen Poren mit größeren Durchmessern als  $\phi_i$  gebildet wird. Eine Rückstandssumme von 38.1 % bei einem Poredurchmesser von 140 Å besagt z. B., daß das Volumen der Poren, deren Durchmesser größer als 140 Å ist, 38.1 % des Gesamt-Porenvolumens ausmacht. Die Kurve in Abbildung 3 kann auch als integrale Verteilungskurve bezeichnet werden.

Aus den  $\Delta R$ -Werten (Spalte 6 in Tabelle 1) ist z. B. ablesbar, daß 15.6 % des gesamten Porenvolumens denjenigen Poren zuzuordnen sind, deren Durchmesser  $\phi$  zwischen 140 Å und 215 Å liegt. Dieses Porenvolumen wird – wegen der logarithmischen Normalverteilung – per Definition dem geometrischen Mittelwert ( $\bar{\phi} = 173$  Å) aus 140 Å und 215 Å zugeordnet. Die  $\Delta V_e$  entsprechenden  $\bar{\phi}$ -Werte sind in der letzten Spalte von Tabelle 1 enthalten. Die absolute Häufigkeit läßt sich durch Auftragung von  $\Delta V_e$  gegen  $\log \phi$  darstellen.

Bei der vorhandenen Eichserie mit Polystyrol-Standards sind die  $\log \phi$ -Abstände sowie das Verhältnis der  $\phi$ -Werte vergleichsweise groß und nicht äquidistant. Deswegen wird die relative Häufigkeit dargestellt, wobei man

$$100 \cdot \frac{\Delta V_e}{V_p} / \Delta \log \phi$$

gegen  $\log \phi$  aufträgt; die Aussagekraft einer solchen Kurve („Differenzverteilungskurve“) ist größer<sup>[47]</sup>. Abbildung 4 (gestrichelte Linie) zeigt die relative Häufigkeit der Poredurchmesser für ein Silicagel.

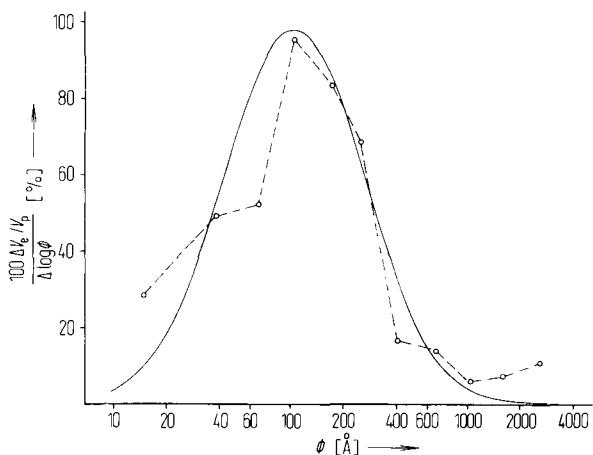


Abb. 4. Relative Häufigkeit (---) der Poredurchmesser des Silicagels Merckogel SI 100 (Differenzverteilungskurve). (—) Gauß-Kurve, durch Auswertung von Abb. 5 erhalten. Parameter siehe Tabelle 1.

Durch Eintragen der Rückstandssumme  $R$  als Funktion von  $\log \phi$  in ein Wahrscheinlichkeitsnetz erhält man eine Gerade, mit der man den mittleren Poredurchmesser ( $\log \phi_m$ ) und dessen Standard-Abweichung ( $\log \sigma$ ) errechnen kann. Aus einer derartigen Darstellung (Abb. 5) lassen sich für das Silicagel Merckogel SI 100  $\log \phi_m = 2.02$  und  $\log \sigma = 0.40$  bestimmen. Der mittlere Poredurchmesser  $\phi_m$  beträgt also 105 Å. Die mit diesen Werten berechnete Gauß-Kurve ist ebenfalls in Abbildung 4 eingezeichnet (ausgezogene Linie). Aus der geringen Streuung der Werte um die Gerade im Wahrscheinlich-

