

**„Synthese von speziellen Kieselgelen als Depots für
Wirkstoff-Nanopartikel“**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von *Diplom Chemiker Hartmut Knoll*

geboren am 18.11.1975 in Rudolstadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Vogelsberger
2. Prof. Dr. C. Rüssel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 30.11.2005

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis.....	vi
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Sorptionsmessungen.....	5
2.1.1 BET-Oberfläche	6
2.1.2 Bestimmung der Porengröße	7
2.2 Dynamische Lichtstreuung.....	8
2.3 Keimbildungstheorie	11
2.3.1 Thermodynamische Betrachtungen.....	11
2.3.2 Kinetische Betrachtungen	14
3 Herstellung und Eigenschaften der Kieselgele.....	15
3.1 Verwendete Substanzen	15
3.2 Herstellung der Kieselgele	15
3.2.1 Allgemeine Probleme.....	15
3.2.2 Neues Verfahren zur Herstellung von Kieselgel.....	16
3.2.3 Mögliche Abwandlungen und Erweiterungen des Verfahrens.....	18
3.3 Vorversuche zur Herstellung der Kieselgele.....	18
3.3.1 Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Säuremenge und pH-Wert	18
3.3.2 Abhängigkeit der Übersättigung vom pH-Wert	21
3.3.3 Einfluss der Konzentration der Ausgangslösung auf die Eigenschaften der Gele	22
3.3.4 Abhängigkeit der Eigenschaften der Xerogele vom Trocknungsprozess.....	27
3.3.5 Anpassung der Titrationskurven	34
3.4 Untersuchungen zur Abhängigkeit des Gelierungsprozesses vom pH-Wert.....	38
3.4.1 Bestimmung der pK_S -Werte intermediär auftretender Kieselsäuren.....	38
3.4.2 Bestimmung der Partikelgröße während der Gelierung	46
3.5 Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert	50
3.5.1 Korrektur der pH_H -Werte	51
3.5.2 Ergebnisse der Bestimmung der Gelierungszeit.....	60
3.5.3 Vergleich von Modellen für die Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert	62
3.5.3.1 Einfaches pK -Modell	62
3.5.3.2 Gelierung als Folge des Partikelwachstums	68
3.5.3.3 Korrektur der Säurekonstanten durch das Oberflächenpotenzial	70
3.5.3.4 Oberflächengruppen mit verschiedenen pK_S -Werten.....	75
3.5.3.5 Schlussfolgerungen aus den Anpassungen der Modelle	79
3.6 Eigenschaften der hergestellten Kieselgele.....	79
3.6.1 Abhängigkeit der Sorptionsisothermen vom pH-Wert.....	80

3.6.2	Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom pH-Wert	82
3.6.3	Abhängigkeit des Porenvolumens vom pH-Wert.....	85
3.6.4	Abhängigkeit der Porengrößenverteilung vom pH-Wert	87
3.6.5	Abhängigkeit der Porenanzahl vom pH-Wert	93
3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der Kieselgelherstellung	95
4	Herstellung beladener Kieselgele.....	98
4.1	Herstellung organischer Nanopartikel.....	98
4.1.1	Überblick über die bereits verwendeten Methoden.....	98
4.1.2	Vorversuche zu den organischen Nanopartikeln.....	99
4.1.2.1	Herstellung von übersättigten Lösungen.....	99
4.1.3	Herstellung von organischen Nanopartikeln aus Lösungen	103
4.1.3.1	Der Einfluss von Ultraschall auf das Löseverhalten und die Teilchengröße	103
4.1.3.2	Erzeugung von Nanopartikeln aus übersättigten Lösungen	105
4.1.4	Stabilisierung der Nanopartikel.....	107
4.1.5	Herstellungsverfahren für die organischen Nanopartikel.....	110
4.2	Wechselwirkungen zwischen Tensiden und Kieselgelen.....	112
4.3	Methoden zur Herstellung beladener Kieselgele.....	119
4.3.1	Leicht bis sehr leicht wasserlösliche Substanzen	119
4.3.2	Mäßig wasserlösliche Substanzen	120
4.3.3	Schwer wasserlösliche bis wasserunlösliche Substanzen.....	121
4.3.4	In wassermischbaren Lösungsmitteln gut lösliche Verbindungen	122
4.3.5	In wassermischbaren Lösungsmitteln schlecht lösliche Verbindungen	122
4.3.6	Beladung von Gelen mit bereits vorliegenden Nanopartikeln	123
4.3.7	Beladung der Kieselgele mit anorganischen Nanopartikeln	124
4.4	Beispiele für die Einbettung von organischen Nanopartikeln.....	124
4.4.1	Einbettung von Kampfer	124
4.4.2	Einbettung von Sudan Schwarz B.....	128
4.4.3	Einbettung von TP 21 und TOL 2.....	133
4.5	Zusammenfassung zur Beladung der Kieselgele mit organischen Nanopartikeln	136
5	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	139
6	Anhang.....	141
Anhang A	Puffermischungen nach McIlvain	141
Anhang B	Lösungen für Gleichung (3.50)	142
Anhang C	Sorptionisothermen der hergestellten Gele.....	144
Literaturverzeichnis.....		148

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Adsorptions- und Desorptionsisotherme eines Kieselgels	6
Abbildung 3.1 Vergleich der Titrationskurven von NaWG	19
Abbildung 3.2 Abhängigkeit der Übersättigung vom pH-Wert	22
Abbildung 3.3 Gelierungszeiten in Abhängigkeit vom pH_H -Wert	24
Abbildung 3.4 BET-Oberflächen in Abhängigkeit vom pH_H -Wert	25
Abbildung 3.5 Porengrößenverteilung der aus NaWG 1:2 hergestellten Gele	26
Abbildung 3.6 Porengrößenverteilung der aus NaWG 1:3 hergestellten Gele	26
Abbildung 3.7 Adsorptions- und Desorptionsisothermen verschieden getrockneter Gele	28
Abbildung 3.8 Porengrößenverteilungen verschieden getrockneter Gele	29
Abbildung 3.9 zeitabhängiger Wasserverlust der Proben von GEL TR_3 ($pH_H = 5,89$)	30
Abbildung 3.10 Adsorptions- und Desorptionsisothermen verschieden getrockneter Proben von GEL TR_3 ($pH_H = 5,89$)	32
Abbildung 3.11 Abhängigkeit des berechneten Partikeldurchmessers von der Trocknungszeit	33
Abbildung 3.12 Messwerte und Anpassung an eine Titrationskurve von NaWG	36
Abbildung 3.13 Verbrauch an Essigsäure zur Einstellung eines bestimmten pH_H -Werts sowie die Anpassung mit Hilfe des Modells	37
Abbildung 3.14 Titrationskurven des Gels mit $pH_H = 5,1$ abhängig von der relativen Gelierungszeit t/t_G	39
Abbildung 3.15 Titrationskurven des Gels mit $pH_H = 10,1$ abhängig von der relativen Gelierungszeit t/t_G	40
Abbildung 3.16 Abhängigkeit der Konzentrationen der auftretenden Spezies bei GEL TITR_1 von der relativen Gelierungszeit	44
Abbildung 3.17 Abhängigkeit der Konzentrationen der auftretenden Spezies bei GEL TITR_2 von der relativen Gelierungszeit	45
Abbildung 3.18 Abhängigkeit der Teilchengröße von der Zeit für Gele mit unterschiedlichen pH_H -Werten	47
Abbildung 3.19 Vergleich der Kurvenformen von sauer und alkalisch hergestellten Gelen	48
Abbildung 3.20 Anpassung des Modells nach Vogelsberger an zwei ausgewählten Kurven	50
Abbildung 3.21 Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Herstellung und dem pH-Wert des Waschwassers der Gele	52
Abbildung 3.22 Anpassung der Abhängigkeit des pH-Werts der Herstellung vom pH-Wert des Waschwassers der Gele	54
Abbildung 3.23 Ergebnisse der Anpassung mit fehlerfreien Y-Werten	56
Abbildung 3.24 Schematische Darstellung der Punkte und Vektoren zur Abstandsbestimmung	57
Abbildung 3.25 Ergebnisse der Anpassung nach der Methode der kleinsten Abstände	60
Abbildung 3.26 Gelierungszeit in Abhängigkeit vom pH_H -Wert	61

Abbildung 3.27 Anpassung mit dem Modell nach Strelko [48] mit verschiedenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten.....	65
Abbildung 3.28 Anpassung mit dem Modell für die Reaktionen II und III mit verschiedenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten.....	67
Abbildung 3.29 Anpassung nach Modell Breyer et al. [31, 39].....	69
Abbildung 3.30 Abhängigkeit des Oberflächenpotenzials vom pH-Wert und der Dichte der Oberflächengruppen N_s	73
Abbildung 3.31 Vergleich der gemessenen Gelierungszeiten mit den aus dem Modell erhaltenen Daten für zwei verschiedene Werte von N_s	74
Abbildung 3.32 Anpassung mit pK_s -Werten aus der Titration sowie frei angepassten pK_s -Werten.....	77
Abbildung 3.33 Geschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen in Abhängigkeit vom pH_H -Wert.....	78
Abbildung 3.34 Adsorptions- bzw. Desorptionsisotherme eines Kieselgels mit $pH_H = 6,03$	80
Abbildung 3.35 Übersicht über Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Gelen mit verschiedenen pH_H -Werten.....	81
Abbildung 3.36 BET-Geraden ausgewählter Gele.....	84
Abbildung 3.37 Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom pH_H -Wert.....	84
Abbildung 3.38 Abhängigkeit des Gesamtporenvolumens vom pH_H -Wert.....	87
Abbildung 3.39 kumuliertes Porenvolumen ausgewählter Gele in Abhängigkeit vom Porendurchmesser.....	88
Abbildung 3.40 Porengrößenverteilung ausgewählter Gele.....	89
Abbildung 3.41 Porengrößenverteilung aller hergestellten Gele in Abhängigkeit vom pH_H -Wert.....	90
Abbildung 3.42 Abhängigkeit des häufigsten BJH-Porendurchmessers vom pH_H -Wert.....	91
Abbildung 3.43 Vergleich der Abhängigkeiten des mittleren Porendurchmessers und der aus den BET-Oberflächen berechneten Teilchengrößen vom pH_H -Wert.....	92
Abbildung 3.44 Abhängigkeit der differenziellen Porenanzahl vom Porendurchmesser ausgewählter Gele.....	94
Abbildung 4.1 Löslichkeit von Kampfer in Ethanol/Wasser-Mischungen mit Anpassung nach dem Modell von Machatha et al.....	101
Abbildung 4.2 maximal erreichbare Übersättigung an Kampfer in Ethanol/Wasser-Mischungen ausgehend von einer gesättigten Lösung in Ethanol verglichen mit den Werten aus dem Modell von Machatha.....	102
Abbildung 4.3 entstandene Cumarinkristalle am Boden einer Küvette.....	103
Abbildung 4.4 links: Cumarinkristalle vor der Ultraschallbehandlung; rechts: Kristalle nach der Ultraschallbehandlung.....	104
Abbildung 4.5 Vergleich der Teilchengrößenverteilungen von reinem PC 2000 und stabilisierten Cumarin- bzw. Kampferpartikeln.....	109

Abbildung 4.6 mittlerer Partikeldurchmesser stabilisierter Kampferpartikel bei verschlossenem und unverschlossenem Gefäß in Abhängigkeit vom Alter der Dispersion	110
Abbildung 4.7 Vergleich der Adsorptions- und Desorptionsisothermen eines unbeladenen und eines beladenen Gels	114
Abbildung 4.8 Vergleich der Porengrößenverteilungen eines unbeladenen und eines beladenen Gels	114
Abbildung 4.9 Vergleich der Porenvolumina eines unbeladenen und eines beladenen Gels.....	116
Abbildung 4.10 Vergleich der Porengrößenverteilungen hergestellter Gele in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschvorgänge	117
Abbildung 4.11 Vergleich der Porenvolumina hergestellter Gele in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschvorgänge	118
Abbildung 4.12 Konzentration an Kampfer im Waschwasser der Gele abhängig von der Anzahl der Waschvorgänge	126
Abbildung 4.13 Porengrößenverteilung der mit Kampfer beladenen Gele nach 5 bzw. 13 Waschvorgängen	127
Abbildung 4.14 Strukturformel von Sudan Schwarz B.....	128
Abbildung 4.15 Partikelgrößenverteilung von Sudan Schwarz B mit PC 2000 stabilisiert	129
Abbildung 4.16 Absorbanz der Dispersionen von einem SSB-beladenen Gel in Wasser bei verschiedenen pH-Werten und unterschiedlichen Zeiten.....	129
Abbildung 4.17 Vergleich der Partikelgrößenverteilung einer unfiltrierten bzw. filtrierten Probe eines mit SSB beladenen, in Wasser dispergierten Gels	131
Abbildung 4.18 UV/Vis-Spektren einer sowohl unfiltrierten als auch filtrierten Dispersion eines mit SSB beladenen Gels in Wasser sowie deren Differenz.....	132
Abbildung 4.19 Strukturformel von TP 21	133
Abbildung 4.20 Fluoreszenzspektren des mit TP 21 beladenen Gels bei verschiedenen Anregungswellenlängen	134
Abbildung 4.21 Strukturformel von TOL 2	134
Abbildung 4.22 Vergleich von Fluoreszenzspektren von verschiedenen mit TOL 2 beladenen Gelen und einer Lösung von TOL 2 in Toluol bei einer Anregungswellenlänge von 398 nm.....	136

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1 Konzentrationen der NaWG-Lösungen.....	15
Tabelle 3.2 Titrationsparameter	19
Tabelle 3.3 Herstellungsparameter der Gele	23
Tabelle 3.4 Eigenschaften der hergestellten Gele	24
Tabelle 3.5 Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen getrockneter Gele.....	29
Tabelle 3.6 Eigenschaften der Proben von GEL TR_3 ($\text{pH}_H = 5,89$)	31
Tabelle 3.7 Ergebnisse der Anpassung mit jeweils zwei pK_S -Werten	41
Tabelle 3.8 Ergebnisse der Anpassung mit drei pK_S -Werten für GEL TITR_1	41
Tabelle 3.9 Ergebnisse der Anpassung mit drei pK_S -Werten für ersten Wert von GEL TITR_2	42
Tabelle 3.10 Übersicht über die gemittelten pK_S -Werte beider Gele.....	42
Tabelle 3.11 Ergebnisse der Anpassung mit den gemittelten pK_S -Werten für GEL TITR_1	42
Tabelle 3.12 Ergebnisse der Anpassung mit den gemittelten pK_S -Werten für GEL TITR_2	43
Tabelle 3.13 Parameter der Anpassung an die Kurven $\text{pH}_W = f(\text{pH}_H)$	54
Tabelle 3.14 Ergebnisse der Anpassung mit fehlerfreien Y-Werten.....	55
Tabelle 3.15 Ergebnisse der Anpassung nach der Methode der kleinsten Abstände	59
Tabelle 3.16 Gelierungszeiten in Abhängigkeit vom korrigierten und unkorrigierten pH_H -Wert	61
Tabelle 3.17 BET-Oberflächen in Abhängigkeit vom korrigierten und unkorrigierten pH_H -Wert.....	83
Tabelle 3.18 Gesamtporenvolumen und BJH-Porenvolumen in Abhängigkeit vom korrigierten und unkorrigierten pH_H -Wert	86
Tabelle 3.19 Veränderungen in der Porenstruktur der Gele in Abhängigkeit vom pH_H -Wert.....	92
Tabelle 6.1 Puffermischungen nach McIlvain	141

1 Einleitung

Siliziumdioxid (SiO_2) ist in seiner Vielfalt an Modifikationen unerreicht unter den Oxiden. Die hohe Affinität des Siliziums zu Sauerstoff sowie sein Bestreben keine Doppelbindungen auszubilden, führen zu einer Vielzahl an verschiedenen Verbindungen. Neben den kristallinen Modifikationen des SiO_2 , z.B. Quarz, Cristobalit, Tridymit, bilden vor allem die amorphen Varianten - Gläser, polymere Kieselsäuren und Kieselgele - ein nahezu unerschöpfliches Feld für die gezielte Entwicklung neuer Materialien mit vorgegebenen Eigenschaften.

Die Bedeutung des Siliziumdioxids im Bereich der Wissenschaft kann allein daran gemessen werden, dass eine Suche nach „silica“¹ in der Wissenschaftsdatenbank Scifinder der American Chemical Society etwa eine halbe Million Einträge² liefert. Damit steht es, bezogen auf die Anzahl der gefundenen Artikel, zwischen Wasser („water“) mit rund fünf Millionen und Ethanol („ethanol“) mit ca. 300 000 Einträgen. Wie bereits erwähnt, werden unter dem Begriff Siliziumdioxid bzw. „silica“ eine Vielzahl an Verbindungen zusammengefasst, auf welche die etwa 500 000 Einträge aufgeteilt werden müssen. Spezifiziert man die Suche zum Beispiel auf das Stichwort Kieselgel („silica gel“), so erhält man immerhin noch 88 000 Einträge. Dies verdeutlicht den großen Stellenwert der Kieselgele innerhalb der Schar aller SiO_2 -Varianten. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass es sich bei der Anzahl der gefundenen Artikel zum Stichwort Kieselgel natürlich nicht ausschließlich um Publikationen handelt, in denen die Erforschung der Eigenschaften etc. von Kieselgelen im Vordergrund stand. Zu einem gewissen Teil dienten die Gele lediglich als Hilfsstoffe oder Matrix, aber diese Zahl verdeutlicht das große Interesse und die Bedeutung, die diesem Stoff zukommt.

Die ersten gezielten Untersuchungen zur Herstellung von Kieselgelen wurden von Ebelman [1, 2] und Graham [3] Mitte des 19. Jahrhunderts durchgeführt. Sie beobachteten, dass die saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat (TEOS) zu einem glasartig erstarrenden Gel führt. Im weiteren Verlauf der Jahre beschäftigte sich eine stetig wachsende Zahl von Wissenschaftlern mit diesem Thema, unter ihnen zum Beispiel auch namhafte Forscher wie Ostwald [4] und Lord Kelvin [5].

Mitte des 20. Jahrhunderts führten umfangreiche Arbeiten vor allem durch Iler [6] und Stöber [7] zu einer breiten kommerziellen Anwendung der Kieselgele. Heute werden Kieselgele in großen Bereichen der Industrie eingesetzt und dienen dort zum Beispiel als Trägermaterialien für Katalysatoren, als Füll- und Zusatzstoffe, zur Abgasreinigung, als Thixotropiermittel, als Materialien zur Herstellung von Säulen in der Chromatographie aber auch als Zusatzstoffe oder Träger in der Pharmazie sowie der Lebensmittelindustrie.

Je nach Anwendungsgebiet sind gewisse Bedingungen an die Eigenschaften der Gele geknüpft. Diese Eigenschaften werden hauptsächlich durch deren Porosität, genauer gesagt durch die Größe, Form und Anzahl der Poren, bestimmt. Die Porenstruktur hängt jedoch stark von den konkreten Herstellungsbe-

¹ engl. für Siliziumdioxid

² Stand für die Zahl der Einträge: 08 / 2005

dingungen ab. Kieselgele lassen sich aus zwei verschiedenen Stoffklassen herstellen. Einerseits sind dies die alkylsubstituierten Monokieselsäuren, zu denen auch das oben genannte TEOS gehört. Bei der zweiten Stoffklasse handelt es sich um Natronwasserglas (NaWG), einem aus der Schmelze erhaltenen, in Wasser löslichen Mischoxid mit der Formel $x \text{Na}_2\text{O} \cdot y \text{SiO}_2$. Natronwasserglas besitzt die Vorteile, dass es bedeutend preisgünstiger ist, schneller geliert und Wasser als Lösungsmittel für die Herstellung der Gele verwendet werden kann. Nachteilig für industrielle Prozesse wirkt sich dagegen die geringe Reproduzierbarkeit der Herstellung aus. Dies gilt vor allem bei kurzen Gelierungszeiten unter einer Minute.

Aufgrund der Bedeutung des Gelierungsprozesses existieren unzählige Arbeiten, die sich mit dem Ablauf der Gelierung und den dabei stattfindenden Reaktionen befassen. Die Bandbreite reicht hierbei von rein phänomenologischen Beobachtungen [8-10] bis hin zu moleküldynamischen Berechnungen [11, 12]. Trotz dieser Vielzahl an Untersuchungen sind noch immer nicht alle Einzelheiten zur Gelbildung bekannt. Vor allem die Herstellung von Gelen aus Natronwasserglas im Bereich $6 < \text{pH} < 9$ ist nur wenig untersucht [13]. Bei diesen pH-Werten verläuft die Gelbildung sehr schnell (wenige Sekunden bis Minuten), so dass es schon beim Mischen der Komponenten zum Gelieren kommen kann. Durch geeignete Verfahren kann die vorzeitige Gelierung zwar verhindert werden, jedoch sind die hergestellten Gele zumeist nur in einem gewissen Rahmen reproduzierbar. Es können Schwankungen in den Eigenschaften der resultierenden Kieselgele entstehen, die von großem Nachteil für mögliche technische Anwendungen sind, da somit die Produktqualität nicht gesichert ist.

Weiterhin ist bekannt, dass Gele bei $\text{pH} < 7$ nach einem anderen Mechanismus gelieren als Gele, die bei $\text{pH} > 7$ hergestellt wurden [6]. In diesem Zusammenhang treten auch grundlegende Änderungen in den Eigenschaften der erhaltenen Gele auf. Dies betrifft vor allem die Porosität der Proben, welche entscheidend für eine spätere Anwendung ist. Ein Verfahren, das eine reproduzierbare Herstellung von Kieselgelen im Bereich von $\text{pH} \approx 7$ garantiert, würde einerseits eine genauere Untersuchung der Gelierungsprozesse und andererseits auch eine industrielle Anwendung schnell gelierender Gele ermöglichen. Somit ist die Entwicklung eines entsprechenden Herstellungsverfahrens sowie die umfangreiche Untersuchung der Eigenschaften der Gele im Bereich $6 < \text{pH} < 9$ von großem Interesse.

Die Herstellung der Kieselgele zählt ebenso zu der in der heutigen Zeit oft zitierten „Nanotechnologie“ wie zum Beispiel die Erzeugung von Kohlenstoff-Nanotubes oder Nanodispersionen organischer Polymere. Obwohl eine große Anzahl von Prozessen oder Stoffen diesem Begriff zugeordnet werden kann, verbergen sich dahinter zum Teil grundlegend verschiedene Ansätze. So unterscheidet sich die Herstellung organischer und anorganischer Nanopartikel im Allgemeinen wesentlich voneinander. Anorganische Partikel können häufig relativ einfach durch eine chemische Reaktion und einer daraus entstehenden hohen Übersättigung dargestellt werden [14, 15]. Auch die Herstellung von Kieselgelen gehört zu dieser Kategorie. Dagegen muss für die Erzeugung organischer Nanopartikel in der Regel ein weitaus höherer Aufwand betrieben werden. In den meisten Fällen benötigt man dazu eine Emulsion bzw. Mikroemulsion einer Lösung des gewünschten Stoffs. Aus dieser kann auf verschiedenen Wegen eine Dispersion des Stoffs gewonnen werden [16]. Die Verwendung von Emulsionen macht diese Verfahren jedoch aufwendig und unattraktiv im Hinblick auf ökologische

Gesichtspunkte, unter anderem auch durch den häufigen Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Trotz dieser Nachteile bei der Herstellung besteht zurzeit ein sehr hoher Bedarf an organischen Nanopartikeln. Die Anwendungsgebiete sind vielfältig und reichen von der Herstellung schneller und besser wirkender Medikamente über die Verwendung von organischen Pigmenten in Lebensmitteln bis hin zu Kosmetika.

Hauptgrund für die Anwendung von Nanopartikeln in der Pharmazie oder Lebensmittelindustrie ist die sich daraus ergebende Möglichkeit, auf schwer wasserlösliche Substanzen mit neuen oder besseren Eigenschaften zurückgreifen zu können. Im Gegensatz zu leicht wasserlöslichen Stoffen können diese ansonsten nur schwerlich in wässrigen Systemen (menschlicher Körper bzw. Lebensmittel) zum Einsatz gebracht werden. Die Verwendung von Nanopartikeln ermöglicht dadurch eine bessere und gezieltere Behandlung von Krankheiten in vielen Bereichen der Medizin. Voraussetzung für eine sinnvolle Anwendung der Nanopartikel ist eine Herstellung, ohne auf potenziell gefährliche Substanzen, wie z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe, zurückzugreifen. Diese und andere Gründe führen zu einer verstärkten Suche nach alternativen Herstellungsmethoden für organische Nanopartikel. Eine solche Alternative bietet die Erzeugung der Partikel aus übersättigten Lösungen. Diesem Verfahren wurde bislang vergleichsweise wenig Beachtung geschenkt [17], obwohl es ohne die Verwendung von Emulsionen und der damit verbundenen aufwendigen Aufarbeitung auskommt. Außerdem kann in vielen Fällen auf wässrige Systeme zurückgegriffen werden.

Ein weiteres Problem, das es bei der Herstellung von Nanopartikeln zu lösen gilt, ist die Tatsache, dass diese rein thermodynamisch betrachtet, nicht stabil sind. Sie wachsen deshalb stetig weiter an, indem sich die kleinen Teilchen zu Gunsten der großen auflösen (Ostwaldreifung). Weiterhin kommt es bei hohen Teilchendichten zur Bildung von Aggregaten. Um beiden Effekten entgegenzuwirken und eine Stabilisierung der Partikel zu erreichen, werden zumeist Tenside und oberflächenaktive Polymere eingesetzt. Diese heften sich an die Oberfläche und verhindern so das Wachstum und Zusammenlagern der Teilchen.

Die Idee dieser Arbeit ist die Kombination der Erzeugung organischer Nanopartikel mit der Herstellung schnell gelierender Kieselgele. Bislang existieren lediglich Untersuchungen, in denen lösliche Substanzen den gelierenden Gelen zugesetzt wurden [18-20]. Der Nachteil besteht darin, dass die vielen organischen Verbindungen, die sich in Wasser nicht lösen, mit dieser Methode nicht zugänglich sind. Andere Verfahren gehen von TEOS zur Herstellung von Gelen aus [21]. Da diese in Ethanol hergestellt werden können, ist die Zugabe löslicher organischer Verbindungen möglich. Substanzen, die schlecht in Ethanol löslich sind, können dagegen nicht verwendet werden. Weiterhin ist TEOS teurer als NaWG und die Gelierungszeit beträgt ein Vielfaches der Zeit, die für NaWG-Gele bei $\text{pH} \approx 7$ benötigt wird [22]. Das erste Ziel dieser Arbeit war es deshalb, ein Verfahren zu finden, das es ermöglicht, schnell gelierende Kieselgele mit Gelierungszeiten von unter einer Minute reproduzierbar herzustellen. Zweitens sollte eine Methode entwickelt werden, organische Nanopartikel aus der Lösung herzustellen und diese zumindest wenige Minuten lang zu stabilisieren. Bevorzugt wurden dabei Verfahren untersucht, die unter Verwendung von Wasser oder mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten durchgeführt werden konnten.

Wenn diese Voraussetzungen geschaffen waren, so sollten beide Verfahren miteinander kombiniert werden. Der überaus große Vorteil dieser Kombination ist, dass die erzeugten Nanopartikel sofort vom sich bildenden Gel eingeschlossen und somit vor Aggregation geschützt werden. Man erhält ein Kieselgel als Matrix für die Partikel, welches anschließend weiterverarbeitet werden kann. Außerdem garantiert das Gel eine sehr gute Handhabbarkeit ohne das Auftreten von Koagulationsprozessen. Dies ist besonders beim Trocknen von großer Bedeutung, da Nanopartikel, die nicht in eine Matrix eingebettet werden, so stark verklumpen können, dass eine erneute Dispergierung nicht möglich ist.

Über das Verhältnis der Partikelgröße des eingebetteten Stoffs zur Porengröße des Gels lassen sich die Eigenschaften beladener Gele steuern. Kieselgele besitzen ein offenes Porensystem, deshalb können Partikel, die kleiner als die Poren sind, bei der Dispergierung des Gels wieder freigesetzt werden. Besonders in der Pharmazie wird nach Systemen gesucht, aus denen der Wirkstoff kontrolliert über einen längeren Zeitraum an den Körper abgegeben wird (Depoteffekt). Kieselgele sind außerdem ungiftig und können so auch in Medikamenten und Lebensmitteln eingesetzt werden. Ihnen wird dabei eine bedeutende Rolle zugesprochen [21].

Weitere Anwendungen beladener Kieselgele bestehen überall dort, wo unbeladene Gele ohnehin verwendet werden. Zusätzlich könnten sie noch mit Farbstoffen oder anderen Zusatzstoffen beladen werden, wodurch die Qualität der Produkte verbessert wird. Beispielsweise kann durch die Einbettung von Duftstoffen deren langsame Abgabe an die Umgebung ermöglicht werden, was die Gebrauchsdauer entsprechender Produkte deutlich erhöhen kann. Neben den hier genannten Beispielen können noch weitere Anwendungen gefunden werden, welche die Vorteile einer solchen Einbettung von Nanopartikeln in Kieselgele hervorheben.

Da die Eigenschaften der hergestellten Gele entscheidend für deren spätere Anwendung sind, sollte viel Wert auf die Charakterisierung der Proben gelegt werden. Weiterhin dienen die durchgeführten Messungen zu einer Untersuchung des Gelierungsprozesses und hier vor allem zu dessen Abhängigkeit vom pH-Wert. Mit diesem Wissen ist es möglich, die Eigenschaften der beladenen Gele leicht an die Einsatzbestimmungen anzupassen.

Im Vordergrund dieser Arbeit stand somit die Entwicklung einer entsprechenden Methode zur Herstellung schnell gelierender Kieselgele. Neben umfangreichen Untersuchungen zu den Eigenschaften dieser Gele wurde weiterhin viel Wert auf die Erzeugung von organischen Nanopartikeln und die Beladung der Kieselgele mit diesen Partikeln gelegt. Die zur Herstellung der Nanopartikel verwendeten organischen Verbindungen dienten vorrangig als Modellsubstanzen. Sie sollten das Verhalten von pharmazeutischen Wirkstoffen oder anderen relevanten Verbindungen simulieren. Eine ausführliche Untersuchung der beladenen Gele war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Dies eröffnet Raum für weiterführende, anwendungsbezogene Forschungen auf diesem Gebiet.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Sorptionsmessungen

Sorptionsmessungen in der Form von Gasadsorptions- und Gasdesorptionsmessungen stellen einen wichtigen Aspekt in der Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von Festkörpern dar. Diese Methode ermöglicht es, eine Vielzahl an Aussagen über bestimmte Oberflächenparameter wie zum Beispiel die spezifische Oberfläche oder die Porenstruktur der Probe zu treffen. In der Praxis wird als Gas für Sorptionsmessungen hauptsächlich Stickstoff verwendet. Er besitzt neben der guten Verfügbarkeit und geringem Preis vor allem den Vorteil, dass er sich gegenüber einer Vielzahl an Proben chemisch inert verhält. Es tritt deshalb lediglich Physisorption und keine Chemisorption auf. Weiterhin besteht die Möglichkeit, flüssigen Stickstoff als Kühlmittel zu verwenden, da dieser einfach herzustellen und vergleichsweise preisgünstig ist.

Das allgemeine Messprinzip ist weithin bekannt und soll deshalb an dieser Stelle nur kurz erörtert werden. Die zu messende Probe wird zuerst vorgetrocknet und im Anschluss nochmals bei einer bestimmten Temperatur im Hochvakuum ausgeheizt, damit eventuelle Poren von Wasser oder anderen flüchtigen, adsorbierten Stoffen befreit werden. Die so ausgeheizte Probe wird mit flüssigem Stickstoff auf 77 K abgekühlt und jeweils bestimmte Mengen Stickstoff zudosiert. Anhand des Drucks vor und nach der Dosierung lässt sich die Menge des adsorbierten Stickstoffs berechnen. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der Partialdruck des Stickstoffs über der Probe knapp unterhalb des Normaldrucks liegt. Trägt man die jeweils adsorbierte Menge an Stickstoff gegen den jeweiligen reduzierten Druck (Druck geteilt durch Standarddruck) auf, so erhält man die sogenannte Adsorptionsisotherme (siehe Abbildung 2.1).

Kehrt man den Vorgang um, indem man nun den Druck über der vollständig mit Stickstoff beladenen Probe wieder reduziert, so wird ein Teil des Stickstoffs abgegeben. Dieser Prozess wird so lange fortgesetzt, bis nahezu der gesamte Stickstoff desorbiert wurde. Trägt man hier die erhaltenen Werte für die verbleibende adsorbierte Menge an Stickstoff gegen den reduzierten Druck auf, so erhält man die sogenannte Desorptionsisotherme (siehe Abbildung 2.1).

Beide Isothermen dienen als Ausgangspunkte für alle anschließenden Berechnungen bezüglich der Eigenschaften der Probe.

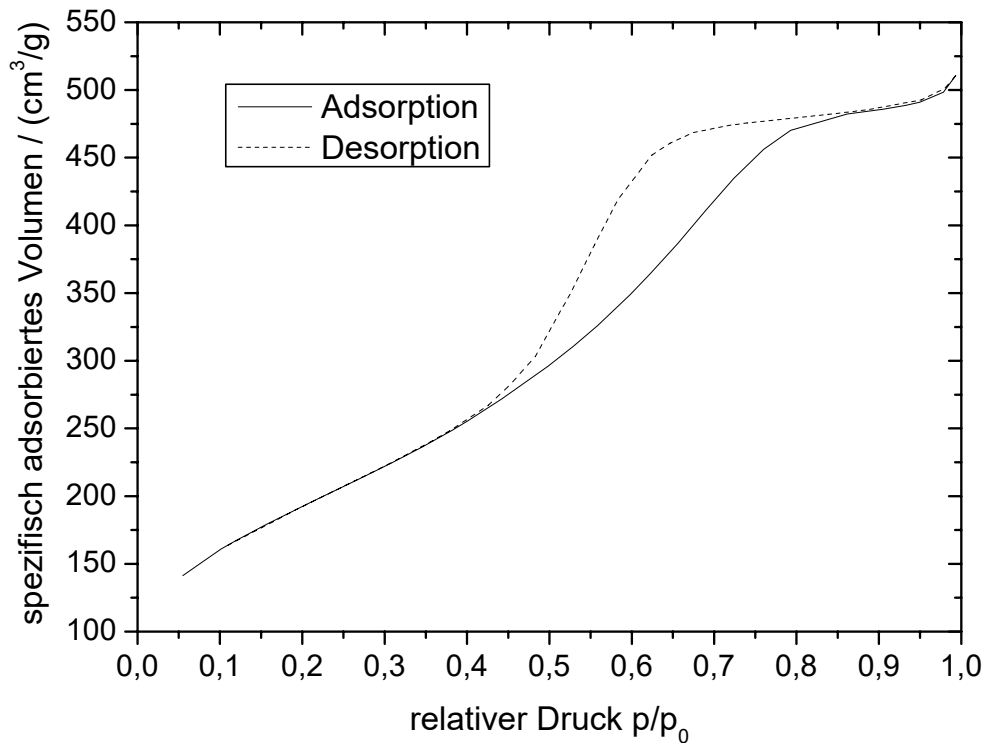


Abbildung 2.1 Adsorptions- und Desorptionsisotherme eines Kieselgels

2.1.1 BET-Oberfläche

Unter den Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche hat sich im Verlauf der Jahre die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller (im Weiteren kurz: BET) durchgesetzt [23]. Sie geht von einer Mehrschichtadsorption aus und nutzt hierbei die Messpunkte bei relativen Drücken p/p_0 von $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,30$ (0,35).

Die für die Berechnung notwendige BET-Gleichung lautet

$$\frac{1}{W \cdot \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2.1)$$

Dabei stellen W die Masse des adsorbierten Gases, W_m die Masse des adsorbierten Gases der Monoschicht, C die BET-Konstante, p den Druck sowie p_0 den Sättigungsdampfdruck dar. Trägt man den linken Term der Gleichung gegen den relativen Druck auf, so erhält man eine Gerade. Der Anstieg m_{BET} und der Achsenabschnitt n_{BET} dieser Gerade ergeben sich als

$$n_{BET} = \frac{1}{W_m \cdot C} \quad (2.2)$$

sowie

$$m_{BET} = \frac{C-1}{W_m \cdot C} \quad (2.3)$$

Aus beiden Gleichungen kann man sowohl die BET-Konstante C als auch die Masse der Monoschicht berechnen. Aus W_m erhält man mit Hilfe der Avogadrozahl N_A , der Molmasse von Stickstoff M_{St} sowie des Platzbedarfs eines Stickstoffmoleküls A_{St} die Oberfläche O der Probe.

$$O = \frac{W_m \cdot N_A \cdot A_{St}}{M_{St}} = \frac{N_A \cdot A_{St}}{(m+n) \cdot M_{St}} \quad (2.4)$$

Bei 77 K beträgt der Platzbedarf eines Stickstoffmoleküls für eine hexagonal dichteste Packung $1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. Aus der ermittelten Oberfläche der Probe kann einfach durch Division durch die Probenmasse m die spezifische BET-Oberfläche O_{BET} berechnet werden.

$$O_{BET} = \frac{O}{m} \quad (2.5)$$

2.1.2 Bestimmung der Porengröße

Die Poren in Festkörpern werden aufgrund ihrer Größe in verschiedene Kategorien eingeteilt. Makroporen besitzen einen Durchmesser von mehr als 50 nm. Poren mit einer Größe von weniger als 2 nm werden als Mikroporen bezeichnet. Liegen die Poren im Bereich zwischen Mikro- und Makroporen ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$), so handelt es sich um sogenannte Mesoporen.³

Makroporen verhalten sich bezüglich Sorptionsmessungen im Allgemeinen wie eine normale Partikeloberfläche. Ihr Durchmesser ist so groß, dass sie erst bei relativen Drücken $p/p_0 \approx 1$ gefüllt werden. Eine Unterscheidung von der äußeren Oberfläche ist somit praktisch nicht möglich.

Mikroporen bieten aufgrund ihrer geringen Größe nur wenigen Adsorptivmolekülen Platz. Aus diesem Grund sind sie bereits bei niedrigen p/p_0 -Werten vollständig gefüllt. Für eine Mikroporenanalyse ist deshalb hauptsächlich der Druckbereich mit Werten $p/p_0 < 0,1$ interessant. Eine Desorption aus den Mikroporen erfolgt zumeist ohne die Ausbildung einer Hysterese.

Im Gegensatz zu den beiden anderen Porenarten erfolgt bei den Mesoporen die Adsorption bzw. Desorption von Stickstoff in einem Druckbereich $0,4 < p/p_0 < 0,95$. Damit können diese Poren besonders

³ Porengrößenklassifizierung nach IUPAC

gut charakterisiert werden. Weiterhin kommt es bei der Desorption zur Bildung einer Hysterese, aus deren Verlauf die Porengröße ermittelt werden kann.

Zur Bestimmung der Porengrößenverteilung wird zumeist auf die sogenannte BJH-Methode⁴ zurückgegriffen [24]. Mit ihr ist es möglich die Poreneigenschaften einer Probe aus deren Desorptionsisotherme zu bestimmen. Dabei wird von einer zylindrischen Porengeometrie ausgegangen. Die Porengrößenverteilung errechnet sich aus den desorbierten Gasmengen für den jeweiligen relativen Druck. Als Grundlage für die Berechnungen dient dabei die Kelvingleichung, die den Druck über der gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche in den Poren beschreibt. Für einen sphärischen Meniskus gilt folgender Zusammenhang

$$R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r} \quad (2.6)$$

Hierbei bezeichnet R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, p den Dampfdruck über der Oberfläche, p₀ den Dampfdruck über der ebenen Oberfläche, γ die Grenzflächenspannung zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase, V_m das Molvolumen der Flüssigkeit sowie r den Radius der gekrümmten Oberfläche.

Somit kann für jeden relativen Druck der entsprechende Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche bestimmt werden, von der das Gas desorbiert wurde. Dabei berücksichtigt die BJH-Methode neben dem Verdampfen der kondensierten Flüssigkeit in den Poren auch die Desorption des Flüssigkeitsfilms von den Porenwänden bzw. der Oberfläche des Festkörpers. Dadurch verändert sich die scheinbare Porengröße und auch der Krümmungsradius der Flüssigkeitsoberfläche, was die Berechnung der tatsächlichen Porengröße nur unter bestimmten Annahmen möglich macht.

Die mit der BJH-Methode erhaltenen Werte stimmen dennoch recht gut mit den tatsächlichen Porengrößen überein [25]. Der Grad der Übereinstimmung hängt dabei auch von der genauen Porengeometrie ab.

2.2 Dynamische Lichtstreuung

Die Methode der dynamischen Lichtstreuung (kurz: DLS) hat in den vergangenen Jahren immer weiter an Bedeutung gewonnen. Aufgrund der einfachen Durchführbarkeit und Probenpräparation zählt sie inzwischen zu den wichtigsten Verfahren zur Bestimmung von Teilchengrößen im Bereich von etwa einem Nanometer bis zu einem Mikrometer. Das Messverfahren gestattet jedoch ausschließlich die Untersuchung von Proben, die in einer Flüssigkeit dispergiert bzw. emulgiert sind.

Der Messaufbau ist relativ einfach. Er besteht aus einem Laser als Lichtquelle, einer Optik zur Fokussierung des Laserstrahls und des gestreuten Lichts, einer Küvette als Probengefäß, einem Einzel-

⁴ BJH: Barrett - Joyner - Halenda

Photonen-Detektor (z.B. einer Avalanche-Photodiode) sowie einem „Digitalen Auto Korrelator“. Der Laserstrahl wird mit Hilfe der Optik an einem Punkt innerhalb der Probe fokussiert. In der Regel erfolgt die Messung des rückwärts gestreuten Lichts bei Winkeln um 170° . Das gestreute Licht gelangt dabei wiederum über eine Optik auf den Detektor, welcher die gemessenen Intensitäten an den Korrelator weiterleitet. Die Messung unter Rückstreuung besitzt den Vorteil, dass auch stark streuende Proben vermessen werden können, wenn der Laserfokus in der Nähe des Küvettenrands lokalisiert ist. In einem solchen Fall muss das gestreute Licht nicht erst die gesamte Probe durchdringen, wobei es zu Mehrfachstreuung und einem erheblichen Intensitätsverlust kommen würde.

Die Bestimmung der Teilchengröße erfolgt anhand des Zusammenhangs zwischen dem hydrodynamischen Durchmesser eines Teilchens und dessen Diffusionsgeschwindigkeit bzw. allgemein dem Diffusionskoeffizienten. Dieser Zusammenhang wird durch die Stokes-Einstein-Gleichung gegeben

$$d_H = \frac{k \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (2.7)$$

Dabei stellen d_H den hydrodynamischen Durchmesser, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, η die Viskosität der Flüssigkeit sowie D den Diffusionskoeffizienten dar. Der hydrodynamische Durchmesser muss nicht in jedem Fall mit dem tatsächlichen Durchmesser des Teilchens übereinstimmen. Dies gilt vor allem für nicht kugelförmige Partikel, aber auch für Kugeln sind beide Werte nicht zwangsläufig identisch. Der Grund hierfür liegt an der die Partikel umhüllenden Flüssigkeit. Diese bewegt sich bei der Diffusion zu einem gewissen Anteil mit dem Teilchen mit. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei geladenen Teilchen in polaren Flüssigkeiten. Hier bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus, welche an dem Teilchen gewissermaßen anhaftet. Die Dicke dieser Schicht ist jedoch von einigen Parametern, vor allem von der Ionenstärke abhängig. Somit variiert der gemessene Teilchendurchmesser auch mit der Konzentration des Hintergrundelektrolyts.

Die beschriebenen Effekte wirken sich hauptsächlich für sehr kleine Partikel mit einem Durchmesser von einigen Nanometern aus. Hier kann die gemessene Größe deutlich vom tatsächlichen Wert abweichen. Mit zunehmendem Durchmesser nimmt der Einfluss ab und kann bei Teilchen mit einem Mikrometer Durchmesser ohne weiteres vernachlässigt werden.

Dies gilt jedoch nicht für von der Kugel abweichende Formen der Teilchen. Streng genommen ist das gesamte Messverfahren nur mit kugelförmigen Teilchen durchführbar. Man erhält deshalb als Ergebnis immer den Radius einer Kugel, welche den gleichen Diffusionskoeffizienten besitzt wie das reale Teilchen.

Bevor die Teilchengröße aus dem Diffusionskoeffizienten berechnet werden kann, muss zuerst die Diffusionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Dies geschieht durch die Messung der Lichtstreuung. Der Unterschied der hierbei verwendeten dynamischen Lichtstreuung zur statischen Lichtstreuung besteht darin, dass bei erstgenannter Methode Änderungen der Streuintensität bei konstantem Streuwinkel untersucht werden, während die statische Lichtstreuung winkelabhängig arbeitet und nur die mittlere Streuintensität registriert.

Das Messprinzip der dynamischen Lichtstreuung beruht auf der Überlagerung des von mehreren Partikeln gestreuten Lichts. Um diese Messungen durchzuführen, muss eine Lichtquelle mit kohärentem, monochromatischem Licht (Laser) verwendet werden. Trifft dieses Licht auf ein Teilchen, so wird es an ihm gestreut. Da die im Fokus des Laserstrahls befindlichen Teilchen alle eine leicht abweichende Entfernung von der Lichtquelle und zum Detektor besitzen, ist das unter einem bestimmten Winkel gestreute Licht nicht mehr kohärent. Vielmehr tritt eine Phasenverschiebung zwischen den einzelnen Wellen auf. Diese überlagern sich wiederum und es kommt je nach Verschiebung zur Auslöschung oder Verstärkung des Lichts. Würden sich die Partikel in der Flüssigkeit nicht bewegen, so erhielte man abhängig von ihren Positionen ein aus den überlagerten Wellen zusammengesetztes Streusignal, das zeitlich konstant wäre. Tatsächlich diffundieren die Teilchen jedoch in der Flüssigkeit, so dass ihr Abstand ständigen Veränderungen unterworfen ist. Dadurch kommt es zu einer zeitlich abhängigen Überlagerung der Lichtwellen und somit zu einer Schwankung der Lichtintensität, die am Detektor registriert werden kann [26].

Aus diesen Intensitätsänderungen kann mit Hilfe eines sogenannten „Digitalen Auto Korrelators“ eine Korrelationsfunktion $G(\tau)$ bestimmt werden. Diese Funktion gibt an, inwieweit ein Signal noch mit den vorhergehenden Signalen übereinstimmt. Dabei bedeutet ein Wert von „1“ eine völlige Übereinstimmung, während ein Wert von „0“ keinerlei Übereinstimmung anzeigt. Durch Anpassung einer Exponentialfunktion folgenden Typs

$$G(\tau) = A \cdot (1 + B \cdot \exp(-2 \cdot D \cdot q^2 \cdot \tau)) \quad (2.8)$$

an die Korrelationsfunktion kann der Diffusionskoeffizient D bestimmt werden [27]. Die weiteren Parameter der Gleichung sind neben der Korrelationszeit τ der Parameter für die Basislinie A , der Schnittpunkt mit der y -Achse B sowie der Geräteparameter q . Der Wert für q setzt sich aus den beiden Geräteparametern der Laserwellenlänge λ_0 und dem Streuwinkel θ sowie dem Brechungsindex des Lösungsmittels n wie folgt zusammen

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.9)$$

Aus der Anpassung, die als „SIMPLE FIT“ bezeichnet wird, kann folglich der Diffusionskoeffizient und daraus der hydrodynamische Durchmesser berechnet werden. Die angegebene Gleichung (2.8) gilt jedoch nur für monomodale Verteilungen. Sind in der Flüssigkeit Partikel verschiedener Größe enthalten, so muss für die Anpassung anstelle des einen exponentiellen Ausdrucks die Summe aus mehreren Exponentialfunktionen verwendet werden. Jede dieser Funktionen liefert einen Diffusionskoeffizienten aus dem der entsprechende Durchmesser berechnet werden kann. Diese Methode wird auch als „regularisierter FIT“ bezeichnet.

Obwohl es theoretisch möglich ist, verschiedene Partikelgrößen gleichzeitig zu messen, so müssen in der Praxis einige Bedingungen erfüllt sein, um dies zu gewährleisten. Haben Teilchen einen Durch-

messer deutlich kleiner als die Laserwellenlänge, so findet Raleigh-Streuung statt. Das bedeutet, dass die Streuintensität von der sechsten Potenz des Partikeldurchmessers abhängt. Somit streuen größere Teilchen wesentlich mehr Licht als kleine [28]. Dies hat zur Folge, dass zum Beispiel bei einer bimodalen Partikelverteilung die kleinen Teilchen unter Umständen nur unzureichend detektiert werden können.

Weitere Probleme bei der Messung treten auf, wenn es sich, wie bereits oben angesprochen, nicht um kugelförmige Teilchen handelt. In diesem Fall kann auch die Rotation der Teilchen eine Rolle spielen, da es hierdurch auch zu Veränderungen der Streuintensität kommt. Das erschwert die Interpretation der Korrelationsfunktion. Ähnlich verhält es sich bei zu hoch konzentrierten Dispersionen. In diesen Fällen kann Mehrfachstreuung auftreten. Es empfiehlt sich deshalb, so nah wie möglich am Rand der Küvette zu messen.

Weiterhin muss die Viskosität des Lösungsmittels bekannt sein. Wichtig ist, dass es sich dabei um die Mikro- und nicht die Makroviskosität der Dispersion handeln muss.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die dynamische Lichtstreuung eine sehr gute Methode zur Charakterisierung von Dispersionen ist. Dies gilt aber nur, solange es sich um kugelförmige Partikel mit einer möglichst scharfen monomodalen Verteilung handelt. Alle Proben, welche hiervon abweichen, sind unter Umständen nur schwer charakterisierbar.

2.3 Keimbildungstheorie

2.3.1 Thermodynamische Betrachtungen

Eine erste Keimbildungstheorie, die sogenannte klassische Keimbildungstheorie, wurde bereits in den 20er und 30er Jahren des 20. Jahrhunderts entwickelt [29, 30]. Sie kann durch folgende Gleichung für die Keimbildungsenthalpie Δ_{Kg} beschrieben werden

$$g(r) = \frac{\Delta_{Kg}}{k_B \cdot T} = -r^3 \cdot \ln(y) + h \cdot r^2 \quad (2.10)$$

mit

$$r = \frac{R}{R_0}, \quad h = \frac{4 \cdot \pi \cdot \sigma}{k_B \cdot T} \cdot R_0^2 \quad (2.11)$$

T steht hierbei für die absolute Temperatur, σ für die Oberflächenspannung, k_B für die Boltzmannkonstante, R für den Radius des Kolloids, R_0 für den Radius eines Moleküls des eingesetzten Stoffs sowie y für die Übersättigung.

Obwohl die mit der klassischen Keimbildungstheorie erhaltenen Werte mit den experimentellen Ergebnissen im Allgemeinen nur sehr grob übereinstimmen, wird sie auch heute noch benutzt, um

Keimbildungsprozesse zu beschreiben. Dabei gibt es seit Jahren eine Reihe von neueren Modellvorstellungen, welche deutlich besser geeignet sind, die experimentellen Daten zu erklären [31-33].

Für die Bildung und Auflösung von nanoskaligen Partikeln mit geringer Löslichkeit hat sich im Besonderen das Modell von Vogelsberger [34] bzw. die erweiterte Form des Modells [35] bewährt. Mit ihm kann sowohl das Löseverhalten von Oxiden [36, 37] als auch die Bildung von Kieselgelen [31] beschrieben werden.

Ausgegangen wird von einem isothermen und isobaren System, in welchem die Gesamtstoffmenge der beteiligten Substanzen (Lösungsmittel und Stoff), im Gegensatz zur klassischen Theorie, konstant ist. Außerdem ist das Modell von Vogelsberger nicht auf ein einzelnes Teilchen beschränkt.

Entscheidend, ob ein Wachstum oder eine Auflösung der Kolloide stattfindet, ist deren freie Enthalpie $\Delta_K g$. Sie wird in einer reduzierten Form durch das Modell folgendermaßen bestimmt

$$g(r, z) = (1 - z \cdot r^3) \cdot \ln(y \cdot (1 - z \cdot r^3)) - \frac{1}{a} \cdot (1 - a \cdot z \cdot r^3) \cdot \ln(1 - a \cdot z \cdot r^3) + h \cdot z \cdot r^2 - z \cdot r^3 \cdot \ln b - \ln y \quad (2.12)$$

mit

$$g(r, z) = \frac{\Delta_K g}{n_L^0(1) \cdot R_G \cdot T} \quad z = \frac{Z}{N_L^0(1)} \quad r = \frac{R}{R_0} \quad h = \frac{4 \cdot \pi \cdot \sigma}{k_B \cdot T} \cdot R_0^2 \quad a = \frac{n_L^0(1)}{n^0} \quad b = \frac{n_L^S(1) + n_L^0(2)}{n_0} \quad (2.13)$$

Hierbei bezeichnen R_G die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, σ die Oberflächenspannung, k_B die Boltzmannkonstante, R den Radius des Kolloids, R_0 den Radius eines Moleküls des eingesetzten Stoffs, $n_L^0(1)$ die Gesamtstoffmenge des Stoffs, $n_L^0(2)$ die Gesamtstoffmenge des Lösungsmittels, n^0 die Summe aus $n_L^0(1)$ und $n_L^0(2)$, $N_L^0(1)$ die Gesamtzahl der Moleküle des Stoffs sowie $n_L^S(1)$ die Sättigungstoffmenge des Stoffs.

Wie in jeder Keimbildungstheorie spielt auch hier die Übersättigung y eine entscheidende Rolle. Für eine Lösung der entsprechenden Substanz in einem Lösungsmittel wird sie bestimmt durch

$$y = \frac{n_L^0(1)}{n_L^S(1)} \quad (2.14)$$

Mit dem Modell von Vogelsberger kann neben dem Auftreten eines kritischen Keimbildungsradius vor allem das Wachstum der Partikel unter gleichzeitiger Abnahme der Partikelzahl (Ostwaldreifung) erklärt werden. Weiterhin existiert im Gegensatz zur klassischen Theorie für eine bestimmte Teilchenzahl ein Radius, welcher ein Minimum der freien Enthalpie aufweist. Tritt keine Änderung der Teilchenzahl auf, so sind die Partikel mit diesem Radius quasi stabil.

Wichtige Aussagen über die Keimbildung liefert der kritische Keimbildungsradius r_C . Er stellt gewissermaßen einen Grenzwert für die Keimbildung dar. Unterhalb dieses Radius ist ein gebildetes Teil-

chen nicht stabil gegenüber der übersättigten Lösung. Oberhalb jedoch kann das Wachstum des Keims durch weitere Kondensation unter gleichzeitiger Abnahme der freien Enthalpie stattfinden. Der kritische Radius ist somit bestimmt durch ein Maximum der freien Enthalpie und kann deshalb aus der ersten Ableitung der Gleichung (2.12) berechnet werden. Für eine konstante Partikelzahl ergibt sich die Ableitung wie folgt

$$\left(\frac{\partial g(r, z)}{\partial r}\right)_z = 0 = \frac{2 \cdot h}{3 \cdot r_C} - \ln\left(\frac{y \cdot b \cdot (1 - z \cdot r_C^3)}{1 - a \cdot z \cdot r_C^3}\right) \quad (2.15)$$

Leider kann diese Gleichung nicht in eine explizite Form für r_C überführt werden. Mit einigen vereinfachenden Annahmen gelingt dies jedoch. Der Ausdruck $y \cdot (1 - z \cdot r^3)$ gibt zu jedem Zeitpunkt die aktuelle Übersättigung wieder. Zu Beginn der Keimbildung ist dieser Ausdruck gleich der Ausgangsübersättigung y . Weiterhin gilt für die meisten Systeme $a \ll 1$ und $b \approx 1$. Dadurch vereinfacht sich der Ausdruck und kann nach r_C umgeformt werden. Es ergibt sich folgender Zusammenhang, welcher auch aus der klassischen Theorie erhalten wird

$$r_C = \frac{2 \cdot h}{3 \cdot \ln(y)} = \frac{8 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot R_0^2}{3 \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(y)} \quad (2.16)$$

Hierbei ist zu beachten, dass es sich bei r_C um den kritischen Radius in der reduzierten Form handelt. Um ihn in den „normalen“ kritischen Radius R_C zu überführen, muss er noch mit R_0 multipliziert werden.

Die analogen Ergebnisse für beide Modelle zeigen, dass bezüglich des kritischen Radius sowohl die klassische Theorie als auch die Theorie von Vogelsberger nahezu identische Ergebnisse liefern. Dies gilt ebenso für die freie Enthalpie am kritischen Radius, welche durch Einsetzen von Gleichung (2.16) in Gleichung (2.10) bzw. (2.12) erhalten werden kann. Die deutlichen Unterschiede zwischen beiden Modellen treten vor allem im Anschluss an die Keimbildung beim Wachstum der Partikel hervor.

Unabhängig von den Modellen erklärt die Existenz eines kritischen Radius das Auftreten von metastabilen übersättigten Systemen, in denen die Bildung von ausreichend großen Keimen gehemmt ist. In diesen Fällen erfolgt die Keimbildung zumeist an Fremdkeimen. Weiterhin kann aus Gleichung (2.16) abgeleitet werden, dass sich der kritische Keimbildungsradius mit steigender Temperatur sowie steigender Übersättigung verkleinert. Dies führt dazu, dass stark übersättigte Systeme viel eher dazu neigen, spontan Keime zu bilden.

2.3.2 Kinetische Betrachtungen

Neben den thermodynamischen Betrachtungen sind auch kinetische Aussagen über die Keimbildung von großem Interesse. Das Hauptaugenmerk gilt der Rate, mit der sich Cluster kritischer Größe bilden. Diese Keimbildungsrate J wird durch folgende Gleichung bestimmt

$$J = K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_K g^{\max}}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.17)$$

Es zeigt sich, dass die Keimbildungsrate neben der Temperatur auch vom Maximum der Keimbildungsenthalpie $\Delta_K g^{\max}$ abhängt.

Der genaue Ausdruck für den Faktor K variiert abhängig von der im Speziellen verwendeten Theorie. Er beinhaltet jedoch vor allem die Stoßrate der einzelnen Moleküle untereinander.

Setzt man den Ausdruck für $\Delta_K g^{\max}$, den man aus den Gleichungen (2.16) und (2.12) ableiten kann, in diese Gleichung ein, so erhält man folgenden Ausdruck,

$$J = K \cdot \exp\left(-\frac{256 \cdot \pi^3 \cdot R_0^6 \cdot \gamma^3}{27 \cdot k^3 \cdot T^3 \cdot (\ln y)^2}\right) \quad (2.18)$$

der sehr gut die Abhängigkeit der Keimbildungsrate von der Temperatur und der Übersättigung wiedergibt. Sowohl ein Ansteigen der Temperatur als auch eine Erhöhung der Übersättigung führen unter Berücksichtigung des negativen Vorzeichens zu einem Anstieg des Exponenten. Da der Faktor K für die klassische Theorie weitestgehend unabhängig von der Temperatur und der Übersättigung ist, folgt somit eine Erhöhung der Keimbildungsrate mit steigender Temperatur und Übersättigung.

3 Herstellung und Eigenschaften der Kieselgele

3.1 Verwendete Substanzen

Ausgehend von einer Stammlösung, einer 6,9 mol/l Natriumsilikatlösung („Natronwasserglas“, NaWG; Fa. Merck), wurden durch Verdünnen zwei Ausgangslösungen für die Gelherstellung erhalten. Dabei handelt es sich um eine Lösung, die aus einem Volumenanteil Stammlösung und zwei Volumenanteilen deionisiertem Wasser (im Folgenden NaWG 1:2) hergestellt wurde sowie um eine Lösung, welche aus einem Volumenanteil Stammlösung und drei Volumenanteilen deionisiertem Wasser (im Folgenden NaWG 1:3) erhalten wurde (siehe Tabelle 3.1). Zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Silikat-Spezies lagerten die Lösungen nach dem Verdünnen für mehrere Monate bei Raumtemperatur.

Die Konzentrationen der erhaltenen Lösungen wurden mittels ICP-OES bestimmt und betragen $(2,30 \pm 0,03)$ mol/l bzw. $(1,73 \pm 0,06)$ mol/l.

Tabelle 3.1 Konzentrationen der NaWG-Lösungen

	Volumen Stammlösung	Volumen deion. Wasser	Konzentration an Si
NaWG-Lösung (1:2)	400 ml	800 ml	2,30 mol/l
NaWG-Lösung (1:3)	300 ml	900 ml	1,73 mol/l

Die Herstellung aller beschriebenen Gele erfolgte basierend auf einer dieser beiden Ausgangslösungen. Für die Einstellung der pH-Werte bei der Herstellung der Gele wurden eine 96 %-ige Essigsäure (Fa. Roth) sowie eine 25 %-ige Salzsäure (Fa. Merck) verwendet.

3.2 Herstellung der Kieselgele

3.2.1 Allgemeine Probleme

Die größte Schwierigkeit bei der Herstellung von Kieselgelen aus Natronwasserglas ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Sobald begonnen wird, die Komponenten miteinander zu vermischen, tritt sofort aufgrund der überaus geringen Löslichkeit von Kieselsäure (bei pH = 7 ca. 2 mmol/l) eine Übersättigung auf. Da der Mischprozess einige Zeit benötigt, entstehen so Inhomogenitäten bezüglich der Übersättigung in der Lösung. Dies und die vielfältigen Reaktionen, die bis zur Gelbildung ablau-

fen, führen dazu, dass sowohl die Gelierungszeit als auch die Eigenschaften der erhaltenen Gele häufig Schwankungen von bis zu 50 % unterworfen sind. Problematisch wird dies vor allem bei der Herstellung von Gelen im Bereich $6 < \text{pH} < 9$, da in diesem Bereich die Gelierungszeit in der Größenordnung kleiner einer Minute liegt. Dadurch kommt es häufig bereits beim Eintropfen der letzten Komponente in die Mischung zum Gelieren an der Eintropfstelle, bevor überhaupt die gesamte Menge zugegeben werden konnte.

Um diesen Effekt zu minimieren, sind effiziente Mischtechniken notwendig. Die am häufigsten verwendete Variante ist das schnelle Rühren der Lösung während des Mischvorgangs. Es wurden jedoch auch komplette Apparaturen zum Mischen der Komponenten entwickelt [38]. Hierbei werden die zwei Ausgangslösungen langsam in eine Mischkammer dosiert und dort mittels Zahnradgetriebe vermischt. Damit ist gewährleistet, dass zum Zeitpunkt der Mischung immer ein annähernd gleiches Verhältnis aller Komponenten zueinander vorliegt. Beide erwähnten Verfahren können jedoch nur sehr eingeschränkt, nämlich bei sehr niedrigen Temperaturen, für den Bereich schnell gelierender Gele ($6 < \text{pH} < 9$) verwendet werden.

Für detaillierte Untersuchungen zur Gelbildung im genannten Bereich musste deshalb eine andere Methode gefunden werden, die es ermöglicht, die Gele sehr reproduzierbar herzustellen.

3.2.2 Neues Verfahren zur Herstellung von Kieselgel

Die Herstellung von Kieselgelen im Bereich von $6 < \text{pH} < 9$ ist aufgrund der außerordentlich kurzen Gelierungszeit (wenige Sekunden bis einige Minuten) schwierig. Das Hauptproblem besteht darin, dass die Gelierung bereits beim Mischen der Komponenten auftritt und so die Bildung eines einheitlichen Gels unmöglich macht.

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode bietet eine sehr gute Lösung für dieses Problem. Das Verfahren beruht dabei hauptsächlich auf der Verwendung von Ultraschall. Für einen effektiven Eintrag des Ultraschalls in die Lösung reicht jedoch der Gebrauch eines Ultraschallbads nicht aus. Um die Energie direkt am Wirkungsort zu entfalten, benötigt man ein so genanntes Ultraschallhorn. Für die Experimente wurde ein solches Horn mit der Bezeichnung SONIFIER 250 der Firma Branson mit einer maximalen Ausgangsleistung von 250 Watt verwendet. Weitere wichtige Aspekte für die Erzeugung homogen gelierender Gele ist die Herstellung möglichst kleinvolumiger Proben sowie die Verwendung geeigneter Gefäßgeometrien. Als optimal ergab sich hierbei ein Probenvolumen von 10 ml bis 30 ml in einem engen, hohen Gefäß. Aus diesem Grund wurden die Versuche in einem Polypropylen Zentrifugenröhrchen mit einem Fassungsvermögen von 50 ml und einem Durchmesser von 2,5 cm durchgeführt. Die Probenmenge betrug in der Regel 15 ml.

Die Durchführung aller Experimente erfolgte bei Raumtemperatur, die im Allgemeinen bei $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ lag. Für die Herstellung der Gele wurden zuerst 10,0 ml (im Fall der Verwendung von NaWG 1:2) bzw. 8,33 ml (im Fall von NaWG 1:3) deionisiertes Wasser in das Polypropylen-

Zentrifugenröhrchen gefüllt und anschließend die zur Einstellung des pH-Werts notwendige Menge an 96 %-iger Essigsäure (Fa. Roth) bzw. 25 %-iger Salzsäure (Fa. Merck) hinzugegeben. Die Flüssigkeit wurde geschüttelt und der pH-Wert vor Zugabe des NaWG mit Hilfe einer pH-Elektrode bestimmt. Anschließend wurde die Probe in eine Stativklammer eingespannt und das Ultraschallhorn in die Flüssigkeit eingetaucht. Die nun folgende Mischung der Komponenten erfolgte immer auf dieselbe Art und Weise. Dazu erfolgte zuerst eine Behandlung der Probe mit Ultraschall für zwei Sekunden bei 80 Watt. Direkt im Anschluss wurden 5,0 ml (für NaWG 1:2) bzw. 6,66 ml (für NaWG 1:3) mittels einer Pipette unter Beibehaltung des Ultraschalls innerhalb von zwei Sekunden hinzugefügt und die Beschallung noch weitere drei Sekunden beibehalten. Mit Beendigung der Zugabe wurde die Zeitnahme zur Bestimmung der Gelierungszeit gestartet. Während der Zugabe des NaWG war in keinem Fall eine vorzeitige Gelierung erkennbar. Durch die kurzen Beschallungszeiten konnte ein Anstieg der Temperatur im Probengefäß von etwa 2 °C bis 3 °C verzeichnet werden.

Sofort nach Beendigung der Beschallung wurde der Herstellungs-pH-Wert pH_H mittels einer pH-Elektrode bestimmt. Aufgrund der zum Teil sehr kurzen Gelierungszeiten von unter 30 Sekunden war eine endgültige Einstellung des pH-Werts an der Elektrode nicht immer gegeben. Deshalb sind die Werte bei $pH \approx 8$ stärker fehlerbehaftet als in den übrigen Bereichen.

Als Gelierungspunkt wurde der Zeitpunkt angesehen, an dem das Gel keine Fließeigenschaften mehr zeigte und sich beim Neigen des Probengefäßes um 90° nicht mehr von der Wand ablöste. Die allgemein übliche Methode zur Bestimmung des Gelierungspunkts, der Schnittpunkt zwischen Speicher- und Verlustmodul bei rheologischen Messungen [38, 39], konnte hier aufgrund der kurzen Gelierungszeiten nicht angewendet werden. Das Gelieren aller Gele erfolgte gleichmäßig und überall in der Probe zum gleichen Zeitpunkt.

Im Anschluss wurde das Gel für eine Stunde bei Raumtemperatur gelagert und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Da die Art des Trocknungsprozesses sehr große Auswirkungen auf die resultierenden Eigenschaften des Xerogels besitzt (siehe dazu Kapitel 3.3.4), wurde ein reproduzierbares Trocknungsverfahren gewählt. Das hergestellte Gel verblieb für den gesamten Zeitraum des Trocknens im Probengefäß. Dadurch war gewährleistet, dass die Austauschfläche Gel-Luft bei allen Proben gleich groß war, was ein reproduzierbares Trocknen garantierte. Nach drei Tagen wurde das Gel aus dem Trockenschrank entfernt und für 10 min gemahlen (Pulverisette 2 der Fa. Fritsch). Da sich bedingt durch den Herstellungsprozess noch Natrium- und Acetationen bzw. Chloridionen im Xerogel befanden, wurde dieses nach dem Mahlen dreimal mit jeweils 20,0 ml deionisiertem Wasser gewaschen und bei 4100 min^{-1} zentrifugiert (Z 320 der Firma Hermlle). Nach jedem Waschvorgang erfolgte eine Bestimmung des pH-Werts des Waschwassers. Im Anschluss an das Waschen wurde das Gel bei 110 °C für mindestens fünf Stunden im Trockenschrank getrocknet und stand danach für die Charakterisierung der Eigenschaften zur Verfügung.

3.2.3 Mögliche Abwandlungen und Erweiterungen des Verfahrens

Ganz allgemein betrachtet, kann das Verfahren in beliebiger Form abgewandelt werden. So sind sowohl die verwendeten Mengen der Substanzen als auch deren Reihenfolge bei der Zugabe beliebig variierbar. Auch die Zeit der Beschallung mit Ultraschall kann ausgedehnt werden, jedoch ist hierbei zu beachten, dass bei längeren Zeiträumen eine merkliche Erwärmung der Probe auftritt, der durch eventuelles Kühlen entgegengewirkt werden müsste.

Eine weitere Möglichkeit der Abwandlung der Methode besteht in der zusätzlichen Verwendung von pH-Puffern zur Einstellung des gewünschten pH-Werts. Dies macht vor allem dann Sinn, wenn der Herstellungs-pH-Wert keinen größeren Schwankungen unterliegen soll. Jedoch gerade im Bereich zwischen $5 < \text{pH} < 9$ reagiert der pH-Wert sehr stark auf kleine Änderungen in der Menge der zugegebenen Säure, was einen Einsatz von Puffern in diesem Bereich sinnvoll macht.

Mögliche Puffersysteme wären im Bereich um $\text{pH} = 7$ der Hydrogenphosphat/Dihydrogenphosphat-Puffer ($\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Puffer) sowie der Puffer nach McIlvain (siehe Tabelle 6.1 Anhang A) für einen Bereich von $2 < \text{pH} < 8$. Die Verwendung weiterer Puffersysteme ist ebenfalls denkbar.

Für die geplante Herstellung der beladenen Gele ist es notwendig die entsprechenden Substanzen vor der Gelherstellung zuzufügen. Dies ist sehr einfach möglich, da anstelle des verwendeten deionisierten Wassers auch die jeweiligen stabilisierten Dispersionen sowie weitere Komponenten eingesetzt werden können. Eine teilweise Verwendung von Ethanol (kleiner 10 Vol.-%) beeinflusst die Gelherstellung nicht wesentlich. Auf diesem Weg ist somit auch der Zugang zur Einbettung schwer wasserlöslicher Verbindungen geschaffen.

3.3 *Vorversuche zur Herstellung der Kieselgele*

3.3.1 **Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Säuremenge und pH-Wert**

Um Fehler und Inhomogenitäten bei der Gelbildung zu vermeiden, muss die für die Gelherstellung notwendige Säuremenge durch eine einmalige Zugabe zur Lösung hinzugefügt werden. Jede nachträgliche Korrektur würde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verschlechtern. Zur Bestimmung der notwendigen Menge an Säure wurden deshalb zuerst Titrationsversuche durchgeführt. Dazu erfolgte eine Verdünnung der jeweils vorgelegten NaWG-Lösung mit einer entsprechenden Menge deionisiertem Wasser (siehe Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2 Titrationsparameter

Probenname	Volumen NaWG (1:2)	Volumen Wasser	Titriert mit
1:10; HCl	5,0 ml	50,0 ml	HCl (0,975 mol/l)
1:10; HCl	5,0 ml	50,0 ml	HCl (0,975 mol/l)
1:50; HCl	5,0 ml	250,0 ml	HCl (0,975 mol/l)
1:10; HAc	5,0 ml	50,0 ml	HAc (0,991 mol/l)

Die Verdünnung war notwendig, um das Gelieren des Gels während der Titration zu verhindern. Trotz der Verdünnung war die Probe bezüglich der monomeren Kieselsäure übersättigt, aber im Zeitrahmen der Titration trat keine Gelierung auf. Um abzuschätzen, wie stark sich die Verdünnung auf die Ergebnisse auswirkt, wurde zusätzlich eine Titration bei einer Verdünnung von 1:50 durchgeführt.

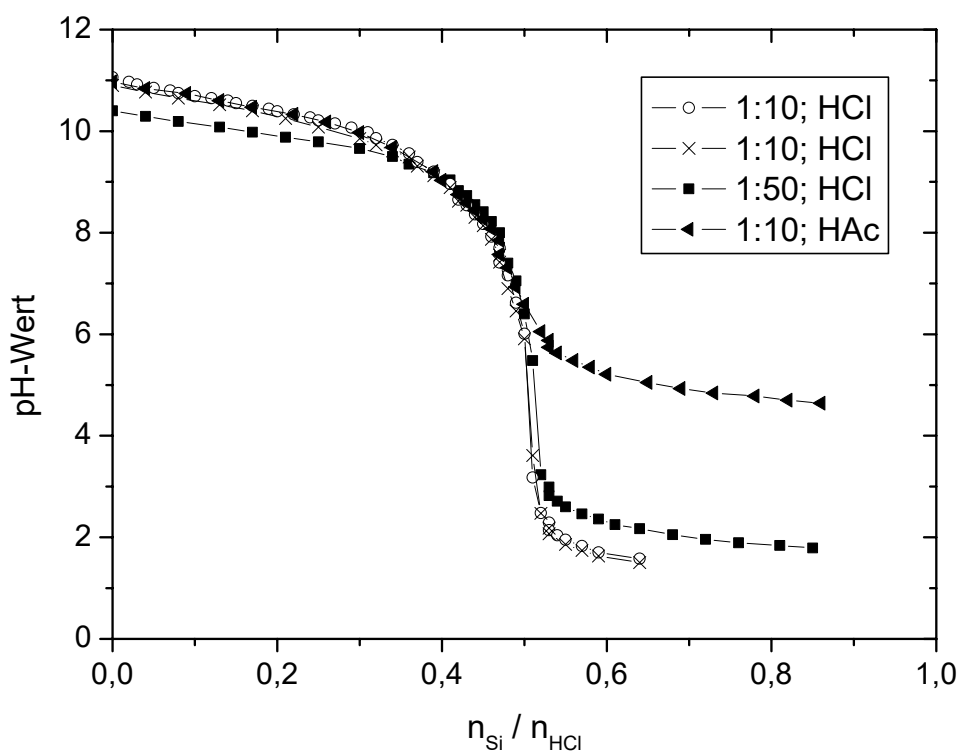


Abbildung 3.1 Vergleich der Titrationskurven von NaWG

Zur Untersuchung der Abhängigkeit von der Art der Säure wurde neben Salzsäure (HCl) auch Essigsäure (HAc) für die Titration verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

Erwartungsgemäß hängt das Ergebnis der Titration nicht von der Art der verwendeten Säure ab. Die sich ergebenden Kurven stimmen sehr gut überein. Lediglich bei niedrigen pH-Werten treten Abweichungen aufgrund der stark differierenden pK_S -Werte der Säuren auf. Eine veränderte Verdünnung der

Proben führte ebenfalls zu ähnlichen Ergebnissen, jedoch weicht die Kurve im relevante Bereich um $\text{pH} = 8$ geringfügig vom Verlauf der anderen Kurven ab. Dies könnte auf einen Einfluss der Verdünnung auf die in der Probe enthaltenen Spezies hindeuten. Diese möglichen Unterschiede werden in Kapitel 3.3.3 genauer untersucht und deshalb an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.

Aus den Ergebnissen der Titration kann die jeweilige Menge an Säure berechnet werden, die notwendig ist, um eine NaWG-Lösung bestimmter Konzentration auf den gewünschten pH-Wert einzustellen. Weiterhin erweist sich die Verwendung von Essigsäure als sinnvoll, da der erhaltene pH-Wert aufgrund des flacheren Anstiegs im Bereich $4 < \text{pH} < 7$ weniger empfindlich auf Schwankungen der Säurekonzentration reagiert.

Bedingt durch die Lage der vier pK_S -Werte für Kieselsäure⁵ kann davon ausgegangen werden, dass bei pH-Werten kleiner 5 praktisch alle Si-O-Gruppen in Si-OH umgewandelt wurden. Deshalb ist am Äquivalenzpunkt die Stoffmenge der zugebenen Säure gleich der Stoffmenge der Natriumionen. Somit kann man aus den Daten leicht das Stoffmengenverhältnis von Natrium zu Silizium berechnen. Es beträgt

$$\frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{Si}^{IV}}} = \frac{n_{\text{H}^+, \text{äq}}}{n_{\text{Si}^{IV}}} \approx 0,515 \quad (3.1)$$

Das Massenverhältnis der entsprechenden Oxide Na_2O und SiO_2 ergibt sich wie folgt

$$\frac{m_{\text{Na}_2\text{O}}}{m_{\text{SiO}_2}} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{O}}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{0,5 \cdot n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{Si}^{IV}}} = \frac{61,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{60,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 0,5 \cdot 0,515 = 0,266 \quad (3.2)$$

Der Hersteller (Fa. Merck) gibt den Massenanteil an Na_2O mit 7,5 % bis 8,5 % sowie den an SiO_2 mit 25,5 % bis 28,5 % an. Daraus ergibt sich ein Bereich des Massenquotienten von

$$0,263 \leq \frac{m_{\text{Na}_2\text{O}}}{m_{\text{SiO}_2}} \leq 0,333 \quad (3.3)$$

Der bestimmte Wert von 0,266 liegt am unteren Ende des vom Hersteller angegebenen Bereichs. Es handelt sich demnach um eine Charge mit hohem Siliziumanteil im Natronwasserglas.

Aus der Tatsache, dass die Stoffmenge an Natriumionen nur etwa halb so groß wie die an Silizium ist, kann schon eine erste Aussage über die in der Lösung vorliegenden Silikatspezies abgeleitet werden. Nimmt man an, dass die Lösung ausschließlich aus Monokieselsäure bzw. Monosilikat besteht, so müssten entsprechend dem Start-pH-Wert von ca. 11 und einem pK_S -Wert von 9,8 etwa 94 % der Monomere einfach deprotoniert vorliegen. Der Verbrauch an Säure wäre in diesem Fall ebenso groß. Da aus Gründen der Ladungsneutralität die Stoffmenge der vorhandenen Natriumionen gleich der Säure-

⁵ $\text{pK}_S = 9,8$ für die erste Deprotonierung sowie für die weiteren $\text{pK}_S = 11,8 \dots 12$ [6]

stoffmenge ist und statt 94 % nur 52 % Säure verbraucht wurden, folgt, dass mindestens 40 % des Siliziums nicht als Monomer vorliegen können.

Für diese mindestens 40 % kommen oligomere Kieselsäuren bzw. Silikate in Betracht, die hier jedoch nicht näher bezeichnet werden können. Diese vorhandenen Oligomere sind der Grund dafür, dass verdünnte NaWG-Lösungen mehrere Wochen gealtert werden müssen, damit sich das jeweilige Gleichgewicht zwischen diesen Spezies einstellt. Weiterhin steht zu erwarten, dass diese Spezies eine nicht zu verachtende Rolle bei der Gelbildung spielen, da sie gewissermaßen als Keime dienen können.

Alle hier beschriebenen Gele wurden aus der eingangs erwähnten Stammlösung hergestellt und enthalten folglich die hier ermittelte Zusammensetzung. Dies bedeutet jedoch auch, dass Gele, die ausgehend von anderen Chargen dieses Herstellers gewonnen wurden, nicht zwangsläufig zu den gleichen Ergebnissen führen müssen.

3.3.2 Abhängigkeit der Übersättigung vom pH-Wert

Die Voraussetzung für die Herstellung eines Kieselgels ist das Vorhandensein einer ausreichend hohen Übersättigung. Nach dem oben beschriebenen Verfahren (siehe Kapitel 3.2.2) und der Verwendung von 5,0 ml NaWG (1:2) und 10,0 ml Wasser beträgt die Konzentration an Silizium $[Si]_0$ in der Lösung etwa 0,77 mol/l. Die Sättigungskonzentration der monomeren Kieselsäure liegt dagegen bei pH = 7 bei 0,002 mol/l [6, 36]. Daraus ergibt sich eine Übersättigung von 385.

Geht man zu höheren pH-Werten, so kann die Dissoziation der Kieselsäure ($pK_{S,1} = 9,8$) [6] unter Abspaltung eines Protons nicht mehr vernachlässigt werden. Es sei vorausgesetzt, dass die Löslichkeit des dadurch hypothetisch in Lösung vorliegenden Natriumtrihydrogensilikats größer als dessen Konzentration ist. Dadurch ergibt sich bei höheren pH-Werten die Gesamtkonzentration der Silikat-Spezies aus der Summe der Sättigungskonzentration von H_4SiO_4 und der damit im Gleichgewicht stehenden Menge an $H_3SiO_4^-$. Dessen Konzentration kann wie folgt berechnet werden

$$[H_3SiO_4^-] = \frac{K_{S,1} \cdot [H_4SiO_4]_{sätt.}}{[H^+]} = \frac{10^{-9,8} \text{ mol/l} \cdot 0,002 \text{ mol/l}}{[H^+]} \quad (3.4)$$

Die Übersättigung ergibt sich dann als

$$y = \frac{[Si]_0}{[H_3SiO_4^-] + [H_4SiO_4]_{sätt.}} = \frac{0,77 \text{ mol/l}}{\frac{10^{-9,8} \text{ mol/l} \cdot 0,002 \text{ mol/l}}{[H^+]} + 0,002 \text{ mol/l}} \quad (3.5)$$

Die sich daraus ergebende Abhängigkeit der Übersättigung vom pH-Wert ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

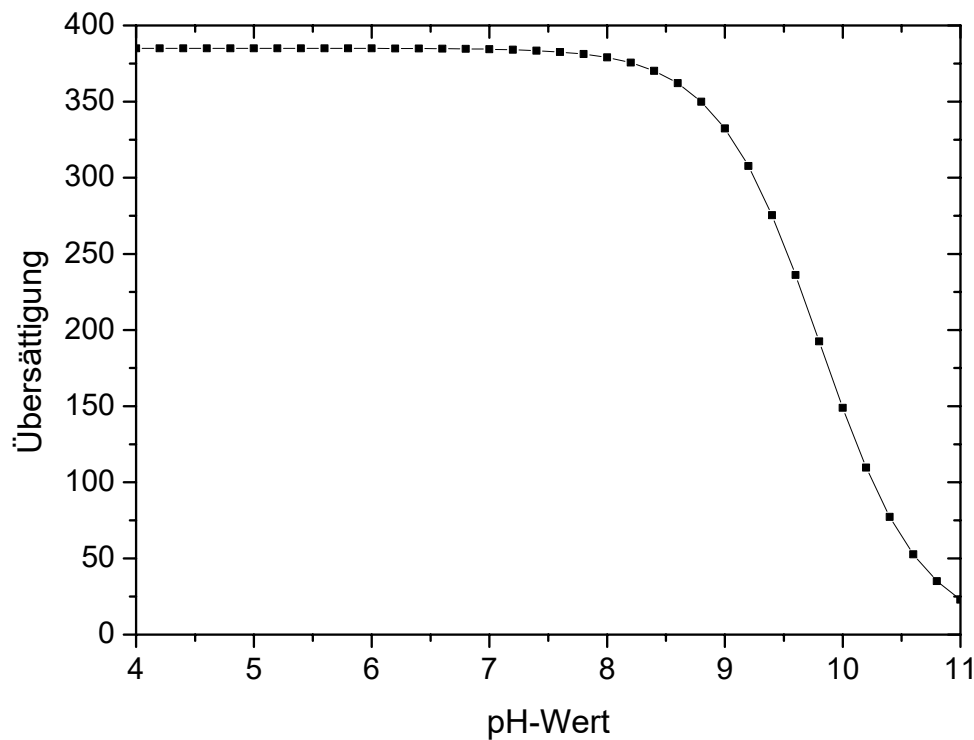


Abbildung 3.2 Abhängigkeit der Übersättigung vom pH-Wert

Es ist gut zu erkennen, dass die Übersättigung bis zu einem pH-Wert von rund 8 nahezu konstant bleibt, während sie bei größeren pH-Werten sehr schnell gegen 1 absinkt.

3.3.3 Einfluss der Konzentration der Ausgangslösung auf die Eigenschaften der Gele

Ein weiteres Ziel war es herauszufinden, inwiefern sich eine Alterung verschieden konzentrierter NaWG-Lösungen auf die Eigenschaften der hergestellten Gele auswirkt. Hierbei sollte eine möglichst geeignete Ausgangslösung für die spätere Herstellung der beladenen Gele gefunden werden.

Aus diesem Grund wurden Gele aus zwei verschiedenen Ausgangslösungen von NaWG hergestellt. Dabei handelte es sich ausgehend von einer ca. 7 molaren Natronwasserglas-Stammlösung (Fa. Merck) um eine mit dem doppelten Volumen (1:2) und eine mit dem dreifachen Volumen (1:3) deionisiertem Wasser verdünnte Lösung.⁶

⁶ vergleiche Tabelle 3.1 in Kapitel 3.1

Aufgrund der langen Lagerzeit (größer sechs Monate) konnte davon ausgegangen werden, dass sich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen in der Lösung vorkommenden Silikationen einstellen konnte. Bei der Gelherstellung wurde die 1:2 NaWG-Lösung durch Zugabe einer bestimmten Menge deionisierten Wassers so weit verdünnt, dass ihre Konzentration gleich der 1:3 NaWG-Lösung war (siehe Tabelle 3.3). Der einzige Unterschied zwischen beiden Lösungen bestand also darin, dass beide Lösungen bei unterschiedlichen Konzentrationen gealtert wurden und sich deshalb ein anderes Gleichgewicht zwischen den Silikatspezies einstellen konnte. Die vergleichsweise kurze Zeit vom Verdünnen der Probe zum Zweck der Gelherstellung bis zur Gelierung war nicht ausreichend für die erneute Einstellung eines Gleichgewichts der Spezies. Alle auftretenden Unterschiede sollten deshalb auf die unterschiedliche Verteilung der Silikationen in den Ausgangslösungen zurückzuführen sein. Zur Herstellung der Gele wurden 5 ml des jeweiligen Puffers (nach Tabelle 6.1 Anhang A) vorgelegt und die zum Einstellen des pH-Werts notwendige Menge Salzsäure ($c_{\text{HCl}} = 1,25 \text{ mol/l}$) hinzugegeben. Für die Proben, die aus der 1:2 NaWG-Lösung hergestellt werden sollten, erfolgte noch die Zugabe von 1,66 ml deionisiertem Wasser, um das gleiche Gesamtvolumen zu erreichen. (siehe Tabelle 3.3) Die Konzentration an Silizium betrug damit $0,58 \text{ mol/l}$. In Tabelle 3.3 sind die Parameter der Herstellung sowie der gemessene Herstellungs-pH-Wert (pH_H) angegeben.

Tabelle 3.3 Herstellungsparameter der Gele

Ausgangs- lösung	V_{Puffer}	V_{HCl}	V_{Wasser}	$V_{\text{NaWG(1:2)}}$	$V_{\text{NaWG(1:3)}}$	pH_H
NaWG 1:2	5,00 ml	5,50 ml	1,66 ml	5,00 ml	-	6,43
NaWG 1:2	5,00 ml	5,45 ml	1,66 ml	5,00 ml	-	6,63
NaWG 1:2	5,00 ml	5,35 ml	1,66 ml	5,00 ml	-	7,00
NaWG 1:2	5,00 ml	5,20 ml	1,66 ml	5,00 ml	-	7,38
NaWG 1:2	5,00 ml	5,00 ml	1,66 ml	5,00 ml	-	7,88
NaWG 1:3	5,00 ml	5,59 ml	-	-	6,66 ml	6,13
NaWG 1:3	5,00 ml	5,52 ml	-	-	6,66 ml	6,69
NaWG 1:3	5,00 ml	5,32 ml	-	-	6,66 ml	7,28
NaWG 1:3	5,00 ml	5,05 ml	-	-	6,66 ml	7,80

Das Trocknen und die Aufbereitung erfolgten wiederum entsprechend des beschriebenen Verfahrens. Die erhaltenen Xerogele wurden daraufhin mittels Sorptionsmessungen auf ihre Eigenschaften untersucht. Eine Zusammenfassung dieser Eigenschaften ist in Tabelle 3.4 dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse wurde die Abhängigkeit der Gelierungszeit sowie der BET-Oberfläche vom pH_H -Wert in Abbildung 3.3 und Abbildung 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.4 Eigenschaften der hergestellten Gele

Ausgangs- lösung	pH _H	Gelierungs- zeit / s	BET-Oberfläche / (m ² /g)	Porenvolumen nach BJH / (cm ³ /g)
NaWG 1:2	6,63	60	302	0,836
NaWG 1:2	6,43	55	428	0,955
NaWG 1:2	7,00	35	343	0,966
NaWG 1:2	7,38	25	163	0,751
NaWG 1:2	7,88	20	158	0,621
NaWG 1:3	6,13	120	299	1,056
NaWG 1:3	6,69	60	238	1,106
NaWG 1:3	7,28	30	184	0,861
NaWG 1:3	7,80	15	119	0,530

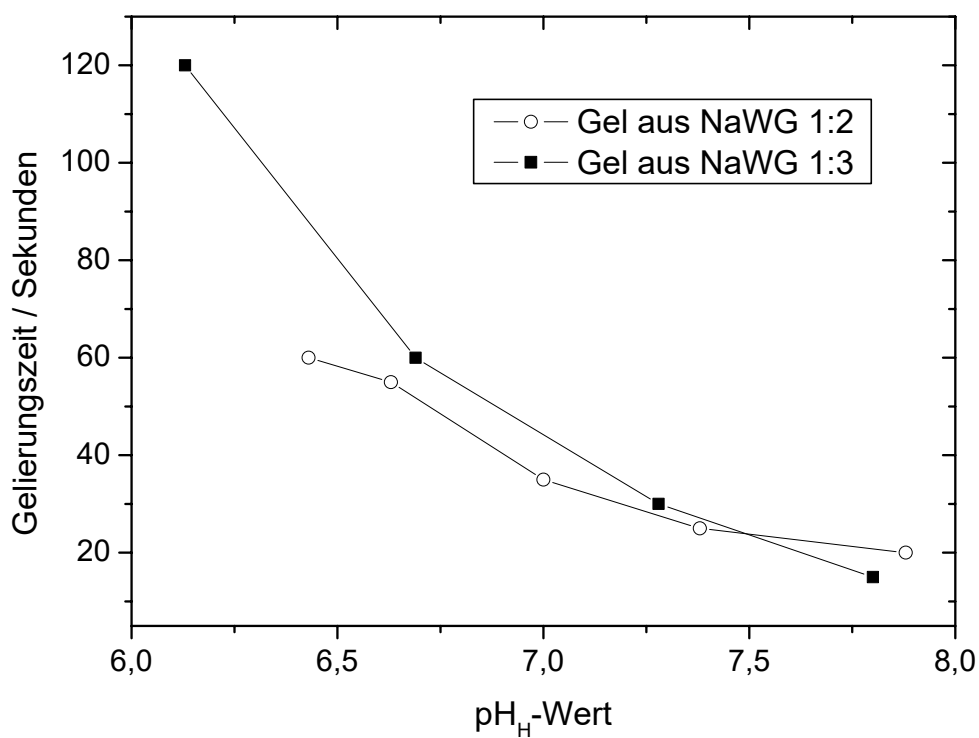


Abbildung 3.3 Gelierungszeiten in Abhängigkeit vom pH_H-Wert

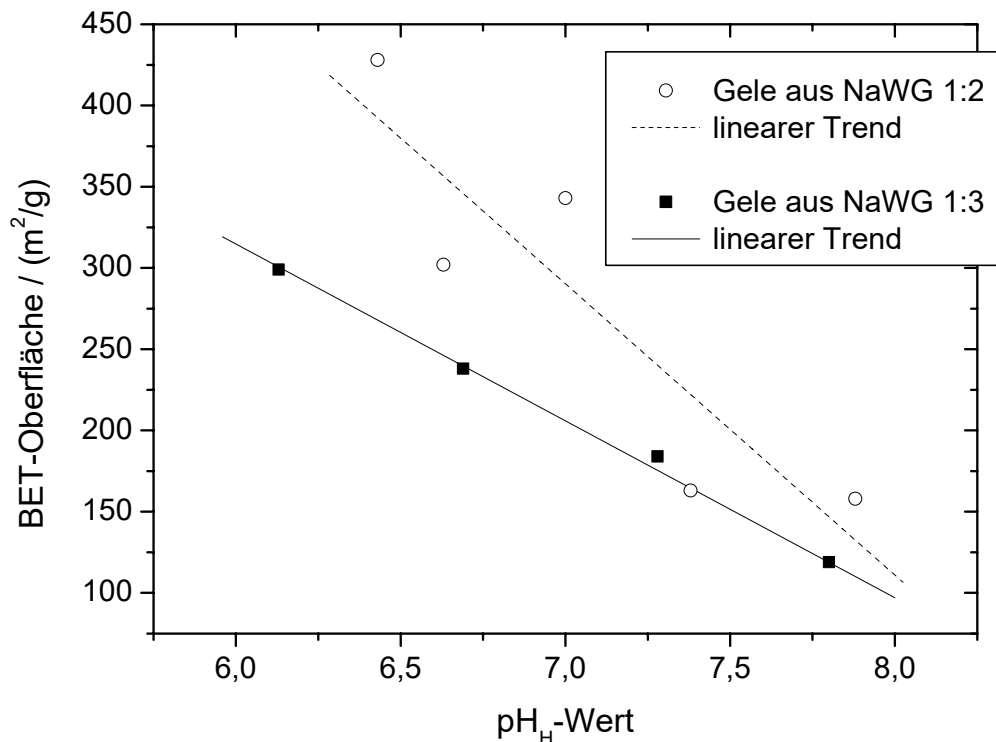


Abbildung 3.4 BET-Oberflächen in Abhängigkeit vom pH_H-Wert

Der gemessene Verlauf der Gelierungszeiten in Abhängigkeit vom pH_H-Wert unterscheidet sich bei beiden Gelreihen nur wenig. Im Gegensatz dazu weichen die Werte für die BET-Oberflächen deutlich von einander ab. Qualitativ gesehen entspricht der Verlauf beider Messreihen dem erwarteten Ergebnis, wonach die Oberfläche mit steigendem pH-Wert abnimmt. Jedoch sind die Oberflächen der Gele, die aus NaWG 1:2 hergestellt wurden, im Schnitt 1,5 mal so groß wie die der Gele aus NaWG 1:3. Die Schwankungen der Werte bei den Gelen, die aus NaWG 1:2 hergestellt wurden, sind auf Unregelmäßigkeiten beim Trocknungsprozess zurückzuführen.⁷

Die Porenvolumina bewegen sich für beide Reihen in einer ähnlichen Größenordnung. Ebenso verhält es sich mit den Porengrößenverteilungen (siehe Abbildung 3.5 und Abbildung 3.6). Auch hier sind bei beiden Reihen große Ähnlichkeiten zu erkennen. Der Trend der Zunahme des Porenradius sowie der Verkleinerung der Fläche unter der Kurve, welche dem Porenvolumen entspricht, steht im Einklang mit den erwarteten Ergebnissen [6].

⁷ siehe dazu Kapitel 3.3.4

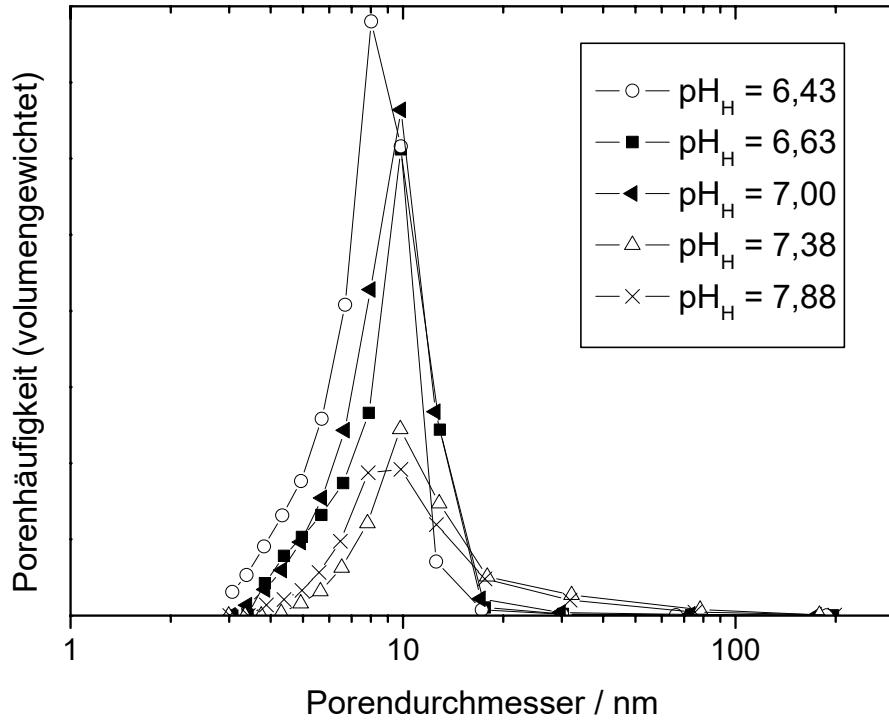


Abbildung 3.5 Porengrößenverteilung der aus NaWG 1:2 hergestellten Gele

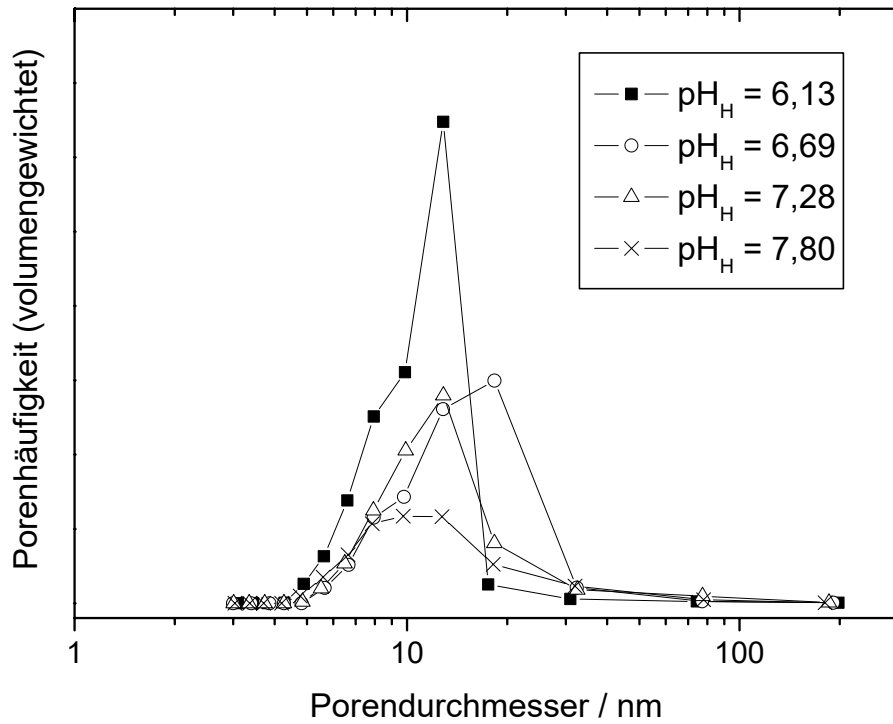


Abbildung 3.6 Porengrößenverteilung der aus NaWG 1:3 hergestellten Gele

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Verwendung von Ausgangslösungen, die bei verschiedenen Konzentrationen gelagert wurden, zu deutlichen Unterschieden bezüglich der BET-Oberflächen führt. Die anderen Parameter, z.B. Gelierungszeit, Porenvolumen und Porengrößenverteilung unterscheiden sich im untersuchten pH-Bereich dagegen nur wenig voneinander. Über die Verhältnisse bei niedrigeren bzw. höheren pH-Werten kann aufgrund dieser Messungen keine Aussage gemacht werden, da als Zielsetzung dieses Versuchs nur die Untersuchung des für die Herstellung der beladenen Gele relevanten Bereichs um $\text{pH} = 7$ bestand.

Aufgrund ihrer Eigenschaften sind sowohl die aus NaWG 1:2 als auch die aus NaWG 1:3 hergestellten Kieselgele für eine Beladung geeignet. Voraussetzungen hierfür waren eine kurze Gelierungszeit, ein großes Porenvolumen sowie ein Maximum der Porengrößenverteilung im relevanten Bereich von etwa 10 nm Durchmesser. Die BET-Oberfläche spielt für die Auswahl nur eine untergeordnete Rolle, da sich diese aus der Porengröße und der Porenanzahl ergibt. Die Porenanzahl wird wiederum aus der Porengröße und dem Porenvolumen unter Voraussetzung einer bestimmten Porensymmetrie ermittelt. Da sich die Gele aus beiden Versuchsreihen in den wesentlichen Punkten nur wenig voneinander unterscheiden, spielt für die Auswahl der geeigneten Ausgangslösung vor allem die Tatsache eine Rolle, dass bei der Verwendung von NaWG 1:2 aufgrund der höheren Konzentration an Silikat mehr Wasser zum Verdünnen zugesetzt werden muss. Dies ist vorteilhaft, da dadurch mehr einzubettende Substanz in diesem Wasser gelöst bzw. dispergiert werden kann. Somit wird die maximal mögliche Menge an Substanz, mit der die Gele beladen werden können, erhöht.

Für die weiteren Untersuchungen der Eigenschaften der Kieselgele im Bereich $4 < \text{pH} < 10$ wurden die Gele deshalb nur noch aus NaWG 1:2 hergestellt. Das Einstellen des pH-Werts erfolgte durch Zugabe von Essigsäure.

3.3.4 Abhängigkeit der Eigenschaften der Xerogele vom Trocknungsprozess

Auf dem Weg zum Xerogel mit definierten Eigenschaften spielt nicht nur die eigentliche Gelierung eine wesentliche Rolle. Ein wichtiger Faktor hierbei ist nicht zuletzt die Art und Dauer des Trocknungsprozesses der hergestellten Gele. Dies haben die Voruntersuchungen im vorangegangenen Kapitel 3.3.3 deutlich gemacht. Um diesen Effekt in Bezug auf die hergestellten Gele genauer zu untersuchen, wurden diese unter verschiedenen Bedingungen getrocknet.

Den größten Einfluss auf den Trocknungsprozess und die dabei stattfindenden Vorgänge in den Gelen hat sicherlich die Temperatur, bei der die Trocknung vorgenommen wird. Dieser Umstand ist bereits vielfältig untersucht worden [40-43].

Um den Einfluss der Temperatur auf die Eigenschaften der Gele zu testen, wurden zwei Gele (GEL TR_1, $\text{pH}_H = 6,11$ sowie GEL TR_2, $\text{pH}_H = 6,88$) hergestellt und diese jeweils in zwei gleich große Teile geteilt. Ein Teil jedes Gels wurde in einem Zentrifugenglas bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank ge-

trocknet. Dies entsprach der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode zur Herstellung von Kieselgelen. Der zweite Teil von GEL TR_1 wurde bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet sowie der zweite Teil von GEL TR_2 bei 110 °C im Trockenschrank. Die Aufbereitung der getrockneten und gemahl-
 nen Gele erfolgte in allen Fällen durch dreimaliges Waschen mit deionisiertem Wasser. Die Ergebnisse der anschließend durchgeführten Sorptionsmessungen sind in Abbildung 3.7 dargestellt.