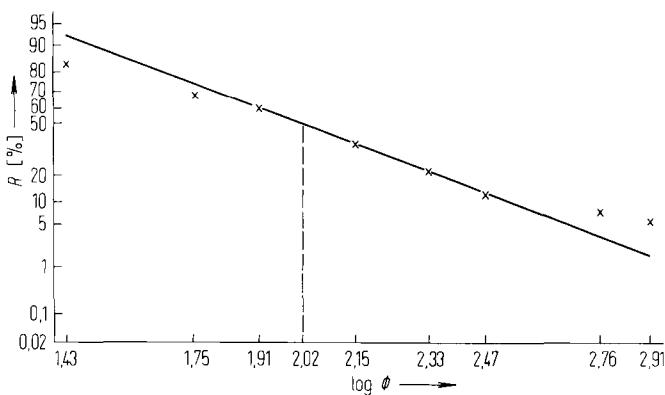


Abb. 5.  $R$  und  $\log \phi$  (Meßdaten aus Tabelle 1) für das Silicagel Merckogel SI 100 im Wahrscheinlichkeitsnetz.

keitsnetz in Abbildung 5 folgt, daß die angenommene logarithmische Normalverteilung eine akzeptable Näherung ist. Als mittlerer Poredurchmesser wurde aus der differentiellen Verteilungskurve 107 Å berechnet. Eine derartig gute Übereinstimmung der  $\phi_m$ -Werte muß als Zufall bezeichnet werden.

Erfahrungsgemäß können Abweichungen bis zu 30 % auftreten. Dies soll an einem Beispiel demonstriert werden. Abbildung 6 zeigt die relative Häufigkeit sowie die Gauß-Kurve

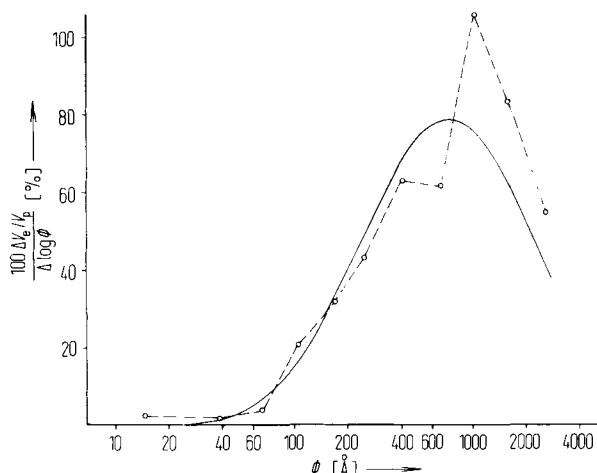


Abb. 6. Relative Häufigkeit (---) der Poredurchmesser des Silicagels Merckogel SI 1000. Porenvolumen  $V_p$ : 0.80 cm³/g,  $v_e = 0.443$ ;  $v_p = 0.365$ ; Siebfraktion: 10 µm; Packungsdichte: 0.46 g/cm³. Experimentelle Bedingungen wie in Abb. 2. (—) Gauß-Kurve.

der Poredurchmesser eines Silicagels mit großem Poredurchmesser. Als mittlerer Poredurchmesser  $\phi_m$  wird hier 1070 Å bzw. 741 Å ermittelt. Daraus ist ersichtlich, daß in diesem Falle die logarithmische Normalverteilung eine sehr grobe Näherung ist. Es ist hier nicht auszuschließen, daß die Porenstruktur durch zwei verschiedene Prozesse aufgebaut wurde. Beim Vergleich der beiden Flächen zwischen den Grenzen 14.7 Å und 2670 Å ist darauf zu achten, daß die differentielle Kurve (gestrichelt) innerhalb dieser Grenzen auf 100 normiert wurde, während die Gauß-Kurve zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  auf 100 normiert ist.

Um die weite Anwendbarkeit der Methode zu demonstrieren, ist in Abbildung 7 die Porenverteilung eines porösen Glases gezeigt. Das spezifische Porenvolumen ist hier klein (0.50 cm³/g), und das Material stand nur in einer relativ groben Siebfraktion (37–74 µ) zur Verfügung. Der aus der Gauß-Kurve entnommene mittlere Poredurchmesser  $\phi_m = 72$  Å stimmt gut