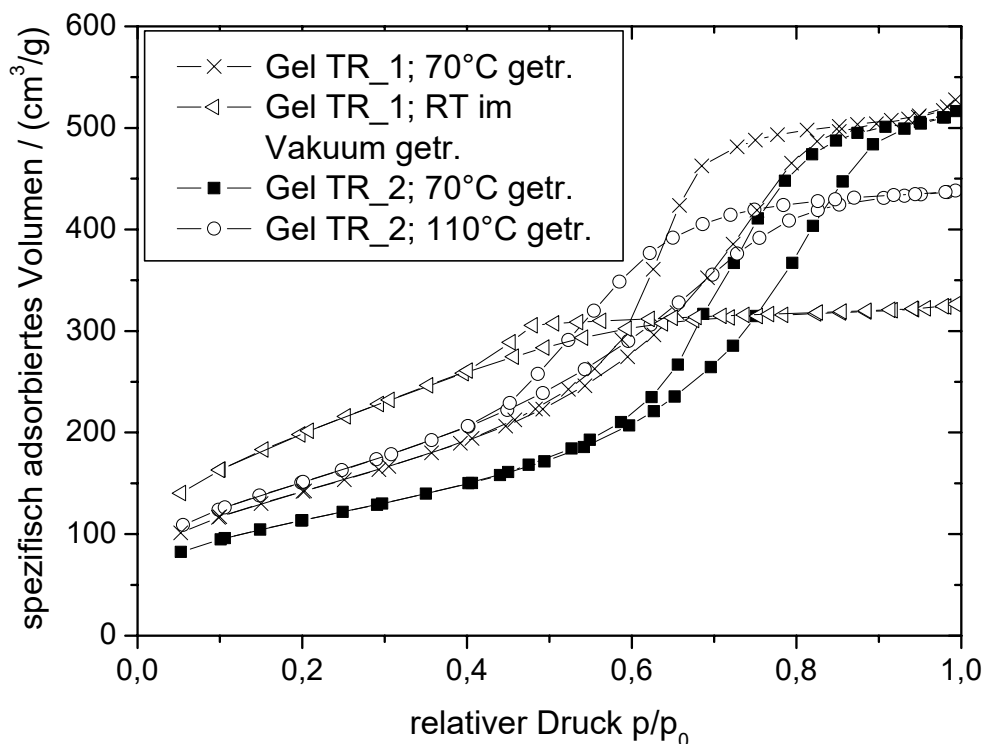


Abbildung 3.7 Adsorptions- und Desorptionsisothermen verschieden getrockneter Gele

Die Isothermen der beiden Proben, die bei 70 °C getrocknet wurden, unterscheiden sich hinsichtlich ihres Anstiegs sowie der adsorbierten Menge an Stickstoff. Diese Unterschiede sind auf die verschiedenen Herstellungsbedingungen zurückzuführen (siehe Kapitel 3.6).

Vergleicht man die beiden Isothermen von GEL TR_1, so stellt man große Unterschiede im Anstieg und in der adsorbierten Menge, aber vor allem im Kurvenverlauf fest. Ähnlich verhält es sich, wenn auch nicht so ausgeprägt, im Fall von GEL TR_2. Während bei der Veränderung der pH_H -Werte lediglich eine Verschiebung der Kurve auftritt, so ändert sich bei verschiedenen Trocknungsbedingungen der komplette Verlauf der Isothermen.

Um einen besseren Vergleich der genauen Eigenschaften der Gele durchführen zu können, sind in Tabelle 3.5 die Daten der entsprechenden Gele aufgetragen.

Tabelle 3.5 Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen getrockneter Gele

Probe	Trocknungszeit / h	BET-Oberfläche / (m ² /g)	BJH-Porenvolumen / cm ³	mittlerer BJH-Porendurchmesser / nm
GEL TR_1 70 °C	24	521	0,82	5,3
GEL TR_1 RT	16	730	0,24	3,8
GEL TR_2 70 °C	24	411	0,81	6,5
GEL TR_2 110 °C	2	556	0,64	4,4

Zur besseren Veranschaulichung der aus der BJH-Methode erhaltenen Daten, sind die Porengrößenverteilungen der Gele in Abbildung 3.8 gegenübergestellt.

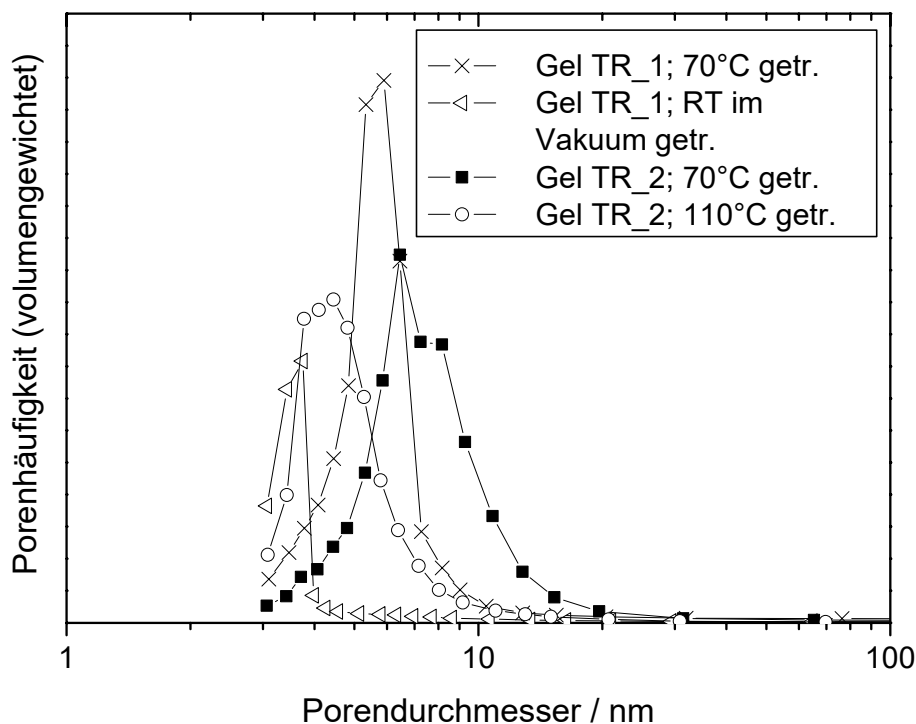


Abbildung 3.8 Porengrößenverteilungen verschieden getrockneter Gele

Wie schon aus den Tabellendaten erkennt man auffallend große Unterschiede zwischen den einzelnen Verteilungen. Besonders stark scheinen sich die Porengrößen zu ändern, wenn die Proben statt bei 70 °C bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet werden. Diese Erkenntnisse sind dahingehend von Bedeutung, weil sie zeigen, dass die Eigenschaften der Xerogele nicht nur von ihren Herstellungsbedingungen, sondern auch in einem großen Maß vom Trocknungsprozess abhängen. Diese Verände-

rungen der Gele während der Trocknung sind auf Alterungsprozesse zurückzuführen, die bei den relativ hohen Temperaturen vergleichsweise schnell ablaufen. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Probe, die bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wurde, am wenigsten gealtert ist und somit dem Zustand des Gels direkt nach der Herstellung am nächsten kommt.

Die untersuchten Gele TR_1 und TR_2 geben jedoch noch keinen eindeutigen Hinweis darauf, ob der entscheidende Einfluss für die veränderten Eigenschaften von der Temperatur oder den verschiedenen Trocknungszeiten herrührt. Da ein Experiment zur Trocknung von Gelen bei verschiedenen Temperaturen aber gleichen Trocknungszeiten sehr schwierig ist, wurden deshalb die Untersuchungen bei konstanter Temperatur und verschiedenen Trocknungszeiten durchgeführt.

Hierfür wurde ein Gel (GEL TR_3) bei einem pH-Wert von 5,89 hergestellt, in sechs gleiche Teile geteilt und in Gefäßen mit verschiedenen großen Öffnungen bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Angaben über die Austauschflächen der Gefäße sind aus Tabelle 3.6 zu entnehmen. Durch die unterschiedlichen Austauschflächen konnte die Trocknungszeit variiert werden, ohne dass verschiedene Temperaturen notwendig waren. In gewissen Abständen erfolgte die Bestimmung des Trocknungsverlusts durch Wägung. Die sich daraus ergebenden Kurven sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Dabei wurde der relative Wasserverlust gegen die Trocknungszeit aufgetragen.

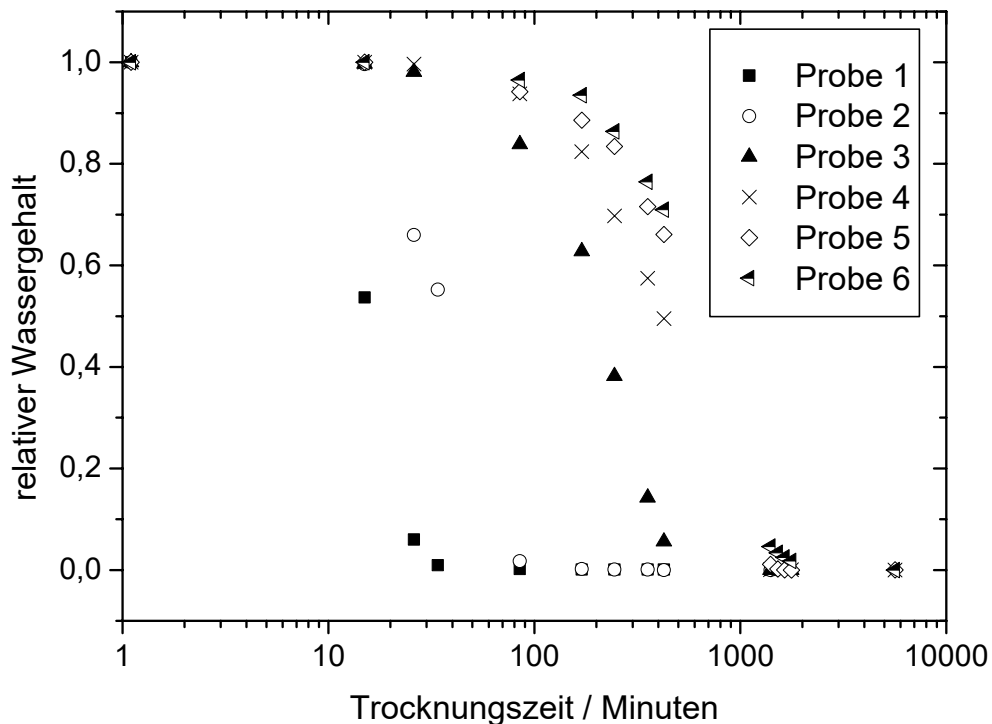


Abbildung 3.9 zeitabhängiger Wasserverlust der Proben von GEL TR_3 ($\text{pH}_H = 5,89$)

Der Start der Zeitmessung erfolgte zu dem Zeitpunkt, als die Proben in den Trockenschrank gestellt wurden. Da sich die Proben zuerst erwärmen mussten, sinkt der relative Wassergehalt erst nach eini-

gen Minuten ab. Die Trocknungsgeschwindigkeit wird durch die Größe der Austauschfläche Gefäß – Luft bestimmt. Ab einem bestimmten Zeitpunkt ist deshalb der Wasserverlust konstant. Somit lässt sich für den Bereich des relativen Wassergehalts von etwa 0,8 bis 0,2 ein linearer Zusammenhang annehmen und durch eine Gerade beschreiben. Mit Hilfe dieser Geraden kann man die Zeiten bestimmen, an denen die Proben einen bestimmten Wassergehalt besitzen. Für die Wassergehalte von 60 %, 40 % und 10 % sind die Daten in Tabelle 3.6 angegeben.

Tabelle 3.6 Eigenschaften der Proben von GEL TR_3 (pH_H = 5,89)

Proben- bezeich- nung	Fläche / cm ²	Zeit bis 60 % Was- sergehalt / min	Zeit bis 40 % Was- sergehalt / min	Zeit bis 10 % Was- sergehalt / min	BET- Oberfläche / (m ² /g)	BJH- Porenvolu- men / (cm ³ /g)	mittlerer BJH- Porendurch- messer / nm
Probe 1	14,1	14	18	25	725	0,45	3,8
Probe 2	10,9	30	45	68	643	0,55	3,8
Probe 3	1,6	175	251	365	448	0,87	5,9
Probe 4	0,5	337	496	734	286	1,22	13,4
Probe 5	0,09	490	710	1040	272	1,29	16,6
Probe 6	0,06	546	772	1112	267	1,40	18,4

Nach dem Trocknen wurden die Proben dreimal mit deionisiertem Wasser gewaschen und nochmals getrocknet. Wie im vorangegangenen Beispiel erfolgte auch in diesem Fall die Charakterisierung der Proben durch die Aufnahme der Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

Bei allen dargestellten Proben handelt es sich um das gleiche Gel, das lediglich unterschiedlich lang getrocknet wurde. Trotzdem unterscheiden sich die einzelnen Isothermen gravierend. Vor allem innerhalb der ersten Minuten sind die Änderungen sehr groß, nehmen dann jedoch mit zunehmender Trocknungszeit ab. Dieser Fakt deutet darauf hin, dass während der Temperierung beim Trocknen eine Alterung der Gele auftritt. Dies ist aufgrund der hohen Trocknungstemperaturen nicht verwunderlich, da die Löslichkeit der Kieselsäure mit steigender Temperatur ebenfalls deutlich ansteigt [44].

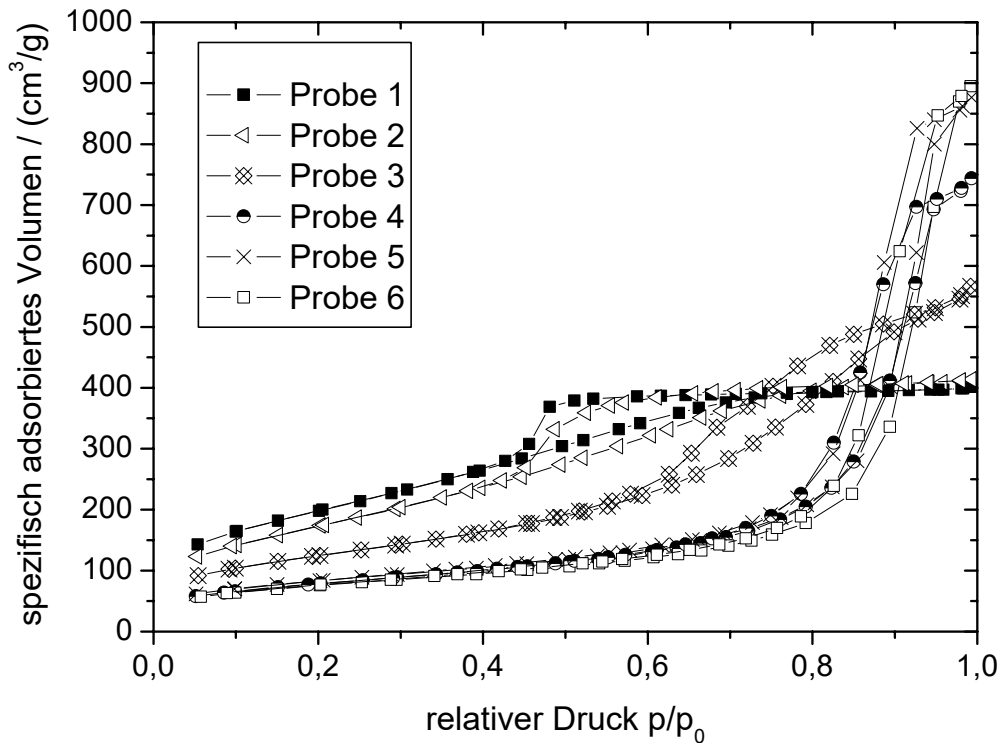


Abbildung 3.10 Adsorptions- und Desorptionsisothermen verschieden getrockneter Proben von GEL TR_3 ($\text{pH}_H = 5,89$)

Vor allem die Abnahme der BET-Oberfläche aber auch die Zunahme der Porengröße (siehe Tabelle 3.6) deuten auf ein verstärktes Partikelwachstum bei längeren Trocknungszeiten hin. Aus der BET-Oberfläche O_{BET} kann unter der Annahme einer bestimmten Geometrie der Primärpartikel im Gel deren Größe ausgerechnet werden. Für Kugeln lautet diese Gleichung

$$d = 2 \cdot \frac{3}{\rho_{\text{SiO}_2} \cdot O_{\text{BET}}} \quad (3.6)$$

wobei es sich bei ρ_{SiO_2} um die Dichte von amorphem Siliziumdioxid handelt.

Rechnet man den Durchmesser der Partikel mit Hilfe dieser Gleichung aus und trägt ihn zum Beispiel gegen die Zeit auf, die benötigt wird, um 90 % des Wassers zu entfernen, so erhält man den in Abbildung 3.11 dargestellten Zusammenhang.

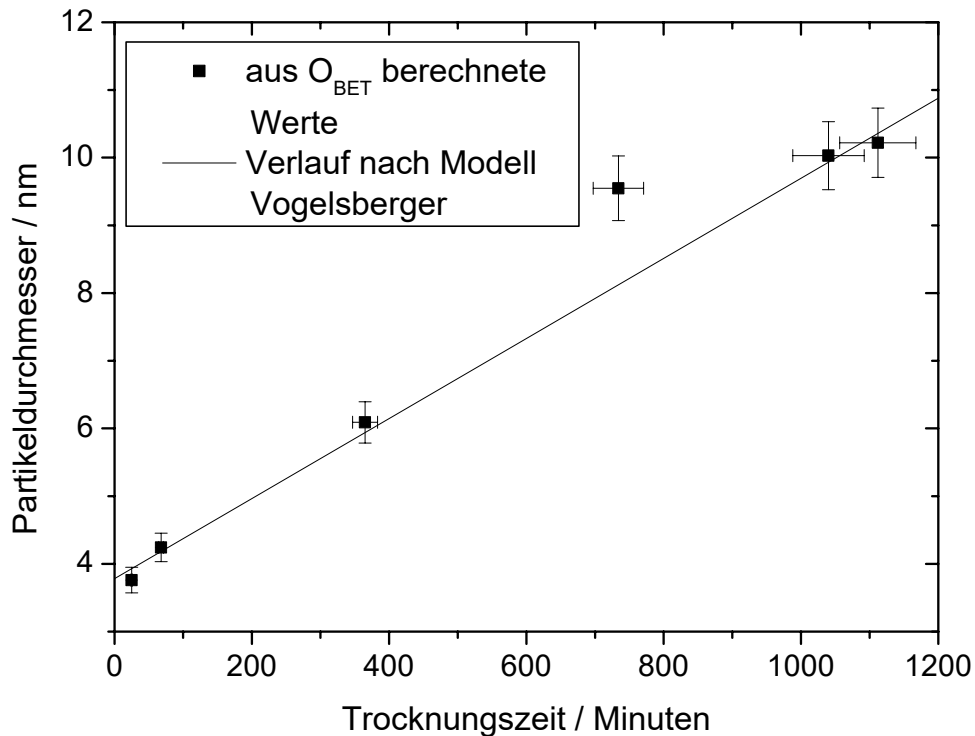


Abbildung 3.11 Abhängigkeit des berechneten Partikeldurchmessers von der Trocknungszeit

Innerhalb der Fehlertoleranz, die für die Trocknungszeiten und BET-Oberflächen bei ca. 5 % liegt, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Trocknungszeit. Einzig der Wert bei 734 min Trocknungszeit weicht deutlich von der Geraden ab.

Dieses Wachstum der Solpartikel kann als Ostwaldreifung betrachtet werden.⁸ Diese wiederum kann durch das Modell von Vogelsberger [35] (siehe Kapitel 2.3) beschrieben werden. Dabei ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Radius der Teilchen und der Zeit. Genau dieser Zusammenhang wird beobachtet, was eine sehr gute Bestätigung des Modells darstellt. Extrapoliert man die Gerade für die Trocknungszeit gegen null, so erhält man einen Partikeldurchmesser von 3,5 nm bis 4 nm. Zusammenfassend ist aus den Ergebnissen dieser Versuche ersichtlich, dass für die Herstellung von Kieselgelen mit reproduzierbaren Eigenschaften auch eine streng reproduzierbare Trocknung notwendig ist. Andererseits können durch die Art und Dauer der Trocknung/Temperierung die Eigenschaften der Gele nachträglich noch verändert werden.

Die Proben, die entweder bei niedrigen Temperaturen (Raumtemperatur und Vakuum) oder sehr schnell mit großer Austauschfläche getrocknet wurden, sollten in ihren Eigenschaften denen des gelierten aber ungetrockneten Gels am nächsten kommen. Die Gele TR_1 und TR_3 wurden bei ähnlichen Bedingungen ($pH_H = 6,11$ bzw. $pH_H = 5,89$) hergestellt. Die Probe des Gels TR_1, die bei

⁸ Die Annahme ist möglich, wenn der Partikelradius größer als der kritische Radius ist. Dieser liegt für die durchgeführten Experimente unterhalb von einem Nanometer.

Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wurde sowie die Probe 1 des Gels TR_3 besitzen beide nahezu identische BET-Oberflächen ($730 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $725 \text{ m}^2/\text{g}$). Damit sind laut Gleichung (3.6) auch die daraus resultierenden Partikelgrößen gleich. Dies wird durch die ebenfalls identischen BJH-Porengrößen bestätigt. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass bei der Herstellung von Kieselgelen bei einem pH-Wert von etwa 6 nach dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahren die Größe der Solpartikel 3,5 nm bis 4 nm beträgt.

Schlussfolgernd kann aus den Experimenten zur Trocknung von Kieselgelen gesagt werden, dass zur Minimierung der Ostwaldreifung von Solpartikeln eines Hydrogels eine möglichst kurze Trocknungszeit bei großer Austauschfläche oder Vakuumtrocknung bei Raumtemperatur notwendig ist. Dagegen bilden sich großporige Xerogele mit hohen Porenvolumina, wenn die Gele über einen längeren Zeitraum bei hohen Temperaturen getrocknet wurden.

3.3.5 Anpassung der Titrationskurven

Die Anpassung der Titrationskurven aus Kapitel 3.3.1 sollte erste Erkenntnisse zur Zusammensetzung der NaWG-Lösung liefern. Diese besteht nicht ausschließlich aus Natriumsilikat Na_4SiO_4 , sondern enthält auch einen gewissen Anteil kondensierter Silikatspezies. Es ist deshalb interessant zu sehen, ob sich die Titrationskurven allein durch die pK_S -Werte der Monokieselsäure ($\text{pK}_{S,1} = 9,8$, $\text{pK}_{S,2} = 11,8$, $\text{pK}_{S,3} = 12$ und $\text{pK}_{S,4} = 12$ [6]) erklären lassen oder nicht.

Hierfür musste zuerst ein Modell für die Abhängigkeit des pH-Werts von der zugegebenen Säuremenge abgeleitet werden. Für alle Aktivitätskoeffizienten wurde dabei der Wert eins angenommen, so dass die Aktivitäten durch die entsprechenden Konzentrationen ersetzt werden konnten. Weiterhin erfolgte die Annahme, dass die verwendete Salzsäure im entsprechenden pH-Bereich vollständig dissoziiert.

Es ergibt sich für die zugesetzte Stoffmenge an Salzsäure n_{HCl} folgende Abhängigkeit

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{H}} - n_{\text{H}}^0 - n_{\text{OH}} + n_{\text{OH}}^0 + \sum_i \left({}^i n_{\text{SiOH}} - {}^i n_{\text{SiOH}}^0 \right) \quad (3.7)$$

Dabei ist n_{H} die Stoffmenge der Protonen, n_{H}^0 die Stoffmenge der Protonen zu Beginn der Titration, n_{OH} die Stoffmenge der Hydroxidionen, n_{OH}^0 die Stoffmenge der Hydroxidionen zu Beginn der Titration, ${}^i n_{\text{SiOH}}$ die Stoffmenge der Hydroxylgruppen am Silizium der Gruppe i sowie ${}^i n_{\text{SiOH}}^0$ die Stoffmenge der Hydroxylgruppen am Silizium der Gruppe i zu Beginn der Titration. Der Index i kennzeichnet die Gruppen mit dem jeweiligen pK_S -Wert (siehe oben). Mit dem Volumen zu Beginn der Titration V_0 , dem zugegebenen Volumen an Salzsäure V und der Konzentration c für die entsprechenden Spezies ergibt sich daraus

$$c_{HCl}^0 \cdot V = (V_0 + V) \cdot c_H - V_0 \cdot c_H^0 - (V_0 + V) \cdot c_{OH} + V_0 \cdot c_{OH}^0 + \sum_i \left((V_0 + V) \cdot {}^i c_{SiOH} - V_0 \cdot {}^i c_{SiOH}^0 \right) \quad (3.8)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen

$$K_W = c_H \cdot c_{OH} = 10^{-14} \frac{mol^2}{l^2} \quad (3.9)$$

$${}^i c_{SiOH} = \frac{c_H \cdot {}^i c_{SiOH}^{ges.}}{{}^i K_{SiOH} + c_H} \cdot \frac{V_0}{V_0 + V} \quad (3.10)$$

und

$${}^i c_{SiOH}^0 = \frac{c_H^0 \cdot {}^i c_{SiOH}^{ges.}}{{}^i K_{SiOH} + c_H^0} \quad (3.11)$$

mit dem Ionenprodukt des Wassers K_W , der Säurekonstante K und der Gesamtkonzentration ${}^i c^{ges.}$ der jeweiligen Spezies i ergibt sich nach einigen Umformungsschritten folgende Gleichung für die Abhängigkeit des zugegebenen Volumens von der Säurekonzentration

$$V = \frac{c_H - c_H^0 - \frac{K_W}{c_H} + \frac{K_W}{c_H^0} + \sum_i \left(\frac{c_H \cdot {}^i c_{SiOH}^{ges.}}{{}^i K_{SiOH} + c_H} - \frac{c_H^0 \cdot {}^i c_{SiOH}^{ges.}}{{}^i K_{SiOH} + c_H^0} \right) \cdot V_0}{c_{HCl}^0 - c_H + \frac{K_W}{c_H}} \quad (3.12)$$

Durch die Verknüpfung des pH-Werts mit der Säurekonzentration

$$c_H = 10^{-pH} \cdot \frac{mol}{l} \quad (3.13)$$

erhält man somit auch einen Zusammenhang zwischen dem verbrauchten Volumen an Salzsäure und dem pH-Wert. Es ist jedoch nicht möglich Gleichung (3.12) in die explizite Form $pH = f(V)$ zu überführen. Aus diesem Grund muss umgekehrt für jeden relevanten pH-Wert das jeweilige Volumen berechnet werden, das hinzugegeben werden muss.

In Abbildung 3.12 ist die Anpassung an eine der in Kapitel 3.3.1 aufgeführten Titrationskurven als gestrichelte Linie dargestellt. Hierfür wurden nur die pK_S -Werte der Monokieselsäure verwendet.

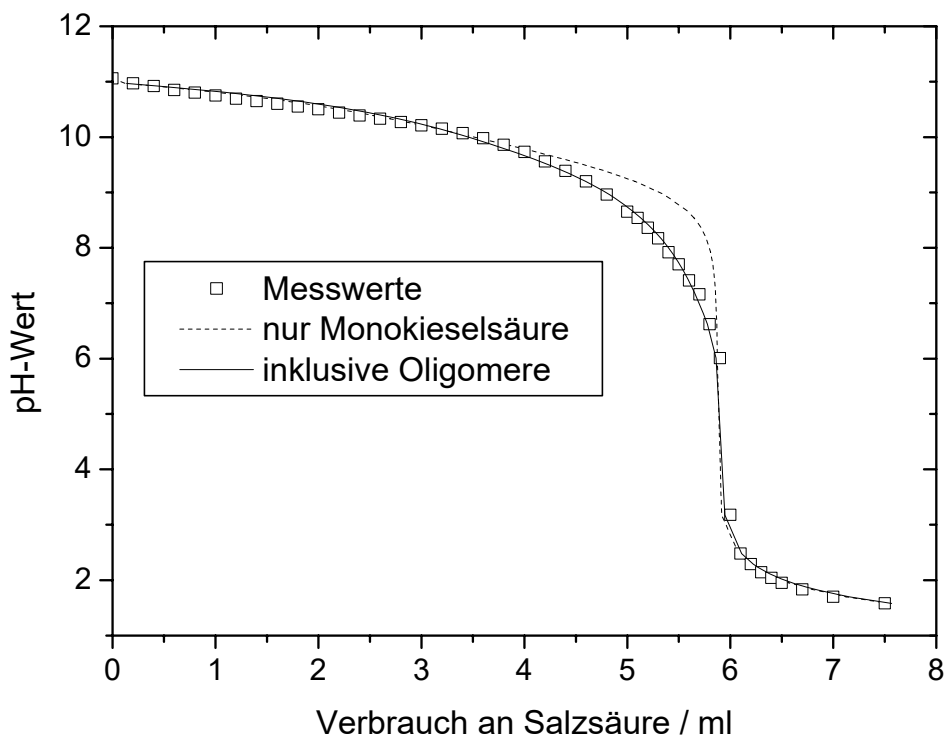


Abbildung 3.12 Messwerte und Anpassung an eine Titrationskurve von NaWG

Man erkennt deutlich, dass im Bereich $6 < \text{pH} < 10$ eine Beschreibung der Messwerte allein durch die Verwendung der pK_S -Werte der Monokieselsäure nicht möglich ist. Aus diesem Grund wurden drei weitere pK_S -Werte zum Modell hinzugefügt und an die Daten angepasst. Das Ergebnis ist ebenfalls in Abbildung 3.12 als durchgezogene Linie dargestellt. Die zusätzlichen pK_S -Werte, mit denen eine Anpassung möglich gewesen war, ergeben sich als $\text{pK}_{S,5} = 6,8$, $\text{pK}_{S,6} = 8,2$ und $\text{pK}_{S,7} = 9,2$. Chemisch gesehen können diese Werte prinzipiell verschiedenen Kieselsäurespezies zugeordnet werden. Dies wäre im Fall von $\text{pK}_{S,5}$ die Gruppe $\equiv\text{SiOH}$ (tertiäres Si-Atom) mit drei Si-O-Si-Bindungen am Silizium und einer OH-Gruppe, im Fall von $\text{pK}_{S,6}$ die Gruppe $=\text{Si}(\text{OH})_2$ (sekundäres Si-Atom) mit zwei Si-O-Si-Bindungen und zwei OH-Gruppen sowie im Fall von $\text{pK}_{S,7}$ die Gruppe $-\text{Si}(\text{OH})_3$ (primäres Si-Atom) mit einer Si-O-Si-Bindung und drei OH-Gruppen⁹ [6].

Das bedeutet, dass im Natronwasserglas nicht nur monomere Silikatspezies vorliegen, sondern ebenfalls ein nicht zu vernachlässigender Anteil an Oligomeren in der Lösung vorhanden ist. Dieser Anteil kann mit 20 % bis 40 % abgeschätzt werden. Die Angabe ist sehr unsicher, da durch die Vielzahl der anzupassenden Parameter eine gewisse Variationsbreite in deren Werten gegeben ist.

Die anderen Titrationskurven lassen sich ebenfalls mit diesem Modell anpassen. Man erhält die gleichen Ergebnisse wie im dargestellten Beispiel. Im Fall der Titration mit Essigsäure (HAc) muss zu

⁹ In einigen Bereichen (z.B. NMR) werden diese Oberflächengruppen auch als Q^3 für $\equiv\text{SiOH}$, Q^2 für $=\text{Si}(\text{OH})_2$ und Q^1 für $-\text{Si}(\text{OH})_3$ bezeichnet.

Gleichung (3.12) noch ein Korrekturterm für den Anteil der nicht dissoziierten Säure in Abhängigkeit vom pH-Wert hinzugefügt werden. Die sich ergebende Gleichung lautet wie folgt

$$V = \frac{c_H - c_H^0 - \frac{K_W}{c_H} + \frac{K_W}{c_H^0} + \sum_i \left(\frac{c_H \cdot c_{SiOH}^{ges.}}{i K_{SiOH} + c_H} - \frac{c_H^0 \cdot c_{SiOH}^{ges.}}{i K_{SiOH} + c_H^0} \right)}{c_{HAc}^0 - c_H + \frac{K_W}{c_H} - \frac{c_{HAc}^0 \cdot c_H}{K_{HAc} + c_H}} \cdot V_0 \quad (3.14)$$

Ebenso wie die Titrationskurven lässt sich auch der Verbrauch an Essigsäure für die in Kapitel 3.2.2 beschriebene Herstellung der Kieselgele anpassen. Dazu kann ebenfalls der in Gleichung (3.14) dargestellte Zusammenhang verwendet werden. In Abbildung 3.13 sind die Messwerte¹⁰ zusammen mit der Anpassung dargestellt.

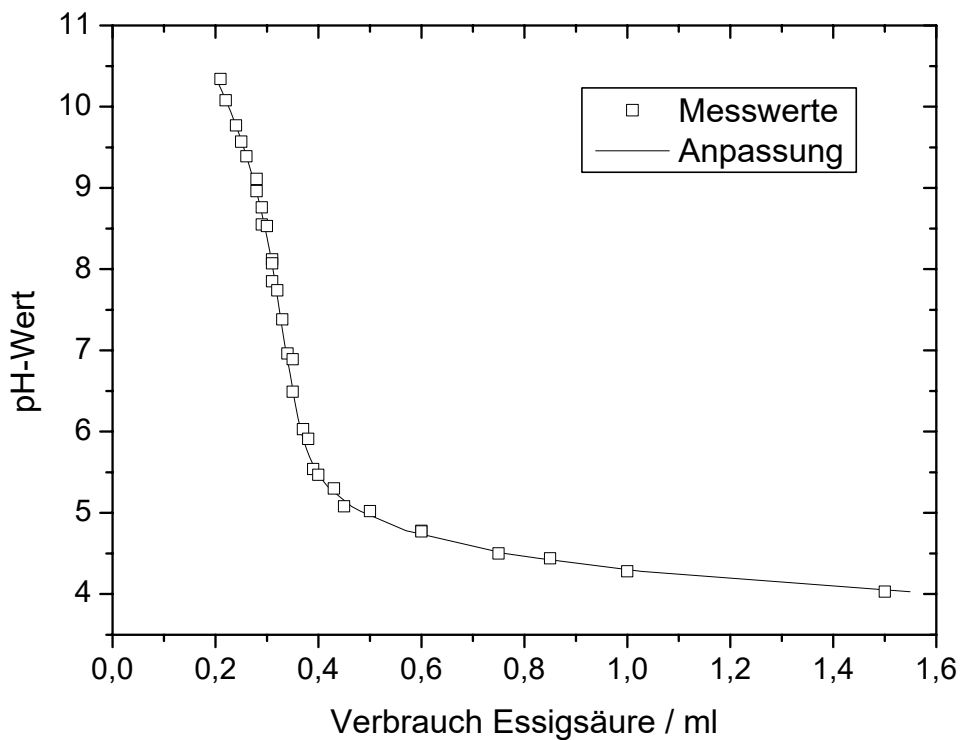


Abbildung 3.13 Verbrauch an Essigsäure zur Einstellung eines bestimmten pH_H-Werts sowie die Anpassung mit Hilfe des Modells

¹⁰ Bei den Messwerten handelt es sich um die Daten, welche für die Herstellung der in den Kapiteln 3.5 und 3.6 beschriebenen Gele erhalten wurden.

Die Anpassung gibt sehr gut den Verlauf der Messwerte wieder, aber auch hier lässt sich die Kurve nur unter Einbeziehung der oligomeren Spezies beschreiben, deren Anteil in der gleichen Größenordnung liegt wie im Fall der Titration.

Aus der Erfahrung mit dem Umgang von Natronwasserglas ist bekannt, dass Lösungen nach dem Verdünnen eine geraume Zeit (mehrere Wochen bis Monate) stehen gelassen werden müssen, damit sich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen kondensierten Silikatspezies einstellt. Die Anpassungen bestätigen das Vorhandensein oligomerer Verbindungen in der Ausgangslösung.

3.4 Untersuchungen zur Abhängigkeit des Gelierungsprozesses vom pH-Wert

Es ist bekannt, dass sich die Gelierungsprozesse unter- und oberhalb eines pH-Werts von etwa 7 voneinander unterscheiden. Dies äußert sich an den resultierenden Eigenschaften der Gele. Bei pH-Werten kleiner 7 werden vorrangig kleinporige Gele erhalten, was auf ebenfalls kleine Solpartikel während der Gelierung hindeutet. Dagegen entstehen bei pH-Werten größer 7 vorzugsweise Gele mit großen Porendurchmessern, welche auf entsprechend große Solpartikel zurückzuführen sind.

Das starke Anwachsen der Solpartikel bei hohen pH-Werten macht man sich deshalb bei der Herstellung von Kieselsole mit definierten Teilchengrößen zu Nutze [6].

Die Ursache für das verschiedene Verhalten während der Gelierung ist der zunehmende Anteil der negativ geladenen Oberflächengruppen der Kieselsole mit steigendem pH-Wert. Die Ladung führt zur Abstoßung der Partikel untereinander wodurch die Gelierungsgeschwindigkeit stark herabgesetzt wird und bei Abwesenheit von Hintergrundelektrolyten ab einer bestimmten Konzentration gänzlich unterbleibt [13].

Trotzdem sind die Details der Mechanismen, welche bei der Gelbildung ablaufen, noch nicht bekannt. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zur Bestimmung der pK_S -Werte der intermediär auftretenden Kieselsäurespezies mittels Titration durchgeführt. Weiterhin wurden die in den gelierenden Gelen auftretenden Partikel mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht, um Aussagen über das Wachstumsverhalten der Teilchen treffen zu können.

3.4.1 Bestimmung der pK_S -Werte intermediär auftretender Kieselsäuren

Während der Gelierung befinden sich eine Vielzahl von verschiedenen Kieselsäurespezies in der Probe. Jede dieser Spezies besitzt rein formal gesehen einen anderen pK_S -Wert. Da jedoch bekannt ist, dass der pK_S -Wert der Kieselsäuren im Allgemeinen mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt

[45], können durch dessen Bestimmung tendenzielle Aussagen über die auftretenden Spezies in der Probe gemacht werden.

Zur Bestimmung der pK_S -Werte wurden zwei Gele (GEL TITR_1 $pH_1 = 5,1$ sowie GEL TITR_2 $pH_2 = 10,1$) analog der bereits beschriebenen Vorgehensweise (siehe Kapitel 3.2.2) hergestellt. Zu bestimmten Zeitpunkten während der Gelierung wurde 1 ml Probe entnommen und mit deionisiertem Wasser auf 60 ml verdünnt. Dies diente dazu, die Prozesse der Gelbildung so stark zu verlangsamen, dass sich während der Titration keine großen Veränderungen ergeben konnten. Die Probe wurde mit Hilfe einer automatischen Bürette (Titronc T110 der Fa. Schott) mit 0,1 molarer Natronlauge bzw. Salzsäure titriert und die resultierenden pH-Werte registriert.

Die erhaltenen Titrationskurven sind in Abbildung 3.14 und Abbildung 3.15 dargestellt.

Alle Titrationskurven von GEL TITR_1 zeigen den gleichen Verlauf. Erst ab $pH > 8$ sind Unterschiede zwischen den Kurven zu erkennen (siehe Abbildung 3.14). Ähnlich verhält es sich bei den Titrationskurven von GEL TITR_2. Hier treten geringe Unterschiede bei pH-Werten kleiner 8,5 auf (siehe Abbildung 3.15). Ein Ausnahme in der Kurvenschar bildet die Kurve, die bei $t/t_G = 0,87$ erhalten wurde. Die Ursache für die starke Abweichung ist in der hohen Viskosität der Proben bei der Probenahme begründet. Dadurch war es praktisch unmöglich die entsprechende Probenmenge (1 ml) mit der Pipette hinreichend genau abzunehmen.

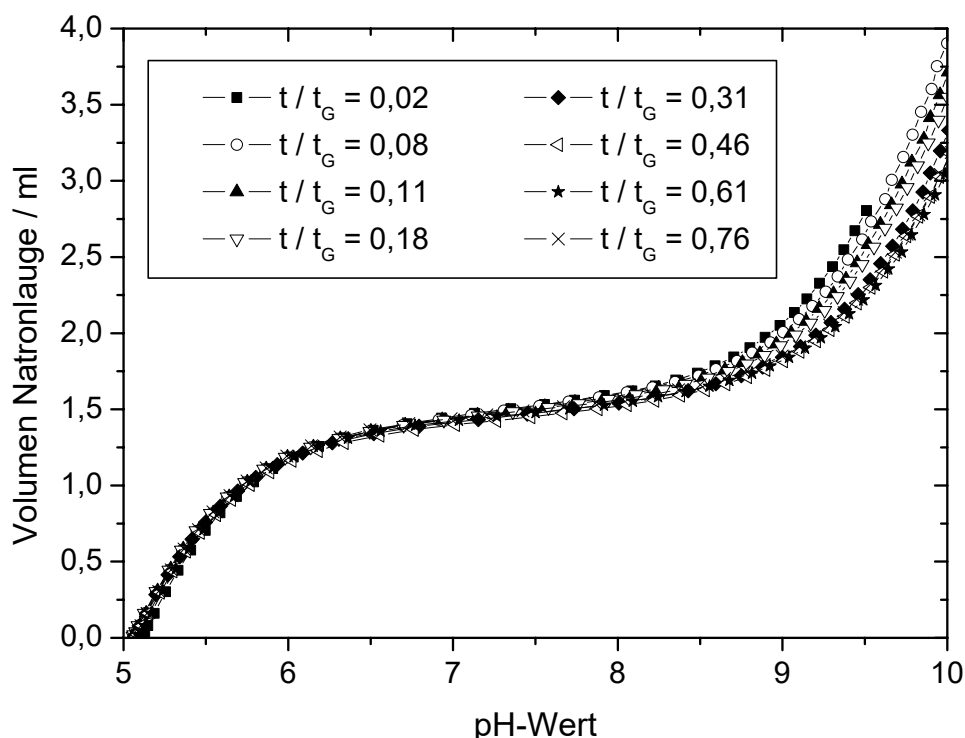


Abbildung 3.14 Titrationskurven des Gels mit $pH_H = 5,1$ abhängig von der relativen Gelierungszeit t/t_G

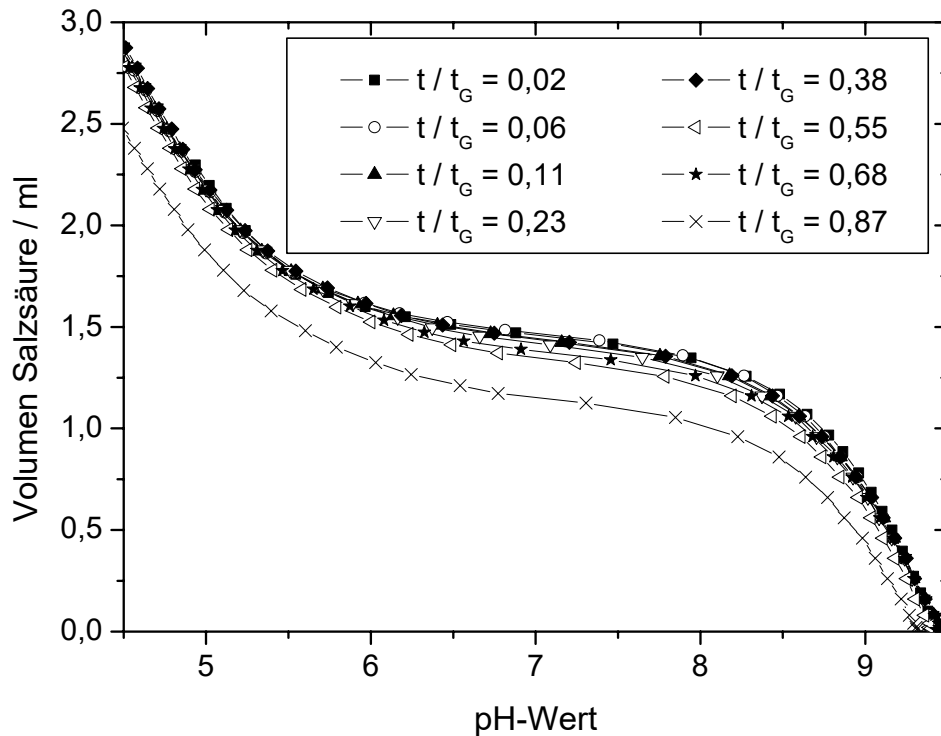


Abbildung 3.15 Titrationskurven des Gels mit $\text{pH}_H = 10,1$ abhängig von der relativen Gelierungszeit t/t_G

Um aus den gemessenen Kurven Aussagen über die pK_S -Werte der Silikat-Spezies treffen zu können, wurde ein entsprechendes Modell an die Messwerte angepasst. Bei diesem Modell handelte es sich um die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Gleichungen (3.12) und (3.14).

Die Anpassung erfolgte mit dem Programm „Origin Pro 7.0“ der OriginLab Corporation unter Verwendung der Methode der Minimierung der Fehlerquadratsumme nach Levenberg-Marquardt.

Während der Gelierung liegen neben den monomeren bzw. oligomeren Kieselsäuren auch bereits gebildete Partikel vor. Diese besitzen ebenfalls Oberflächengruppen mit einem bestimmten pK_S -Wert. Deshalb muss die Anpassung mit mindestens zwei oder mehr unabhängigen Parametern für die Säurekonstanten durchgeführt werden.

Begonnen wurde unter der Annahme, dass insgesamt nur zwei verschiedene pK_S -Werte vorliegen. Die Ergebnisse für beide Gele sind in Tabelle 3.7 dargestellt und jeweils gegen die relative Gelierungszeit t/t_G aufgetragen. Die Indices A, B, C und HAc kennzeichnen die Silikat-Spezies A, B und C sowie die enthaltene Essigsäure (HAc). Die Konzentrationen der einzelnen Komponenten wurden als c_A , c_B , c_C und c_{HAc} sowie deren Standardabweichungen als $s(c_{\dots})$ bezeichnet. Der pK_S -Wert der Essigsäure wurde mit 4,75 angenommen.

Tabelle 3.7 Ergebnisse der Anpassung mit jeweils zwei pK_S -Werten

Nr.	GEL TITR_1 (pH = 5,1)			GEL TITR_2 (pH = 10,1)		
	t/t _G	$pK_{S,A}$	$pK_{S,C}$	t/t _G	$pK_{S,A}$	$pK_{S,C}$
1	0,023	9,85	7,35	0,021	9,74	7,63
2	0,080	10,10	7,67	0,064	9,52	7,90
3	0,115	10,13	7,75	0,106	9,55	7,68
4	0,183	10,10	7,78	0,234	9,54	7,49
5	0,305	10,25	7,90	0,383	9,56	7,74
6	0,458	10,16	7,86	0,546	9,50	7,32
7	0,613	10,19	7,97	0,681	9,63	7,48
8	0,763	10,17	7,99	0,872	9,38	6,79

Die erhaltenen Ergebnisse für $pK_{S,A}$ weichen für jedes Gel nur geringfügig voneinander ab. Ausnahmen bilden lediglich die Messwerte Nr. 1 beider Gele sowie die Probe Nr. 8 bei GEL TITR_2. Bei letzterer traten Probleme beim Dosieren der Probe auf (siehe oben).

Die Werte für $pK_{S,C}$ zeigen dagegen größere Schwankungen innerhalb der jeweiligen Messreihen.

Während sich die Werte für $pK_{S,A}$ der beiden Gele deutlich unterscheiden, so stimmen die Werte für $pK_{S,C}$ innerhalb der Fehlertoleranz weitgehend überein.

Führt man die Anpassungen mit drei voneinander unabhängigen pK_S -Werten für die Silikatspezies durch, so ergeben sich nur im Fall von GEL TITR_1 und der ersten Probe von GEL TITR_2 Werte für alle drei Parameter. Im Fall der anderen Proben des Gels TITR_2 erhält man die gleichen Ergebnisse wie bei der Anpassung mit zwei pK_S -Werten. In Tabelle 3.8 sind die berechneten Parameter für GEL TITR_1 dargestellt.

Tabelle 3.8 Ergebnisse der Anpassung mit drei pK_S -Werten für GEL TITR_1

Nr.	GEL TITR_1 (pH = 5,1)			
	t/t _G	$pK_{S,A}$	$pK_{S,B}$	$pK_{S,C}$
1	0,023	10,02	8,74	7,18
2	0,080	10,18	9,17	7,52
3	0,115	10,13	-	7,75
4	0,183	10,19	9,24	7,63
5	0,305	10,69	9,57	7,67
6	0,458	10,26	8,90	7,54
7	0,613	10,26	8,72	7,54
8	0,763	10,32	9,20	7,74

Die Ausnahme bildet Probe 3, für welche kein Wert für $pK_{S,B}$ erhalten wurde. Die pK_S -Werte liegen für alle Proben in der gleichen Größenordnung, schwanken jedoch für $pK_{S,B}$ relativ stark.

Probe 1 des Gels TITR_2 liefert die folgenden in Tabelle 3.9 wiedergegebenen Werte.

Tabelle 3.9 Ergebnisse der Anpassung mit drei pK_S -Werten für ersten Wert von GEL TITR_2

Nr.	GEL TITR_2 (pH = 10,1)			
	t/t_G	$pK_{S,A}$	$pK_{S,B}$	$pK_{S,C}$
1	0,021	9,87	9,11	7,45

Es ist allerdings davon auszugehen, dass sich die tatsächlichen pK_S -Werte zwischen den Proben nicht oder nur geringfügig unterscheiden sollten. Deshalb wurde für GEL TITR_1 für die Proben 2 bis 8 ein fehlergewichteter Mittelwert für $pK_{S,A}$, $pK_{S,B}$ und $pK_{S,C}$ ermittelt. Für GEL TITR_2 geschah dies nur für die Proben 2 bis 7 der Werte für $pK_{S,A}$ und $pK_{S,C}$.

Die sich ergebenden Mittelwerte sind in Tabelle 3.10 aufgetragen.

Tabelle 3.10 Übersicht über die gemittelten pK_S -Werte beider Gele

	$pK_{S,A} \pm s(pK_{S,A})$	$pK_{S,B} \pm s(pK_{S,B})$	$pK_{S,C} \pm s(pK_{S,C})$
GEL TITR_1	$10,16 \pm 0,02$	$9,09 \pm 0,19$	$7,67 \pm 0,04$
GEL TITR_2	$9,55 \pm 0,02$	-	$7,53 \pm 0,19$

Führt man die Anpassungen der Titrationskurven nun mit den gemittelten pK_S -Werten für GEL TITR_1 durch, erhält man die in Tabelle 3.11 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 3.11 Ergebnisse der Anpassung mit den gemittelten pK_S -Werten für GEL TITR_1

Nr.	t/t_G	$c_A /$ (mol/l)	$s(c_A) /$ (mol/l)	$c_B /$ (mol/l)	$s(c_B) /$ (mol/l)	$c_C /$ (mol/l)	$s(c_C) /$ (mol/l)
1	0,023	0,00986	0,00024	0,000279	0,000064	0,000324	0,000015
2	0,080	0,00890	0,00008	0,000174	0,000039	0,000330	0,000017
3	0,115	0,00805	0,00007	0,000143	0,000035	0,000321	0,000016
4	0,183	0,00742	0,00005	0,000194	0,000024	0,000285	0,000010
5	0,305	0,00686	0,00003	0	0	0,000288	0,000010
6	0,458	0,00603	0,00004	0,000115	0,000023	0,000284	0,000010
7	0,613	0,00573	0,00005	0,000095	0,000029	0,000264	0,000013
8	0,763	0,00580	0,00006	0,000149	0,000031	0,000256	0,000013

Die Konzentration der Spezies A sinkt im Verlauf der Gelbildung deutlich ab. Ähnlich verhält es sich bei den Spezies B und C, jedoch ist der Abfall hier nicht so ausgeprägt, was unter anderem auch auf die größeren Schwankungen der Werte zurückgeführt werden kann. Auffällig ist, dass in Probe 5 durch die Anpassung keine Spezies B gefunden wurde. Da es unwahrscheinlich ist, dass die Spezies während der Gelierung verschwindet und im weiteren Verlauf wieder entsteht, ist die Ursache hierfür eher in der Anpassung selbst zu suchen.