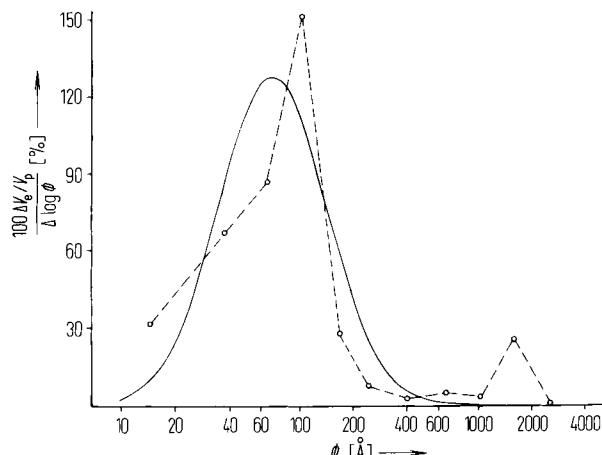


Abb. 7. Relative Häufigkeit (---) der Porendurchmesser des porösen Glases Controlled-Pore-Glass, CPG-10-75 Å; Porenvolumen  $V_{sp}$ :  $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;  $\epsilon_2 = 0.444$ ;  $\epsilon_p = 0.313$ ; Siebfraktion:  $37\text{--}74 \mu\text{m}$ ; Packungsdichte:  $0.62 \text{ g/cm}^3$ . Kolonnenlänge 30 cm. Zahl der theoretischen Böden für Benzol: 220 bei  $u = 3.2 \text{ cm/s}$ . (—) Gauß-Kurve.

mit den Angaben des Herstellers (84 Å) überein. An diesem Beispiel lassen sich auch einige Grenzen der Methode aufzeigen. Bei einer linearen Geschwindigkeit des Eluens von 32 mm/s wurden in der 30 cm langen Trennsäule nur 220 theoretische Böden für Benzol erzeugt. Trotz der relativ breiten Elutionsbanden waren die Elutionsvolumina  $V_e$  einwandfrei zu bestimmen.

## 10. Schlußbemerkungen

Die hier beschriebene ausschlußchromatographische Methode ermöglicht eine einfache und schnelle Bestimmung vieler morphologischer Eigenschaften von Festkörpern. Die Messungen können unter den für die Anwendung der Festkörper (z.B. Katalyse, Chromatographie) üblichen Bedingungen durchgeführt werden. Extrem hohe Drücke oder niedrige Temperaturen sind nicht erforderlich. Im Gegensatz zu den klassischen Methoden kann man mit der AC-Methode die Verteilung der Porendurchmesser im gesamten Bereich zwischen (bis jetzt) 10 Å und 4000 Å bestimmen.

Erfahrungsgemäß ist die Übereinstimmung mit den klassisch ermittelten Werten beim spezifischen Porenvolumen und beim mittleren Porendurchmesser,  $\phi_m$ , ausgezeichnet und bei der spezifischen Oberfläche genügend.

Die Erfahrung zeigt, daß für einen gegebenen Festkörper durch Kapillarkondensation, Quecksilber-Porosimetrie und AC-Methode zunehmend breitere Verteilungen der Porendurchmesser erhalten werden. Dies scheint in den unterschiedlichen Randbedingungen der Verfahren begründet zu sein und soll hier nicht besprochen werden.

Die AC-Methode ist nur anwendbar, wenn mit dem zu untersuchenden Festkörper eine Trennsäule gepackt und Sorption der polymeren Standards ausgeschlossen werden kann.

Bisher wurde die AC-Methode bei Silicagelen, porösen Gläsern, Aluminiumoxiden und Wolframoxiden angewendet<sup>[18]</sup>. Vorversuche weisen darauf hin, daß sich mit dieser Methode

auch die Porendurchmesser-Verteilung gequollener Festkörper (z.B. Polystyrolgele) bestimmen läßt. Die Porenstruktur kann hierbei eine Funktion der Quellflüssigkeit sein. Derartige Messungen sind mit den klassischen Methoden nicht möglich.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 2. Januar 1978 [A 251]