Betrachtet man die Ergebnisse, die bei der Anpassung der Kurven von GEL TITR_2 erhalten wurden (siehe Tabelle 3.12), so ist ebenfalls ein Absinken der Konzentration von Spezies A im Verlauf der Gelbildung festzustellen. Im Gegensatz zu GEL TITR_1 steigt jedoch die Konzentration von Spezies C während der Gelierung an.

Tabelle 3.12 Ergebnisse der Anpassung mit den gemittelten pK_S -Werten für GEL TITR_2

Nr.	t/t_G	$c_A /$ (mol/l)	$s(c_A) /$ (mol/l)	$c_C /$ (mol/l)	$s(c_C) /$ (mol/l)
1	0,021	0,00574	0,00004	0,000042	0,000025
2	0,064	0,00537	0,00004	0,000147	0,000026
3	0,106	0,00526	0,00004	0,000167	0,000025
4	0,234	0,00515	0,00004	0,000202	0,000025
5	0,383	0,00518	0,00004	0,000178	0,000027
6	0,546	0,00505	0,00005	0,000242	0,000029
7	0,681	0,00505	0,00005	0,000189	0,000029

Zur besseren Veranschaulichung des Sachverhalts sind in Abbildung 3.16 und Abbildung 3.17 die Konzentrationen beider Gele gegen die relative Gelierungszeit aufgetragen. Außerdem wurde die für die Titration vorgenommene Verdünnung zurückgerechnet, so dass es sich bei den angegebenen Werten um die Konzentrationen im gelierenden Gel handelt.

Wie bereits aus den Tabellendaten abzulesen war, sinkt im Fall von GEL TITR_1 die Konzentration von Spezies A mit zunehmendem Grad der Gelierung ab. Bis zu einer relativen Gelierungszeit von etwa 0,75 beträgt der Abfall zwischen 40 % und 50 %. Während Spezies C ebenfalls mit der Zeit abfällt, bleibt Spezies B annähernd konstant. Anhand der Kurvenverläufe ist eine Korrelation zwischen den Konzentrationen der Spezies A und C denkbar, jedoch sind die Schwankungen vor allem bei Spezies C zu groß, um verlässliche Aussagen abgeben zu können. Die gefundenen Werte für die Konzentration von Spezies A liegen in einem realistischen Bereich, da die Gesamtkonzentration an Silizium in der Probe etwa 0,78 mol/l beträgt. Somit könnte es sich bei Spezies A um die monomere Kieselsäure handeln. Der ermittelte pK_S -Wert von 10,16 liegt in der Größenordnung des Werts von 9,8, welcher für die monomere Spezies in der Literatur angegeben wird [6]. Die Abweichung beider Werte ist jedoch nicht mit dem aus der Anpassung erhaltlichen Fehler vereinbar.

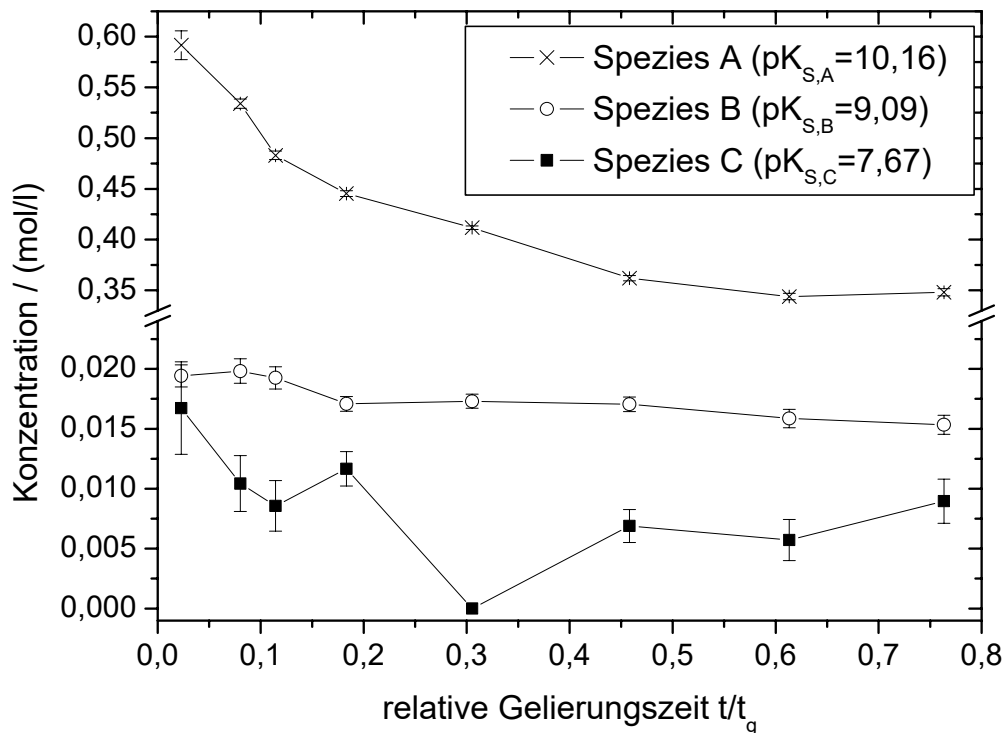


Abbildung 3.16 Abhängigkeit der Konzentrationen der auftretenden Spezies bei GEL TITR_1 von der relativen Gelierungszeit

Eine andere mögliche Verbindung für Spezies A wäre die dimere Kieselsäure. Dies gilt jedoch nur, wenn der jeweils erste Deprotonierungsschritt beider Siliziumatome einen nahezu identischen pK_S -Wert aufweist. In diesem Fall würden beide Protonenabspaltungen bei der Titration erfasst werden und zur ermittelten Konzentration beitragen. Beljakow et al. [45] gibt für die dimere Kieselsäure einen pK_S -Wert von 10,7 an. Er liegt damit höher, als der Wert der Monokieselsäure. Dieser Wert von 10,7 wird in der Literatur stark angezweifelt [6], aber er zeigt, dass höher kondensierte Kieselsäuren einen größeren pK_S -Wert als die Monokieselsäure besitzen können. Weiterhin sind auch zyklische Verbindungen aus drei oder vier Monomeren denkbar [46].

Unabhängig davon, um welche Verbindung es sich bei Spezies A handelt, strebt ihre Konzentration gegen einen Grenzwert von etwa 0,35 mol/l. Dies ist insofern bemerkenswert, da es bedeutet, dass zum Zeitpunkt der Gelierung die Umwandlungsprozesse keinesfalls abgeschlossen sein können.

Bei den beiden Spezies B und C handelt es sich vermutlich um Verbindungen, welche aus deutlich mehr Siliziumatomen bestehen. Eine genaue Größe kann ihnen jedoch nicht zugeordnet werden, vor allem auch dadurch nicht, da es sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um eine Mischung verschiedener Verbindungen handelt.

Schaut man sich den Verlauf der Werte für GEL TITR_2 an, so erkennt man im Fall von Spezies A einen ähnlichen Abfall, wie er bereits bei GEL TITR_1 gefunden wurde. Die Absolutwerte für die

Konzentrationen sind dagegen geringer. Ebenso ist die prozentuale Abnahme von Beginn der Gelierung bis zu einer relativen Gelierungszeit von etwa 0,7 kleiner. Weiterhin geschieht der Abfall schneller als bei GEL TITR_1. Trotzdem scheint sich auch hier ein Plateauwert einzustellen, der deutlich über der Sättigungskonzentration der Kieselsäure liegt. Der für die Spezies A ermittelte $pK_{S,A}$ -Wert deutet auf größere Oligomere hin, als sie im Fall von GEL TITR_1 gefunden wurden.

Ebenfalls auffällig in Abbildung 3.17 ist der Anstieg der Konzentration von Spezies C mit fortschreitender Gelierung. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von GEL TITR_1.

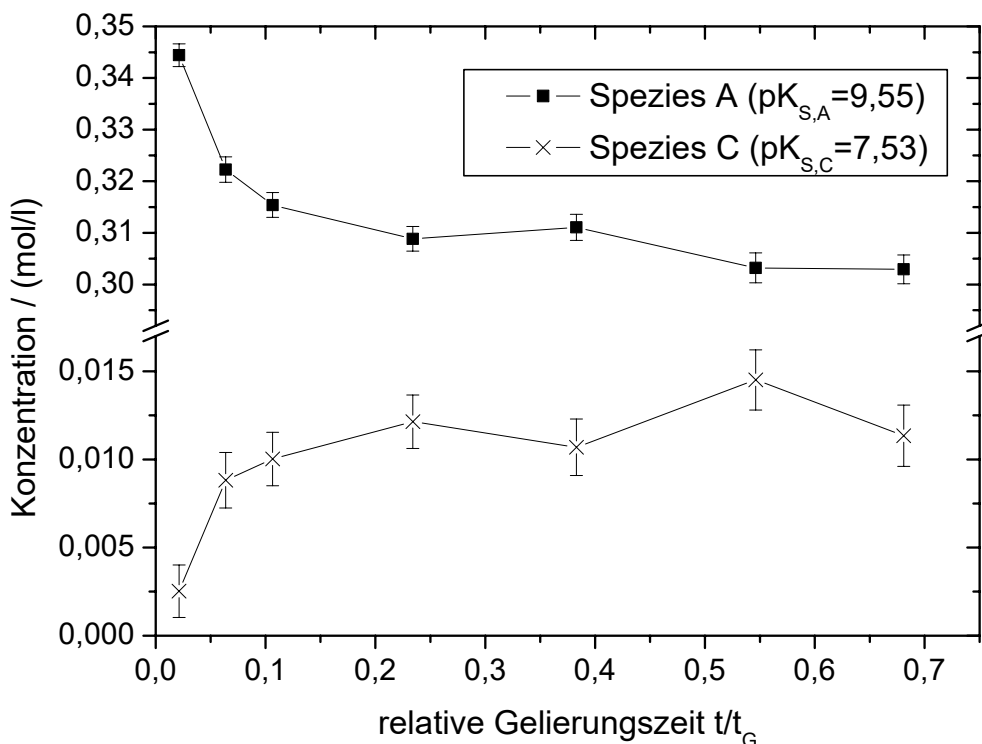


Abbildung 3.17 Abhängigkeit der Konzentrationen der auftretenden Spezies bei GEL TITR_2 von der relativen Gelierungszeit

Die durch die Titration gewonnenen Ergebnisse deuten sehr stark auf verschiedene Mechanismen der Gelierung für pH-Werte kleiner und größer $pH = 7$ hin. Neben den unterschiedlichen pK_S -Werten der jeweils hauptsächlich vorkommenden Spezies A ist hier vor allem der abweichende Konzentrationsverlauf der Spezies C hervorzuheben.

Genauere Rückschlüsse auf Details der Mechanismen lassen sich anhand dieser Experimente nicht ziehen. Es kann jedoch aufgrund des schnelleren Abfalls der Konzentration von Spezies A im Fall des GEL TITR_2 vermutet werden, dass sich hier schneller größere Teilchen bilden, denn erst bei größeren Teilchen treten Siliziumatome auf, die keine freien OH-Gruppen mehr besitzen. Diese Atome sind dann während der Titration nicht mehr zu detektieren, was zu einer Abnahme der gemessenen Konzentration führt. Die pK_S -Werte für die Spezies C beider Gele liegen 7,67 und 7,53 relativ dicht bei-

einander (siehe Tabelle 3.10). In beiden Fällen könnte es sich um die Oberflächengruppen der Solpartikel handeln.

3.4.2 Bestimmung der Partikelgröße während der Gelierung

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung¹¹ lassen sich sehr gut Kolloide in Dispersionen untersuchen. Deshalb lag es nahe, auch die Gelierung der Kieselgele mit dieser Methode zu erforschen. Aus den Erkenntnissen über das Wachstum der kolloidalen Partikel des Kiesel sols können eventuell Aussagen über die unterschiedlichen Mechanismen der Gelierung abhängig vom pH-Wert getroffen werden.

Die dynamische Lichtstreuung besitzt gegenüber anderen Methoden zur Größenbestimmung von Kolloiden eine Reihe von Vorteilen. In erster Linie ist dies der große Messbereich, in dem die Messungen durchgeführt werden können. Je nach Art der Probe ist es möglich, Partikel bis zu einer Größe von nur einem Nanometer zu detektieren. Die obere Grenze wird durch die Sedimentation gesetzt und liegt abhängig von der Probe bei einem Mikrometer bis über zehn Mikrometer. Die Partikel können ohne große Präparation vermessen werden, sie müssen lediglich stabil in einer Flüssigkeit dispergiert sein. Mit Hilfe der Lichtstreuung können auch dynamische Prozesse untersucht werden. Hierzu ist lediglich eine kurze Messzeit gegenüber der Zeit notwendig, in der messbare Unterschiede in der Probe auftreten.

In Bezug auf die Untersuchung der Gelierung mittels der dynamischen Lichtstreuung ergeben sich jedoch auch einige Schwierigkeiten. Die Streuintensität im Bereich der Raleigh-Streuung hängt in der sechsten Potenz vom Radius der Teilchen ab. Deshalb ist es schwer eine optimale Konzentration für die Messproben festzulegen. Aufgrund des Partikelwachstums gelangt man schnell außerhalb des optimalen Messbereichs. Weiterhin können wenige große Aggregate aufgrund ihrer großen Streuintensität kleinere Teilchen mit höherem Massenanteil überlagern. Vorrangig werden deshalb eher die wenigen großen als die vielen kleinen Partikel gemessen. Die Lichtstreuexperimente ergeben somit ein leicht verfälschtes Bild von den während der Gelierung ablaufenden Prozessen. Jedoch ist die Methode immer noch gut geeignet, relative Unterschiede zwischen verschiedenen Proben auszumachen.

Aufgrund der benötigten Zeit bei der Handhabung der Gele sowie der Messzeit pro Messpunkt von 15 Sekunden bis 30 Sekunden ist das Vermessen von Gelen mit einer Gelierungszeit deutlich kleiner als 30 Minuten nicht sinnvoll. Dadurch ergibt sich ein Bereich von $5,5 \leq \text{pH} \leq 10$, in welchem Messungen bei Raumtemperatur nur eingeschränkt durchführbar sind.

Um das zeitabhängige Wachstum der Partikel bestimmen zu können, wurden zuerst die Gele nach bereits beschriebenem Verfahren (siehe Kapitel 3.2.2) bei verschiedenen pH-Werten hergestellt. Die Messung der Gele erfolgte in PMMA-Küvetten mit dem Gerät HPPS der Firma ALV. Sofort nach der Mischung des NaWG mit Essigsäure wurden 2 ml der Lösung in eine Küvette gegeben und in das

¹¹ Theorie zur dynamischen Lichtstreuung siehe Kapitel 3.4.2

Messgerät überführt. Die integrierte Temperaturregelung gewährleistete eine konstante Messtemperatur von 25 °C. Die Messdauer pro Datenpunkt betrug zwischen 15 Sekunden und 30 Sekunden. Zur Auswertung wurden die erhaltenen Korrelationsfunktionen durch einen sogenannten „Simple Fit“ (siehe Kapitel 2.2) in Partikelgrößen umgerechnet.

In Abbildung 3.18 sind die Messreihen von vier Gelen dargestellt, welche im sauren Milieu hergestellt wurden. Ihnen gegenübergestellt ist die Messung eines Gels im alkalischen Bereich.

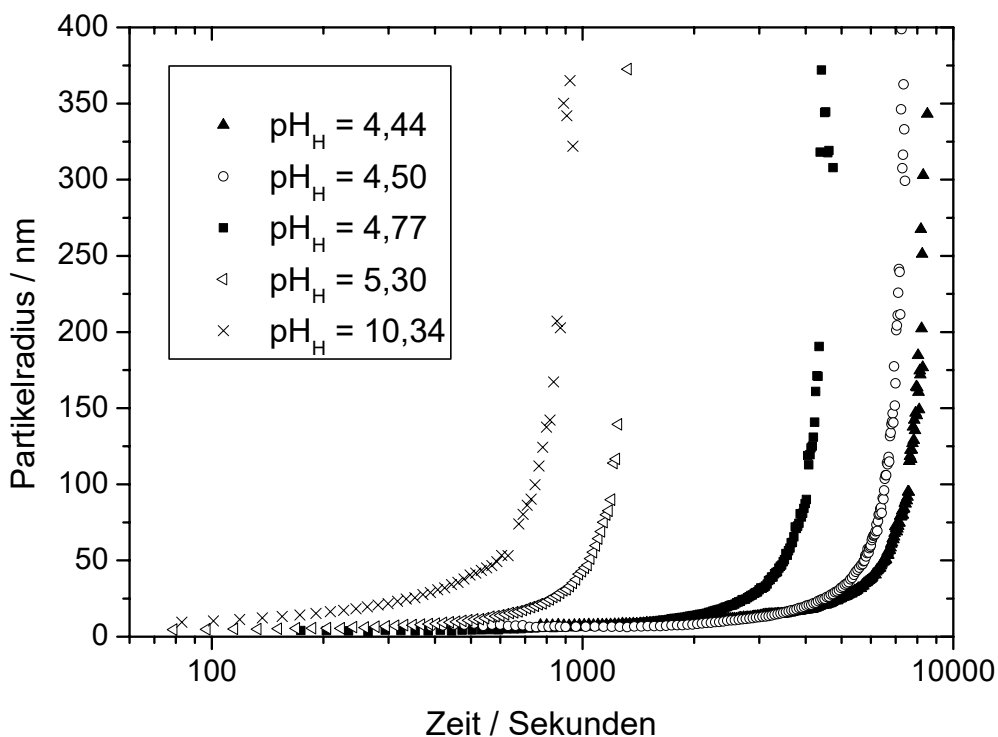


Abbildung 3.18 Abhängigkeit der Teilchengröße von der Zeit für Gele mit unterschiedlichen pH_H -Werten

Man erkennt sehr gut, wie sich mit steigendem pH-Wert der Zeitpunkt des starken Anstiegs der Partikelradien zu kürzeren Zeiten verschiebt. Der starke Anstieg korreliert für die sauren Gele sehr gut mit der bestimmten Gelierungszeit. Die Gelierung trat ein, wenn der Partikelradius einen Wert größer 300 nm erreichte.¹² Der schnellste Anstieg wäre demnach bei $\text{pH} \approx 8,2$ zu erwarten, da hier für die kürzeste Gelierungszeit die Gele auftritt (siehe Kapitel 3.5). Bei pH-Werten größer 8,2 steigt die Gelierungszeit wieder an und somit verschieben sich die Kurven wieder zu größeren Zeiten. Bemerkenswert hierbei ist, dass die Gele, die bei einem pH-Wert von 5,30 bzw. 10,34 hergestellt wurden, nahezu die gleichen Gelierungszeiten aufweisen (1740 s bzw. 1800 s bei 23°C). Die Anstiege der Partikelradi-

¹² Die hier erhaltenen Werte sind etwas geringer als die in Kapitel 3.5 angegebenen Werte, da die Bestimmung der Teilchengrößen bei 25 °C und nicht wie die Gelherstellung bei 23 °C erfolgte.

en liegen dagegen um einen Faktor von knapp zwei auseinander. Das spricht dafür, dass verschiedene Gesichtspunkte ausschlaggebend für die Dauer der Gelierung sind.

Dieser Sachverhalt kann folgendermaßen erklärt werden. Bei der Abwesenheit des Hintergrundelektrolyts und pH-Werten größer 7 bis 8 findet aufgrund elektrostatischer Abstoßung zwischen den Partikeln praktisch gesehen keine Gelierung mehr statt, sondern es tritt ausschließlich Partikelwachstum auf. Die Gelierungszeit ist somit unendlich groß. Mit wachsender Konzentration des Hintergrundelektrolyts nimmt die Gelierungszeit ab und sinkt bis auf einen Grenzwert, der durch die Geschwindigkeit der eigentlichen Reaktion vorgegeben ist. Bei den gegebenen Herstellungsbedingungen reicht die Konzentration des Hintergrundelektrolyts ab einem pH-Wert von etwa 9,7 offenbar nicht mehr aus, um diesen Grenzwert zu erreichen (siehe Kapitel 3.5.3.4). Bezieht man sich nur auf den Anstieg der Partikelgröße, so müsste das Gel, das bei $\text{pH} = 10,34$ hergestellt wurde, eine Gelierungszeit von etwa 1000 Sekunden besitzen.

Betrachtet man lediglich den qualitativen Verlauf der in Abbildung 3.18 dargestellten Kurven, so ähneln sich die Kurven auf den ersten Blick. Um eine genaue Unterscheidung der Kurvenverläufe vornehmen zu können, wurden die Kurven auf den Zeitpunkt normiert, an dem der Partikelradius 100 nm betrug. Die Gegenüberstellung ist in Abbildung 3.19 dargestellt.

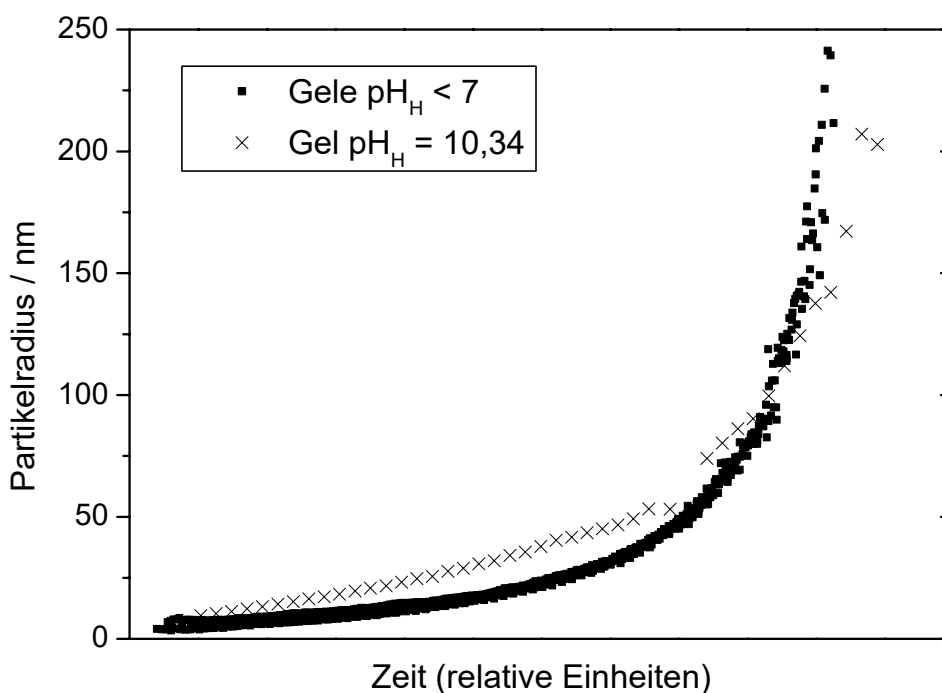


Abbildung 3.19 Vergleich der Kurvenformen von sauer und alkalisch hergestellten Gelen

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Messpunkte der einzelnen Gele, die im sauren Milieu hergestellt wurden, einheitlich dargestellt. Man erkennt sehr gut den identischen Verlauf der im sauren

Bereich hergestellten Gele. Somit kann davon ausgegangen werden, dass für alle diese Gele bei der Gelierung die gleichen Prozesse ablaufen. Dagegen steigt die Teilchengröße beim Gel mit $\text{pH}_H = 10,34$ bereits zu Beginn schneller an. Auch hier erfolgt eine deutliche Zunahme des Anstiegs, die jedoch nicht so stark ausfällt, wie bei den Gelen mit $\text{pH}_H < 7$. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Gelierung unter- bzw. oberhalb eines pH-Werts von etwa 7 unterschiedlichen Mechanismen folgt.

Es besteht die Möglichkeit, den zeitlichen Verlauf des Partikelradius mit einem bereits existierenden Modell für die Bildung und das Wachstum von Partikeln zu vergleichen. Dabei handelt es sich um das Keimbildungsmodell von Vogelsberger (siehe Kapitel 2.3) [35]. Dieses Modell beschreibt die Bildung und das Wachstum von Partikeln ausgehend von Monomeren. Bei den Monomeren handelt es sich in diesem Fall um die Monokieselsäure. Da es sich aber bei der Ausgangsverbindung, dem Natronwasserglas, nicht um reine Monokieselsäure bzw. Monosilikat handelt, ist die Ausgangssituation, wie sie das Modell annimmt, nicht exakt gegeben. Dennoch ist es möglich, mit Hilfe dieses Modells die Zunahme der Viskosität während der Gelbildung zu beschreiben. Untersuchungen hierzu wurden bereits von Seidel et al. [38] und Vogelsberger et al. [31] durchgeführt.

Bei der Modellierung der gemessenen Kurven für die Zeitabhängigkeit des Partikelwachstums ist jedoch festzustellen, dass keine sinnvolle Anpassung möglich ist. Dabei ist aber zu beachten, dass bei der dynamischen Lichtstreuung eine starke Wichtung zugunsten der großen Partikel stattfindet. Die Konsequenz daraus ist, dass die gemessene Teilchengröße durchaus höher sein kann als die tatsächliche mittlere Größe. Somit könnte die Überbewertung der großen Partikel eine Ursache dafür sein, dass die Daten mit dem Modell nicht anpassbar sind.

Dies gilt jedoch nur, wenn von der Monokieselsäure als Monomer für die Keimbildung ausgegangen wird. Es ist dagegen auch möglich anzunehmen, dass sich schon Partikel, wie z.B. größere Oligomere aus dem NaWG oder bereits entstandene Solpartikel, in der Lösung befinden. Definiert man diese nun als „Monomere“ im Sinn des Modells, wobei die genaue Größe der Teilchen dabei offen gelassen werden kann, so lässt sich der Verlauf der Messkurven zumindest teilweise beschreiben. Natürlich ist eine solche Annahme nur bedingt anwendbar, denn sie beschreibt nicht direkt die Entstehung, sondern vielmehr die Aggregation der Solpartikel. Begriffe wie Übersättigung sind dabei nur eingeschränkt verwendbar. Es zeigt sich jedoch, dass das Modell von Vogelsberger offenbar in der Lage ist, solche Prozesse zu beschreiben.

Stellvertretend für alle Messreihen sind in Abbildung 3.20 die Werte und die Anpassungen für die Gele dargestellt, die bei einem pH-Wert von 5,30 bzw. 10,34 hergestellt wurden. Man erkennt, dass eine gute Anpassung für kleine Partikelradien durchaus möglich ist. Im weiteren Verlauf der Gelierung weichen die Werte dagegen stark von denen des Modells ab. Für die als Monomere angenommenen Solpartikel ergab sich in beiden Fällen ein Durchmesser von rund 1 nm. Dies entspricht einem Teilchen, das aus etwa 5 bis 10 Kieselsäuremolekülen besteht.

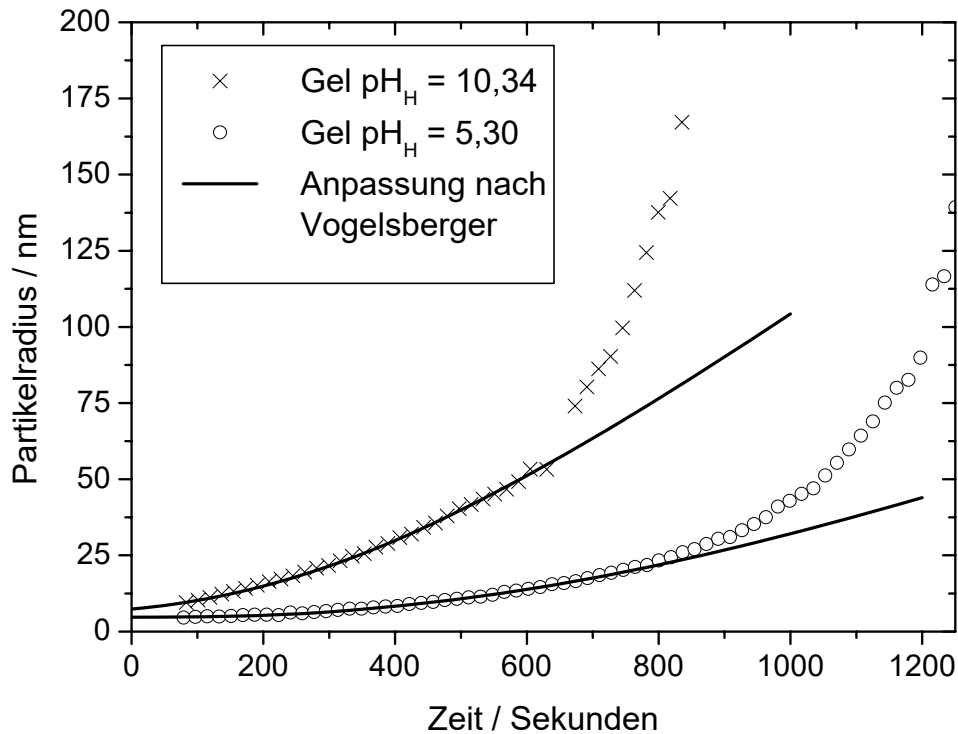


Abbildung 3.20 Anpassung des Modells nach Vogelsberger an zwei ausgewählten Kurven

Die Abweichung für große Partikelradien ist leicht zu erklären. Während der Gelbildung kommt es zum Anwachsen der Partikel sowohl durch Abscheidung von Monomeren als auch durch Aggregation der Teilchen untereinander. Ab einer bestimmten Größe treten Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf, d.h. sie verhaken sich. Sobald eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung zwischen den Teilchen besteht, können mithilfe der dynamischen Lichtstreuung keine zuverlässigen Daten mehr erhalten werden. Die Ursache ist das Ansteigen der inneren Viskosität der Probe durch die Wechselwirkungen und das damit verbundene Absinken der Beweglichkeit der Teilchen. Da bei der dynamischen Lichtstreuung die Partikelgröße jedoch aus der Beweglichkeit und der Viskosität bestimmt wird, kommt es im Fall einer Wechselwirkung zwischen den Teilchen zu einem sprunghaften Anstieg der ermittelten Partikelradien. Diese sprunghaften Anstiege sind als Knicke in den Kurven sehr gut zu erkennen. Aus diesem Grund ist eine weitere Anpassung nicht möglich.

3.5 Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert

Die Zeit, die ein Gel bis zum Erreichen des Gelierungspunkts benötigt, ist ein Parameter zur Charakterisierung von Gelen. Sie ist gleichzeitig ein erster Hinweis auf die zu erwartenden Eigenschaften des entsprechenden Gels. Im Bereich $2 < \text{pH} < 7$, in dem ein Großteil der technischen Kieselgele herge-

stellt wird, nimmt die Gelierungszeit mit steigendem pH-Wert ab. Gleichzeitig vergrößert sich der Porendurchmesser und die BET-Oberfläche verkleinert sich. Somit können, ein gleichbleibendes Herstellungsverfahren vorausgesetzt, die resultierenden Eigenschaften des Gels bereits an der Gelierungszeit abgeschätzt werden.

Bei bisherigen Herstellungsmethoden für Kieselgele kam es aufgrund unzureichender oder ungleichmäßiger Mischung der Ausgangskomponenten häufig zu starken Schwankungen der Gelierungszeiten. Dies führte zum Teil dazu, dass Gele im Bereich $6 < \text{pH} < 9$ nicht oder nur schlecht reproduzierbar hergestellt und damit vermessen werden konnten.

Das ist bei dem hier verwendeten Verfahren (siehe Kapitel 3.2.2) nicht der Fall. Es treten nur vereinzelt geringe Schwankungen bezüglich der Gelierungszeit auf. Es wurden deshalb Gele im Bereich $4 < \text{pH} < 10,5$ hergestellt, um aus den gewonnenen Daten Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen der Gelierungszeit und dem pH-Wert zu ziehen.

Da es zu Problemen bei der Bestimmung des Herstellungs-pH-Werts (pH_H) für schnell gelierende Gele mit Gelierungszeiten kleiner einer Minute kam, wurde zuerst eine Korrektur dieser Werte vorgenommen.

3.5.1 Korrektur der pH_H -Werte

Die Bestimmung der Herstellungs-pH-Werte (pH_H) ist im Bereich um $\text{pH} = 8$ schwierig. Grund hierfür ist die kurze Gelierungszeit der Gele, welche zum Teil weit unter einer Minute liegt. Die Folge davon ist, dass sich bis zum Eintreten der Gelierung noch kein stabiles Potenzial an der pH-Elektrode eingestellt hat, wodurch der angezeigte pH-Wert deutlich stärker mit Fehlern belastet ist, als in anderen pH-Bereichen. Hinzu kommt, dass vor allem bei der Herstellung von Gelen bei $\text{pH} > 7$ der pH-Wert über den Verlauf der Gelierung nicht völlig konstant ist. Dies führt zu einer weiteren Verschlechterung der Genauigkeit der bestimmten Werte.

Um diese Fehler zu kompensieren, wurde bei der Aufbereitung der Gele nach jedem der drei Waschgänge der pH-Wert des Waschwassers (pH_W) gemessen. Unter der Voraussetzung, dass der Gelierungsprozess für einen bestimmten pH-Wert immer gleich, d.h. reproduzierbar ist, sollten aufgrund des pH-Werts des Waschwassers Rückschlüsse auf pH_H möglich sein.

In Abbildung 3.21 sind die ermittelten Werte für pH_H und pH_W gegeneinander aufgetragen.

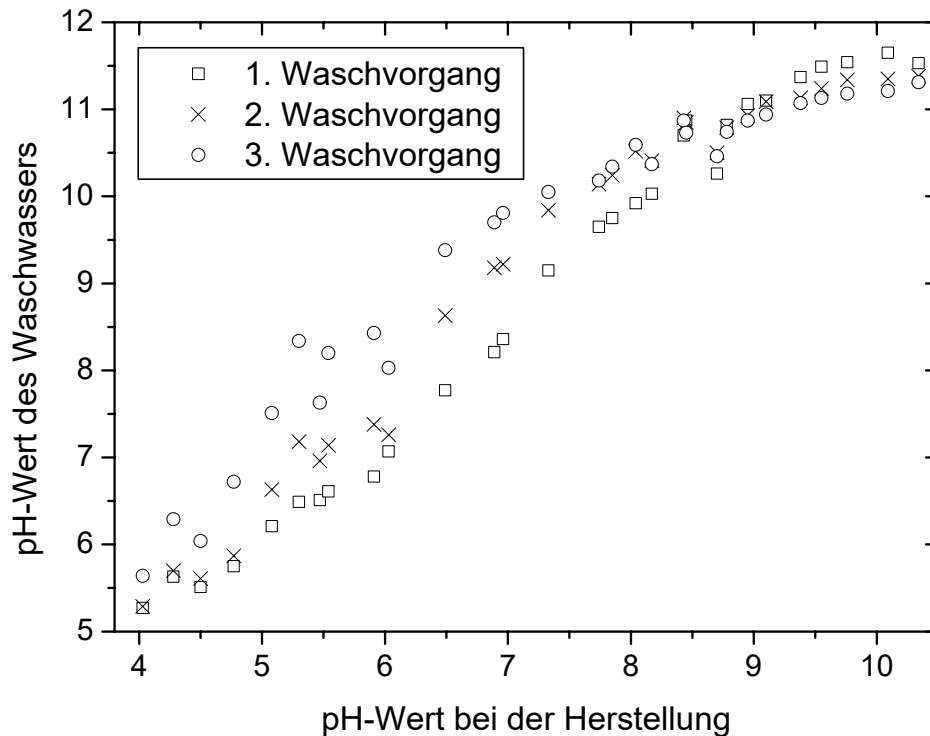


Abbildung 3.21 Zusammenhang zwischen dem pH-Wert der Herstellung und dem pH-Wert des Waschwassers der Gele

Erwartungsgemäß nimmt der pH-Wert des Waschwassers mit steigendem pH_H zu. Dabei ist festzustellen, dass bei $pH_H \leq 8,5$ der Wert für pH_W bei jedem Waschgang steigt, während sich dieser Trend bei größeren pH-Werten umkehrt. Ob dem daraus resultierenden Schnittpunkt eine besondere physikalische Bedeutung beigemessen werden kann, ist bisher noch nicht geklärt. Ebenfalls ist unklar, ob es sich hierbei zwangsläufig um einen Schnittpunkt aller drei Kurven handelt oder ob die Schnittpunkte jeweils zweier Kurven nur zufällig nahe beieinander liegen.

Die Tatsache, dass im Bereich unter $pH = 8,5$ der pH-Wert bei jedem Waschvorgang zunimmt, könnte damit zu begründen sein, dass der Austausch von Na^+ -Ionen durch Protonen des Waschwassers aufgrund langsamer Diffusionsprozesse in den Poren verzögert wird. Durch Zunahme des Porendurchmessers sowie Abnahme des Porenvolumens steigt die Diffusionsgeschwindigkeit an und der Effekt kehrt sich um.

Beim Betrachten der Kurven fällt weiterhin auf, dass die Werte für pH_W in den Bereichen $4,5 < pH_H < 6$ sowie $8 < pH_H < 9$ stärker schwanken als im übrigen Bereich. Hierfür gibt es verschiedene Ursachen. Bei Gelen, die bei einem pH-Wert zwischen 4,5 und 6 hergestellt wurden, liegt der Wert für pH_W in der Größenordnung von 7. In diesem Bereich zeigt keine der eingesetzten Substanzen (Essigsäure/Acetat bzw. Kieselsäure/Silikat) eine Pufferwirkung. Weiterhin reagiert der pH-Wert aufgrund der geringen Konzentrationen an Hydronium- und Hydroxidionen ($[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$) sehr sensibel auf Veränderungen. Deshalb können schon kleine Konzentrationsschwankungen einzel-

ner Verbindungen, z.B. des Acetats im Gel oder des CO₂-Gehalts im Waschwasser, relativ große Unterschiede der Messwerte verursachen.

Im Bereich $8 < \text{pH}_H < 9$ liegt die Ursache der Schwankungen, wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, darin begründet, dass die Bestimmung des pH-Werts bei der Herstellung unsicher ist. Die Werte für pH_W , die in diesem Bereich ermittelt wurden, sollten dagegen nur den üblicherweise geringen Fehler der pH-Elektrode aufweisen. Deshalb werden die Schwankungen der Werte in den Kurven nicht durch stark fehlerbehaftete Y-Werte sondern fehlerhafte X-Werte hervorgerufen.

Der pH-Wert des Waschwassers hängt von einer Vielzahl an Faktoren ab. Dazu zählen neben dem Herstellungs-pH-Wert vor allem auch die Oberfläche und die Porengröße des Gels sowie die Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen (OH⁻, Ac⁻, Na⁺) aus den Poren in die Flüssigkeit. Besonders der letztgenannte Punkt macht eine Modellierung ausgesprochen schwierig.

Zum Ausgleich der durch die ungenaue Bestimmung der pH-Werte bei der Herstellung hervorgerufenen Schwankungen wurden für jeden Waschvorgang die Werte mit einer empirisch ermittelten Funktion im Bereich $6,5 < \text{pH}_H < 10,1$ angepasst. Es handelte sich hierbei um quadratische Funktionen (siehe Gleichung (3.15)).

$$\text{pH}_V = A + B \cdot \text{pH}_H + C \cdot \text{pH}_H^2 \quad (3.15)$$

Um die Funktion $\text{pH}_V = f(\text{pH}_H)$ über den gesamten Messbereich anzupassen, wäre eine komplexere Funktion notwendig gewesen, was eine analytische Auswertung unmöglich gemacht hätte. Trotz der Beschränkung des Bereichs ist die Anzahl der Punkte für eine zuverlässige Anpassung groß genug.

Die Daten mit ihren angepassten Funktionen sind in Abbildung 3.22 dargestellt.

Die Werte für die Parameter A, B und C können Tabelle 3.13 entnommen werden.

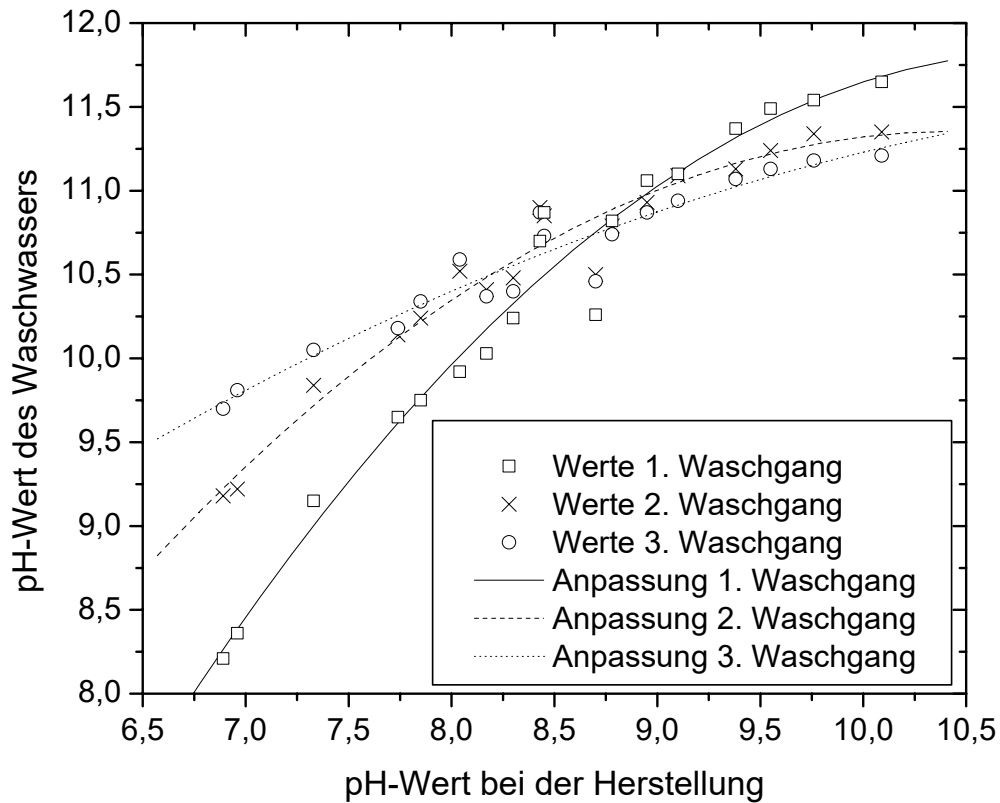


Abbildung 3.22 Anpassung der Abhängigkeit des pH-Werts der Herstellung vom pH-Wert des Waschwassers der Gele

Tabelle 3.13 Parameter der Anpassung an die Kurven $pH_W = f(pH_H)$

	Parameter A	Parameter B	Parameter C
1. Waschvorgang	$-14,51 \pm 3,51$	$4,83 \pm 0,84$	$-0,222 \pm 0,049$
2. Waschvorgang	$-7,06 \pm 2,57$	$3,53 \pm 0,61$	$-0,169 \pm 0,036$
3. Waschvorgang	$2,38 \pm 2,40$	$1,47 \pm 0,57$	$-0,0589 \pm 0,0338$

Die Berechnung der korrigierten pH_H -Werte erfolgte unter der Annahme, dass die zu Grunde gelegten pH_W -Werte (Y-Werte) als fehlerfrei und für das jeweilige Gel repräsentativ angesehen werden können. Aus diesem Grund wurde die quadratische Gleichung (3.15) nach pH_H umgestellt. Hierfür existieren zwei Lösungen

$$pH_{H,1} = -\frac{B}{2 \cdot C} + \sqrt{\frac{B^2}{4 \cdot C^2} + \frac{pH_W - A}{C}} \quad (3.16)$$

sowie

$$pH_{H,2} = -\frac{B}{2 \cdot C} - \sqrt{\frac{B^2}{4 \cdot C^2} + \frac{pH_W - A}{C}} \quad (3.17)$$

Der für die Korrektur der pH-Werte relevante Ausdruck ist Gleichung (3.17), in welche die entsprechenden Werte für pH_W eingesetzt wurden. Die sich daraus ergebenden, korrigierten Werte für jeden Waschvorgang sowie deren Mittelwerte sind in Tabelle 3.14 den unkorrigierten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 3.14 Ergebnisse der Anpassung mit fehlerfreien Y-Werten

$pH_{H, gemessen}$	korrigierte pH_H -Werte (fehlerfreie Y-Werte)			
	1. Waschvorgang	2. Waschvorgang	3. Waschvorgang	Mittelwert
6,89	6,860	6,853	6,834	6,85
6,96	6,945	6,886	7,001	6,94
7,33	7,425	7,446	7,383	7,42
7,74	7,766	7,759	7,603	7,71
7,85	7,839	7,872	7,887	7,87
8,04	7,966	8,218	8,371	8,19
8,17	8,052	8,076	7,942	8,02
8,43	8,644	8,800	8,990	8,81
8,45	8,821	8,713	8,668	8,73
8,70	8,241	8,192	8,113	8,18
8,78	8,768	8,613	8,690	8,69
8,95	9,039	8,855	8,990	8,96
9,10	9,088	9,189	9,162	9,15
9,38	9,462	9,288	9,509	9,42
9,55	9,665	9,618	9,683	9,66
9,76	9,760	10,149	9,837	9,92
10,09	10,003	10,280	9,933	10,07

Es ist ersichtlich, dass sowohl bei einem pH-Wert kleiner 8 als auch größer 9 die korrigierten Werte nur wenig von den Ausgangswerten abweichen. Lediglich im Bereich $8 < pH < 9$ treten zum Teil erhebliche Unterschiede auf. Der Grund hierfür ist, wie bereits erwähnt, das Auftreten von systematischen Fehlern. Verursacht werden diese durch die sehr kurzen Gelierungszeiten, welche eine Gleichgewichtseinstellung an der pH-Elektrode vor Erreichen des Gelierungspunkts nicht möglich macht.

Als erste Überprüfung der korrigierten Werte wurde die Abhängigkeit des Herstellungs-pH-Werts von der Menge der zugegebenen Essigsäure herangezogen. In Abbildung 3.23 ist der entsprechende Ausschnitt beider Kurven dargestellt. Bei der ebenfalls mit dargestellten Funktion handelt es sich um eine quadratische Anpassung an die Messwerte. Sie dient in erster Linie dazu, den prinzipiellen Verlauf der Funktion darzustellen.

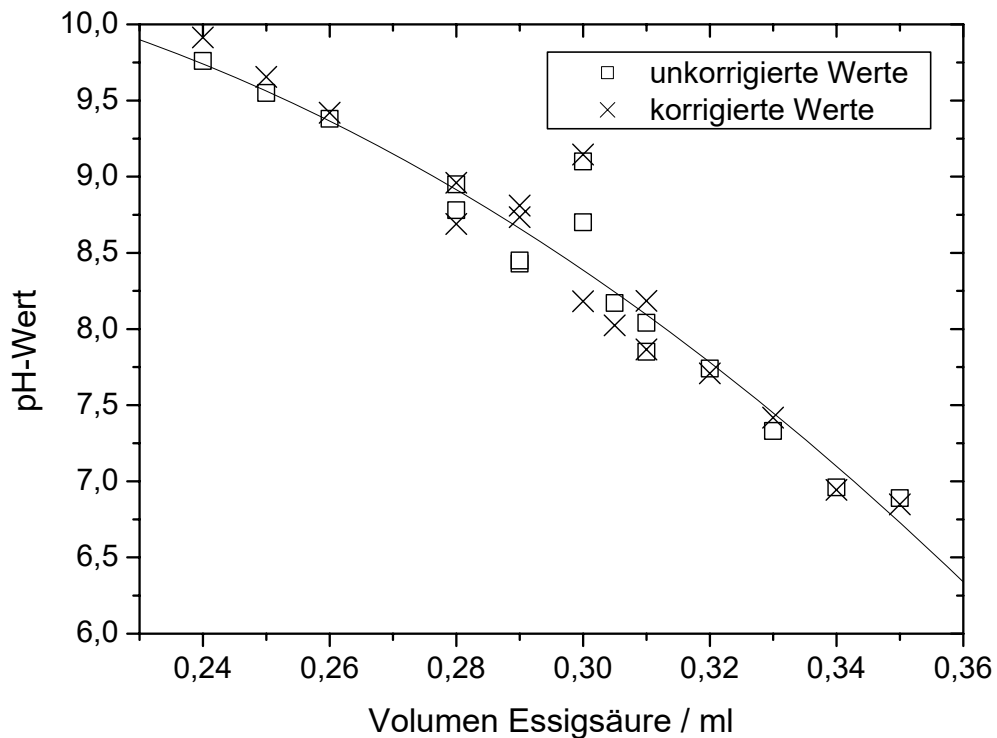


Abbildung 3.23 Ergebnisse der Anpassung mit fehlerfreien Y-Werten

Wie jedoch der Abbildung zu entnehmen ist, konnte durch die Korrektur der Werte keine Verbesserung erzielt werden. Vielmehr tritt bei einem Teil der Werte eine Überkompensation auf. Dies ist auf die Annahme der Fehlerfreiheit der pH-Werte des Waschwassers zurückzuführen. Durch die teilweise relativ geringen Anstiege der angepassten Funktionen führt eine kleine Abweichung in der Y-Komponente der Messpunkte gegenüber der Anpassung zu einer großen Verschiebung der X-Werte. Das ist vor allem bei den Werten des zweiten und dritten Waschvorgangs der Fall.

Aus diesem Grund wurde der Ansatz für die Korrektur verändert. Unter der Annahme, dass auch die pH_W -Werte (Y-Werte) fehlerbehaftet sind, sollte nun der Punkt S auf der angepassten Kurve gefunden werden, welcher den kleinsten Abstand zu dem jeweiligen Messpunkt P besitzt (siehe Abbildung 3.24).

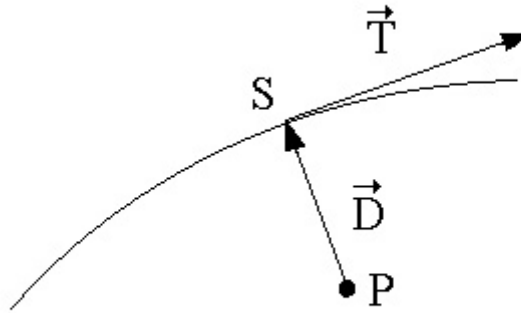


Abbildung 3.24 Schematische Darstellung der Punkte und Vektoren zur Abstandsbestimmung

Unter der Voraussetzung, dass Punkt S der Punkt mit dem kleinsten Abstand zu P ist, muss der Verbindungsvektor \vec{D} senkrecht auf dem Tangentenvektor \vec{T} an Punkt S stehen. Der Betrag von \vec{D} liefert den Abstand zwischen beiden Punkten, während der Anstieg des Vektors \vec{T} dem Anstieg und damit der ersten Ableitung an diesem Punkt entspricht.

Da beide Vektoren senkrecht aufeinander stehen, ist ihr Skalarprodukt gleich null.

$$\vec{D} \cdot \vec{T} = 0 \quad (3.18)$$

Der Wert für \vec{D} ergibt sich aus der Differenz der X- bzw. Y-Werte von P und S.

$$\vec{D} = \begin{pmatrix} S_x - P_x \\ S_y - P_y \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Da lediglich die Richtung der Vektoren und nicht deren Betrag für die Berechnung entscheidend ist, kann für \vec{T} folgender Ausdruck verwendet werden

$$\vec{T} = \begin{pmatrix} 1 \\ f'(S_x) \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

wobei $f'(S_x)$ der Wert für die erste Ableitung der angepassten Funktion $f(\text{pH}_H)$ (siehe Gleichung (3.15)) an der Stelle S_x ist.