- [1] Siehe z.B. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York 1967, S. 162.
- [2] C. Pierce, *J. Phys. Chem.* 57, 149 (1953).
- [3] J. H. de Boer in D. H. Everett, R. H. Ottewill: *Surface Area Determination*. Butterworths, London 1970, S. 14.
- [4] H. L. Ritter, L. C. Drake, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 17, 782 (1945).
- [5] K. Unger, E. Schadow, H. Fischer, *Z. Phys. Chem.*, im Druck.
- [6] P. Debye, H. R. Anderson, H. Brumberger, *J. Appl. Phys.* 28, 679 (1957).
- [7] G. W. Longman, G. D. Wignall, M. Hemming, J. W. Dawkins, *Colloid Polym. Sci.* 252, 298 (1974).
- [8] K. Martin, Dissertation, Universität Saarbrücken 1975.
- [9] I. Halász, K. Martin, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 79, 731 (1975).
- [10] K. O. Pedersen, *Arch. Biochem. Biophys. Suppl.* 1, 157 (1962).
- [11] J. C. Moore, *J. Polym. Sci. A* 2, 835 (1964).
- [12] J. Porath, P. Flodin, *Nature* 183, 1657 (1959).
- [13] H. Determann: *Gelchromatographie*, Springer, Berlin 1967.
- [14] W. Haller, *J. Chromatogr.* 32, 676 (1968).
- [15] J. R. Cantow, J. F. Johnson, *J. Polym. Sci. A1*, 5, 2835 (1967).
- [16] K. A. Boni, F. A. Sliemers, P. B. Stickney, *J. Polym. Sci. A2*, 6, 1567, 1579 (1968).
- [17] D. J. Harmon in [28], dort S. 13.
- [18] A. R. Cooper et al. in [28], dort S. 165.
- [19] H. Benoit, Z. Gallo in E. Kovats: 5. Int. Tagung über Trennmethoden: Säulenchromatographie, Lausanne 1969. Supplementum zu *Chimia*, Aarau 1970.
- [20] P. Crouzet, A. Martens, P. Mangin, *J. Chromatogr. Sci.* 9, 525 (1971).
- [21] M. E. Kreveld, N. van den Hoed, *J. Chromatogr.* 83, 111 (1973).
- [22] W. Haller, *J. Chromatogr.* 85, 129 (1973).
- [23] E. P. Otocka, *Anal. Chem.* 45, 1969 (1973).
- [24] F. Eisenbeiß, *Kontakte* 3, 35 (1973).
- [25] A. R. Cooper, E. M. Barrall, *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 1253 (1973).
- [26] E. F. Casassa, Y. Tagami, *Macromolecules* 2, 14 (1969).
- [27] J. W. Dawkins, M. Hemming, *Makromol. Chem.* 155, 75 (1972).
- [28] K. H. Altgelt, L. Segal: *Gel Permeation Chromatography*. Marcel Dekker, New York 1971.
- [29] J. J. Kirkland: *Modern Practice of Liquid Chromatography*. Wiley, New York 1971.
- [30] L. R. Snyder, J. J. Kirkland: *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. Wiley, New York 1974.
- [31] J. Asshauer, I. Halász, *J. Chromatogr. Sci.* 12, 139 (1974).
- [32] G. Deininger, I. Halász, *J. Chromatogr. Sci.* 9, 83 (1971).
- [33] J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. Sci.* 10, 593 (1972).
- [34] R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.* 11, 88 (1973).
- [35] W. Strubert, *Chromatographia* 6, 50 (1973).
- [36] F. H. Huyten, W. van Beersum, G. W. A. Rijnders in R. P. W. Scott: *Gas Chromatography 1960*. Butterworths, London 1960, S. 224.
- [37] I. Halász, M. Naeff, *Anal. Chem.* 44, 76 (1972).
- [38] B. Vollmert: *Grundriß der Makromolekularen Chemie*. Springer, Berlin 1962, S. 207 und 291.
- [39] L. V. Berry, H. Engelhardt, *J. Chromatogr.* 95, 27 (1974).
- [40] W. L. Davidson in W. G. Berl: *Physical Methods in Chemical Analysis*. Academic Press, New York 1960.
- [41] U. V. Volkenstein: *Configurational Statistics of Polymeric Chains*. Interscience, New York 1963.
- [42] G. V. Schultz, H. Baumann, *Makromol. Chem.* 114, 122 (1968).
- [43] F. H. Verhoff, N. D. Sylvester, *J. Macromol. Sci. Chem.* A 4, 979 (1970).
- [44] E. F. Casassa, *J. Phys. Chem.* 75, 3929 (1971).
- [45] A. J. de Vries, M. Le Page, R. Beau, C. L. Guillemin, *Anal. Chem.* 39, 935 (1967).
- [46] W. W. Yau, C. P. Malone, H. L. Suchan in [28], dort S. 105.
- [47] W. Batel: *Einführung in die Korngrößenmeßtechnik*. Springer, Berlin 1971, S. 35–49.