Die erste Ableitung ergibt sich aus Gleichung (3.15) wie folgt

$$f'(S_x) = B + 2 \cdot C \cdot S_x \quad (3.21)$$

Setzt man nun die Gleichungen (3.19), (3.20) und (3.21) in Gleichung (3.18) ein, so erhält man folgenden Ausdruck

$$\vec{D} \cdot \vec{T} = \begin{pmatrix} S_x - P_x \\ S_y - P_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ f'(S) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_x - P_x \\ A + B \cdot S_x + C \cdot S_x^2 - P_y \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ B + 2 \cdot C \cdot S_x \end{pmatrix} = 0 \quad (3.22)$$

Löst man das Skalarprodukt auf und vereinfacht die entstandene Gleichung, so erhält man eine kubische Gleichung für S_x .

$$S_x^3 + \frac{3 \cdot B}{2 \cdot C} \cdot S_x^2 + \frac{1 + B^2 + 2 \cdot A \cdot C - 2 \cdot P_y \cdot C}{2 \cdot C^2} \cdot S_x + \frac{A \cdot B - P_y \cdot B - P_x}{2 \cdot C^2} = 0 \quad (3.23)$$

Für die Auflösung dieser kubischen Gleichung nach S_x wurde das Programm Mathematica 4.0 (Wolfram Research, Version 4.0.1.0) verwendet. Von den drei erhaltenen Lösungen ist im Folgenden nur die für die Berechnung relevante Gleichung aufgeführt. Daraus ergibt sich S_x als

$$S_x = \frac{1}{6 \cdot C^2} \cdot \left(-3 \cdot B \cdot C - \frac{\sqrt[3]{9} \cdot C^2 \cdot H_1}{H_2^{1/3}} + (3 \cdot H_2)^{1/3} \right) \quad (3.24)$$

mit

$$H_1 = 2 - B^2 + 4 \cdot A \cdot C - 4 \cdot C \cdot P_y \quad (3.25)$$

und

$$H_2 = 9 \cdot C^3 \cdot (B + 2 \cdot C \cdot P_x) + \sqrt{3 \cdot C^6 \cdot (27 \cdot (B + 2 \cdot C \cdot P_x)^2 + H_1^3)} \quad (3.26)$$

Da die enthaltenen Parameter A, B, C sowie die Wertepaare (P_x , P_y) bekannt sind, können die entsprechenden Werte für S_x anhand dieser Gleichung berechnet werden. Die sich daraus für jeden Waschvorgang ergebenden Werte sowie deren Mittelwerte sind in Tabelle 3.15 den gemessenen Werten und den mit oben beschriebenen Verfahren (fehlerfreie Y-Werte) korrigierten Werten gegenüber gestellt.

Tabelle 3.15 Ergebnisse der Anpassung nach der Methode der kleinsten Abstände

pH _{H,gem.}	pH _{H,korr.} (fehlerfreie Y-Werte)	korrigierte pH _H -Werte (kleinster Abstand)			Mittelwert
		1. Waschvorgang	2. Waschvorgang	3. Waschvorgang	
6,89	6,85	6,867	6,868	6,873	6,87
6,96	6,94	6,949	6,917	6,972	6,95
7,33	7,42	7,397	7,390	7,344	7,38
7,74	7,71	7,757	7,749	7,706	7,74
7,85	7,87	7,843	7,860	7,859	7,85
8,04	8,19	7,994	8,107	8,109	8,07
8,17	8,02	8,098	8,134	8,121	8,12
8,43	8,81	8,541	8,533	8,527	8,53
8,45	8,73	8,633	8,525	8,489	8,55
8,70	8,18	8,446	8,542	8,591	8,53
8,78	8,69	8,774	8,737	8,765	8,76
8,95	8,96	8,987	8,930	8,956	8,96
9,10	9,15	9,095	9,115	9,109	9,11
9,38	9,42	9,405	9,369	9,395	9,39
9,55	9,66	9,579	9,555	9,564	9,57
9,76	9,92	9,760	9,774	9,767	9,77
10,09	10,07	10,079	10,092	10,078	10,08

Es ist zu erkennen, dass die erhaltenen Werte für die jeweiligen Waschvorgänge einer Probe nur bei wenigen pH_H-Werten (pH_{H,gem.} = 8,04; 8,45 sowie 8,70) voneinander abweichen. Die sich ergebenden Mittelwerte stimmen bis auf einige Ausnahmen mit den gemessenen Werten überein. Diese Ausnahmen sind die pH-Werte 8,43; 8,45 sowie 8,70. Die hierfür erhaltenen korrigierten Werte 8,53; 8,55 bzw. 8,53 weichen jedoch deutlich von den zuvor mit der anderen Methode (konstante Y-Werte) bestimmten Werten ab (8,81; 8,73 bzw. 8,18).

Um sich ein Bild machen zu können, wie sich die neuerliche Korrektur der pH_H-Werte auswirkt, sind in Abbildung 3.25 sowohl die unkorrigierten als auch die neu erhaltenen, korrigierten Werte für pH_H gegen die zugegebene Menge an Essigsäure aufgetragen. Die weiterhin eingezeichnete Kurve ist eine quadratische Anpassung an die Messwerte und dient zur Veranschaulichung des Funktionsverlaufs. Dies geschah analog zur Darstellung in Abbildung 3.23 (siehe oben).

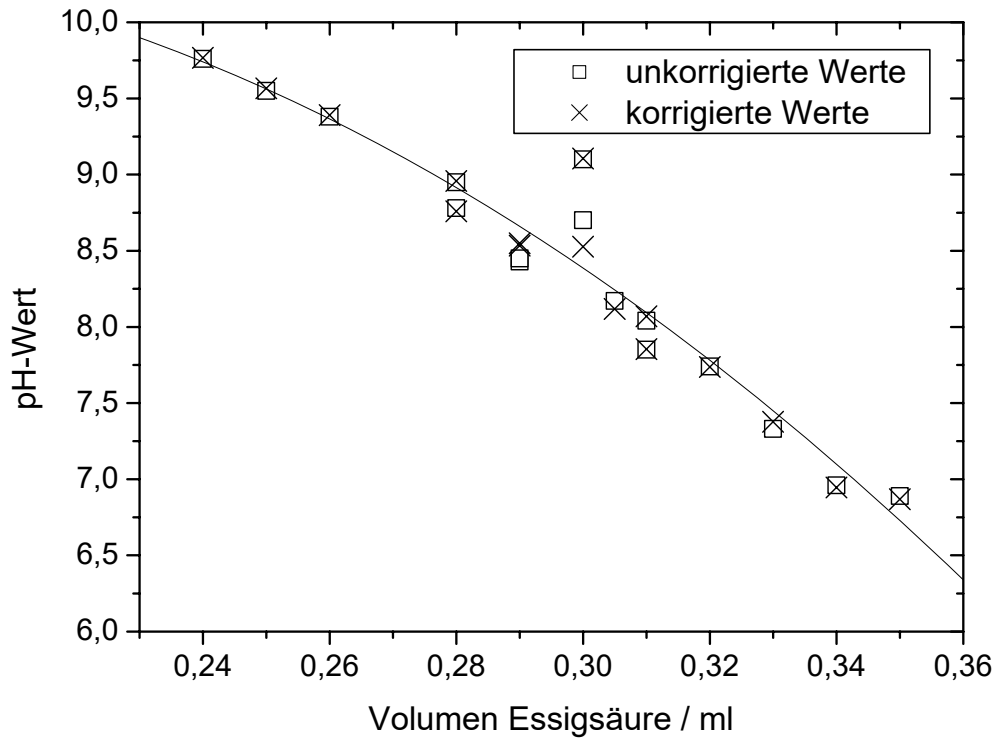


Abbildung 3.25 Ergebnisse der Anpassung nach der Methode der kleinsten Abstände

Im Gegensatz zur ersten Korrektur verbessert sich die Qualität der Werte bei der zweiten Korrektur deutlich. Vor allem im angestrebten Bereich von $8 < \text{pH} < 9$ konnten die Schwankungen verringert werden. Es ist wichtig hervorzuheben, dass durch diese Korrektur nur die Unsicherheit der pH-Werte bei der Herstellung verkleinert wurde. Es handelt sich jedoch nicht um eine Manipulation anderer Parameter.

Die somit erhaltenen korrigierten Werte für pH_H werden im Folgenden neben den ursprünglich bestimmten Werten für die Auswertung der Eigenschaften der hergestellten Gele herangezogen.

3.5.2 Ergebnisse der Bestimmung der Gelierungszeit

In Tabelle 3.16 sind die erhaltenen Daten für die Gelierungszeiten abhängig vom pH_H -Wert dargestellt. Diejenigen Werte, die durch die Korrektur verändert wurden, sind in der Tabelle hervorgehoben.

Tabelle 3.16 Gelierungszeiten in Abhängigkeit vom korrigierten und unkorrigierten pH_H -Wert

$pH_{H,unkorr.}$	$pH_{H,korr.}$	Gelierungszeit / s	$pH_{H,unkorr.}$	$pH_{H,korr.}$	Gelierungszeit / s
4,03	4,03	29700	7,33	7,38	38
4,28	4,28	17460	7,74	7,74	24
4,44	4,44	10800	7,85	7,85	22
4,50	4,50	9000	8,04	8,07	18,5
4,77	4,77	5550	8,17	8,12	21
4,78	4,78	6000	8,43	8,53	23
5,02	5,02	3200	8,45	8,55	22,5
5,08	5,08	2680	8,70	8,53	23
5,30	5,30	1740	8,78	8,76	31
5,47	5,47	1080	8,95	8,96	37
5,54	5,54	960	9,10	9,10	50
5,91	5,91	533	9,38	9,38	88
6,03	6,03	350	9,55	9,55	120
6,49	6,49	122	9,76	9,76	305
6,89	6,89	67	10,09	10,09	1152
6,96	6,96	67	10,34	10,34	1800

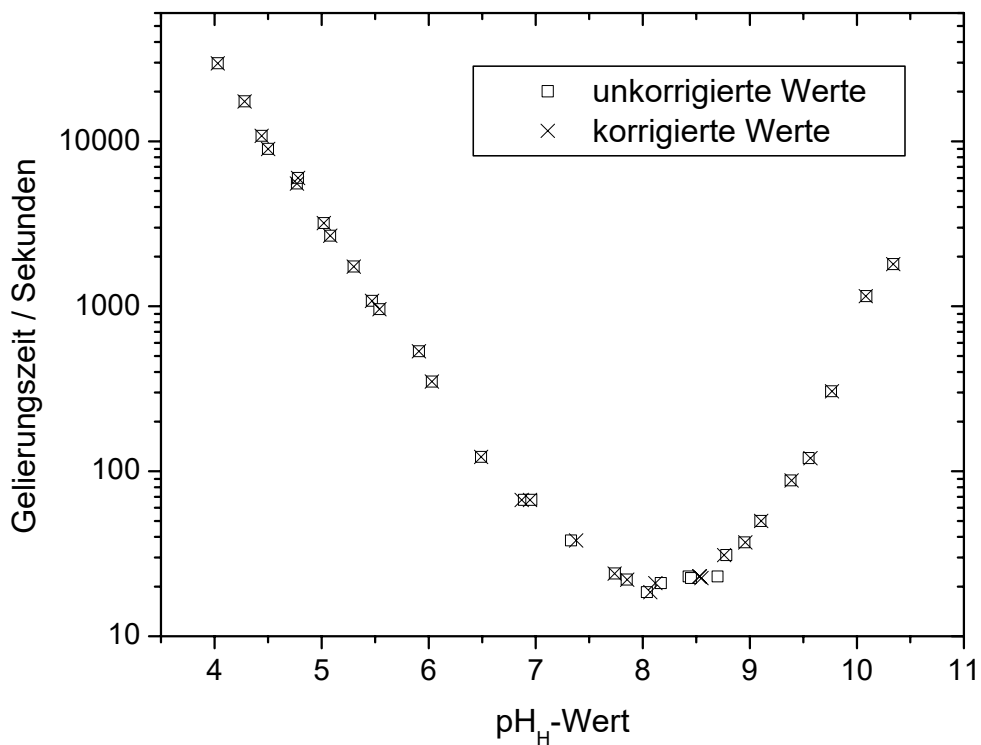


Abbildung 3.26 Gelierungszeit in Abhängigkeit vom pH_H -Wert

Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs sind in Abbildung 3.26 die Gelierungszeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert (unkorrigiert bzw. korrigiert) dargestellt. Aufgrund der sehr starken Zunahme der Zeiten bei kleineren pH-Werten, ist eine logarithmische Skalierung der Y-Achse notwendig.

Die dargestellten Werte zeigen nur sehr geringe Schwankungen, was für eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Gele spricht. Die um $\text{pH} = 8,5$ auftretenden, geringfügigen Abweichungen konnten durch die Verwendung der korrigierten Werte verbessert werden.

Wie bereits in der Literatur beschrieben, existiert ein Minimum der Gelierungszeit im Bereich zwischen $6 < \text{pH} < 9$ [13, 47]. Dessen Lage hängt jedoch stark von den Herstellungsbedingungen der Gele ab. Die Konzentration des NaWG, die Art der Säure, die Temperatur sowie die Elektrolytkonzentration können die Lage des Minimums beeinflussen. Anhand der hier durchgeführten Messungen kann für die gegebenen Herstellungsbedingungen der Wert für das Minimum mit $\text{pH} = 8,2 \pm 0,1$ abgeschätzt werden.

3.5.3 Vergleich von Modellen für die Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert

Es existieren mehrere verschiedene Ansätze, welche die chemischen Abläufe während des Gelierungsprozesses beschreiben. Aufgrund dieser Ansätze lassen sich verschiedene Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert aufstellen.

Um ein Modell für den Zusammenhang zwischen der Gelierungszeit und dem pH-Wert zu finden, muss man sich zuerst die möglichen Elementarreaktionen anschauen, die zur Gelbildung führen. Prinzipiell können diese Elementarreaktionen auf Reaktionen zwischen den ungeladenen oder entsprechend geladenen Silikatspezies bzw. Oberflächengruppen von polymeren Kieselsäuren ($\equiv\text{SiOH}_2^+$, $\equiv\text{SiOH}$, $\equiv\text{SiO}^-$) zurückgeführt werden.

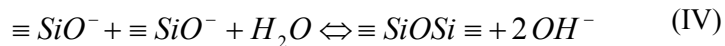
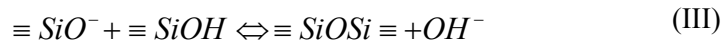
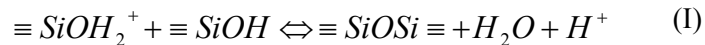
Im Folgenden werden die bekannten Modelle sowie einige Abwandlungen näher beschrieben. Mit ihrer Hilfe soll versucht werden, die Messwerte zur Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert anzupassen.

3.5.3.1 Einfaches pK-Modell

Dieser Ansatz ist unabhängig vom Polymerisationsgrad der Kieselsäure (Monomer, Oligomer oder Polymer). Dies bedeutet, dass jeweils nur eine Säurekonstante für die entsprechenden Oberflächengruppen angenommen wird, welche im Folgenden als „ $\text{pK}_{\text{S},1}$ “ für den pK-Wert der $\equiv\text{SiOH}_2^+$ -Gruppe und als „ $\text{pK}_{\text{S},2}$ “ für den pK-Wert der $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppe bezeichnet werden.

Weiterhin wird eine Gesamtkonzentration an Oberflächengruppen c_0 angenommen, die einen Mittelwert über das gesamte Zeitintervall darstellt.

Als mögliche Reaktionen der Oberflächengruppen ergeben sich die folgenden Reaktionsgleichungen I bis IV.



Theoretisch wären zwei weitere Reaktionen denkbar. Dabei handelt es sich um die Reaktion zweier positiv geladener Oberflächengruppen. Aufgrund des sehr geringen pK_S -Werts von $\equiv \text{SiOH}_2^+$ von kleiner $-1,5$ ¹³ kann diese Reaktion für pH-Werte größer 4 aus statistischen Gründen (sehr geringe Konzentration an $\equiv \text{SiOH}_2^+$) ausgeschlossen werden. Genauso verhält es sich bei der Reaktion einer positiv geladenen mit einer negativ geladenen Oberflächengruppe. Der Unterschied beider K_S -Werte ist so groß, dass es spontan zu einer Neutralisation beider Gruppen kommen würde. In diesem Fall handelt es sich jedoch wieder um die oben genannte Reaktion II.

Aufgrund der Säurekonstanten der Oberflächengruppen sollte Reaktion I bei niedrigen pH-Werten eine größere Bedeutung zukommen als bei hohen, da im Säuren die Protonierung der OH-Gruppe zunimmt. Genau entgegengesetzt verhält es sich mit Reaktion III.

Aus elektrostatischen Gründen sind Reaktionen zweier negativ geladener Oberflächengruppen nach dem Schema von Reaktionsgleichung IV praktisch ausgeschlossen und werden im weiteren Verlauf der Betrachtungen nicht mehr berücksichtigt.

Allgemein liefern die kinetischen Betrachtungen jedoch zuerst einmal nur Angaben über die Geschwindigkeiten der Reaktionen. Um diese mit den Gelierungszeiten vergleichen zu können, müssen vorher noch einige Annahmen gemacht werden.

Bei der Gelierungszeit handelt es sich chemisch gesehen nicht um einen festgelegten Punkt, bei dem alle Reaktionen abgeschlossen sind. Vielmehr stellt sie eine rein phänomenologisch festgelegte Größe dar. Zum Zeitpunkt, der als Gelierung bezeichnet wird, sind die Vorgänge (Partikelwachstum und Aggregationsprozesse) in der Probe noch nicht abgeschlossen. Dies wäre theoretisch erst nach unendlich langer Zeit der Fall. Deshalb kann die Gelierungszeit nicht direkt durch eine Gleichung ausgedrückt werden. Sie kann jedoch als indirekt proportional zur mittleren Gelierungsgeschwindigkeit angesehen werden (siehe Gleichung (3.28)). Für eine Berechnung muss angenommen werden, dass sich die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen während der Gelierung nicht ändern. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die ablaufenden Prozesse, die zur Gelierung führen, im beobachte-

¹³ Dieser Wert kann aus dem pH-Wert des isoelektrischen Punkts ($\text{pH} \approx 2$) und den Säurekonstanten der $\equiv \text{SiOH}$ -Gruppen, welche je nach Kondensationsgrad zwischen $6,5 < \text{pK} < 10$ liegen, abgeschätzt werden [6].

ten pH-Bereich stets identisch sind. Eine grundlegende Änderung des Mechanismus würde einen Vergleich der Geschwindigkeiten unmöglich machen.

Unter diesen Voraussetzungen kann man die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen (v_I bis v_{III}) zu einer Gesamtgeschwindigkeit v_G zusammenfassen. Es ergibt sich

$$v_G = v_I + v_{II} + v_{III} \quad (3.27)$$

Die Gelierungszeit t_G kann hieraus mit Hilfe der frei anpassbaren Konstante C_G wie folgt bestimmt werden

$$t_G = \frac{C_G}{v_G} \quad (3.28)$$

Weiterhin werden die Aktivitäten der einzelnen Verbindungen durch ihre Konzentrationen ersetzt.

In der Literatur wird das Modell von Strelko [48] häufig zitierte. Es gibt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Gelierung und dem pH-Wert durch folgende Gleichung wieder

$$v_G = c_0^2 \left(k_I^* \cdot [H^+] + \frac{k_{III} \cdot K_{S,2} \cdot [H^+]}{(K_{S,2} + [H^+])^2} \right) \quad (3.29)$$

Hierbei ist c_0 die Gesamtkonzentration an SiO_2 , $K_{S,2}$ die Säurekonstante von $\equiv\text{SiOH}$ sowie $[H^+]$ die Konzentration der Hydroniumionen. In diesem Modell werden lediglich die Reaktionen I und III berücksichtigt. Die Geschwindigkeitskonstanten k_I und k_{III} beziehen sich auf diese Reaktionen. Die Geschwindigkeitskonstante k_I wurde bei der Herleitung mit der Säurekonstante $K_{S,1}$ zusammengefasst und ist deshalb zur Kennzeichnung als „ k_I^* “ dargestellt. Das Modell ist für einen Bereich von $2 < \text{pH} < 10$ abgeleitet und vernachlässigt die Rückreaktionen entsprechend den Reaktionen I und III.

In Abbildung 3.27 ist dieses Modell mit verschiedenen Verhältnissen k_I^* zu k_{III} den gemessenen Werten gegenübergestellt.

Das Modell gibt den qualitativen Verlauf der Messwerte wieder. Das Minimum bei $\text{pH} \approx 8,2$ kann durch das Modell erklärt werden, jedoch ist eine exakte Beschreibung aller Messwerte nicht möglich. Der Parameter k_I^* spielt im betrachteten pH-Bereich keine Rolle. Die Anpassung kann durch dessen Einbeziehung nicht verbessert werden. Oberhalb des isoelektrischen Punkts bei $\text{pH} \approx 2$ kann Reaktion I somit vernachlässigt werden.

Geht man davon aus, dass Reaktion I nur bei sehr kleinen pH-Werten eine wesentliche Rolle spielt und Reaktion IV von vornherein ausgeschlossen wurde, so verbleiben lediglich die Reaktionen II und III, um die Gelbildung zu beschreiben.

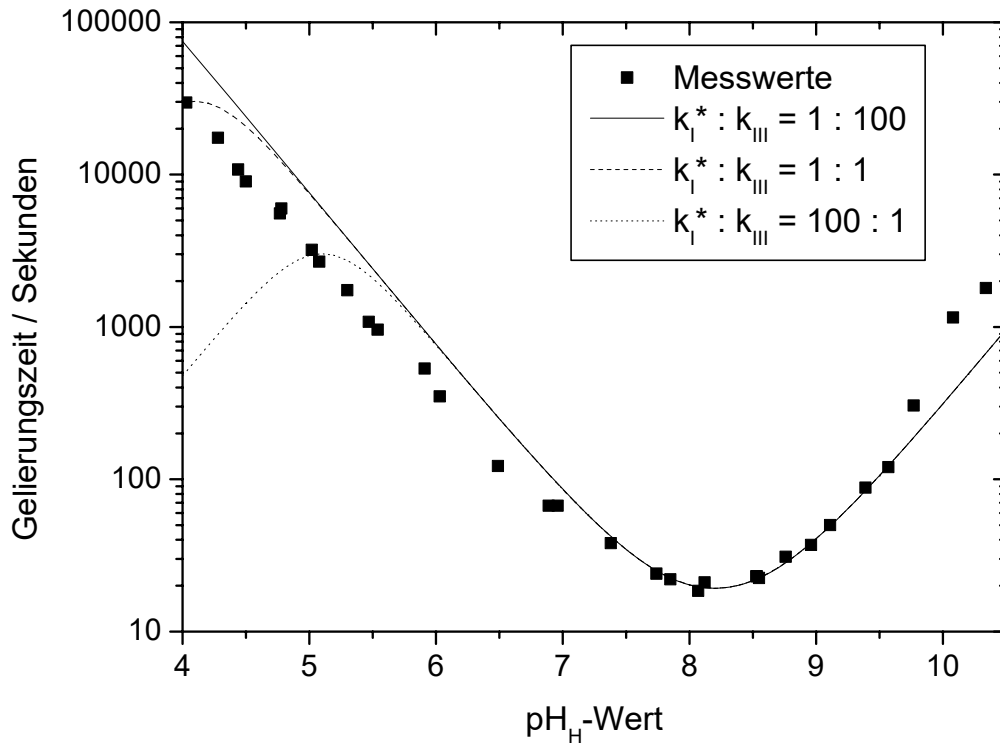


Abbildung 3.27 Anpassung mit dem Modell nach Strelko [48] mit verschiedenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten

Man erhält für die Geschwindigkeit der Gelbildung v_G ohne Berücksichtigung einer eventuellen Rückreaktion

$$v_G = \frac{d[\equiv SiOSi \equiv]}{dt} = k_{II} \cdot [SiOH]^2 + k_{III} \cdot [SiOH] \cdot [SiO^-] \quad (3.30)$$

Die Verbindungen in den eckigen Klammern symbolisieren die Konzentrationen der jeweiligen Oberflächengruppen.

Ausgehend vom Massenwirkungsgesetz und der Definition für die Säurekonstante der Kieselsäure

$$K_{s,2} = \frac{[SiO^-] \cdot [H^+]}{[SiOH]} \quad (3.31)$$

sowie unter Verwendung der Gesamtkonzentration aller Oberflächengruppen c_0 und dem Zusammenhang

$$c_0 = [SiO^-] + [SiOH] \quad (3.32)$$

erhält man folgende Ausdrücke für $[SiO^-]$ und $[SiOH]$

$$[SiO^-] = \frac{c_0 \cdot K_{S,2}}{K_{S,2} + [H^+]} \quad (3.33)$$

$$[SiOH] = \frac{c_0 \cdot [H^+]}{K_{S,2} + [H^+]} \quad (3.34)$$

Setzt man nun diese Ausdrücke in Gleichung (3.30) ein und diese wiederum in Gleichung (3.28), so erhält man nach einigen Umformungen folgenden Zusammenhang zwischen t_G und $[H^+]$

$$t_G = C \cdot \frac{(K_{S,2} + [H^+])^2}{[H^+] \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{k_{II} \cdot [H^+] + k_{III} \cdot K_{S,2}} \quad (3.35)$$

Nach dem Einsetzen der Beziehung

$$[H^+] = 10^{-pH} \cdot \left(\frac{mol}{l} \right) \quad (3.36)$$

erhält man die endgültige Gleichung für die Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert

$$t_G = C \cdot \frac{\left(K_{S,2} + 10^{-pH} \cdot \left(\frac{mol}{l} \right) \right)^2}{10^{-pH} \cdot \left(\frac{mol}{l} \right) \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{k_{II} \cdot 10^{-pH} \cdot \left(\frac{mol}{l} \right) + k_{III} \cdot K_{S,2}} \quad (3.37)$$

Da die Werte für k_{II} bzw. k_{III} sowie für C nicht separat voneinander bestimmt werden können, ist es möglich die Konstante C mit k_{II} bzw. k_{III} zu einer sogenannten effektiven Geschwindigkeitskonstanten k_{II}^{eff} bzw. k_{III}^{eff} zusammenzuziehen.

$$k_{II}^{eff} = \frac{k_{II}}{C} \quad \text{sowie} \quad k_{III}^{eff} = \frac{k_{III}}{C} \quad (3.38)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (3.37) ergibt sich daraus die folgende Gleichung

$$t_G = \frac{\left(K_{S,2} + 10^{-pH} \cdot \left(\frac{mol}{l} \right) \right)^2}{10^{-pH} \cdot \left(\frac{mol}{l} \right) \cdot c_0^2} \cdot \frac{1}{k_{II}^{eff} \cdot 10^{-pH} \cdot \left(\frac{mol}{l} \right) + k_{III}^{eff} \cdot K_{S,2}} \quad (3.39)$$

Um zu sehen, wie gut das hier angegebene Modell die gemessenen Ergebnisse beschreibt, wurden beide in Abbildung 3.28 dargestellt. Für $K_{S,2}$ ergab sich ein Wert von $6,3 \cdot 10^{-9}$ mol/l, was einem $pK_{S,2}$ -Wert von 8,2 entspricht.

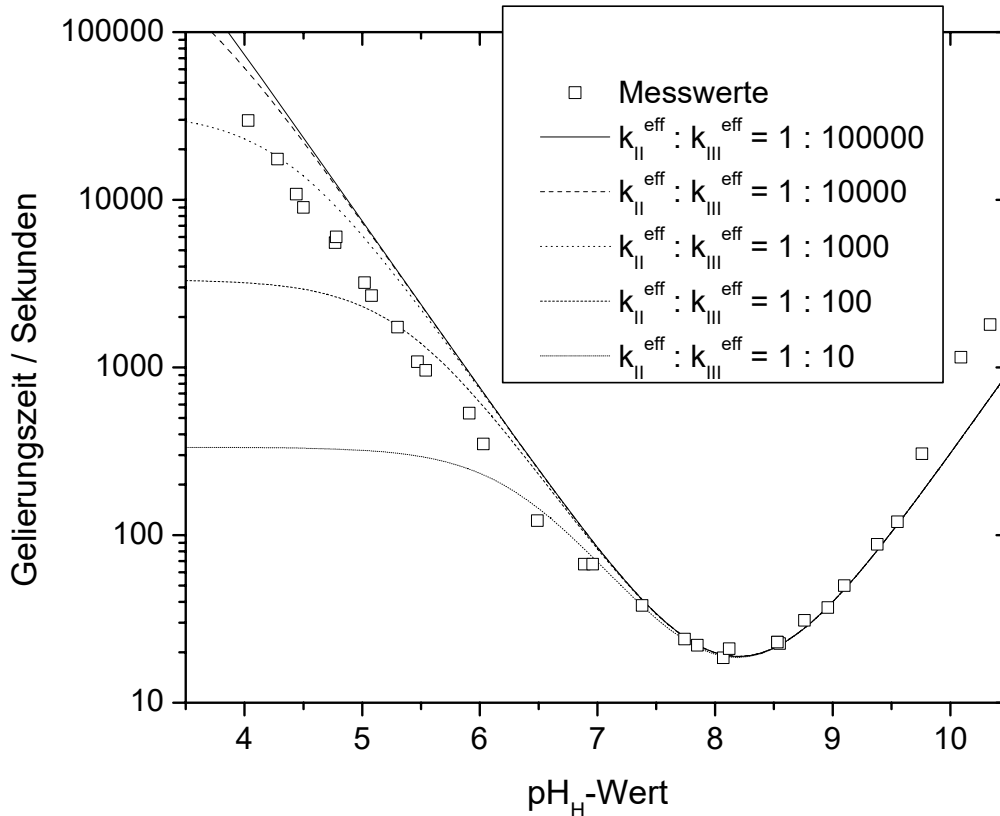


Abbildung 3.28 Anpassung mit dem Modell für die Reaktionen II und III mit verschiedenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten

Die Gegenüberstellung zeigt, dass das Modell qualitativ die Abhängigkeit der Gellierungszeit vom pH-Wert gut wiedergibt. Dies gilt jedoch nur für ein Verhältnis von k_{II}^{eff} zu k_{III}^{eff} kleiner als 1 zu 10 000 (siehe Abbildung 3.28). Andernfalls würde sich der Kurvenverlauf bei niedrigen pH-Werten so stark ändern, dass er nicht mehr mit dem Verlauf der Messwerte vereinbar wäre. Damit zeigt sich, dass Reaktion II keine oder zumindest keine wesentliche Rolle für die Gelbildung bei pH-Werten größer 4 spielt. Dieser Befund ist insofern nachvollziehbar, da während der Reaktion II ein Übergangszustand entstehen müsste, der in unmittelbarer räumlicher Nähe sowohl eine positiv geladene als auch eine negativ geladene Gruppe trägt. Ein solches Zustand wäre energetisch sehr ungünstig und würde deshalb nur sehr schwer oder gar nicht gebildet werden bzw. sofort wieder in die Ausgangsprodukte zerfallen.

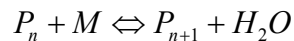
Obwohl das Modell den Verlauf der Kurve qualitativ gut wiedergibt, so kann es den exakten quantitativen Verlauf nicht beschreiben. Durch Variation der enthaltenen Parameter K_S , c_0 , k_{II} sowie k_{III} ist es

nicht möglich die Werte besser anzupassen. Eine Veränderung von K_S hätte eine Verschiebung des Minimums der Kurve zu größeren bzw. kleineren pH-Werten zur Folge. Eine Änderung von c_0 würde die Kurve in Y-Richtung verschieben. Der Einfluss von k_{II} ist aus Abbildung 3.28 ersichtlich und unter der Voraussetzung, dass $k_{II} \ll k_{III}$, bewirkt eine Änderung von k_{III} ebenso wie c_0 eine Verschiebung in Y-Richtung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass lediglich Reaktion III für die pH-abhängige Dauer der Gelierung verantwortlich zu sein scheint. Eine exakte Anpassung an die Messwerte ist mit diesem Modell jedoch nicht möglich.

3.5.3.2 Gelierung als Folge des Partikelwachstums

Dieses Modell wurde von Breyer et al. [31, 39] für die Beschreibung der Gelierung von TEOS-Gelen verwendet. Hierbei wird die Gelierung als Umkehrung des Auflösungsprozesses betrachtet. Dazu kann folgende Elementarreaktion angesetzt werden.



Hierbei steht P_n bzw. P_{n+1} für ein polymeres Kieselgel, bestehend aus n bzw. $n+1$ Monomeren M . Geht man davon aus, dass die Zahl n groß gegenüber eins ist, so kann man P_n und P_{n+1} als identisch ansehen. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion wird mit k_f bezeichnet und die der Rückreaktion mit k_d . Bei der Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion wurde vorausgesetzt, dass die Konzentration des Wassers konstant bleibt. Somit kann diese mit in die Konstante k_d hineingezogen werden. Mit Hilfe der sich aus dem Massenwirkungsgesetz ergebenden Beziehung

$$k_d = k_f \cdot c_{M,sätt.} \quad (3.40)$$

wobei $c_{M,sätt.}$ die Sättigungskonzentration der Monokieselsäure ist, erhält man folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeit v der Reaktion mit der Konzentration der $\equiv SiOH$ -Gruppen am Polymer c_p und der Konzentration der Monomere c_M

$$v = k_f \cdot c_p \cdot (c_M - c_{M,sätt.}) \quad (3.41)$$

Ebenso wie bei den einfachen pK-Modellen (siehe Reaktionsgleichungen I bis IV) können auch hier Reaktionen zwischen den verschiedenen geladenen Oberflächengruppen bzw. Monomeren aufgestellt werden. Auch hier reduziert sich diese Anzahl an Gleichungen auf nur eine relevante Gleichung. Dabei handelt es sich um die Reaktion der negativ geladenen Oberflächengruppe der polymeren Kiesel-

säure mit der neutralen Monokieselsäure. Der umgekehrte Fall, neutrale Oberflächengruppe und negatives Monomer kann aufgrund der Unterschiede in den $pK_{S,P}$ -Werten ($6 \leq pK_{S,P} \leq 7$ bzw. $pK_{S,M} = 9,8$ [6]) praktisch ausgeschlossen werden.

Setzt man nun analog der Gleichungen (3.33) und (3.34) die Säurekonstanten $K_{S,P}$ für die polymere Kieselsäure und $K_{S,M}$ für die Monomere ein, so erhält man folgenden Ausdruck für die Gelierungszeit t_G

$$t_G = \frac{C_G \cdot (K_P + c_H) \cdot (K_M + c_H)}{k_f \cdot K_P \cdot c_P^m \cdot (c_M^m \cdot c_H - c_{M,sätt.} \cdot (K_M + c_H))} \quad (3.42)$$

Da die Gesamtkonzentration der Oberflächengruppen sowie der Monomere nicht über den gesamten Zeitraum der Gelierung bekannt ist, erhält man durch eine Anpassung nur einen mittleren Wert für beide Größen, welche hier mit c_P^m und c_M^m bezeichnet sind. Mit einem Wert von $pK_{S,M} = 9,8$ kann nun versucht werden, das Modell den Werten anzupassen.

Das Ergebnis ist in Abbildung 3.29 dargestellt.

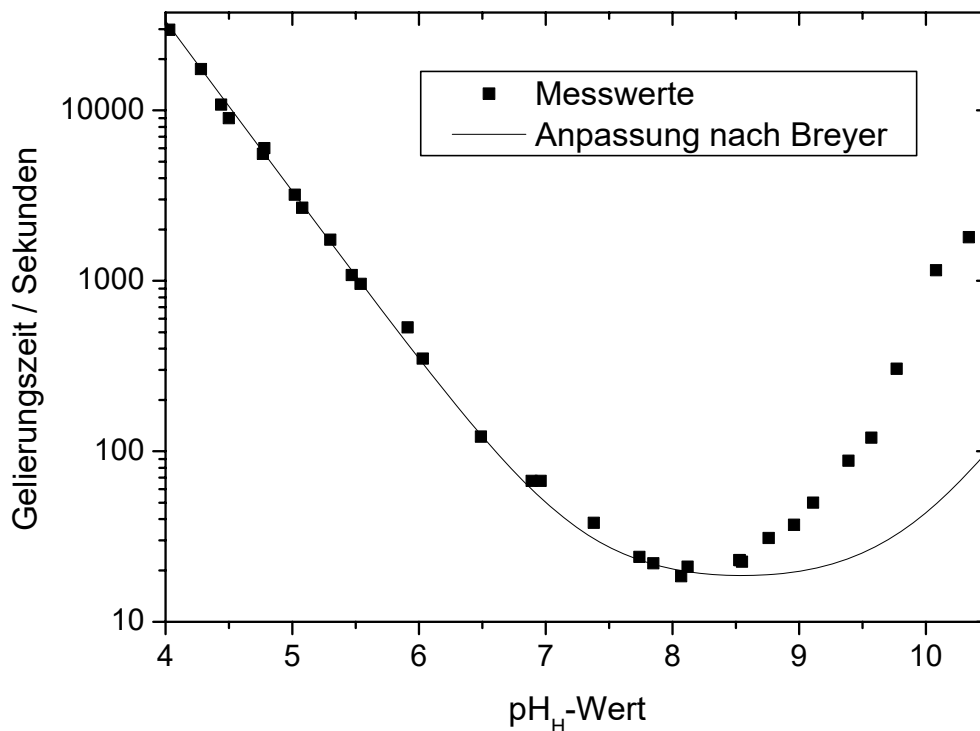


Abbildung 3.29 Anpassung nach Modell Breyer et al. [31, 39]

Die hier dargestellte Anpassung erfolgte mit einem Wert für $pK_{S,P}$ von 7,3.

Die Konzentrationen c_P^m und c_M^m können nicht unabhängig von der Konstante C_G bestimmt werden. Sie wurden in diesem Beispiel so gewählt, dass sich eine bestmögliche Anpassung ergab. Bis zu einem

pH-Wert von etwa 8 lassen sich die Messwerte relativ gut beschreiben. Bei höheren pH-Werten weicht die Anpassung dagegen stark ab. Aufgrund dieser Tatsache kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion der Monokieselsäure mit den Kieselsäurepartikeln keinen bis wenig Einfluss auf die Gelierungszeit der Probe besitzt.

3.5.3.3 Korrektur der Säurekonstanten durch das Oberflächenpotenzial

Eine Erweiterung der einfachen Modelle kann durch die Einbeziehung des dimensionslosen Oberflächenpotenzials y_0 realisiert werden. Dies entspricht dem Vorgehen, das für die Auflösung von Kieselsäurepartikeln von Löbbus et al. [31, 49] bereits angewendet wurde. Die Erweiterung besteht in der Einführung der intrinsischen, d.h. pH-unabhängigen, Säurekonstante K_S^0 , welche folgendermaßen definiert wird

$$K_S = K_S^0 \cdot \exp(y_0) \quad (3.43)$$

Das Oberflächenpotenzial ist über die Gouy-Chapman-Theorie mit der Oberflächenladungsdichte σ verknüpft. Es gilt

$$\sigma = \left(8 \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon^0 \cdot \varepsilon^r \cdot I \right)^{1/2} \cdot \sinh\left(\frac{y_0}{2}\right) \quad (3.44)$$

Hierbei bezeichnet ε^0 die Permeabilität des Vakuums, ε^r die relative Permeabilität sowie I die Ionenstärke, die definiert ist durch die Summe aus den Konzentrationen c und dem Quadrat der Ladungen z der einzelnen Ionen

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (3.45)$$

Wie durch einfache Betrachtungen nachvollzogen werden kann, ist die Oberflächenladungsdichte durch die Konzentration der positiven und negativen Oberflächengruppen ($\equiv\text{SiOH}_2^+$ bzw. $\equiv\text{SiO}^-$) wie folgt bestimmt

$$\sigma = \frac{F_A \cdot V}{O} \cdot ([\text{SiOH}_2^+] - [\text{SiO}^-]) \quad (3.46)$$

F_A bezeichnet die Faraday-Konstante, V das Volumen der Flüssigkeit sowie O die Oberfläche der Teilchen. Durch Einsetzen des Massenwirkungsgesetzes unter Verwendung der intrinsischen Konstante erhält man mit der Gesamtkonzentration der Oberflächegruppen c_0

$$\sigma = \frac{F_A \cdot V}{O} \cdot c_0 \cdot \left(\frac{[H^+]}{K_{S,1}^0} \cdot \exp(-y_0) - \frac{K_{S,2}^0}{[H^+]} \cdot \exp(y_0) \right) \quad (3.47)$$

Da in dieser Arbeit nur Proben bei pH-Werten größer 4 untersucht wurden, kann vor allem im Hinblick auf die Lage des isoelektrischen Punkts bei $\text{pH} \approx 2$ die Konzentration der positiven Oberflächengruppen gegenüber der Konzentration der negativen Gruppen vernachlässigt werden.

Durch Gleichsetzen der beiden Gleichungen (3.44) und (3.47) erhält man einen Zusammenhang zwischen den Säurekonstanten und dem Oberflächenpotenzial. Dieser kann durch die Vernachlässigung der positiven Oberflächengruppen unter Substitution von $\exp(y_0/2)=x$ gelöst werden. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen für Kieselsäureproben bei $\text{pH} > 3$ mit den von Löbbus [49] gefundenen Werten überein.

Im Fall der Gelbildung empfiehlt sich eine leicht veränderte Herangehensweise. Da die Oberfläche der Teilchen während der Gelierung nicht ermittelt werden kann und sie zudem noch mit der Zeit ansteigt, empfiehlt es sich, die Oberflächenladungsdichte über den gesamten Zeitraum der Gelierung als konstant zu betrachten. Diese Annahme ist unter der Voraussetzung möglich, dass sich die Art der Oberflächengruppen im Verlauf der Gelierung nicht ändert. Da für dieses Modell von vornherein nur eine Art von Oberflächengruppen angenommen wurde, steckt diese Annahme gewissermaßen bereits im Modell. Somit kommt es zu keiner weiteren Verfälschung der Ergebnisse. Unter der Voraussetzung der gleichen Oberflächengruppe besitzen alle Gruppen den gleichen Platzbedarf an der Oberfläche und die Anzahl der Gruppen pro Flächeneinheit ist deshalb konstant.

Weiterhin ändert sich der pH-Wert während einer Gelierung ebenso wenig wie die Ionenstärke der Lösung. Damit ist laut Gleichung (3.44) auch das Oberflächenpotenzial konstant. Aus diesem Grund ändert sich das Verhältnis der verschiedenen geladenen Oberflächengruppen zueinander nicht.

Daraus ergibt sich, dass die Oberflächenladungsdichte während der Gelierung eines Gels im gesamten Verlauf konstant bleibt. Sie kann unter Vernachlässigung der positiven Oberflächengruppen (siehe oben) durch folgende Gleichung beschrieben werden, welche aus Gleichung (3.47) abgeleitet werden kann

$$\sigma = -e \cdot N_S \cdot \frac{K_{S,2}^0 \cdot \exp(y_0)}{K_{S,2}^0 \cdot \exp(y_0) + [H^+]} \quad (3.48)$$

Dabei kennzeichnet e die Elementarladung sowie N_S die Anzahl der Oberflächengruppen $\equiv \text{SiOH}$ pro Flächeneinheit.

Diese Gleichung kann nun mit Gleichung (3.44) kombiniert werden und man erhält folgenden Ausdruck

$$\left(8 \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon^0 \cdot \varepsilon^r \cdot I \right)^{1/2} \cdot \sinh\left(\frac{y_0}{2}\right) = -e \cdot N_S \cdot \frac{K_{S,2}^0 \cdot \exp(y_0)}{K_{S,2}^0 \cdot \exp(y_0) + [H^+]} \quad (3.49)$$

Um diese Gleichung zu lösen substituiert man am besten $\exp(y_0) = x^2$. Durch Auflösen des sinh und einigen Umformungen erhält man

$$x^4 + P_A \cdot x^3 + (P_B - 1) \cdot x^2 - P_B = 0 \quad (3.50)$$

mit

$$P_A = \frac{e \cdot N_S}{(8 \cdot R \cdot T \cdot \varepsilon^0 \cdot \varepsilon^r \cdot I)^{1/2}} \quad (3.51)$$

sowie

$$P_B = \frac{[H^+]}{K_{S,2}^0} \quad (3.52)$$

Aus Gleichung (3.50) ergeben sich vier Lösungen, von denen nur zwei relevant sind. Diese beiden Lösungen sind aber nicht über den gesamten betrachteten Bereich von $4 < \text{pH} < 11$ gültig, ergänzen sich jedoch hinsichtlich ihres Definitionsbereichs. Die Grenzen der Gültigkeit sind abhängig von der Ionenstärke und liegen etwa bei $\text{pH} \approx 6,5$ und $\text{pH} \approx 8$. Die Formeln der Lösungen sind aufgrund ihrer umfangreichen Größe in Anhang B dargestellt.

Zur Berechnung des Oberflächenpotenzials ist nun zusätzlich noch die Abhängigkeit der Ionenstärke vom pH-Wert entscheidend. Als relevante Ionen in der Lösung kommen lediglich Natrium- und Acetationen in Betracht. Die ebenfalls vorhandenen Silikationen können von der Betrachtung ausgeschlossen werden. Die großen, bereits zu einem gewissen Grad polymerisierten Ionen können selbst zu den Teilchen gezählt werden. Für die kleineren Ionen, wie Monomere und Dimere, kann angenommen werden, dass sie sofort mit den Oberflächengruppen der Partikel reagieren, wenn sie sich nahe der Oberfläche befinden. Somit können sie nicht wie ein Hintergrundelektrolyt wirken, sondern tragen zum weiteren Wachstum der Teilchen bei.

Die Konzentration der Natriumionen ist an die eingesetzte Menge von NaWG gekoppelt. Da immer die gleiche Menge NaWG verwendet wurde, ist auch die Natriumkonzentration für alle Proben konstant und liegt bei 0,40 mol/l.

Anders verhält es sich für die Acetatkonzentration c_{Ac^-} . Einerseits hängt die eingesetzte Essigsäuremenge $c_{0,HAc}$ vom gewünschten pH-Wert ab und andererseits ist auch der Dissoziationsgrad der Säure abhängig vom pH-Wert. Letzterer kann leicht über den $\text{p}K_{S,HAc}$ -Wert der Essigsäure und $c_{0,HAc}$ ausgerechnet werden

$$c_{Ac^-} = \frac{c_{0,HAc} \cdot K_{S,HAc}}{K_{S,HAc} + [H^+]} \quad (3.53)$$

Die Berechnung der eingesetzten Menge an Essigsäure kann nur über eine Anpassung der Funktion $c_{0,HAc} = f(\text{pH})$ erfolgen. Hierzu eignet sich die in Kapitel 3.3.5 abgeleitete Gleichung für den Zusammenhang zwischen der zugegebenen Säuremenge und dem resultierenden pH-Wert.

Setzt man diese Funktion und die anderen Werte in die entsprechenden Gleichungen ein, so erhält man den Zusammenhang zwischen dem Oberflächenpotenzial und dem pH-Wert. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.30 für einen pK_S -Wert von 7,8 dargestellt.

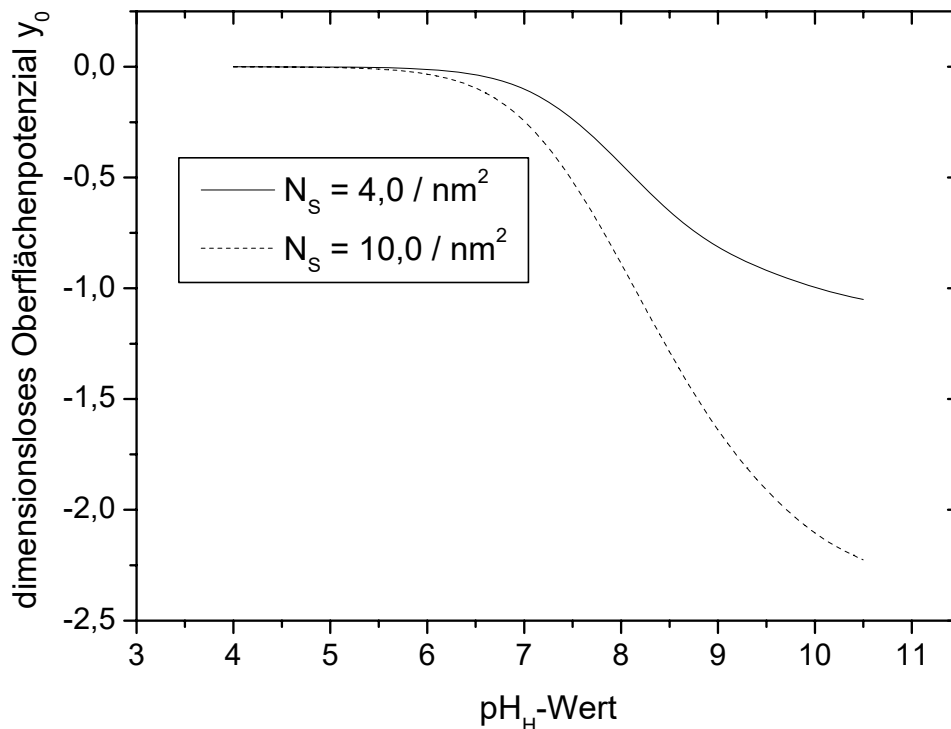


Abbildung 3.30 Abhängigkeit des Oberflächenpotenzials vom pH-Wert und der Dichte der Oberflächengruppen N_S

Die dargestellten Funktionen sind nur für die in dieser Arbeit hergestellten Gele anwendbar. Sie resultieren aus den spezifischen Daten, wie der Konzentration des Natronwasserglases oder der zugegebenen Säuremenge. Für die Temperatur wurde ein Wert von 298 K angenommen. Da der Wert für die Anzahl der Oberflächenplätze pro Flächeneinheit N_S nicht genau festgelegt werden kann, muss dieser Wert abgeschätzt werden. Um den maximalen Wert für N_S zu bestimmen, kann man davon ausgehen, dass pro Siliziumatom eine Oberflächengruppe zur Verfügung steht. Somit ist die Zahl der Oberflächengruppen durch die Si-O-Bindungslänge bestimmt, welche 0,161 nm [50] beträgt. Umgerechnet ergibt dies eine Dichte von Oberflächengruppen von etwa $10/\text{nm}^2$. Dies ist ein maximaler Wert, der angenommen wurde, um die größtmöglichen Auswirkungen der Dichte der Oberflächengruppen auf die Anpassung zu erhalten. Iler [6] gibt aufgrund von Geometriebetrachtungen einen maximalen Wert von 8 an.

Dieser Wert $N_S = 10$ diente als Ausgangsbasis für die Berechnungen des Zusammenhangs zwischen y_0 und dem pH-Wert. Als Vergleich wurde die Kurve für einen weiteren Wert $N_S = 4,0$ berechnet. Man erkennt für beide Kurven gut die betragsmäßige Zunahme des Potenzials mit steigendem pH-Wert,

wobei sich das Potenzial erst bei einem pH-Wert größer 6 merklich von null unterscheidet. Dies ist auf die beginnende Deprotonierung der Oberflächengruppen zurückzuführen. Erwartungsgemäß resultiert aus einer größeren Dichte an Oberflächengruppen auch eine Erhöhung des Betrags des Oberflächenpotenzials.

Mit Hilfe der Funktion $y_0 = f(\text{pH})$ konnte nun die Berechnung der Gelierungszeiten nach folgendem Modell erfolgen

$$t_G = \frac{C}{c_0^2 \cdot k_{III}} \cdot \frac{(K_{S,2}^0 \cdot \exp(y_0) + [H^+])^2}{[H^+] \cdot K_{S,2}^0 \cdot \exp(y_0)} \quad (3.54)$$

Dies entspricht dem Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktionsgleichung III (siehe oben). Die Beteiligung der anderen Reaktionen an der Gelierung konnte durch die bisherigen Betrachtungen ausgeschlossen werden. Die Werte für C, c_0 und k_{III} können nicht separat sondern nur in Form einer gemeinsamen Konstante bestimmt werden. Um eine bestmögliche Übereinstimmung mit den Messwerten zu erreichen, wurden die Werte für die Säurekonstante $K_{S,2}^0$ und Dichte der Oberflächengruppen N_S angepasst. Es ergaben sich $N_S = 4,0/\text{nm}^2$ sowie $K_{S,2}^0 = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$, was einem $\text{p}K_{S,2}$ -Wert von 7,85 entspricht.

Die angepasste Kurve ist zusammen mit den Messwerten und der Kurve für $N_S = 10$ und $\text{p}K_{S,2}^0 = 7,8$ in Abbildung 3.31 dargestellt.

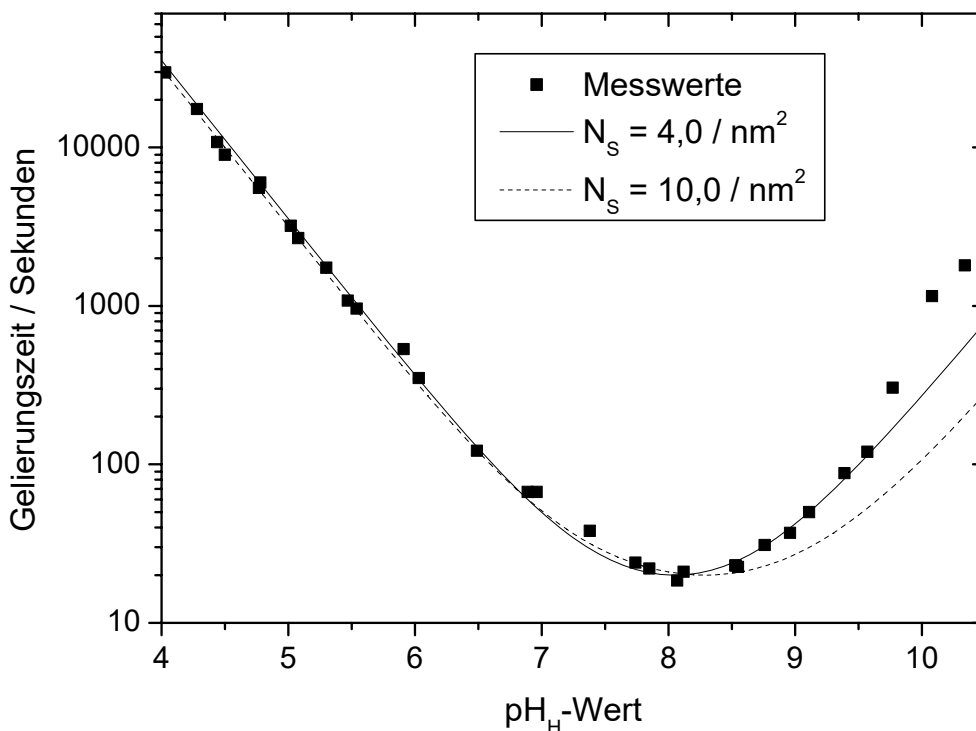


Abbildung 3.31 Vergleich der gemessenen Gelierungszeiten mit den aus dem Modell erhaltenen Daten für zwei verschiedene Werte von N_S

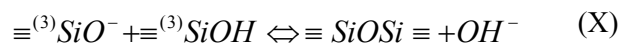
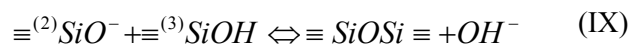
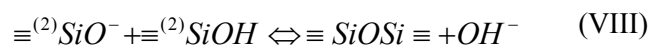
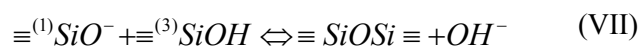
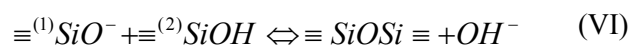
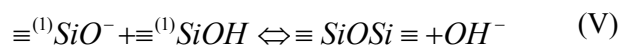
Während die Kurve für $N_S = 10$ nur bedingt mit den Messwerten in Einklang zu bringen ist, stimmt die Kurve für $N_S = 4,0$ sehr gut mit den Messwerten überein. Lediglich die Werte bei den drei höchsten pH-Werten können nicht erklärt werden. Dies kann jedoch auf die Abstoßung der gebildeten Partikel untereinander durch eine hohe Oberflächenladung zurückgeführt werden (siehe Kapitel 3.4.2).

Die angepasste Funktion beschreibt den Verlauf der Messwerte sehr gut. Lediglich im Bereich $7 < \text{pH} < 8$ treten leichte Abweichungen von den Messwerten auf. Das hier eingeführte Modell unter Einbeziehung des Oberflächenpotenzials ist damit in der Lage, die Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert gut wiederzugeben. Der mit der Anpassung erhaltene Wert für die Dichte der Oberflächengruppen ($N_S = 4,0$) ist mit den von Löbbus et al. [49] ermittelten Werten vereinbar. Der sich ergebende $\text{pK}_{S,2}^0$ -Wert für die Oberflächengruppen liegt dagegen relativ deutlich über den Werten, die für Kieselsäurepartikel in Dispersionen erhalten wurden [51, 52]. Er stimmt jedoch gut mit dem Ergebnis überein, das sich für Spezies C durch die Titration der Gele ergab (siehe Kapitel 3.4.1). Dies rechtfertigt die Annahmen, die in dieses Modell eingebracht wurden.

3.5.3.4 Oberflächengruppen mit verschiedenen pK_S -Werten

In Kapitel 3.4.1 konnte gezeigt werden, dass während der Gelierung verschiedene Spezies mit unterschiedlichen pK_S -Werten auftreten. Es kann folglich angenommen werden, dass zwischen diesen auftretenden Spezies Reaktionen analog zu Reaktion III stattfinden können.

Geht man nun von drei verschiedenen Spezies $\equiv^{(1)}\text{Si}(\text{OH})$, $\equiv^{(2)}\text{Si}(\text{OH})$ und $\equiv^{(3)}\text{Si}(\text{OH})$ aus, so lassen sich die nachstehenden Reaktionen aufstellen.



Dabei wurde der Zusammenhang ${}^{(1)}\text{pK}_S < {}^{(2)}\text{pK}_S < {}^{(3)}\text{pK}_S$ vorausgesetzt. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Reaktion jeweils die Spezies mit dem niedrigeren pK_S -Wert als deprotonierte Form an der Reaktion teilnimmt.

Reaktionen, bei denen die deprotonierte Form einer Spezies mit höherem pK_S -Wert mit der protonierten Form einer Spezies mit niedrigerem pK_S -Wert, zum Beispiel ${}^{(3)}SiO^- + {}^{(1)}SiOH$, reagiert, können ausgeschlossen werden. Der Grund hierfür ist, dass es keinen pH-Wert gibt, an dem diese Formen beider Spezies gleichzeitig in relevanten Konzentrationen vorliegen.

Aus jeder dieser Gleichungen ergibt sich ein Geschwindigkeitsgesetz für die jeweilige Reaktion. Stellvertretend ist dies für die Reaktion VI in Gleichung (3.55) dargestellt.

$${}^{(1-2)}v_G = \frac{d[\equiv SiOSi \equiv]}{dt} = k_{VI} \cdot [{}^{(1)}SiO^-] \cdot [{}^{(2)}SiOH] \quad (3.55)$$

Der Index (1-2) an v_G kennzeichnet die Reaktion zwischen den Spezies (1) und (2). Unter Verwendung von Gleichung (3.33) und (3.34) erhält man daraus folgende Gleichung

$${}^{(1-2)}v_G = k_{VI} \cdot \frac{{}^{(1)}c_0 \cdot {}^{(1)}K_S}{{}^{(1)}K_S + [H^+]} \cdot \frac{{}^{(2)}c_0 \cdot [H^+]}{{}^{(2)}K_S + [H^+]} \quad (3.56)$$

Entsprechend ergeben sich die anderen Geschwindigkeiten. Die Gesamtgeschwindigkeit setzt sich aus der Summe der einzelnen Geschwindigkeiten zusammen. Die Gelierungszeit ergibt sich analog zu Gleichung (3.28) als

$$t_G = \frac{C_G}{{}^{(1-1)}v_G + {}^{(1-2)}v_G + {}^{(1-3)}v_G + {}^{(2-2)}v_G + {}^{(2-3)}v_G + {}^{(3-3)}v_G} \quad (3.57)$$

wobei nach dem Einsetzen von Gleichung (3.56) die Konstante C_G mit dem jeweiligen k entsprechend Gleichung (3.38) zu k^{eff} zusammengefasst werden kann. Aufgrund des großen Umfangs der sich ergebenden Endgleichung soll diese hier nicht dargestellt werden.

Da es sich bei jeder der oben aufgeführten Reaktionsgleichungen V bis X rein chemisch betrachtet um identische Reaktionen handelt, kann in erster Näherung angenommen werden, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_V^{eff} bis k_X^{eff} den gleichen Wert k^* besitzen. Dabei dürfen bei den Reaktionen keine sterischen Faktoren eine Rolle spielen. Dadurch würde es zu Unterschieden in den Geschwindigkeitskonstanten kommen. Geht man von dieser Annahme aus, so müssen neben den Säurekonstanten lediglich die drei weitere Werte angepasst werden. In diesen Werten sind die jeweiligen Konzentrationen der Spezies, die Konstante C_G sowie die Geschwindigkeitskonstante enthalten. Diese können jedoch nicht explizit bestimmt werden.

Die erste Anpassung erfolgte mit den Werten für die Säurekonstanten ${}^{(1)}pK_S = 7,6$, ${}^{(2)}pK_S = 9,1$ und ${}^{(3)}pK_S = 10,2$, die durch die Titration der Gele (siehe Kapitel 3.4.1) erhalten wurden. Diese Anpassung ist als gestrichelte Linie in Abbildung 3.32 dargestellt.

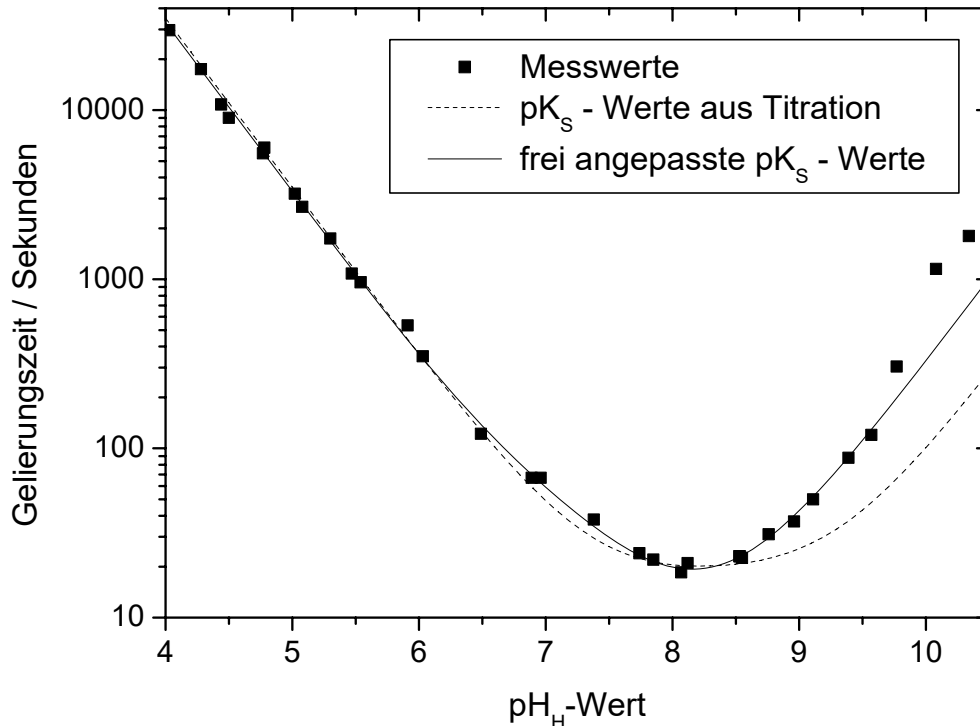


Abbildung 3.32 Anpassung mit pK_S -Werten aus der Titration sowie frei angepassten pK_S -Werten

Bis zu einem pH-Wert von etwa 8,5 stimmt die Kurve gut mit den Messwerten überein. Bei höheren pH-Werten treten hingegen große Abweichungen auf. In diesem Bereich liefert das Modell kürzere Gelierungszeiten als sie bei den Experimenten bestimmt wurden.

Daraus ergibt sich, dass die Messdaten nicht durch Spezies mit diesen pK_S -Werten beschrieben werden können.

Führt man die Anpassung mit frei wählbaren Säurekonstanten durch, so erhält man mit den Werten ⁽¹⁾ $pK_S = 6,8$ und ⁽²⁾ $pK_S = 8,2$ die in Abbildung 3.32 als durchgezogene Linie dargestellte Kurve. Der dritte Parameter ⁽³⁾ pK_S spielte bei der Anpassung keine Rolle. Sein Wert wurde mit 9,8 angenommen. Diese angepasste Kurve zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit allen Messwerten bis zu einem pH-Wert von etwa 9,7. Die Abweichungen bei größeren pH-Werten können durch die Abstoßung der Partikel aufgrund ihrer Oberflächenladungen erklärt werden. Dadurch wird die Gelierung der Probe verlangsamt. Die durch die dynamische Lichtstreuung erhaltenen Daten für die Probe beim pH-Wert von 10,34 bestärken diese These (siehe Kapitel 3.4.2). Anhand des starken Anstiegs der Partikelgröße im Vergleich zu sauren Proben konnte eine theoretische Gelierungszeit von etwa 900 Sekunden bis 1000 Sekunden abgeschätzt werden. Dies stimmt exakt mit dem Kurvenverlauf des angepassten Modells überein.

Durch eine Aufschlüsselung der Geschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen ist ebenfalls eine Aussage darüber möglich, welche der aufgeführten Reaktionen den entscheidenden Beitrag zur Bil-

derung des Gels leisten. Dazu wurden in Abbildung 3.33 die Geschwindigkeiten v_G für die Reaktionen V bis IX in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen.

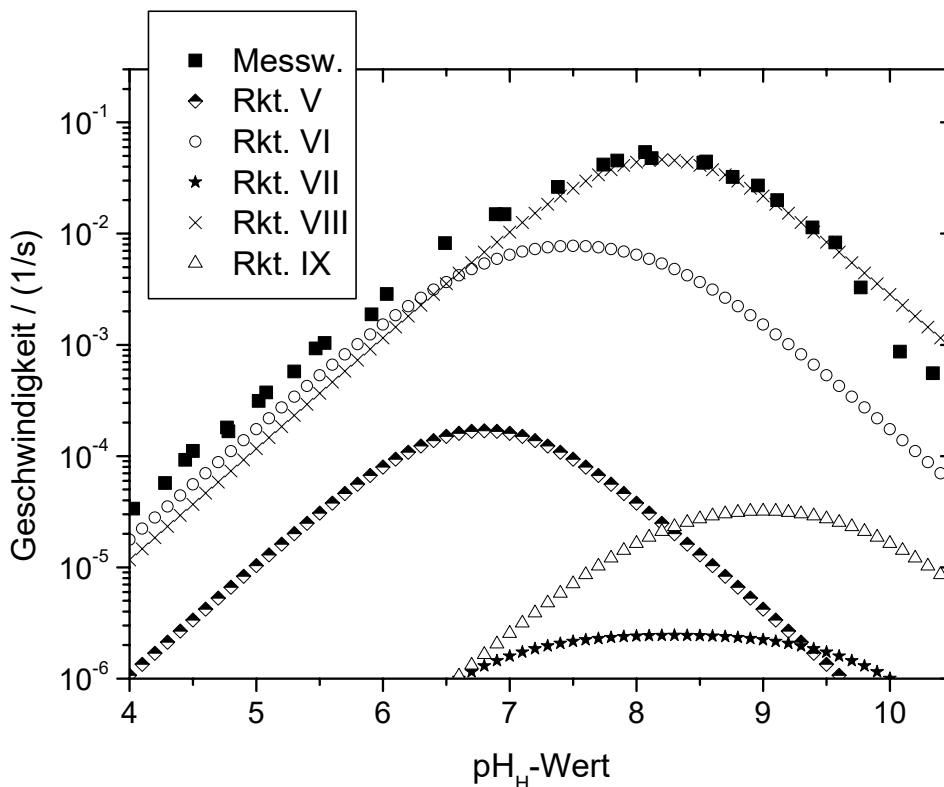


Abbildung 3.33 Geschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen in Abhängigkeit vom pH_H -Wert

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reaktion VIII den Hauptanteil der Gelbildungsgeschwindigkeit über fast den gesamten pH-Bereich ausmacht. Hierbei handelt es sich um die Reaktion der protonierten und der deprotonierten Form der Spezies 2 mit einem pK_S -Wert von 8,2. Bei pH-Werten kleiner etwa 6,5 dominiert jedoch die Reaktion zwischen der deprotonierten Form von Spezies 1 mit der protonierten Form von Spezies 2 (Reaktion VI). Dabei ist die Geschwindigkeit der Reaktion VIII nur geringfügig kleiner als die Geschwindigkeit der Reaktion VI. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die beiden entsprechenden Reaktionen in diesem pH-Bereich parallel zueinander ablaufen können. Alle anderen Reaktionen sind dagegen so langsam, dass sie nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die hier erhaltenen pK_S -Werte von 6,8 bzw. 8,2 können existierenden Kieselsäurespezies zugeordnet werden. Im Fall von $pK_S = 6,8$ ist dies relativ leicht. Hierbei handelt es sich um die tertiäre Oberflächengruppe $\equiv SiOH$ einer Polykieselsäure. Dieser Wert stimmt exakt mit dem von Schindler et al. [51] gefundenen Wert überein.

Für den zweiten pK_S -Wert ist die Zuordnung nicht so einfach. Da die Gele jedoch in Wasser hergestellt werden, ist davon auszugehen, dass die gebildeten Partikel neben den eben genannten tertiären

Oberflächengruppen auch sekundäre Gruppen $=\text{Si}(\text{OH})_2$ besitzen. Diese sollten aufgrund des geringeren Substitutionsgrads einen höheren pK_S -Wert besitzen. Dieser Wert könnte 8,2 betragen [6].

3.5.3.5 Schlussfolgerungen aus den Anpassungen der Modelle

Fasst man die Ergebnisse zusammen, so deuten sie darauf hin, dass die für die Geschwindigkeit der Gelbildung relevanten Reaktionen vorrangig zwischen kondensierten Kieselsäurespezies ablaufen. Eine Beteiligung der Monomere an den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten, wie im Modell von Breyer angenommen, ist eher unwahrscheinlich. Ebenso sind die einfachen Modelle nicht in der Lage die Messwerte ausreichend gut zu beschreiben. Lediglich die beiden zuletzt behandelten Modelle können die Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH_H -Wert gut wiedergeben. Die Abweichungen für $\text{pH}_\text{H} > 9,7$ wurden bereits in den Kapiteln 3.4.2 und 3.5.3.4 erklärt.

Das Modell unter Berücksichtigung von Oberflächengruppen mit verschiedenen pK_S -Werten sagt einen Wechsel der dominierenden Reaktion im Bereich $6,5 < \text{pH}_\text{H} < 7$ voraus. Daraus könnten Veränderungen in den Eigenschaften der erhaltenen Gele resultieren. Die durchgeführten Titrations- und Lichtstreuexperimente erbrachten bereits deutliche Hinweise auf unterschiedliche Gelbildungsmechanismen für saure und alkalische Gele (siehe Kapitel 3.4)

3.6 Eigenschaften der hergestellten Kieselgele

Anhand der Vorversuche wurde entschieden, die Gele aus NaWG 1:2 unter Verwendung von Essigsäure zum Einstellen des pH-Werts herzustellen. Diese Parameter hatten sich zuvor als geeignet für die spätere Beladung mit Kolloiden erwiesen. Zuvor sollten jedoch die Eigenschaften der Gele, die unter diesen Bedingungen erhalten werden, in einem Bereich von $4 < \text{pH} < 10,5$ bestimmt werden. Der Hintergrund dieser Experimente war einerseits, einen pH-Wert zu finden, bei dem die resultierenden Gele bezüglich ihrer Eigenschaften möglichst optimal für eine Beladung geeignet sein sollten. Andererseits sollte ein Überblick über die Eigenschaften der Kieselgele und ihre Abhängigkeit vom pH_H -Wert erstellt werden. Dies war aufgrund der Verwendung des im Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahrens auch im Bereich schnell gelierender Gele möglich.

Der genaue Ablauf der Herstellung ist in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wobei die Gele aus NaWG 1:2 sowie unter Verwendung von 96 %-iger Essigsäure hergestellt wurden.

3.6.1 Abhängigkeit der Sorptionsisothermen vom pH-Wert

Zur Charakterisierung der erhaltenen Xerogele wurden Sorptionsmessungen mit dem AUTOSORB 1 der Firma Quantachrome durchgeführt. Die Trocknung der Proben erfolgte, wenn nicht explizit anders angegeben, bei 350 °C in Vakuum. Die Sorptionsisothermen wurden stets mit Stickstoff als Adsorptiv aufgenommen.

Aus den Ergebnissen der Sorptionsmessungen lässt sich eine Reihe von Eigenschaften der Gele ableiten. An erster Stelle steht hierbei die eigentliche Sorptionsisotherme oder genauer gesagt die entsprechenden Adsorptions- und Desorptionsisothermen. In Abbildung 3.34 ist stellvertretend für die hergestellten Xerogele die Adsorptions- sowie die Desorptionsisotherme eines bei pH = 6,03 hergestellten Gels aufgetragen.

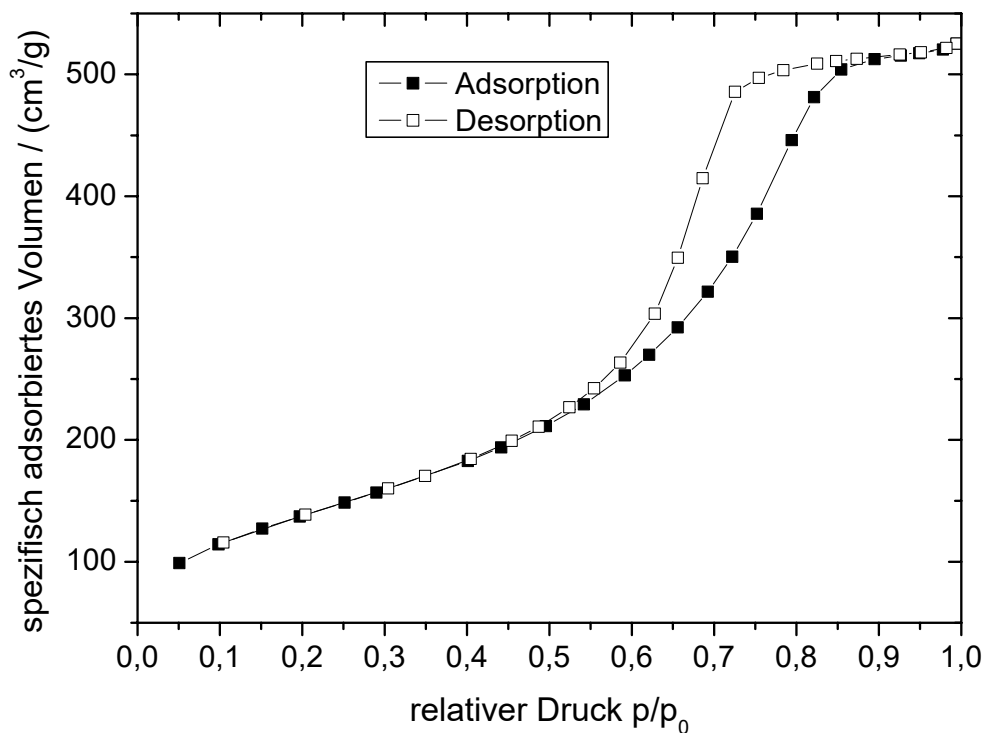


Abbildung 3.34 Adsorptions- bzw. Desorptionsisotherme eines Kieselgels mit $\text{pH}_H = 6,03$

Anhand des Verlaufs der Adsorptionsisotherme kann diese nach den Empfehlungen der IUCAP¹⁴ dem Typ IV zugeordnet werden, was auf mesoporeöse Proben schließen lässt. Dieses Ergebnis entspricht bezüglich der aus NaWG hergestellten Kieselgele den allgemeinen Erwartungen [53-55].

¹⁴ Diese Empfehlungen beruhen auf der Klassifikation von Brunauer et al. [57].

Die Klassifizierung der Hysterese, die eine Aussage über die Porenform zulässt, ist dagegen etwas schwieriger. Durch einen Vergleich mit den Standardtypen nach de Boer [56] kann sie am besten einer Mischform aus Typ A und Typ E zugeordnet werden. Dies entspricht entweder einer zylindrischen Porenform oder einer flaschenförmigen Pore.

Um darzustellen, in welcher Weise die Form und Lage der Isothermen vom pH-Wert bei der Herstellung abhängt, wurde eine Auswahl an Isothermen in Abbildung 3.35 gegenübergestellt. Auf die Darstellung der Isothermen aller Gele wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Alle nicht dargestellten Isothermen passen sich ebenfalls gut dem zu erkennenden Trend an (siehe Anhang C).

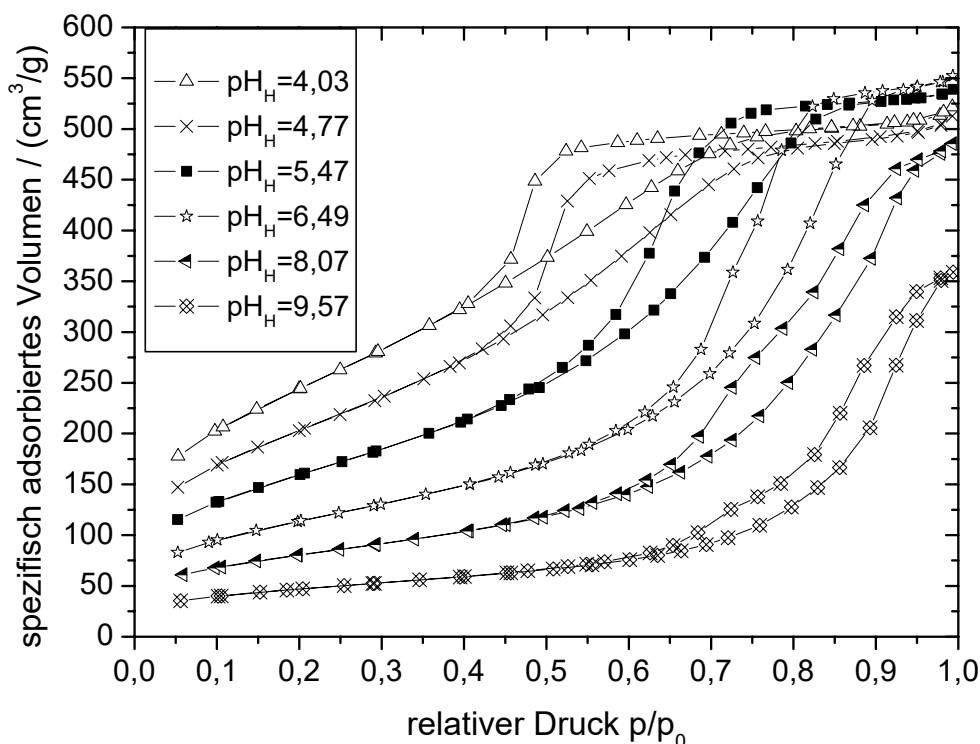


Abbildung 3.35 Übersicht über Adsorptions- und Desorptionsisothermen von Gelen mit verschiedenen pH_H -Werten

Wie in Abbildung 3.35 erkennbar ist, ändert sich die Form der Isothermen und Hysterese mit steigendem pH-Wert. Vergleicht man diese Entwicklung mit den Standardtypen, lässt sich bei niedrigen pH-Werten eher auf flaschenförmige und bei höheren pH-Werten eher auf zylindrische Poren schließen [56]. Dieser Trend entspricht bisherigen Beobachtungen [6].

Neben der Form der Isothermen sind auch weitere Auswirkungen des pH-Werts auf die Kurven erkennbar. Mit zunehmendem pH-Wert wird der Anstieg der Isothermen flacher, die Hysterese verschiebt sich zu größeren relativen Drücken und das adsorbierte Volumen bei $p/p_0 \approx 1$ wird, abgesehen von den Gelen bei kleinen pH-Werten, kleiner.

Da sich aus den verschiedenen Bereichen der Isothermen die einzelnen Eigenschaften der Gele ableiten bzw. berechnen lassen, können schon anhand der Relationen in Abbildung 3.35 allgemeine Trends vorhergesagt werden. Der Bereich von $0,05 < p/p_0 < 0,3$ ist ausschlaggebend für die Größe der BET-Oberfläche. Je größer das adsorbierte Volumen und je steiler der Anstieg in diesem Bereich ist, desto größer ist auch die Oberfläche. Daraus folgt, dass diese mit steigendem pH-Wert abnimmt. Die Lage der Hysterese ist wiederum abhängig von der Porengröße im Gel. Verschiebt sich die Hysterese hin zu größeren relativen Drücken, lässt sich daraus eine Zunahme der Porengröße ableiten. Ebenso kann aus dem bei einem relativen Druck nahe 1,0 adsorbierten Volumen auf das Gesamtporenvolumen geschlossen werden. Hier zeigt das Gel, das bei $\text{pH} = 6,49$ hergestellt wurde, den größten Wert. Sowohl bei größeren als auch bei kleineren pH-Werten sinkt das adsorbierte Volumen, wobei die Abnahme bei großen pH-Werten wesentlich deutlicher ausfällt.

Auf diese und weitere Eigenschaften, welche aus den Sorptionsmessungen abgeleitet werden können, soll nun in den folgenden Kapiteln näher eingegangen werden.

3.6.2 Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom pH-Wert

Die Bestimmung der Oberfläche eines porösen Festkörpers mittels der BET-Methode ist ein weit verbreitetes und akzeptiertes Verfahren. Die Grundzüge dieser Methode sind im Kapitel 2.1.1 näher erläutert. Zur Beschreibung der Eigenschaften von Kieselgelen, aber auch von anderen porösen Festkörpern, dient immer in erster Linie die Angabe der BET-Oberfläche. Dabei muss jedoch erwähnt werden, dass die BET-Oberfläche nicht immer zwangsläufig auch der „wahren“ Oberfläche des Festkörpers entspricht. Dies hängt vorrangig von der Porosität der Probe ab. Stark mikroporöse Stoffe können durchaus eine große Abweichung zeigen. Für die Bestimmung genauerer Werte sind in diesen Fällen andere Methoden besser geeignet (z.B. Mikroporenanalysen oder Langmuir-Isothermen). Trotzdem wird selbst für solche Proben häufig aus Gründen der Vergleichbarkeit die BET-Oberfläche herangezogen.

Die hergestellten Kieselgele besitzen keine Mikroporen und sind mit dem BET-Modell sehr gut beschreibbar. Zu erkennen ist dies an den linearen Verläufen der BET-Isothermen in Abbildung 3.36. Für die Auswertung nach BET ist der Bereich $0,05 < p/p_0 < 0,3$ der Adsorptionsisotherme relevant. Nach Gleichung (2.1) werden hieraus die Werte für die sogenannte BET-Isotherme berechnet. Aus dem Anstieg und dem Achsenabschnitt der daraus ermittelten Regressionsgeraden ergibt sich dann die Oberfläche (siehe Kapitel 2.1.1).

Die BET-Isothermen ausgewählter Gele sind in Abbildung 3.36 aufgetragen. Auch hierbei ist zu bemerken, dass aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht alle Isothermen dargestellt werden konnten. Jedoch fügen sich auch hier die nicht gezeigten Isothermen gut in die Schar der dargestellten ein.

Mit zunehmendem pH-Wert steigen sowohl der Anstieg als auch der Wert für den Ordinatenabschnitt an. Da die Oberfläche umgekehrt proportional zu der Summe aus beiden Werten ist, sinkt die BET-

Oberfläche mit steigendem pH-Wert im betrachteten pH-Bereich. Die nach BET ermittelten Werte für die Oberfläche aller Gele sind in Tabelle 3.17 aufgetragen. Der bereits aus den Adsorptionsisothermen ermittelte Trend wird durch diese Werte bestätigt.

Tabelle 3.17 BET-Oberflächen in Abhängigkeit vom korrigierten und unkorrigierten pH_H -Wert

pH_H	pH_H (korr.)	BET-Oberfläche / (m^2/g)	pH_H	pH_H (korr.)	BET-Oberfläche / (m^2/g)
4,03	4,03	887,6	7,33	7,38	326,6
4,28	4,28	847,4	7,74	7,74	304,5
4,44	4,44	738,8	7,85	7,85	290,1
4,50	4,50	783,1	8,04	8,07	286,4
4,77	4,77	739,5	8,17	8,12	266,7
4,78	4,78	697,9	8,43	8,53	234,5
5,02	5,02	688,4	8,45	8,55	236,6
5,08	5,08	636,5	8,70	8,53	252,3
5,30	5,30	590,3	8,78	8,76	222,9
5,47	5,47	580,4	8,95	8,96	226,5
5,54	5,54	583,6	9,10	9,11	196,9
5,91	5,91	510,2	9,38	9,39	178,4
6,03	6,03	500,5	9,55	9,57	165,9
6,49	6,49	410,1	9,76	9,77	98,4
6,89	6,87	349,4	10,09	10,08	87,1
6,96	6,95	352,3	10,34	10,34	62,7

Zur besseren Veranschaulichung der Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom pH-Wert sind die Ergebnisse in Abbildung 3.37 gegeneinander aufgetragen.

Man erkennt einen linearen Zusammenhang beider Größen bei pH-Werten kleiner 7. Bei größeren pH-Werten kann ebenfalls ein annähernd linearer Verlauf der Kurve angenommen werden, wobei sich bei Werten mit $\text{pH} > 9,7$ eine weitere Änderung des Anstiegs ergibt. Die beiden ausgeprägten Knicke im Kurvenverlauf im Bereich $6,5 < \text{pH} < 7,0$ sowie bei $\text{pH} \approx 9,7$ deuten auf strukturelle Änderungen im Gel hin. Der Knick bei $\text{pH} \approx 6,5$ kann durch die in Kapitel 3.5.3.4 gefundene Änderung der dominierenden Reaktion erklärt werden. Die Änderung des Anstiegs bei $\text{pH} \approx 9,7$ resultiert vermutlich aus der bereits diskutierten Zunahme der Gelierungszeit durch die ungenügende Abschirmung der Oberflächenladungen der Solpartikel (siehe Kapitel 3.4.2 und 3.5.3.4). Ein ähnlicher Verlauf mit einem Knick bei $\text{pH} \approx 6,5$ wurde bereits von Coudurier et al. [58] gefunden.

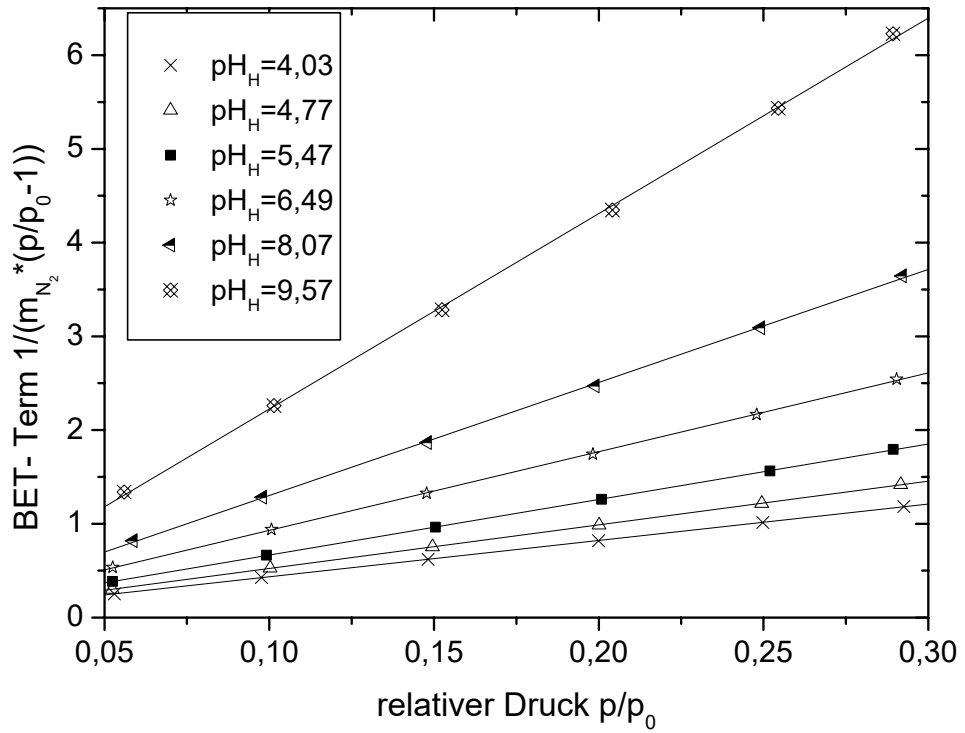


Abbildung 3.36 BET-Geraden ausgewählter Gele

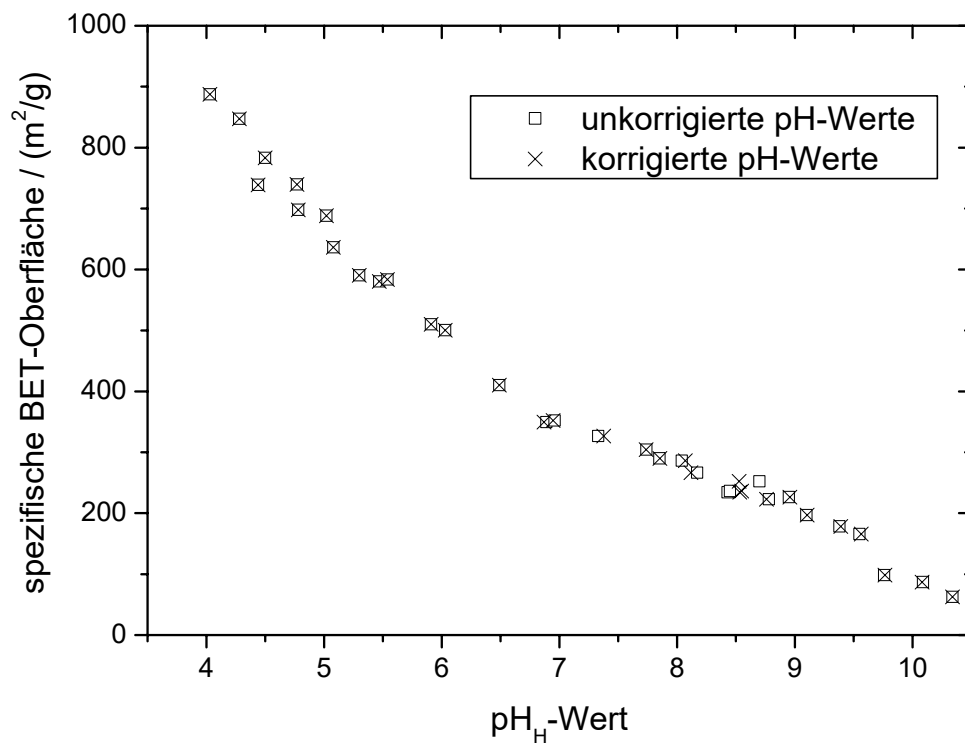


Abbildung 3.37 Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom pH_H-Wert

Die leichten Abweichungen der vier Punkte zwischen $\text{pH} = 4,5$ und $\text{pH} = 5,5$ sind auf veränderte Probenmengen bei der Trocknung zurückzuführen. Mit unterschiedlichen Probenmengen ändert sich die Trockenzeit und somit in einem gewissen Maß auch die Eigenschaften der Gele (siehe dazu Kapitel 3.3.4).

3.6.3 Abhängigkeit des Porenvolumens vom pH-Wert

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, wird das Gesamtporenvolumen aus dem adsorbierten Volumen bei relativen Drücken nahe $p/p_0 = 1$ bestimmt. Im konkreten Fall dieser Arbeit wurde hierfür der Wert $p/p_0 = 0,98$ ¹⁵ gewählt. Bei diesen Drücken kann davon ausgegangen werden, dass sich alle dem Gas zugänglichen Poren gefüllt haben. Makroporen, welche bei diesen Drücken noch nicht vollständig gefüllt wurden, werden der äußeren Oberfläche der Probe zugeordnet. Da es aufgrund der Messbedingungen nicht immer möglich ist, den Punkt $p/p_0 = 0,98$ exakt zu treffen, ergeben sich bedingt durch die Schwankungen des adsorbierten Volumens ebenfalls Abweichungen für das Gesamtporenvolumen. Dieser Effekt tritt vor allem bei der Anwesenheit von großen Poren (Durchmesser > 20 nm) auf, da hier der Anstieg der Isothermen deutlich verschieden von null ist (siehe Abbildung 3.35). Aus diesem Grund sind die Werte für das Gesamtporenvolumen in der Regel verglichen mit anderen Ergebnissen aus den Sorptionsmessungen relativ stark fehlerbehaftet. Eine weitere Methode zur Bestimmung des Porenvolumens ist die Methode nach BJH. Hierbei wird das Volumen aus der Menge des desorbierten Gases berechnet.

Die aus den Messungen erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.18 angegeben sowie zur Veranschaulichung im Fall des Gesamtporenvolumens in Abbildung 3.38 aufgetragen.

¹⁵ Gurwitsch-Regel [59]

Tabelle 3.18 Gesamtporenvolumen und BJH-Porenvolumen in Abhängigkeit vom korrigierten und unkorrigierten pH_H -Wert

pH_H	pH_H (korr.)	Gesamtporen- volumen / (cm^3/g)	Volumen nach BJH / (cm^3/g)	pH_H	pH_H (korr.)	Gesamtporen- volumen / (cm^3/g)	Volumen nach BJH / (cm^3/g)
4,03	4,03	0,799	0,616	7,33	7,38	0,814	0,841
4,28	4,28	0,625	0,354	7,74	7,74	0,805	0,828
4,44	4,44	0,761	0,665	7,85	7,85	0,783	0,813
4,50	4,50	0,786	0,671	8,04	8,07	0,740	0,761
4,77	4,77	0,782	0,698	8,17	8,12	0,758	0,791
4,78	4,78	0,775	0,697	8,43	8,53	0,687	0,714
5,02	5,02	0,768	0,757	8,45	8,55	0,664	0,685
5,08	5,08	0,781	0,735	8,70	8,53	0,733	0,765
5,30	5,30	0,807	0,778	8,78	8,76	0,549	0,569
5,47	5,47	0,827	0,809	8,95	8,96	0,669	0,693
5,54	5,54	0,813	0,794	9,10	9,11	0,623	0,648
5,91	5,91	0,839	0,847	9,38	9,39	0,603	0,629
6,03	6,03	0,807	0,796	9,55	9,57	0,547	0,559
6,49	6,49	0,845	0,862	9,76	9,77	0,415	0,433
6,89	6,89	0,836	0,865	10,09	10,08	0,421	0,434
6,96	6,96	0,874	0,909	10,34	10,34	0,343	0,351

Wie bereits angesprochen, zeigen die dargestellten Werte größere Schwankungen als beispielsweise die entsprechenden Werte für die BET-Oberflächen. Jedoch lässt sich anhand der Darstellung gut der Verlauf des Gesamtporenvolumens erkennen. Es tritt ein Maximum des Porenvolumens bei einem pH -Wert von etwa 6,5 bis 7 auf. Hin zu niedrigeren pH -Werten fällt das Volumen der Poren leicht ab ($pH = 5$), um danach wieder leicht anzusteigen. Bei pH -Werten größer 7 ist ein starker Abfall des Porenvolumens zu verzeichnen. Die Lage des hier aufgefundenen Maximums stimmt wiederum mit dem vorhergesagten Wert einer Strukturänderung im Gel bei $pH \approx 6,5$ überein. Der Wert für das maximale Porenvolumen liegt bei ca. $0,85 \text{ cm}^3/g$. Unter der Annahme einer Dichte von $2,2 \text{ g/cm}^3$ für das kompakte Kieselgel ergibt sich daraus eine Aufnahmekapazität des Gels von maximal 170 % des Eigenvolumens. Der Grund für die Ausreißer bei $pH = 4,28$ sowie $pH = 8,78$ ist nicht bekannt.

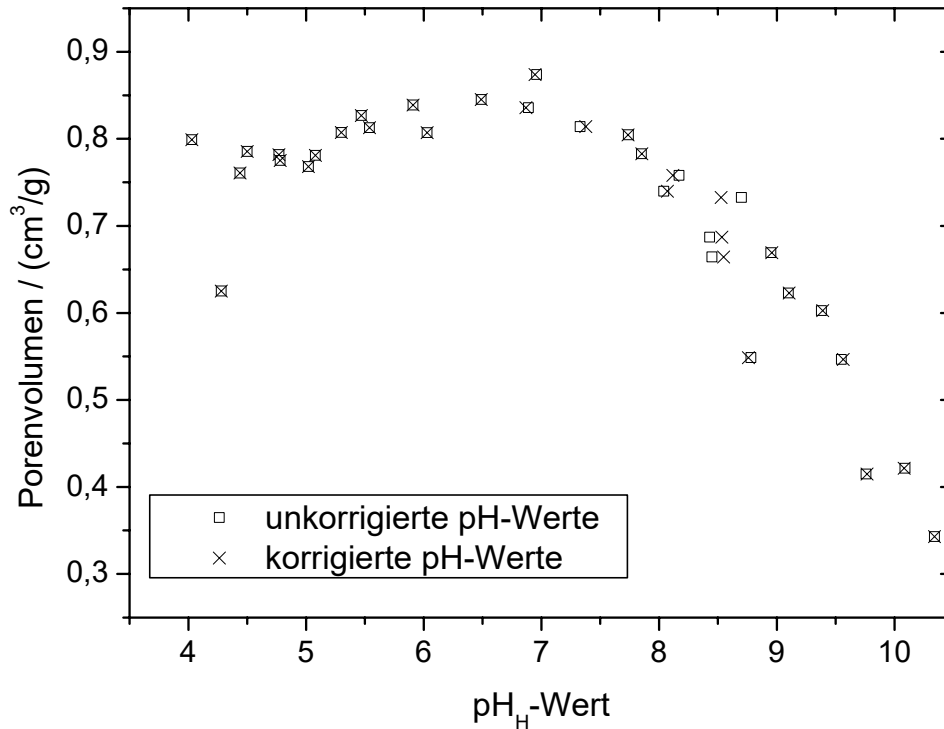


Abbildung 3.38 Abhängigkeit des Gesamtporenvolumens vom pH_H-Wert

Vergleicht man die Ergebnisse für das Gesamtporenvolumen mit den Werten, die sich aus der BJH-Methode erhalten wurden, so ergibt sich ein annähernd identischer Verlauf der beiden Kurven. Lediglich für $\text{pH} < 5$ weichen beide voneinander ab.

3.6.4 Abhängigkeit der Porengrößenverteilung vom pH-Wert

Ähnlich wie das Gesamtporenvolumen kann auch das Volumen der bereits gefüllten Poren bei kleineren relativen Drücken bestimmt werden. Daraus erhält man einen Verlauf des Porenvolumens in Abhängigkeit vom relativen Druck. Da unter der Annahme einer bestimmten Porengeometrie (zylindrische Geometrie im Fall des BJH-Modells) die relativen Drücke in Porenradien umgerechnet werden können, erhält man hieraus eine Abhängigkeit des Porenvolumens vom Porenradius. Die sich daraus ergebenden Kurven sind für eine Auswahl an Gelen in Abbildung 3.39 dargestellt. Diese Auswahl repräsentiert den Verlauf der Kurven über den gesamten betrachteten pH-Bereich.

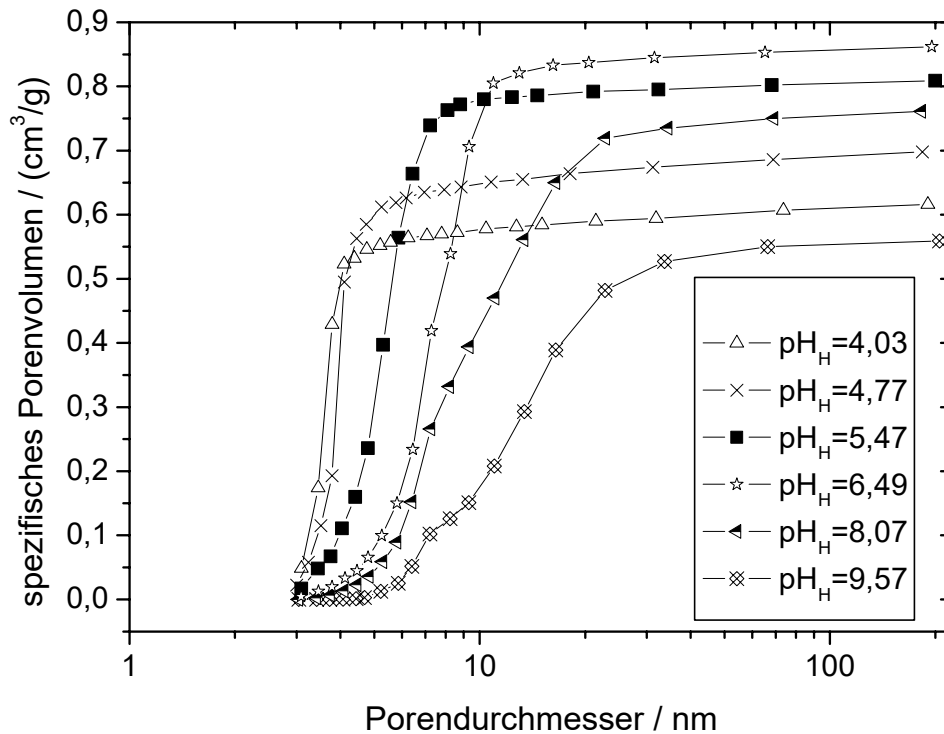


Abbildung 3.39 kumuliertes Porenvolumen ausgewählter Gele in Abhängigkeit vom Porendurchmesser

Neben den Werten für das gesamte Porenvolumen nach BJH, die aus der Abbildung ebenfalls entnommen werden können, sind die jeweiligen Porendurchmesser der einzelnen Gele an der Stelle des starken Anstiegs des Porenvolumens ersichtlich. Man erkennt, dass Gele, die bei niedrigem pH-Wert hergestellt wurden, kleine Porendurchmesser von etwa 3 nm bis 4 nm besitzen. Mit steigendem pH-Wert nehmen die Porendurchmesser der Gele zu. Weiterhin zeigen die Gele bei pH = 8,07 sowie pH = 9,57 eindeutig eine bimodale Verteilung der Porengrößen.

Besser erkennt man die Verteilung der Porengrößen, wenn man die oben dargestellten Kurven ableitet und den Anstieg gegen den Porendurchmesser aufträgt. Man erhält eine volumengewichtete Porengrößenverteilung, welche in Abbildung 3.40 für eine Auswahl an pH-Werten aufgetragen ist. Auch hier ist anzumerken, dass aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine Auswahl von Kurven dargestellt werden konnte.

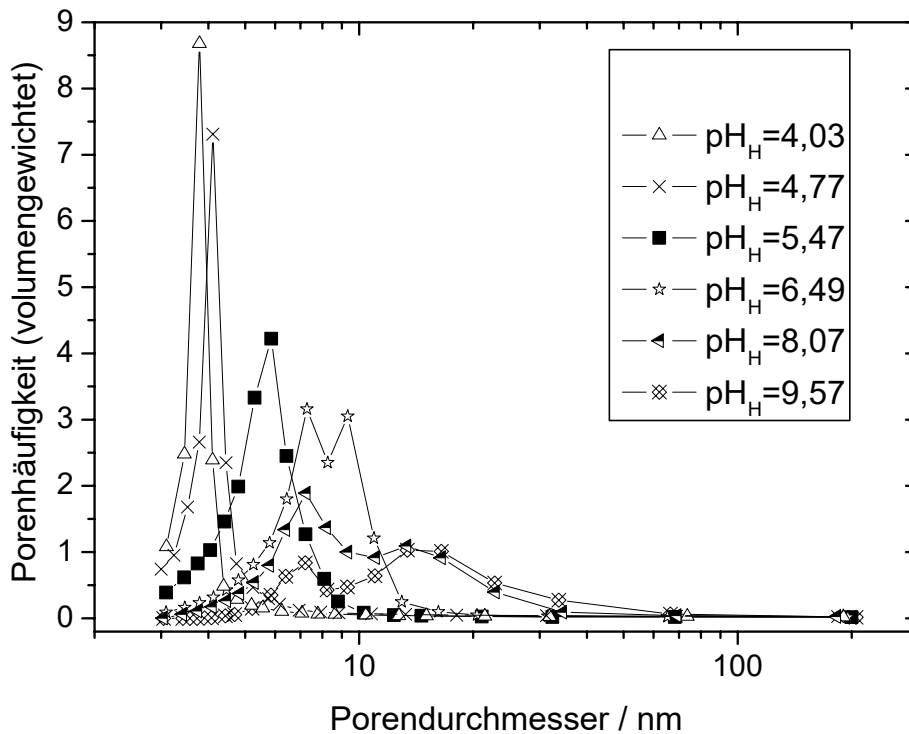


Abbildung 3.40 Porengrößenverteilung ausgewählter Gele

Die dargestellten Kurven spiegeln den bereits erwähnten Trend der Zunahme der Porengrößen mit steigendem pH-Wert wider. Niedrige pH-Werte bei der Herstellung resultieren in einer relativ schmalen Porengrößenverteilung, die sich mit steigendem pH-Wert zu größeren Werten verschiebt und gleichzeitig verbreitert. Außerdem bestätigt sich die Vermutung, dass es sich bei den pH-Werten 8,07 und 9,57 um bimodale Verteilungen handelt. Jedoch ist schon bei der Kurve mit $\text{pH} = 6,49$ eine beginnende Aufteilung zu erkennen. Interessant ist die Tatsache, dass sich mit Beginn der Aufspaltung bei $\text{pH} \approx 6,5$ der Porendurchmesser der kleineren Poren nicht mehr ändert, sondern konstant bei etwa 7 nm bis 8 nm bleibt. Lediglich die Häufigkeit dieser Poren nimmt ab. Dagegen wächst der Durchmesser der zweiten Verteilung mit steigendem pH-Wert zunächst weiter an.

Wie weit der zweite Durchmesser anwächst und ob er ebenfalls ab einem gewissen pH-Wert konstant bleibt, kann anhand dieser wenigen Porengrößenverteilungen nicht entschieden werden. Dazu ist es erforderlich die Verteilungen aller Gele in einem Diagramm aufzutragen. Dies ist in Abbildung 3.41 geschehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde eine dreidimensionale Darstellung gewählt, wobei zusätzlich zu den beiden bisherigen Achsen der pH-Wert hinzugefügt wurde, um den Verlauf besser beurteilen zu können.

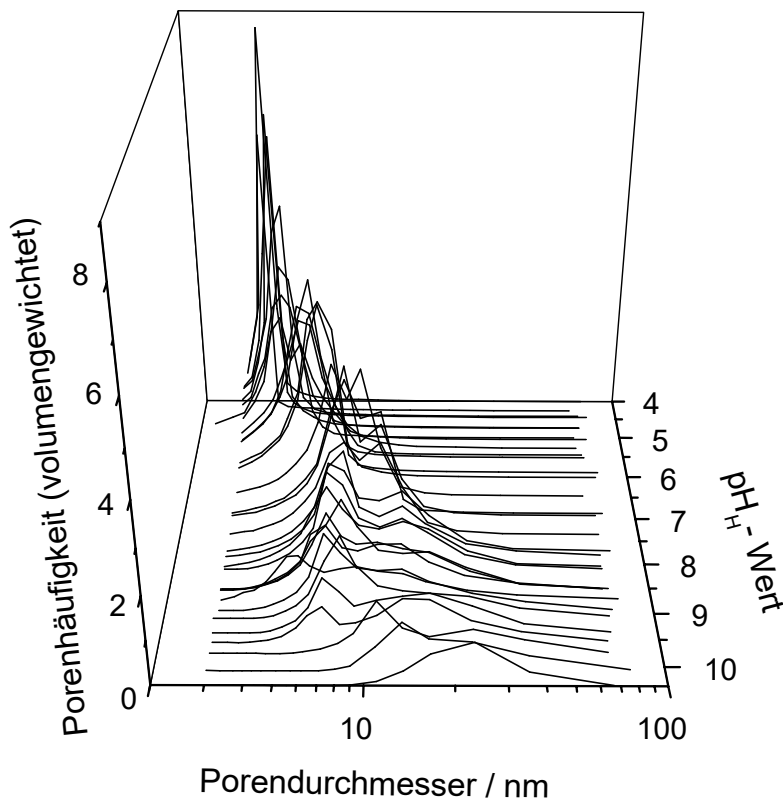


Abbildung 3.41 Porengrößenverteilung aller hergestellten Gele in Abhängigkeit vom pH_H -Wert

Obwohl bei dieser Darstellung nicht alle Kurven voneinander unterschieden werden können, ist dennoch gut zu erkennen, dass sich ab einem pH-Wert von 6 bis 7 der Porendurchmesser der kleineren Poren nicht mehr ändert, sondern diese nur bezüglich ihrer Häufigkeit abnehmen, bis sie bei $\text{pH} \approx 9,7$ vollständig verschwinden. Die größeren Poren bilden zuerst eine Art Schulter zu den kleineren aus, dominieren diese aber dann ab einem pH-Wert von etwa 9, wobei deren Größe dabei langsam von zuerst 10 nm auf 15 nm zunimmt. Nach dem Verschwinden der kleinen Poren bei $\text{pH} \approx 9,7$ wächst der Durchmesser der nun monomodalen Verteilung weiter an (23 nm bei $\text{pH} = 10,34$).

Um den Verlauf der Maxima der jeweiligen Porenverteilung in Abhängigkeit vom pH-Wert besser beurteilen zu können, wurden in Abbildung 3.42 die häufigsten Porendurchmesser jeder Verteilung dem pH-Wert gegenübergestellt. Dabei wurde zwischen dem ersten Maximum (häufigster Durchmesser der kleineren Poren) und dem zweiten Maximum (häufigster Durchmesser der größeren Poren) unterschieden. Bei Auftreten einer monomodalen Verteilung wurde diese als erstes Maximum gekennzeichnet. In Abbildung 3.42 ist noch deutlicher als zuvor die praktische Konstanz des Durchmessers der kleinen Poren im Bereich $6,5 < \text{pH} < 9,7$ zu erkennen. Auch das zweite Maximum ist im Bereich von $7,5 < \text{pH} < 9,7$ relativ konstant. Erst bei pH-Werten größer 9,7 steigt der Durchmesser für das erste Maximum wieder stark an. Ein ebenfalls einsetzender Anstieg des zweiten Maximums kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber praktisch nicht bestimmbar, da sich Poren mit noch größerem Durchmesser nahezu wie die ebene Oberfläche verhalten und deshalb nicht als Hysterese in der Isotherme erfasst werden.

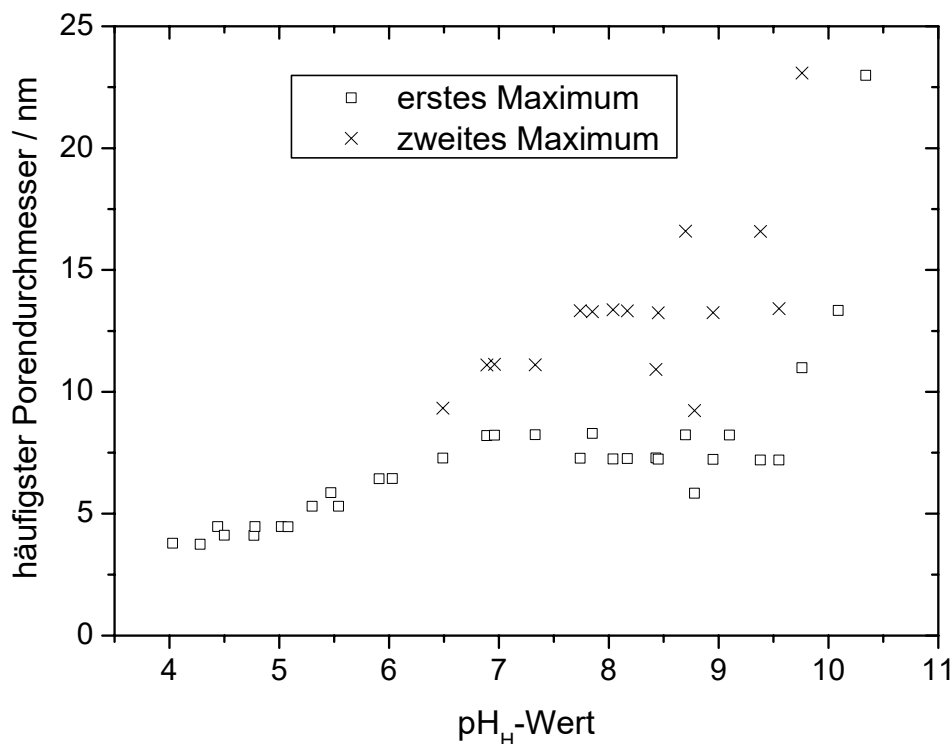


Abbildung 3.42 Abhängigkeit des häufigsten BJH-Porendurchmessers vom pH_H-Wert

Noch deutlicher werden die pH-Bereiche, wenn man den mittleren Porenradius gegen den pH_H-Wert aufträgt. Der mittlere Porenradius berechnet sich unter der Annahme von zylindrischen Poren aus dem Gesamtporenvolumen und der BET-Oberfläche wie folgt

$$d_{\text{mittl.}} = 4 \cdot \frac{V_{\text{ges.}}}{O_{\text{BET}}} \quad (3.58)$$

Diese Verfahrensweise scheint auf den ersten Blick bezüglich der vorhandenen bimodalen Verteilungen nicht sinnvoll zu sein. Jedoch berechnet sich diese Größe direkt aus den zwei experimentell ermittelten Größen und gibt somit den prinzipiellen Verlauf der Porengröße wieder. Der Zusammenhang ist in Abbildung 3.43 dargestellt. Bis zu pH = 6,5 unterscheiden sich der mittlere Radius und der mit der BJH-Methode bestimmte Radius nur geringfügig. Im Bereich der bimodalen Verteilung von 6,5 < pH < 9,7, in welchem sich die BJH-Radien nur unwesentlich ändern, steigt der mittlere Radius leicht an. Dies kann so interpretiert werden, dass sich die relativen Häufigkeiten der beiden konstanten BJH-Radien zueinander zu Gunsten der großen Poren ändern und so der Mittelwert zunimmt. Ab pH > 9,7 erfolgt ein sehr schneller Anstieg des mittleren Radius, der sich auch beim BJH-Radius abzeichnet.

Bemerkenswert sind auch hier die Knicke im Kurvenverlauf für den mittleren Radius, die bei pH ≈ 7, pH ≈ 8,7 und pH ≈ 9,7 auftreten. Diese Knicke unterteilen den Kurvenverlauf in verschiedene Ab-

schnitte, die dank der Porenverteilung in Abbildung 3.41 verschiedenen Änderungen im Gel zugeordnet werden können. Diese sind in Tabelle 3.19 noch einmal zusammengefasst.

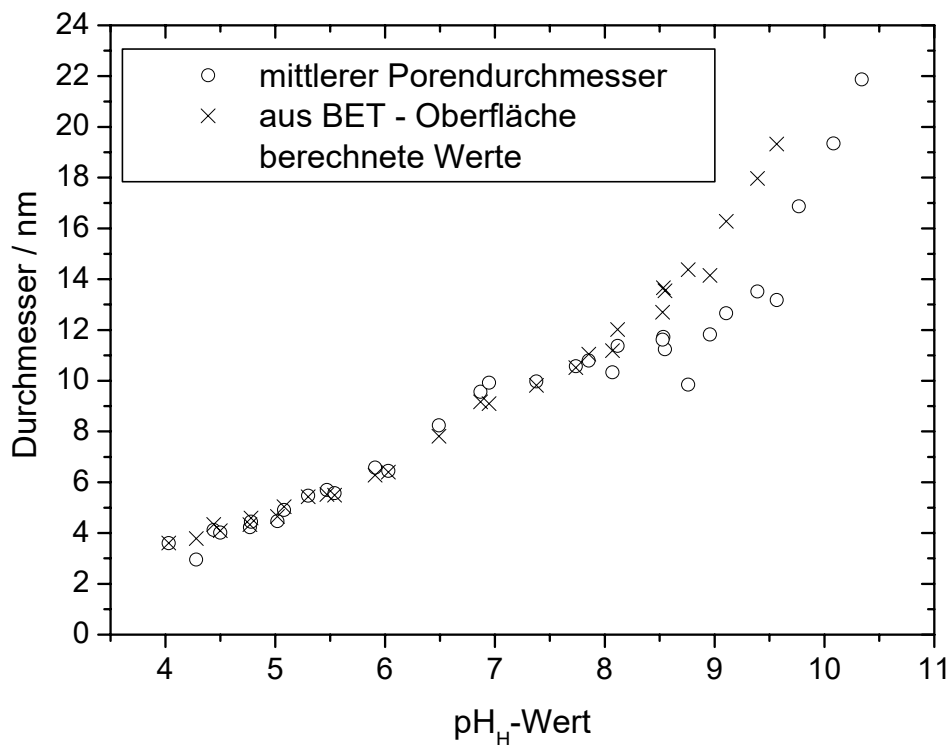


Abbildung 3.43 Vergleich der Abhängigkeiten des mittleren Porendurchmessers und der aus den BET-Oberflächen berechneten Teilchengrößen vom pH_H -Wert

Tabelle 3.19 Veränderungen in der Porenstruktur der Gele in Abhängigkeit vom pH_H -Wert

pH-Bereich	Veränderungen in der Porenstruktur der Gele
$\text{pH} < 7$	Monomodale Verteilung; verschiebt sich zu größeren Radien mit steigendem pH-Wert
$7 < \text{pH} < 8,7$	Ausbildung einer bimodalen Verteilung; Lage beider Maxima bleibt annähernd konstant; langsame Abnahme der Häufigkeit der kleineren Poren
$8,7 < \text{pH} < 9,7$	Weiterhin bimodale Verteilung; Lage beider Maxima bleibt weiter konstant; schnelle Abnahme der Häufigkeit der kleineren Poren und Zunahme der großen Poren
$9,7 < \text{pH}$	Vermutlich monomodale Verteilung; starke Verschiebung zu größeren Radien bei steigendem pH-Wert

Der hier aufgefundene Knick bei $\text{pH} \approx 7$ kann wiederum dem in Kapitel 3.5.3.4 angesprochenen Wechsel der die Gelierung dominierenden Reaktion zugeordnet werden.

Nachdem durch die Sorptionsmessungen Aussagen unter anderem über die Oberfläche und die Porengrößenverteilung erhalten wurden, stellt sich nun die Frage, wie die Porengröße mit der Struktur des Gels verknüpft ist. Durch Partikelgrößenmessungen mittels dynamischer Lichtstreuung (siehe Kapitel 3.4.2) konnte gezeigt werden, dass der Partikelradius der Teilchen zu Beginn der Gelierung wenige Nanometer beträgt. Die im Verlauf der Gelierung auftretende Zunahme des Radius ist einerseits auf das Wachstum der Partikel zurückzuführen, andererseits aber auch auf Aggregatbildung der Teilchen untereinander. Auch in Kapitel 3.3.4 ergab sich, dass die Solpartikelgröße der Gele nur wenige Nanometer beträgt. Geht man von einer einheitlichen Teilchengröße aus, so kann postuliert werden, dass es sich bei den Poren um fehlende Solpartikel in einer Kugelpackung bestehend aus diesen Solpartikeln handelt. Um dies zu überprüfen, wurden die ermittelten BET-Oberflächen in Kugeldurchmesser umgerechnet und mit den Porengrößen verglichen. Die Umrechnung erfolgte mit folgender Gleichung abgeleitet aus der Oberfläche und dem Volumen einer Kugel.

$$d = F_{\text{kor.}} \cdot \frac{6}{\rho_{\text{Si}} \cdot O_{\text{BET}}} \quad (3.59)$$

Hierbei ist d der Partikeldurchmesser, O_{BET} die BET-Oberfläche sowie ρ_{Si} die Dichte des amorphen Siliziums, die mit einem Wert von $2,2 \text{ g/cm}^3$ angenommen wurde.

Der Korrekturfaktor $F_{\text{kor.}}$ wurde eingeführt, da die Poren nicht exakt die gleiche Symmetrie wie die angenommenen kugelförmigen Teilchen besitzen können. Sie ist damit ein Maß, wie weit die Symmetrie der Poren von denen der Teilchen abweicht.

Passt man die obige Gleichung (3.59) an die Messwerte an, so erhält man die in Abbildung 3.43 dargestellten Werte. Für den Korrekturfaktor ergibt sich ein Wert von 1,18.

Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den aus den BET-Daten bestimmten Partikelgrößen bis zu einem pH-Wert von etwa 8, wobei die Werte bis zu $\text{pH} \approx 6$ nahezu identisch sind. Bei pH-Werten größer 8 weichen beide Reihen jedoch deutlich voneinander ab.

Beide Reihen zeigen bis zu einem pH-Wert von 8 die gleiche pH-Abhängigkeit. Weiterhin weicht der Korrekturfaktor nur unwesentlich von 1 ab. Beide Tatsachen deuten darauf hin, dass es sich bei den Poren im Gel mit großer Wahrscheinlichkeit um Löcher von der Größe der kolloidalen Partikel handelt, aus denen das Gel aufgebaut ist.

3.6.5 Abhängigkeit der Porenanzahl vom pH-Wert

Die Porenanzahl spielt bei der Beschreibung von Gelen eine eher untergeordnete Rolle. Sie ist jedoch aus Gründen der Vollständigkeit hier aufgeführt, da sie zumindest eine Vorstellung vermittelt, aus wie vielen Poren ein solches Gel prinzipiell besteht.

Die Berechnung der Porenanzahl für zylindrische Poren ist nicht möglich, da sich anhand der Messungen keine Angaben über die Länge der Zylinder machen lassen. Deshalb kann man nur die Anzahl der Kugelporen abschätzen, die das gleiche Volumen besitzen wie die Zylinderporen. Diese Berechnung lässt sich recht einfach ausführen. Hierfür muss lediglich die Funktion des BJH-Porenvolumens in Abhängigkeit von der Porengröße abgeleitet und die erhaltenen Werte durch das Volumen einer Kugel mit dem entsprechenden Radius geteilt werden.

Man erhält eine differenzielle Porenanzahlverteilung. Diese ist in Abbildung 3.44 dargestellt.

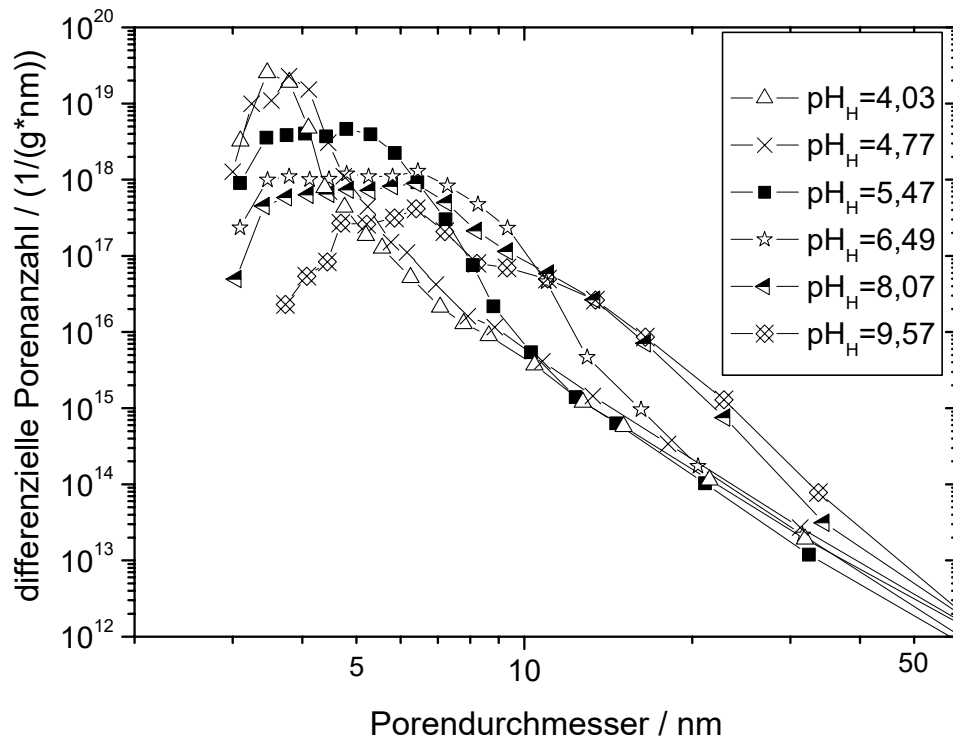


Abbildung 3.44 Abhängigkeit der differenziellen Porenanzahl vom Porendurchmesser ausgewählter Gele

Zur Berechnung der wirklichen Porenanzahl muss das bestimmte Integral der Kurve für den gewünschten Bereich berechnet werden. So erhält man zum Beispiel für den pH-Wert 4,03 zwischen 3 nm und 5 nm etwa $2 \cdot 10^{19}$ Poren. Diese Zahl erscheint recht groß, berechnet man jedoch das sich daraus ergebende Volumen so erhält man $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dieser Wert entspricht annähernd dem gesamten BJH-Porenvolumen des Gels (siehe Abbildung 3.39 sowie Tabelle 3.18), da dieses nahezu ausschließlich Poren zwischen 3 nm und 5 nm besitzt.

3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Kieselgelherstellung

Grundvoraussetzung für das Gelingen dieser Arbeit war die Entwicklung einer einfachen Methode, die eine reproduzierbare Herstellung von Kieselgelen aus Natronwasserglas besonders in einem Bereich $6 < \text{pH} < 9$ ermöglichte. Das in Kapitel 3.2.2 beschriebene Verfahren wird diesen Anforderungen in allen Punkten gerecht. Mit ihm war es möglich, im untersuchten pH-Bereich $4 < \text{pH} < 10,5$ eine Reihe von Kieselgelen mit definierten Eigenschaften herzustellen. Vor allem die zumeist schwer kontrollierbare Erzeugung von Gelen mit Gelierungszeiten von unter einer Minute konnte durch Verwendung dieses Verfahrens mit hoher Reproduzierbarkeit durchgeführt werden.

Damit war die Voraussetzung für intensive Untersuchungen zu den Eigenschaften von Kieselgelen in Abhängigkeit vom pH-Wert geschaffen. Zusätzlich wurden Experimente durchgeführt, um die ablaufenden Vorgänge während des Gelierungsprozesses genauer zu erforschen. Diese sollten die Annahme stützen, dass die Gelierung unter- bzw. oberhalb eines pH-Werts von etwa 7 unterschiedlichen Gesetzen gehorcht. Hierzu dienten hauptsächlich die Bestimmung des Partikelwachstums während der Gelierung sowie die Titration von Gelen zur Ermittlung der pK_S -Werte intermediär auftretender Kieselsäurespezies. Weiterhin wurde eine Reihe von Modellen untersucht bzw. neu abgeleitet, welche die Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert erklären sollten. Lediglich zwei Modelle waren in der Lage diesen Zusammenhang mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben.¹⁶ Hierbei handelte es sich einerseits um die Einbeziehung des Oberflächenpotenzials der Solpartikel sowie andererseits um ein Modell, das auf der Annahme verschiedener Kieselsäurespezies beruht. Das erstgenannte Modell lieferte eine gute Anpassung, konnte aber den Anstieg der Messwerte bei pH-Werten kleiner 7 nicht exakt wiedergeben. Dies war nur mit dem zweiten Modell möglich.¹⁷ Die dabei getätigte Annahme über die Existenz mehrerer Kieselsäurespezies mit unterschiedlichen pK_S -Werten war durchaus gerechtfertigt. Die Ergebnisse der Titration der Gele wiesen eindeutig auf mehrere Spezies in den Lösungen hin. Das zweite Modell war nicht nur in der Lage, die Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH-Wert zu beschreiben. Die Auswertung der Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen offenbarte zusätzlich einen Wechsel der dominierenden Teilreaktion bei einem pH-Wert von etwa 6,5. Dies deutete auf eine unterschiedliche Gelierung für saure und alkalische Gele hin, was im Einklang mit der bekannten Änderung des Keimbildungsmechanismus bei $\text{pH} \approx 7$ steht. Durch Messung des Wachstums der Solpartikel mittels dynamischer Lichtstreuung konnten diese Unterschiede bestätigt werden. Hierbei waren jedoch nur Aussagen über die jeweils größten Teilchen in der Lösung möglich, da mit der Methode vorrangig große Partikel detektiert werden. Trotz dieser Einschränkung wurden sehr aussagekräftige Messreihen erhalten. Es zeigte sich deutlich, dass das Anwachsen der Partikel bei sauren

¹⁶ Die Modellierung gelang nur für pH-Werte kleiner 9,5.

¹⁷ Eine Kombination beider Modelle wäre ein vielversprechender Ansatz zur Beschreibung der Gelierungszeit. Aufgrund der hohen Anzahl an freien Parametern sind dazu jedoch weitere Messreihen bei anderen Elektrolytkonzentrationen notwendig.

pH-Werten bezogen auf die reduzierte Gelierungszeit stets zu einem identischen Kurvenverlauf führte. Dies war ein sehr starkes Indiz für einen einheitlichen Mechanismus der Gelbildung im sauren pH-Bereich. Anders verhielt es sich bei dem Gel, das im alkalischen Milieu hergestellt wurde. Hier traten große Unterschiede beim Partikelwachstum gegenüber den sauren Gelen auf. Der steile Anstieg der Partikelgröße erfolgte nicht erst unmittelbar vor dem Gelieren der Probe, sondern etwa nach der Hälfte der Gelierungszeit. Weiterhin war die Form der Kurve deutlich verschieden von der Form, die bei den sauren Gelen auftrat. Diese Ergebnisse belegten einen unterschiedlichen Mechanismus für die Gelierung im sauren und im alkalischen Milieu.

Aus den Versuchen zur Trocknung der Gele sowie der Bestimmung der BET-Oberfläche und des Porenvolumens konnten Informationen über den Durchmesser der im Hydrogel vorliegenden Solpartikel erhalten werden. Bei $\text{pH} \approx 5$ lag dieser etwa in der Größenordnung von 3,5 nm bis 4 nm. Dieser Wert stand im Einklang zu den Ergebnissen von Birch et al. [60]. Bei höheren pH-Werten stieg der Partikeldurchmesser dagegen an. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, dass sowohl die Trocknungstemperatur als auch die Trocknungszeit einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften der erhaltenen Xerogele besaßen. Gleichzeitig konnte das Wachstum der Solpartikel im Gel abhängig von der Trocknungszeit bestimmt werden. Der sich ergebende Zusammenhang zwischen beiden Größen ließ sich sehr gut mit der Keimbildungstheorie von Vogelsberger beschreiben.

Der Unterschied zwischen der Größe der Solpartikel (ca. 4 nm) und den durch die dynamische Lichtstreuung ermittelten Teilchengrößen (10 nm bis 200 nm) verdeutlichte, dass bei der Lichtstreuung nicht die Solpartikel, sondern vorrangig die vorhandenen Aggregate dieser Solpartikel registriert wurden. Für die sauren Gele wuchsen diese Aggregate zunächst nur langsam, mit zunehmender Zeit jedoch immer schneller an. Die Zeitpunkte des letztendlich starken Anstiegs der Partikelgröße korrelierten sehr gut mit den gemessenen Gelierungszeiten. Im alkalischen Bereich nahm dagegen die Partikelgröße gleich zu Beginn der Gelierung deutlich zu. Dies deutete auf ein sehr viel schnelleres Wachstum der Partikel hin.¹⁸ Die Gelierung erfolgte jedoch nicht zum Zeitpunkt des starken Anstiegs der Teilchengröße, sondern erst nach etwa der doppelten Zeit. Die Ursache hierfür lag vermutlich in der Konzentration des Hintergrundelektrolyts begründet. Aufgrund des hohen pH-Werts ($\text{pH} = 10,34$) waren die Oberflächengruppen der Partikel zum großen Teil deprotoniert. Durch den Hintergrundelektrolyt konnte diese Ladung nur noch unvollständig abgeschirmt werden. Dies führte zu einer Abstoßung der Partikel untereinander, was eine Verzögerung der Gelierung zur Folge hatte. Ohne diesen Effekt wären die Gelierungszeiten der alkalischen Gele ($\text{pH}_H > 9,7$) vermutlich bis zu 50 % geringer gewesen. Bezog man diese Reduzierung der Gelierungszeiten ein, so war es auch möglich mit oben genannten Modellen die Abhängigkeit der Gelierungszeit vom pH_H -Wert für pH_H -Werte größer 9,7 zu beschreiben.

Mit Hilfe der durchgeführten Experimente konnten nicht nur Änderungen im Mechanismus der Gelierung abhängig vom pH-Wert, sondern auch Unterschiede in den Eigenschaften der Xerogele gefunden

¹⁸ Ein ähnlicher Zusammenhang wurde auch bei Untersuchungen zur Gelierung von Tetramethylorthosilikat (TMOS) gefunden [61].

werden. Voraussetzung hierfür war die reproduzierbare Herstellung der Gele über den gesamten pH-Bereich. Vor allem auch im schwierig zu untersuchenden Bereich $6 < \text{pH} < 9$ wurden gute Ergebnisse erhalten. Die Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom pH_H -Wert entsprach dem erwarteten Verlauf [58]. Der aufgefundene Knick der Kurve bei $\text{pH}_H \approx 6,5$ fiel genau in den pH-Bereich, in dem aufgrund der Anpassung der Gelierungszeiten ein möglicher Wechsel des Gelierungsprozesses postuliert wurden war. Ebenso traten an gleicher Stelle Knickpunkte in den Kurven für das Porenvolumen und die Porengrößen in Abhängigkeit vom pH-Wert auf. Diese Erkenntnisse bekräftigten die getätigte Annahme.

Durch einen Vergleich der Porengrößen mit den Partikelgrößen, welche aus den BET-Oberflächen erhalten wurden, konnte gezeigt werden, dass es sich bei den Poren sehr wahrscheinlich um fehlende Solpartikel in einer Kugelpackung aus Solpartikeln handelt. Bei den Gelen konnte deshalb von der Porengröße auf den Durchmesser der Solpartikel geschlossen werden. Für Gele mit einem Herstellungs-pH-Wert im pH-Bereich $7 < \text{pH}_H < 9,7$ wurde eine bimodale Partikelgrößenverteilung gefunden. Sehr interessant zu sehen war, dass in diesem Bereich die kleineren Poren und zu einem gewissen Teil auch die größeren Poren im Gegensatz zum übrigen pH-Bereich nicht an Größe zunahmten, sondern konstant in ihrem Durchmesser blieben. Lediglich die Häufigkeit der großen Poren nahm zugunsten der kleinen zu, bis diese vollends verschwunden waren. Ab diesem Zeitpunkt stieg auch der Durchmesser der großen Poren wieder an. Die Ursache hierfür ist eine mögliche Überlagerung zweier pH-abhängigen Mechanismen während der Bildung der Partikel bzw. der Poren. Aus dem Mechanismus für niedrigere pH-Werte würden dabei die kleinen Poren resultieren sowie die großen aus dem alkalischen Prozess. Dies deckt sich mit der Erkenntnis, dass sich im alkalischen Bereich größere Partikel – und nach obiger Analogie deshalb auch Poren – bilden.

Die neu entwickelte Methode zur Herstellung von Kieselgelen ermöglichte eine reproduzierbare Erzeugung von Gelen mit kurzen Gelierungszeiten von deutlich unter einer Minute. Dadurch war ein neuer Zugang zu Untersuchungen der Gelierungsprozesse und Eigenschaften der Gele geschaffen. Die Entwicklung der Methode diente jedoch auch zur Vorbereitung für die Einbettung von organischen Nanopartikeln in Kieselgelen. Die reproduzierbare Gelherstellung gewährleistet nun eine gezielte Erzeugung von Gelen mit gewünschten Eigenschaften. Dies ist für eine Beladung der Gele mit Partikeln genauso wichtig wie für andere technische Prozesse.

Optimal für die Aufnahme von Gastpartikeln haben sich Gele mit einem pH_H -Wert von etwa 7 erwiesen. Sie besitzen eine Gelierungszeit von etwa einer Minute. Das ist einerseits lang genug, um noch Manipulationen am System durchzuführen. Andererseits ist diese Zeit wiederum so kurz, dass die einzubettenden Partikel nicht über einen langen Zeitraum stabilisiert werden müssen. Dies vermindert den notwendigen Aufwand deutlich. Zusätzlich befindet sich das Maximum des Porenvolumens etwa im Bereich von $\text{pH}_H = 7$. Mit einem Porenvolumen von bis zu $0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$ kann bei einer angenommenen Dichte des einzubettenden Materials von 1 g/cm^3 annähernd die gleiche Masse an Substanz, verglichen mit dem Gewicht der Matrix, aufgenommen werden. Damit verfügen die Gele über eine große Kapazität für die Beladung und sind deshalb von großem Interesse. Der Porendurchmesser ist mit etwa 10 nm zwar relativ gering, jedoch sollten sich auch größere Partikel einbetten lassen, da sich das Gel um bereits bestehende Nanopartikel bilden kann und sie somit einschließt.

4 Herstellung beladener Kieselgele

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Herstellung und die Eigenschaften der Kieselgele genau untersucht. Das entwickelte Verfahren zur Erzeugung von Kieselgelen garantiert neben der reproduzierbaren Herstellung der Gele auch eine definierte Ausgangssituation für die Beladung. Weiterhin eröffnet die Methode einen gewissen Spielraum für die Anforderungen, die an die Beladung gestellt werden.

Da es möglich ist, die Gele innerhalb von nur wenigen Sekunden bis einigen Minuten herzustellen, müssen die einzubettenden Partikel auch nur für diesen Zeitraum stabil sein. Hiermit vereinfacht sich die Stabilisierung der Teilchen wesentlich. Zusätzlich kann mit relativ hohen Konzentrationen gearbeitet werden. Damit wird die Menge der eingebetteten Substanz vergrößert.

Vor der Einbettung der Substanzen in die Gele mussten zuerst geeignete Verfahren zur Herstellung der organischen Nanopartikel gefunden werden. Darauf wird in den folgenden Kapiteln näher eingegangen.

4.1 Herstellung organischer Nanopartikel

4.1.1 Überblick über die bereits verwendeten Methoden

Im Gegensatz zur Erzeugung anorganischer Nanopartikel sind die Möglichkeiten zur Herstellung organischer Nanopartikel weitgehend eingeschränkt. Während anorganische Nanopartikel hauptsächlich durch chemische Reaktionen aus der Lösung bzw. Emulsion [62-66] oder aus der Gasphase [67] erzeugt werden, ist dies bei organischen Partikeln im Allgemeinen nicht möglich. Hier müssen andere Verfahren angewendet werden. Der gegenwärtige Kenntnisstand bezüglich der Herstellung organischer Nanopartikel ist in einer Arbeit von Horn und Rieger [68] zusammengefasst. Als bevorzugte Methode ergibt sich derzeit die Herstellung der Partikel unter Verwendung von Emulsionen.

Dabei besteht einerseits die Möglichkeit, die Substanz zusammen mit einem Lösungsmittel, in dem diese nicht oder nur sehr schlecht löslich ist, bis über den Schmelzpunkt der Substanz zu erhitzen. Anschließend wird unter Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen eine Emulsion erzeugt, die sich beim Abkühlen in eine Dispersion umwandelt [69]. Dies ist aber nur bei Substanzen sinnvoll, die sich unzersetzt schmelzen lassen. Außerdem ist die Verwendung von Wasser nur dann möglich, wenn die Schmelztemperatur der Verbindung unterhalb der Siedetemperatur des Wassers liegt. Ist die Schmelztemperatur größer als 100 °C muss dieses Verfahren in einem Autoklaven durchgeführt werden.

Bei einer weiteren Methode werden die Nanopartikel erzeugt, indem sie aus der emulgierten Phase ausgefällt werden. Dabei ist unter anderem die Tröpfchengröße der Emulsion und die Konzentration

der Substanz entscheidend für den Durchmesser der Teilchen [16]. Der Nachteil von Emulsionen besteht jedoch im erheblichen Aufwand für deren Herstellung sowie der komplizierten Aufarbeitung zur Isolation der hergestellten Partikel.

Mit der Herstellung von Nanopartikeln aus übersättigten Lösungen beschäftigt sich ein anderes Verfahren [17]. Die Übersättigung wird dadurch erzielt, dass zur Lösung der Substanz ein zusätzliches Lösungsmittel hinzugegeben wird, das zwar mit dem ersten Lösungsmittel mischbar ist, die Substanz aber nicht löst. Aufgrund der ebenfalls vorhandenen oberflächenaktiven Stoffe bildet sich unter Rühren spontan eine Dispersion.

Die resultierenden Partikelgrößen aus den oben genannten Verfahren liegen zumeist zwischen 100 nm und 500 nm. Sie sind durch Tenside oder andere oberflächenaktive Stoffe stabilisiert. Diese Methoden sind jedoch in der Regel nur für ausgewählte Substanzen erfolgreich durchführbar. Sie bieten damit nur bedingt einen breit anwendbaren Zugang zu Partikeln, welche geeignet sind, in Kieselgele eingebettet zu werden. Weiterhin sind die erhaltenen Teilchen zu groß, um gut in die Poren der Gele zu passen.

Aus diesem Grund wurden eigene Untersuchungen zur Herstellung von Nanopartikeln durchgeführt.

4.1.2 Vorversuche zu den organischen Nanopartikeln

4.1.2.1 Herstellung von übersättigten Lösungen

Im Gegensatz zu gesättigten oder ungesättigten Lösungen sind übersättigte Lösungen thermodynamisch betrachtet nicht stabil. Gelingt es jedoch, eine solche übersättigte Lösung herzustellen, so wird sich aus dieser innerhalb eines gewissen Zeitraums so viel Material abscheiden, bis lediglich eine gesättigte Lösung vorliegt. Dies geschieht in der Regel in Form eines Niederschlags. So betrachtet, ist die Herstellung von übersättigten Lösungen eine notwendige Voraussetzung für die Erzeugung von Niederschlägen. Bei Nanopartikeln handelt es sich im erweiterten Sinn ebenfalls um eine Art sehr feinkörnigen Niederschlag, der sich bei verhinderter Aggregatbildung meist nicht am Boden des Gefäßes bzw. an der Flüssigkeitsoberfläche abscheidet und in diesem Fall besser als Kolloid oder Dispersion zu bezeichnen ist.

Grundsätzlich existieren zwei verschiedene Ansätze, um eine übersättigte Lösung einer bestimmten Substanz in einer Flüssigkeit herzustellen. Eine Möglichkeit besteht darin, die auszufällende Spezies direkt in der Lösung durch eine chemische Reaktion zu erzeugen. Übersteigt die Konzentration der hergestellten Substanz ihre Löslichkeit, entsteht eine übersättigte Lösung, was in den meisten Fällen zur Ausfällung des Reaktionsprodukts führt. Generell kann jede sowohl organische als auch anorganische Reaktion, bei der das Reaktionsprodukt ausgefällt wird, dieser Methode zugeordnet werden. Die erreichbare Übersättigung ist für anorganische Verbindungen relativ groß ($y > 100$). Für organische Substanzen ist sie mit $y \approx 10$ in der Regel deutlich geringer. Für die Herstellung von Nanopartikeln

findet dieses Verfahren im Bereich der anorganischen Chemie zum Beispiel zur Herstellung von Goldkolloiden oder Sulfiden Anwendung. Weiterhin fällt auch die bereits im Verlauf dieser Arbeit ausführlich behandelte Erzeugung von Kieselgelen aus Natriumsilikat bzw. Alkylorthosilikaten über die Zwischenstufe des Kieselsols in diese Kategorie. Im Bereich der organischen Chemie kann diese Methode nur bei der Herstellung von nanoskaligen Polymeren angewendet werden.

Die zweite Möglichkeit zur Erzeugung einer übersättigten Lösung beruht auf der Änderung der Lösungsseigenschaften des verwendeten Lösungsmittels für die zu fällende Substanz. Da die Löslichkeit einer Substanz in den meisten Fällen mit steigender Temperatur zunimmt, kann dies am einfachsten durch das Abkühlen einer heißen, gesättigten Lösung erreicht werden. Weiterhin ist es möglich, die Löslichkeit durch die Zugabe eines sogenannten „Nichtlösers“ herabzusetzen. Unter einem „Nichtlöser“ versteht man eine mit dem Lösungsmittel mischbare Substanz, meist eine andere Flüssigkeit, in der die relevante Verbindung nicht oder nur schlecht löslich ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass durch die Volumenzunahme bei der Zugabe der zweiten Flüssigkeit eine Abnahme der Konzentration in der Lösung resultiert, wodurch die Übersättigung sinkt. Bei der Verwendung von Wasser oder ähnlich polaren Lösungsmitteln kann auch die Zugabe anorganischer Salze, z.B. NaCl oder KCl, die Löslichkeit unpolarer Substanzen soweit verringern, dass es zu deren Ausfällung kommt. Im Gegensatz zur oben beschriebenen Methode, die Übersättigung durch eine chemische Reaktion herbeizuführen, können durch die Änderung der Lösungsseigenschaften bis auf einzelne Ausnahmen nur Übersättigungen in einem Bereich $1 < \gamma < 10 - 20$ (siehe unten) erreicht werden.

Dieser Sachverhalt kann durch die Bestimmung der Löslichkeit von Kampfer in verschiedenen Ethanol/Wasser-Mischungen verdeutlicht werden. Hierzu wurde stets eine ausreichend große Menge Kampfer in die jeweilige Mischung aus Wasser und Ethanol gegeben und anschließend bei 25 °C mehrere Tage temperiert. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte nach Abtrennen des Bodensatzes sowohl mittels Gaschromatographie als auch mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie. Die gemittelten Werte für die Löslichkeiten aus beiden Methoden sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

Mit zunehmendem Ethanolgehalt ist ein starker Anstieg der Löslichkeit des Kampfers zu erkennen. Während sie in reinem Wasser nur etwa 2,5 g/kg beträgt, steigt sie bei 50 Gew.-% Ethanol bereits auf über 100 g/kg und in reinem Ethanol auf knapp 700 g/kg an. Dieser starke Anstieg der Löslichkeit ist auf die geringe Polarität des Kampfers zurückzuführen. Aus diesem Grund löst er sich nur schlecht in Wasser. Ethanol besitzt dagegen ein ähnliches Dipolmoment wie Kampfer, so dass es für diesen ein gutes Lösungsmittel darstellt.

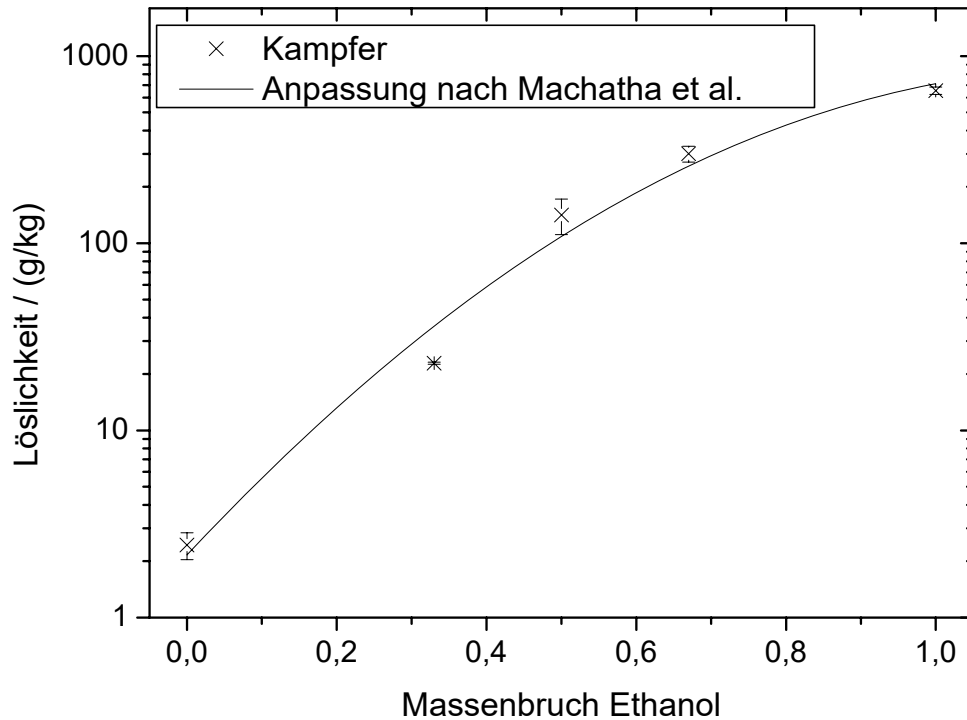


Abbildung 4.1 Löslichkeit von Kampfer in Ethanol/Wasser-Mischungen mit Anpassung nach dem Modell von Machatha et al.

Der Verlauf der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs kann durch verschiedene empirisch gefundene Zusammenhänge beschrieben werden. In Abbildung 4.1 wurden die Messwerte mit dem Modell von Machatha et al. [70] verglichen. Der Zusammenhang zwischen der Löslichkeit L und dem Massenbruch w wird dabei durch folgende Gleichung mit den Parametern P_1 , P_2 und P_3 wiedergegeben

$$\lg(L) = P_1 + P_2 \cdot w + P_3 \cdot w^2 \quad (4.1)$$

Die angepasste Funktion gibt den Verlauf der Messwerte gut wieder. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es sich um eine empirische Funktion handelt, die nicht aus physikalischen Gesetzen abgeleitet wurde.

Aus den bestimmten Löslichkeiten lassen sich die maximal erreichbaren Übersättigungen für jede Lösungsmittelzusammensetzung berechnen. In der Praxis erhält man diese Werte durch Zugabe einer entsprechenden Menge Wasser zu einer gesättigten ethanologischen Kampferlösung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Ihnen sind die Daten gegenübergestellt, die sich aus den Werten der Anpassung nach Machatha et al. [70] ergeben würden.

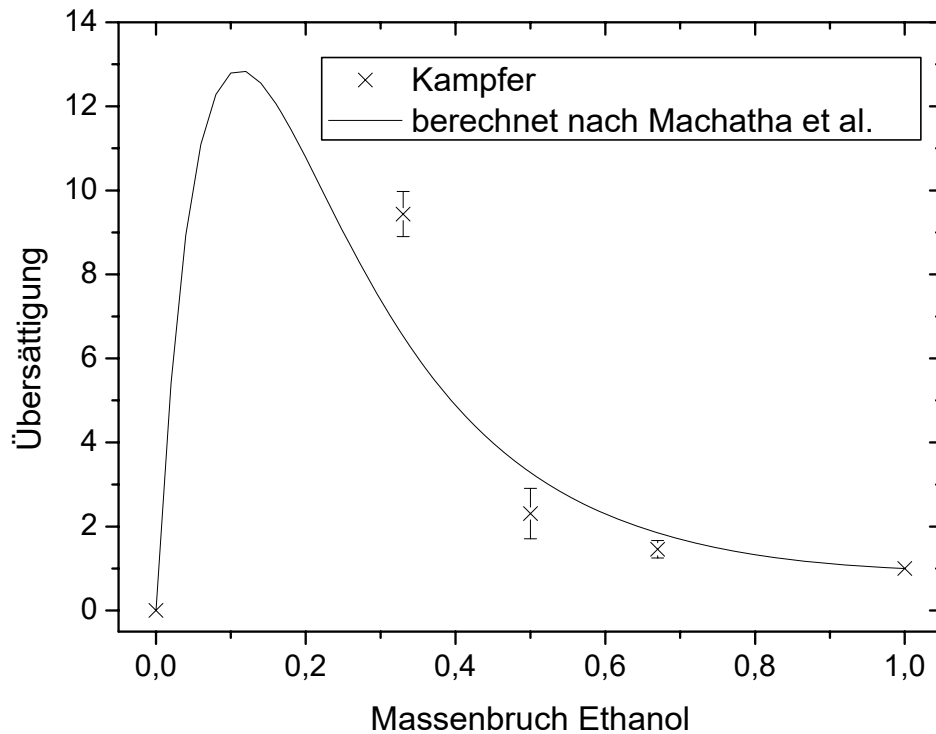


Abbildung 4.2 maximal erreichbare Übersättigung an Kampfer in Ethanol/Wasser-Mischungen ausgehend von einer gesättigten Lösung in Ethanol verglichen mit den Werten aus dem Modell von Machatha

Es zeigt sich für das gewählte Beispiel, dass eine maximale Übersättigung von etwa 10 bis 15 bei einem Massenbruch Ethanol von ca. 0,1 bis 0,2 zu erwarten ist. Das Modell gibt die Messwerte nur bedingt gut wieder. Man erhält jedoch einen prinzipiellen Eindruck über den Verlauf der Übersättigung im gesamten Bereich. Ähnliche Experimente lassen sich auch mit anderen Substanzen durchführen. Für Acetylsalicylsäure und Cumarin erhält man maximale Übersättigungen von etwa 6 bzw. 8. Durch eine geeignete Wahl der verwendeten Mengen an Lösungsmittel und Substanz ist es möglich, Lösungen mit geringer Übersättigung ($1 < y < 3$) herzustellen. Bei so niedrigen Übersättigungen neigt eine Vielzahl von organischen Substanzen zur Ausbildung einer metastabilen übersättigten Lösung. In diesen Lösungen entstehen erst nach einigen Stunden bis Tagen langsam Kristalle. Der Vorgang benötigt deshalb so viel Zeit, weil die Bildung der Keime bei geringen Übersättigungen stark gehemmt ist. Die Kristalle wachsen fast ausschließlich an vorhandenen Fremdkeimen. Dabei kann es sich zum Beispiel um Staubkörner oder fehlerhafte Stellen der Gefäßwand handeln. Aus diesem Grund bilden sich häufig wenige Keime und es entstehen bis zu mehreren Millimetern große Kristalle (Abbildung 4.3).

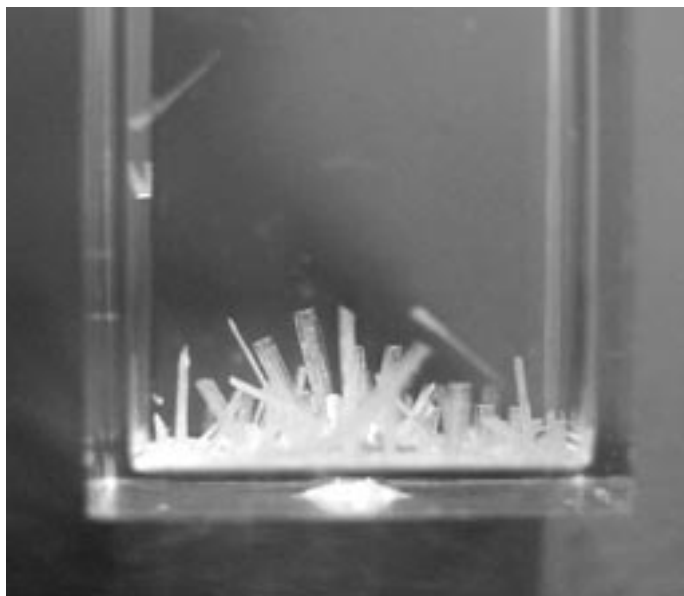


Abbildung 4.3 entstandene Cumarinkristalle am Boden einer Küvette

4.1.3 Herstellung von organischen Nanopartikeln aus Lösungen

4.1.3.1 Der Einfluss von Ultraschall auf das Löseverhalten und die Teilchengröße

Die Löslichkeit einer chemischen Verbindung hängt neben dem zu lösenden Stoff selbst und dem Lösungsmittel auch von einigen physikalischen Parametern ab. Der wohl wichtigste dieser Parameter ist die Temperatur. Jedoch beeinflussen auch andere Größen, wie zum Beispiel die Größe und Beschaffenheit der Oberfläche des zu lösenden Stoffs sowie bei wässrigen Lösungen die Elektrolytkonzentration, wie viel Substanz gelöst wird. Der Einfluss dieser Parameter kann darauf zurückgeführt werden, dass sich durch deren Änderung auch die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit bzw. der Substanz ändern. Andersherum kann somit pauschalisierend gesagt werden, dass alle Prozesse, welche die Eigenschaften des Lösungsmittels oder des zu lösenden Stoffs beeinflussen, in einem gewissen Maß auch eine Auswirkung auf die Löslichkeit zeigen.

Die Verwendung von Ultraschall ist eine gängige Möglichkeit, Energie von außen in ein System einzubringen. Diese Methode findet neben der Aktivierung und Beschleunigung von chemischen Reaktionen auch weitere Anwendungen [71]. So wird sie vor allem zum Dispergieren nanoskaliger oder mikroskopischer Partikel, aber auch zur Beschleunigung von Auflösungsprozessen sowie zur Reinigung von Gefäßen etc. benutzt. Diese drei letztgenannten Verwendungen verbindet ein gemeinsamer, dem Effekt zu Grunde liegender Prozess – das Aufbrechen eines festen Verbands des Materials und die daraus folgende Vergrößerung der Oberfläche. Im Fall der Dispergierung führt dies zur Vereinzelung der vorhandenen Partikel, während bei den beiden anderen genannten Prozessen die Lösege-

schwindigkeit aufgrund der größeren Austauschfläche steigt bzw. sich im Fall der Reinigung die oberflächenaktiven Substanzen besser an die kleinen Partikel adsorbieren können.

Um die Frage zu klären, wie der Ultraschall auf eine Probe einwirkt, wurde ein Experiment mit Cumarinkristallen durchgeführt. Hierbei handelte es sich um ungemahlene Kristalle mit einer Größe von etwa 0,2 mm bis 1 mm. Die Probe wurde in Wasser gegeben und anschließend mehrere Minuten mit Ultraschall behandelt. Aufnahmen der Kristalle vor und nach der Behandlung sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Man erkennt deutlich eine Verkleinerung der Kristalle. Andererseits steigt die Anzahl der beobachteten Kristalle an. Offenbar führt der Ultraschall durch die eingebrachte Energie zu einer mechanischen Zerstörung der Kristalle. Weiterhin ist aber auch eine beschleunigte Ablösung von Material an der Oberfläche denkbar.

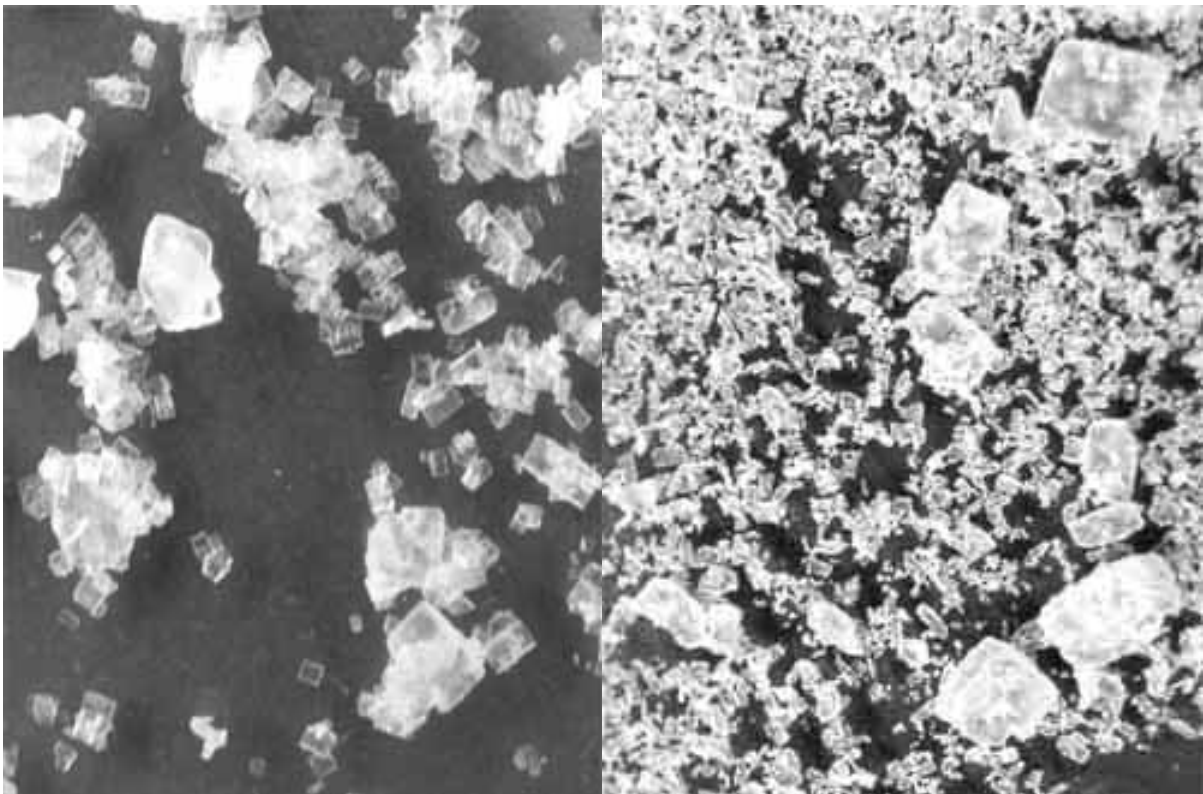


Abbildung 4.4 links: Cumarinkristalle vor der Ultraschallbehandlung; rechts: Kristalle nach der Ultraschallbehandlung

Geht man statt von kristallinen von bereits gemahlene Proben aus, so erhält man nach der Ultraschallbehandlung einen feinflockigen Bodensatz, der auf relativ kleine Teilchengrößen hindeutet. Dieser Effekt tritt jedoch nur auf, wenn sich die Substanz im Lösungsmittel löst. Je höher die Löslichkeit ist, desto schneller vollzieht sich der Prozess. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Verkleinerung der Partikel auf einer intermediär stattfindenden Auflösung der entsprechenden Verbindung beruht.

Mittels dynamischer Lichtstreuung konnten Partikel in den so behandelten Lösungen nachgewiesen werden. Die Durchmesser der kleinsten Teilchen betragen etwa 20 nm bis 100 nm. Sie geben einen

Hinweis darauf, in welcher Größenordnung sich die Teilchengröße nach der Ultraschallbehandlung bewegen kann.

Weiterhin war es interessant zu erfahren, ob die Verwendung von Ultraschall einen Einfluss auf die Löslichkeit der Substanz besitzt. Dazu wurde 4-Acetamino-phenol in unterschiedlichen Mengen sowohl unterhalb als auch oberhalb der Löslichkeitsgrenze in Wasser gegeben und mit Ultraschall behandelt. Die Masse des gegebenenfalls verbliebenen Bodensatzes wurde bestimmt, um daraus Rückschlüsse auf die gelöste Menge an Substanz zu ziehen. Dabei konnte kein merklicher Anstieg der Löslichkeit festgestellt werden. Lediglich aufgrund der Temperaturerhöhung durch die Ultraschallbehandlung kam es zu einem geringen Anstieg der Löslichkeit.

Die vorangegangenen Experimente haben gezeigt, dass Ultraschall keinen direkten Einfluss auf die Löslichkeit besitzt. Jedoch führt die Behandlung des Pulvers mit Ultraschall zu einer Verkleinerung der Teilchen. Die Reduzierung des Partikeldurchmessers kann folgendermaßen interpretiert werden. Die durch den Ultraschall hervorgerufenen Kavitäten in der Lösung führen lokal zu einem starken Anstieg der Temperatur. Befindet sich eine Kavität nahe der Oberfläche eines Teilchens, so kann dadurch eine gewisse Menge an Material abgelöst werden. Die abgelöste Stoffmenge hängt natürlich von der Löslichkeit der Substanz ab. Dies würde die Tatsache erklären, warum Partikel leicht löslicher Verbindungen schneller und besser zerkleinert werden als Partikel schwer löslicher Substanzen. Nach dem Verschwinden der Kavität und der folgenden lokalen Abkühlung kann an diesem Punkt eine Übersättigung der gelösten Substanz entstehen. Durch Kondensation des überschüssigen Materials bilden sich Kristallisationskeime. Auf diese Weise entstehen neue Partikel in der Lösung, wodurch sich die durchschnittliche Teilchengröße reduziert.

Es ist weiterhin nicht auszuschließen, dass die durch den Ultraschall zugeführte Energie auch eine mechanische Zerstörung der Partikel bewirkt. Jedoch wurden bei den Experimenten nach der Behandlung stets noch große Kristalle gefunden, was eher gegen diese Annahme spricht (siehe Abbildung 4.4). Auch kann dadurch nicht die bessere Zerkleinerung der Teilchen mit steigender Löslichkeit erklärt werden.

In den Versuchen zeigte sich, dass die Verwendung von Ultraschall die Herstellung von Partikeln im Nanometerbereich ermöglicht. Der hierfür notwendige Aufwand ist gering verglichen mit dem Aufwand für die Herstellung von Emulsionen.

4.1.3.2 Erzeugung von Nanopartikeln aus übersättigten Lösungen

Übersättigte Lösungen sind in der Regel leicht herzustellen (siehe Kapitel 4.1.2.1). Am schnellsten erfolgt die Herstellung durch Zugabe eines „Nichtlösers“ zu einer gesättigten Lösung der Substanz. Der Nachteil an übersättigten Lösungen ist jedoch die Tatsache, dass diese nicht stabil sind und das überschüssige Material in der Regel sofort ausfällt. Hierbei entstehen, abhängig von der Anzahl der Keime, Partikel mit einem Durchmesser von mehreren Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern.

Die Ursache, dass hierbei keine Nanopartikel gebildet werden, ist die relativ geringe Übersättigung, welche hiermit erreicht wird. Sie liegt für organische Substanzen im Allgemeinen in einem Bereich $1 < y < 10 \dots 20$ (siehe Kapitel 4.1.2.1). Der Grad der Übersättigung ist jedoch ausschlaggebend für die Größe der sich bildenden Partikel. Kleinere Partikelgrößen können vorrangig durch sehr hohe Übersättigungen ($y \gg 10^2$; siehe Kapitel 2.3.1) erhalten werden. Das Hauptproblem besteht vor allem darin, dass sich bei geringen Übersättigungen nur eine ungenügend große Anzahl von Kristallisationskeimen bildet. Das führt dazu, dass sich das gesamte Material an den wenigen Keimen abscheidet und diese dadurch sehr stark anwachsen. Zur Erzeugung von Nanopartikeln ist deshalb eine große Zahl von Keimen notwendig, die jedoch erst bei sehr hohen Übersättigungen entsteht (siehe Kapitel 2.3.2).

Um aus Lösungen mit geringer Übersättigung Nanopartikel herstellen zu können, muss deshalb künstlich eine sehr hohe Anzahl an Keimen geschaffen werden. Wie aus dem vorangegangenen Kapitel ersichtlich ist, können mit Hilfe von Ultraschall Nanopartikel aus größeren Kristallen hergestellt werden. Der diskutierte Mechanismus geht von der Entstehung einer lokalen Übersättigung und anschließender Keimbildung aus. Der Schluss liegt deshalb nahe, dass es mittels Ultraschall auch möglich sein könnte, die Keimbildung in bereits übersättigten Lösungen zu induzieren. Vor allem, da bereits bekannt ist, dass Ultraschall einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten von Schmelzen und Lösungen besitzt [71].

In einem Experiment mit einer metastabilen übersättigten Lösung von Acetylsalicylsäure bildete sich sofort bei Einsetzen der Beschallung ein sehr feiner Niederschlag. Nach Beendigung der Ultraschallbehandlung wandelte sich dieser in einen flockigen, voluminösen Niederschlag um. Offensichtlich handelt es sich bei der Verwendung von Ultraschall um eine sehr effektive Methode zur Erzeugung einer großen Anzahl von Keimen in sehr kurzer Zeit.

Die durch den Ultraschall in der Lösung hervorgerufenen Kavitäten verursachen vermutlich lokale Heterogenitäten in der Konzentration des gelösten Stoffs. An den Stellen hoher Dichte ist die Ausbildung von Keimen erleichtert. Da dieser Prozess gleichzeitig innerhalb der gesamten Lösung auftritt, kommt es zu einer spontanen Bildung einer großen Anzahl von Keimen. Dadurch sinkt die Übersättigung schnell auf den Wert eins ab. Das Wachstum der gebildeten Teilchen wird damit weitestgehend unterbunden. Lediglich der Prozess der Ostwaldreifung sowie Aggregationsprozesse können zum Anwachsen der Partikel führen.

Durch die Zugabe des zur Herstellung der Übersättigung verwendeten „Nichtlösers“ können die lösenden Eigenschaften des Lösungsmittels natürlich nicht vollständig negiert werden. Nach dem Ausfällen der Substanz liegt die Löslichkeit der organischen Verbindung deshalb meist noch in der Größenordnung von einigen bis mehreren Gramm pro Liter. Dies bedeutet, dass sich noch eine nicht zu vernachlässigende Menge an gelöster Substanz in der Lösung befindet. Diese steht einer weiteren Verwendung nicht zur Verfügung. Aufgrund der relativ hohen Löslichkeit im Vergleich zu anderen Systemen (zum Beispiel Kieselsäuren) läuft die Ostwaldreifung deutlich schneller ab. Der Niederschlag muss deshalb möglichst schnell von der überstehenden Lösung abgetrennt werden. Ein Eintrocknen der Lösung zur Isolierung der Teilchen ist nicht möglich, da sich hierdurch die noch gelösten Anteile auf den Partikeln abscheiden. Dies würde unweigerlich zur Bildung großer Partikel führen.

Gleichzeitig ist zu beachten, dass für die Erzeugung der Übersättigung hohe Ausgangskonzentrationen im Bereich von etwa 10 g/l bis 100 g/l notwendig sind. Dies führt zwangsläufig zu einer hohen Dichte an gebildeten Teilchen. Aufgrund des geringen räumlichen Abstands kommt es in den meisten Fällen zu einer spontanen Aggregation der Partikel. Dieser Prozess könnte nur durch eine gleichzeitig mit der Herstellung stattfindende Stabilisierung unterbunden werden. Jedoch verhindert diese Stabilisierung eine mögliche Abtrennung der gebildeten Teilchen, da das Eindampfen der Flüssigkeit, wie oben erwähnt, nicht möglich ist.

Werden die Teilchen nicht stabilisiert, bildet sich ein feinflockiger Niederschlag, der entweder dekantiert, abfiltriert oder durch Zentrifugieren von der flüssigen Phase abgetrennt werden kann.

Die beschriebene Methode eignet sich sehr gut für die Herstellung kleiner Partikel. Aufgrund der hohen Teilchendichte kommt es jedoch spontan zur Ausbildung von Aggregaten. Um diese wieder aufzulösen bzw. ihre Entstehung zu unterbinden, ist eine Stabilisierung der Partikel notwendig.

4.1.4 Stabilisierung der Nanopartikel

Die Stabilisierung von Nanopartikeln ist ein umfangreicher und sicherlich noch nicht erschöpfend erforschter Bereich in der Nanotechnologie.

Nicht stabilisierte Nanopartikel wachsen aufgrund der Ostwaldreifung langsam zu größeren Teilchen heran oder können sich spontan zu großen Aggregaten zusammenlagern. Beide Effekte minimieren die äußere Oberfläche der Teilchen und heben damit die Vorteile der Nanopartikel auf. Aus diesem Grund kann auf eine Stabilisierung nicht verzichtet werden.

Im Allgemeinen erfolgt eine solche Stabilisierung durch Zusatz von oberflächenaktiven Stoffen. Dabei kann es sich einerseits um Tenside und andererseits um Polymere handeln. Für alle verwendeten Substanzen ist es wichtig, dass sie sich an der Oberfläche der Partikel anlagern können und trotzdem vom Lösungsmittel benetzt werden. Dabei muss es zu einer Absenkung der Oberflächenspannung der Teilchen gegenüber Wasser kommen, damit sich eine stabile Adsorbatschicht bildet.

Die Stabilisatoren besitzen die Aufgabe, ein weiteres Wachstum der Partikel zu verhindern. Außerdem sollen sie eine Aggregation zwischen den einzelnen Teilchen unterbinden. Dazu besitzt der lyophile Teil der Tenside zumeist ionische Gruppen, die eine elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen bewirken. Polymere haben zusätzlich noch den Vorteil, dass sie sich bei Annäherung der Partikel untereinander mit ihren Ketten durchdringen müssten. Dies würde zu einem Anstieg der Ordnung führen und wäre somit entropisch gesehen ungünstig.

Stabilisierte Dispersionen von Nanopartikeln bleiben praktisch gesehen unendlich lange stabil. Dies bedeutet andersherum, dass die eingebettete Substanz im Inneren der stabilisierenden Tensidschicht nicht wieder an die Lösung abgeben werden kann. Nun hängt es von der Anwendung der Nanopartikel ab, ob dieses Verhalten bevorzugt wird oder ob Substanz wieder freigesetzt werden soll.

Für die Herstellung der beladenen Gele ist es vollkommen ausreichend, wenn die Partikel über einen Zeitraum von wenigen Minuten bis maximal einer Stunde stabil sind. Somit werden nicht allzu hohe Anforderungen an die Stabilisierung gestellt und es sinkt gleichzeitig auch der zu betreibende Aufwand. Zusätzlich wird später die eingebettete Substanz bei nicht vollständiger Stabilisierung relativ leicht aus ihren Hüllen wieder freigesetzt. Dies stellt einen Vorteil z.B. im Hinblick auf die Herstellung von pharmazeutischen Wirkstoffen mit Depoteffekt dar.

Im konkreten Fall wurde auf die Verwendung von Polymeren zur Stabilisierung verzichtet. Aufgrund ihrer hohen Kettenlänge sind Polymere eher geeignet, Teilchen mit Radien in der Größenordnung von 100 nm zu stabilisieren. Außerdem sind sie bei Lichtstremessungen aufgrund ihrer Größe nur schwer von den Partikeln zu unterscheiden, was die Charakterisierung schwierig gestaltet.

Als vielversprechende Kandidaten für die Stabilisierung der hier herzustellenden Nanopartikel haben sich Alkylglucoside, vor allem das Tensid Plantacare 2000 (PC 2000)¹⁹ der Firma Cognis, erwiesen. Es ist sehr gut mit Wasser mischbar und toleriert die Anwesenheit von Ethanol. Der wichtigste Grund ist jedoch die Bildung von Mizellen mit einem Durchmesser von rund 10 nm (siehe Abbildung 4.5), die damit etwa so groß sind, wie die Poren in den Gelen. Die Mizellen sollten sich deshalb sehr gut in die Porenstruktur der Gele einbetten lassen.

Setzt man frisch ausgefallten Substanzen eine bestimmte Menge dieser Tenside zu und behandelt die Probe mit Ultraschall, so löst sich der Niederschlag innerhalb weniger Sekunden auf. Es entsteht eine klare Lösung. Untersucht man diese Lösung mittels dynamischer Lichtstreuung, so findet man abhängig von den Bedingungen Partikel mit einem Durchmesser von etwa 10 nm bis 20 nm (siehe Abbildung 4.5). Die Größe der Partikel hängt neben der Substanz selbst auch von dem Verhältnis zwischen der Stoffmenge an Substanz und der Stoffmenge an Tensid ab. Wird zu wenig Tensid zugegeben, so löst sich der Niederschlag nicht vollständig auf. Je größer die Tensidmenge ist, desto kleiner wird der gemessene Teilchendurchmesser.

Ähnlich verhält es sich, wenn man anstelle eines frisch gefällten Niederschlags die gemahlene Substanz direkt in die Tensidlösung gibt und mit Ultraschall behandelt. Allerdings dauert es hierbei in den meisten Fällen deutlich länger als bei der Verwendung des Niederschlags.

Die erhaltenen stabilisierten Partikel sind jedoch nicht dauerhaft stabil. Abbildung 4.6 zeigt, wie der mittels dynamischer Lichtstreuung gemessene Teilchendurchmesser einer mit PC 2000 stabilisierten Kampferprobe mit der Zeit abnimmt.

¹⁹ PC 2000 besteht neben Wasser (45 % bis 49 %) aus Alkylglucosiden mit Kettenlängen der Alkylgruppen von 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, hauptsächlich jedoch aus Decylglucosid.

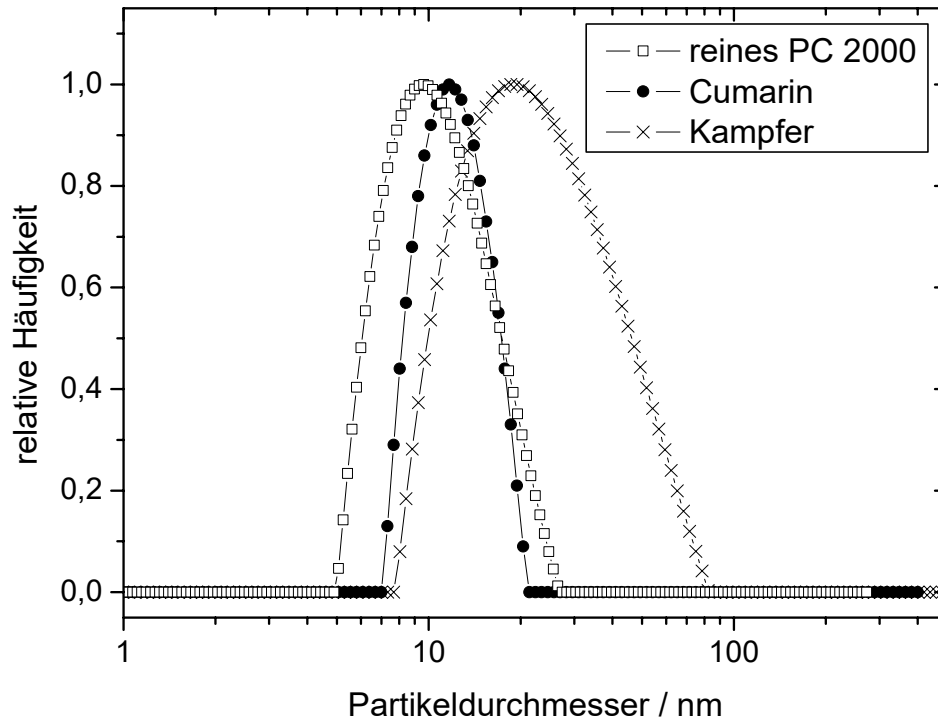


Abbildung 4.5 Vergleich der Teilchengrößenverteilungen von reinem PC 2000 und stabilisierten Cumarin- bzw. Kampferpartikeln

Die Probe wurde offen gelagert. Da Kampfer leicht flüchtig ist, verdampft das in der Flüssigkeit gelöste Material im Lauf der Zeit langsam. Aus den Mizellen wird beständig Kampfer abgegeben, so dass deren Größe allmählich abnimmt. Ab einem Zeitpunkt von 44 Stunden nach der Herstellung wurde ein Teil der Probe verschlossen gelagert. In den darauf folgenden Stunden nahm auch hier die Teilchengröße weiter ab, jedoch nur solange bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hatte. Ab diesem Zeitpunkt blieb der Durchmesser praktisch konstant. Im Fall der nicht verschlossenen Probe sank er dagegen weiterhin ab.

Dieses Experiment zeigt, dass die durch PC 2000 stabilisierten Teilchen stets im Gleichgewicht mit der Lösung stehen und so bei Bedarf Material an diese abgeben können. Dies ist vor allem interessant für Systeme, wie zum Beispiel den menschlichen Körper, bei denen ein ständiger Flüssigkeitsaustausch stattfindet. Damit ist gewährleistet, dass die eingeschlossene Substanz wieder freigesetzt werden kann.

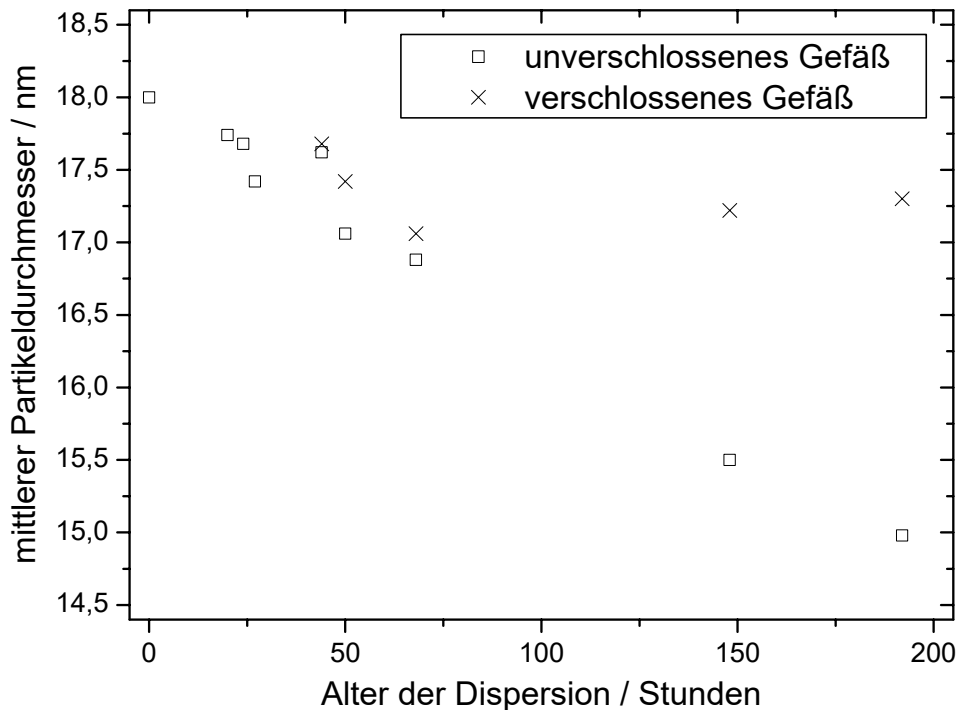


Abbildung 4.6 mittlerer Partikeldurchmesser stabilisierter Kampferpartikel bei verschlossenem und unverschlossenem Gefäß in Abhängigkeit vom Alter der Dispersion

Obwohl die verwendeten Tenside keine hundertprozentige Stabilisierung gewährleisten können, eröffnet die Verwendung von PC 2000 einen ausreichend großen Spielraum, um die Partikel in die Gele einzubetten.

Auch die resultierende Größe der stabilisierten Teilchen bewegt sich mit 10 nm bis 20 nm im Bereich der Porengröße. Somit besteht eine große Wahrscheinlichkeit, dass diese Teilchen in die Porenstruktur des Gels eingebettet werden.

Das verwendete Tensid Plantacare 2000 hat sich als sehr geeignet zur Stabilisierung von organischen Nanopartikeln für die Beladung von Kieselgelen erwiesen.

4.1.5 Herstellungsverfahren für die organischen Nanopartikel

Anhand der in den vorangegangenen Kapiteln erhaltenen Erkenntnisse über die Erzeugung von Nanopartikeln mittels Ultraschall lassen sich zwei grundsätzliche Verfahren ableiten. Dies ist einerseits die Fällung der Partikel aus übersättigten Lösungen durch induzierte Keimbildung. Andererseits handelt es sich um die Zerkleinerung von Pulvern in Dispersionen mittels Ultraschall.

Für das erstgenannte Verfahren, die Ausfällung der Partikel, muss zuerst eine übersättigte Lösung der Substanz hergestellt werden. Dies geschieht am besten durch die Zugabe von Wasser zu einer gesättigten Lösung der Substanz in Ethanol, Aceton oder anderen wassermischbaren Lösungsmitteln. Durch die Zugabe von Wasser entsteht eine Übersättigung. Je nach Grad der Übersättigung und abhängig von Verunreinigungen, welche als Kristallisationskeime dienen können, tritt spontane Keimbildung auf. Da dieser Prozess nur sehr schlecht reproduzierbar ist, empfiehlt es sich schon während der Mischung der gesättigten Lösung mit Wasser eine Behandlung mit Ultraschall durchzuführen. Hierbei ist es sowohl möglich, das Wasser vorzulegen und die gesättigte Lösung zuzugeben, als auch umgekehrt das Wasser zur gesättigten Lösung hinzuzufügen. Man erhält einen feinflockigen Niederschlag, da die entstehenden Partikel aufgrund der hohen Konzentration sofort aggregieren.

Die Beschallung sollte nicht länger als bis 10 Sekunden nach Ende der Zugabe erfolgen, da sich durch den Energieeintrag die Lösung erwärmen und sich ein Teil des Niederschlags wieder auflösen würde. Der erhaltene Niederschlag kann entweder zentrifugiert und dekantiert oder bei ausreichender Aggregation auch abfiltriert werden. Das Waschen mit kaltem Wasser, ggf. auch Kochsalzlösung, ist möglich, um Reste des Lösungsmittels zu entfernen. Da das Herstellungsverfahren für die Kieselgele jedoch diese geringen Mengen an Lösungsmittel toleriert, ist dieser Arbeitsschritt in der Regel nicht notwendig. Der gewonnene Feststoff sollte möglichst schnell weiterverarbeitet werden, da es sonst aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit zu Alterungsprozessen wie Wachstum der Partikel kommen kann.

Für das zweite Verfahren, die Zerkleinerung der Partikel, muss die Substanz zuerst so gut wie möglich gemahlen werden. Das reduziert vor allem bei schlecht löslichen Verbindungen die Zeit für die Herstellung. Die so vorbereitete Substanz wird in einem Gefäß mit Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und einem wassermischbaren Lösungsmittel (Ethanol, Aceton) versetzt. Anschließend wird die Probe mit Ultraschall behandelt. Um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, kann das Gefäß von außen gekühlt werden. Die Zeitdauer der Beschallung richtet sich sehr stark nach der Löslichkeit der Verbindung im Lösungsmittel. Je schlechter die Substanz löslich ist, desto länger muss mit Ultraschall behandelt werden. Bei schwer wasserlöslichen Verbindungen ist es deshalb vorteilhaft, 10 Vol.-% Ethanol oder Aceton zuzumischen. Man erhält, ähnlich wie bei der Ausfällung, einen feinflockigen Niederschlag. Dieser kann ebenfalls zentrifugiert und dekantiert bzw. filtriert und anschließend gewaschen werden.

Während für die Induzierung der Keimbildung keine große Intensität an der Ultraschallsonde (20 Watt bis 50 Watt) notwendig ist, so sollte sie für die zweite Methode jedoch mindestens 100 Watt betragen. Die aus beiden Verfahren erhaltenen Feststoffe können dann im Anschluss in einer wässrigen Tensidlösung (z.B. Plantacare 2000) suspendiert und mit Ultraschall behandelt werden. Bei ausreichend großer Menge an Tensid kann der Feststoff vollständig dispergiert werden. Es entsteht eine klare Flüssigkeit. Hierbei liegt die Konzentration des Stoffes noch weit über seiner Löslichkeit, so dass es sich nicht um eine echte Lösung handelt.

Wenn die Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Aceton toleriert wird, so ist es möglich das Abtrennen und Trocknen des Niederschlags zu übergehen und das Tensid direkt zu der gefällten Substanz hinzuzugeben. Das gleiche gilt auch für das zweite Verfahren.

Auch ist es möglich, die Fällung nicht mit Wasser, sondern bereits mit einer Tensidlösung vorzunehmen, so dass die entstehenden Teilchen sofort stabilisiert werden. Dieses Vorgehen erspart einige Arbeitsschritte, besitzt jedoch den Nachteil, dass die optische Kontrolle durch die Bildung des Niederschlags verloren geht. Beim Arbeiten mit bekannten Substanzmengen ist dies jedoch ohne Probleme möglich.

Nach ähnlicher Art und Weise wie das zweite Verfahren lassen sich auch Mikroemulsionen von nicht wassermischbaren Flüssigkeiten (z.B. Toluol oder n-Hexan) herstellen. Hierzu wird zu einer bestimmten Menge Wasser die entsprechende nicht mischbare Flüssigkeit gegeben. Der Anteil der nicht mischbaren Komponente kann etwa 25 bis 30 Prozent der Wassermenge betragen. Weiterhin muss noch eine entsprechende Menge an PC 2000 hinzugefügt werden. Durch Ultraschallbehandlung erhält man zunächst eine milchige Flüssigkeit, die sich nach einigen Minuten bis Stunden zu einer klaren Flüssigkeit ohne sichtbare Phasengrenzen umwandelt. Mittels dynamischer Lichtstreuung kann die Tröpfchengröße bestimmt werden. Sie liegt im Bereich von 10 nm bis 20 nm. Wird anstelle der reinen, nicht mischbaren Flüssigkeit die Lösung einer organischen, nicht wasserlöslichen Substanz verwendet, so lassen sich auf diese Weise Mikroemulsionen mit den verwendeten Substanzen herstellen. Diese können dadurch in die Gelstruktur eingebettet werden.

4.2 Wechselwirkungen zwischen Tensiden und Kieselgelen

Bevor die beladenen Gele hergestellt werden konnten, mussten zuerst die Auswirkungen der Anwesenheit von Tensiden während der Gelierung näher untersucht werden. In der Literatur existieren bereits seit geraumer Zeit entsprechende Untersuchungen. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag dabei hauptsächlich in der Herstellung von Kieselgelen mit einheitlichen und definierten Porenstrukturen [72-74]. Inzwischen werden die dadurch entwickelten Verfahren häufig zur Erzeugung solcher definierten Kieselgele angewendet. Dieser Aspekt zeigt, dass sich die Anwesenheit von Tensiden bei der Gelierung nicht nachteilig auswirken muss.

Um den Einfluss des in dieser Arbeit verwendeten Tensids PC 2000 auf die Gelierung zu untersuchen, wurde es der Ausgangslösung (siehe Kapitel 3.2.2) bei der Herstellung der Gele zugesetzt. PC 2000 bildet stabile Mizellen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm bis 20 nm.²⁰ Das entspricht wiederum in etwa dem Porendurchmesser der Kieselgele, welche in einem pH-Bereich $6 < \text{pH} < 8$ hergestellt wurden.

²⁰ siehe Abbildung 4.5

Die Herstellung der Gele erfolgte analog zu der Vorgehensweise, wie sie später auch für die Herstellung der beladenen Gele vorgesehen war. Die so erhaltenen Proben lieferten somit erste Hinweise auf die zu erwartenden Eigenschaften der beladenen Gele.

Eine Charakterisierung der Proben wurde durchgeführt, um Aussagen darüber machen zu können, inwiefern sich die Eigenschaften der Gele durch die Beladung mit dem Tensid ändern. Aufgrund der Größe der Mizellen des Tensids PC 2000 von ca. 10 nm stand jedoch zu erwarten, dass sie sich gut in die vorgegebene Porenstruktur des Gels einpassen würden.

Um dies zu bestätigen, erfolgte die Herstellung der Gele sowohl mit als auch ohne den Zusatz von PC 2000. Alle anderen Herstellungsparameter waren identisch. Konkret wurden die Gele aus 5,0 ml NaWG (1:2), 5,0 ml Pufferlösung (Hydrogenphosphat/Dihydrogenphosphatpuffer, pH=7,0), 0,35 ml Essigsäure (96 %-ig) sowie im Fall des unbeladenen Gels (im Folgenden: „GEL TG-1_unb“) mit 5,0 ml deionisiertem Wasser hergestellt. Für das beladene Gel (im Folgenden: „GEL TG-1_bel“) erfolgte zusätzlich die Zugabe von 0,5 g PC 2000. Dazu wurde der Puffer und die Säure vorgelegt und mit dem deionisierten Wasser bzw. der Mischung aus Wasser und PC 2000 versetzt. Die Gelierung erfolgte anschließend durch die Zugabe von NaWG bei gleichzeitiger Beschallung mit dem Ultraschallhorn. Die Gelierungszeit für „GEL TG-1_unb“ betrug ca. 30 Sekunden und im Fall von „GEL TG-1_bel“ etwa 120 Sekunden. Diese Unterschiede in den gemessenen Zeiten dokumentieren einen messbaren Einfluss des Tensids auf den Gelierungsprozess. Im Anschluss wurden beide Gele bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Aufbereitung der getrockneten Gele erfolgte durch dreimaliges Waschen mit deionisiertem Wasser. Da das „GEL TG-1_bel“ nach allen Waschvorgängen noch immer stark schäumte, wurde ein Teil der Probe weitere 14 mal gewaschen. Alle Proben wurden anschließend bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet und mittels Stickstoffsorptionsmessungen charakterisiert.

In Abbildung 4.7 sind die Sorptionsisothermen sowie in Abbildung 4.8 die Porengrößenverteilungen dieser Gele dargestellt.

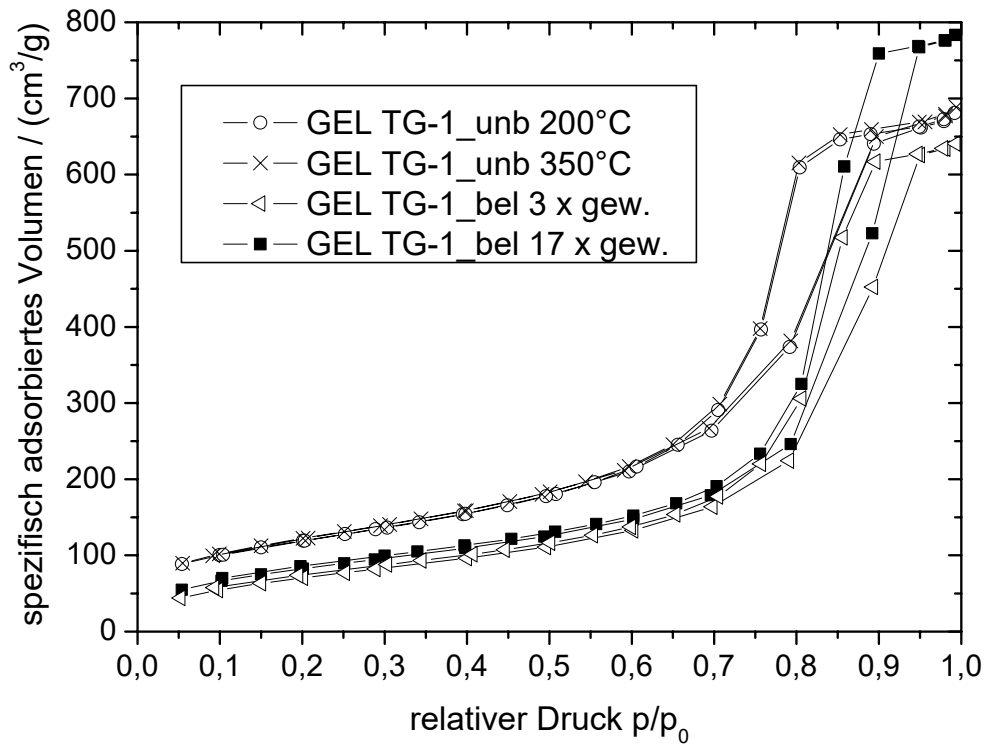


Abbildung 4.7 Vergleich der Adsorptions- und Desorptionsisothermen eines unbeladenen und eines beladenen Gels

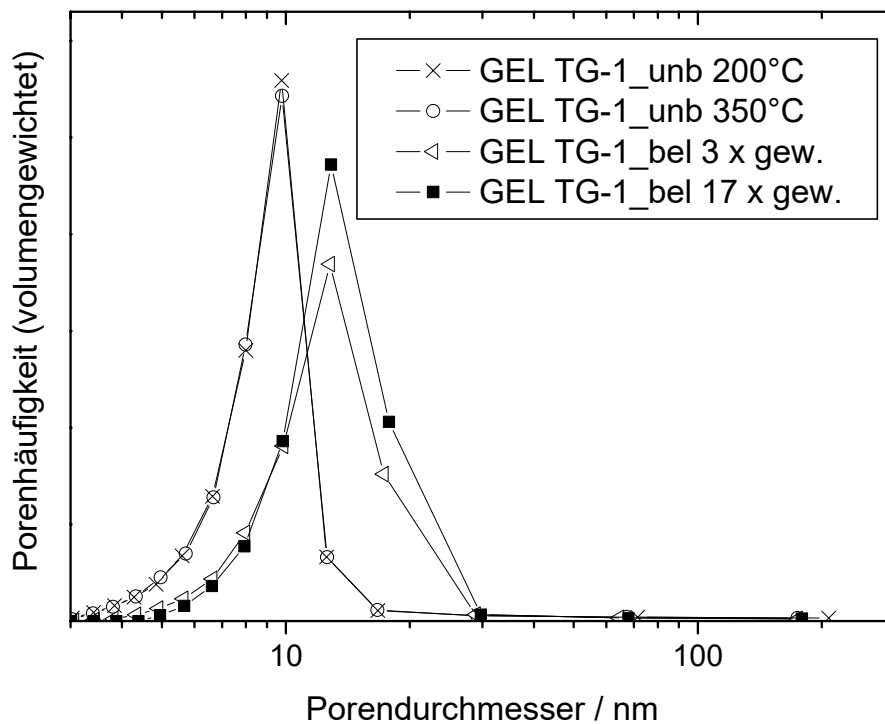


Abbildung 4.8 Vergleich der Porengrößenverteilungen eines unbeladenen und eines beladenen Gels

Es ist sehr gut zu erkennen, dass sich sowohl die Isothermen als auch die Porengrößenverteilungen der hergestellten Gele deutlich voneinander unterscheiden.

Wie man aus den Unterschieden zwischen beiden Gelen ersehen kann, hat die Zugabe eines Tensids bei der Herstellung der Gele einen Einfluss auf deren resultierende Eigenschaften. Während „GEL TG-1_unb“ einen häufigsten Porendurchmesser von etwa 10 nm besitzt, weicht das „GEL TG-1_bel“ mit etwa 13 nm merklich davon ab. Die Breite der Verteilung ist ebenfalls deutlich größer. Der gemessene Porendurchmesser von „GEL TG-1_bel“ ist etwas höher als der Durchmesser der Mizellen des PC 2000,²¹ was einen guten Hinweis auf die Einlagerung der Mizellen ins Gel darstellt.

Der Abbildung ist ebenfalls zu entnehmen, dass die unterschiedlichen Ausheiztemperaturen vor der Messung der Sorptionsisothermen bei „GEL TG-1_unb“, in diesem Fall 200 °C und 350 °C, keine messbaren Veränderungen in der Porengrößenverteilung ergeben. Dieser Test wurde durchgeführt, da die beladenen Gele nur bei maximal 200 °C ausgeheizt werden konnten. Bei höheren Temperaturen zersetzten sich die noch in den Poren verbliebenen Reste des Tensids und beeinträchtigten so die Messung.

Die zwei für „GEL TG-1_bel“ dargestellten Verteilungen unterscheiden sich in der Anzahl der durchgeführten Waschvorgänge. Durch das zusätzliche Waschen wurde ein zunehmender Anteil des Tensids aus den Poren entfernt. Als Folge wächst das gemessene Porenvolumen der Probe an. Die Größe der Poren bleibt dabei jedoch unverändert. Dies deutet auf einen nur geringen Anteil einer Ostwaldreifung der Poren hin. In einem solchen Fall würde der Porendurchmesser mit der Zahl der Waschvorgänge langsam ansteigen. Die Anzahl der Waschvorgänge ist jedoch zu gering, um hierüber konkrete Aussagen machen zu können.

Besser erkennt man das Auswaschen des Tensids aus den Poren durch die damit verbundene Zunahme der gemessenen Porenvolumina. Diese sind für die Proben in Abbildung 4.9 aufgetragen.

Das dreimal gewaschene „GEL TG-1_bel“ fällt bezüglich seines Porenvolumens gegenüber „GEL TG-1_unb“ leicht ab. Die Ursache hierfür ist der noch verbliebene Teil des Tensids in den Poren. In diesen Poren kann während der Messung kein Stickstoff adsorbiert werden. Man erhält deshalb einen entsprechend kleineren Wert für das Porenvolumen. Da selbst nach dem 17. Waschvorgang das Waschwasser noch Tensid enthielt, ist davon auszugehen, dass durch eine noch größere Anzahl an Waschvorgängen weiteres Tensid aus den Poren herausgelöst werden kann und sich somit das Porenvolumen weiter vergrößert. Dieser Effekt des „langsam aus den Poren herausgewaschen Werdens“ zeigt, dass sich auf diese Art beladene Gele gut als Depots für pharmazeutische Produkte verwenden lassen.

²¹ siehe Abbildung 4.5

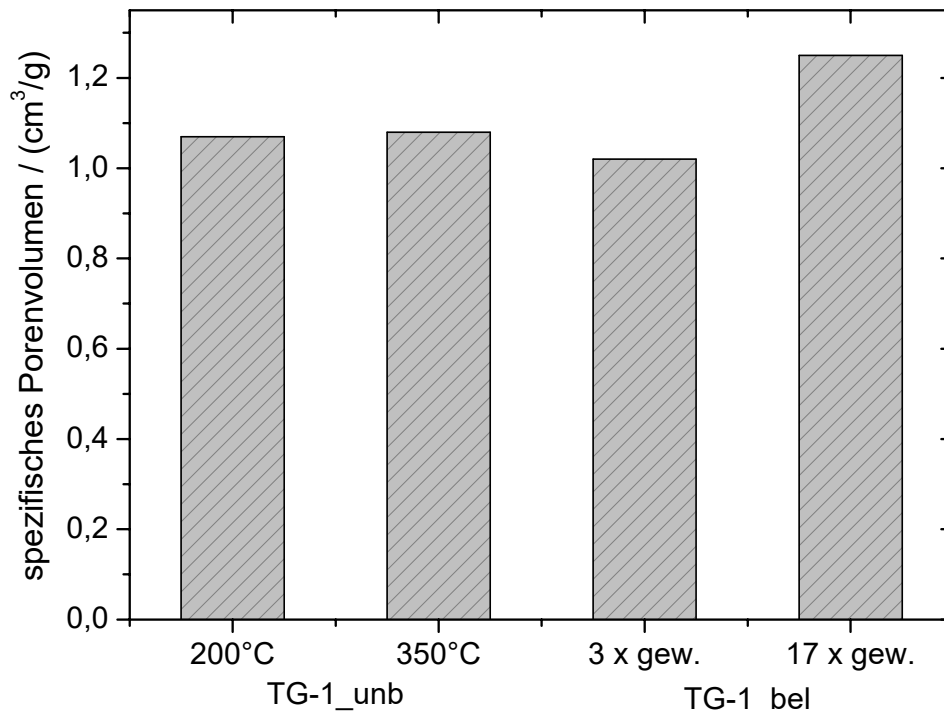


Abbildung 4.9 Vergleich der Porenvolumina eines unbeladenen und eines beladenen Gels

Durch das häufige Waschen wird nicht nur mehr Tensid aus den Poren herausgewaschen, es verändert sich auch die Porenstruktur Gele. In Experimenten mit unbeladenen Gelen konnte aber festgestellt werden, dass die dabei auftretende Vergrößerung des Porenvolumens klein gegenüber der Zunahme des Volumens im Fall der beladenen Gele ist.

Um die erhaltenen Ergebnisse zu überprüfen, erfolgte die Herstellung einer weiteren Reihe von Gelen. Zu 5,0 ml eines Puffers (Hydrogenphosphat/Dihydrogenphosphatpuffer, pH=7,0) wurden 5,0 ml Wasser, 0,30 ml Essigsäure (96 %-ig) sowie 0,38 g PC 2000 gegeben. Die Mischung wurde mit Ultraschall behandelt und gleichzeitig mit 5,0 ml NaWG (1:2) versetzt. Dieses Gel wurde doppelt hergestellt (im Folgenden „GEL TG-2_bel_A“ sowie „GEL TG-2_bel_B“), um Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Herstellung machen zu können. Zum Vergleich wurde ein weiteres, unbeladenes Gel (im Folgenden „GEL TG-2_unb“) hergestellt, bei dem kein PC 2000 zugesetzt wurde. Alle anderen Komponenten und Mengen waren identisch. Die Gele wurden nach der Herstellung zuerst bei 70 °C für einige Stunden vorgetrocknet, dann gemahlen, dreimal mit 20 ml deionisiertem Wasser gewaschen, zentrifugiert und im Anschluss bei 110 °C getrocknet. Ein Teil der beladenen Gele wurde vor dem Trocknen zusätzlich noch 6 mal („GEL TG-2_bel_A“) bzw. noch 20 mal („GEL TG-2_bel_B“) gewaschen. Mit den so erhaltenen Xerogelen wurden N₂-Sorptionsmessungen durchgeführt. Die Ausheiztemperatur lag für alle Gele bei 200 °C. Die daraus erhaltenen Porenverteilungen sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

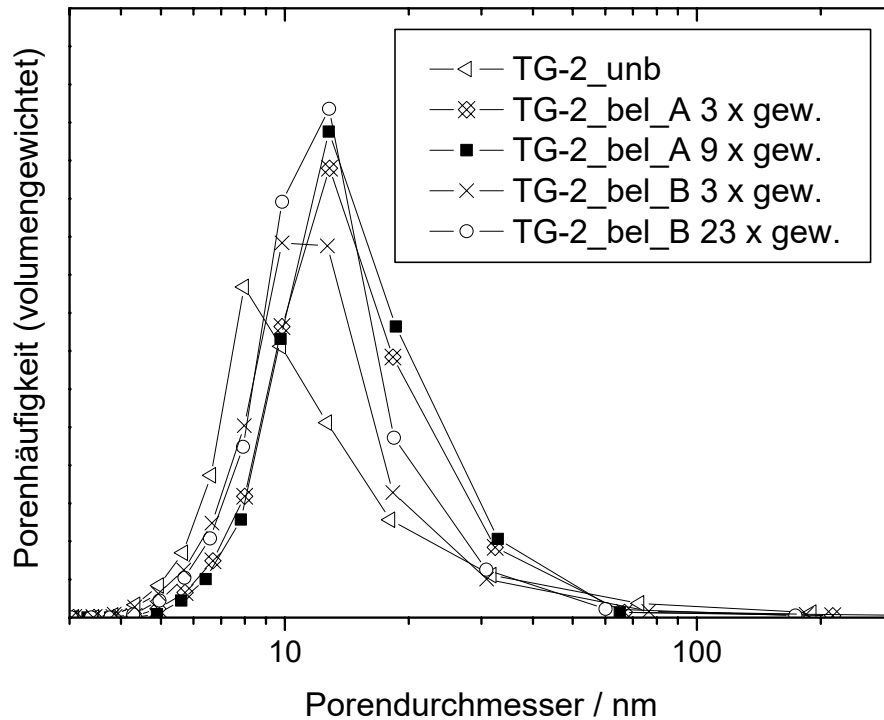


Abbildung 4.10 Vergleich der Porengrößenverteilungen hergestellter Gele in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschvorgänge

Auch in diesem Fall sind Unterschiede in den Verteilungen zwischen dem unbeladenen Gel und den beladenen Gelen zu erkennen. Die Verteilung der beladenen Gele ist auch hier etwas zu größeren Durchmessern verschoben. Die Maxima liegen bei etwa 12 nm.

Weiterhin vergrößert sich durch mehrfaches Waschen die Fläche unter der Verteilung, was einer Zunahme des Porenvolumens entspricht. Das 23 mal gewaschene Gel weist im Vergleich zu dem nur dreimal gewaschenen Gel eine leichte Verschiebung der Porenverteilung auf. Dies kann auf eine beginnende Veränderung der Porenstruktur der Partikel durch Ostwaldreifung hindeuten. Dieser Effekt ist aber klein verglichen mit der Volumenvergrößerung durch Auswaschen des Tensids.

Verdeutlicht wird dies nochmals in Abbildung 4.11, welche die Veränderung der Porenvolumina wiedergibt.

Die Abbildung verdeutlicht das vergrößerte Porenvolumen des beladenen Gels gegenüber dem unbeladenen. Weiterhin wird der Einfluss des Waschens ersichtlich. Mit zunehmender Anzahl an Waschvorgängen vergrößert sich das messbare Porenvolumen. Dies kennzeichnet, wie bereits erwähnt, die Depotwirkung dieser Gele.

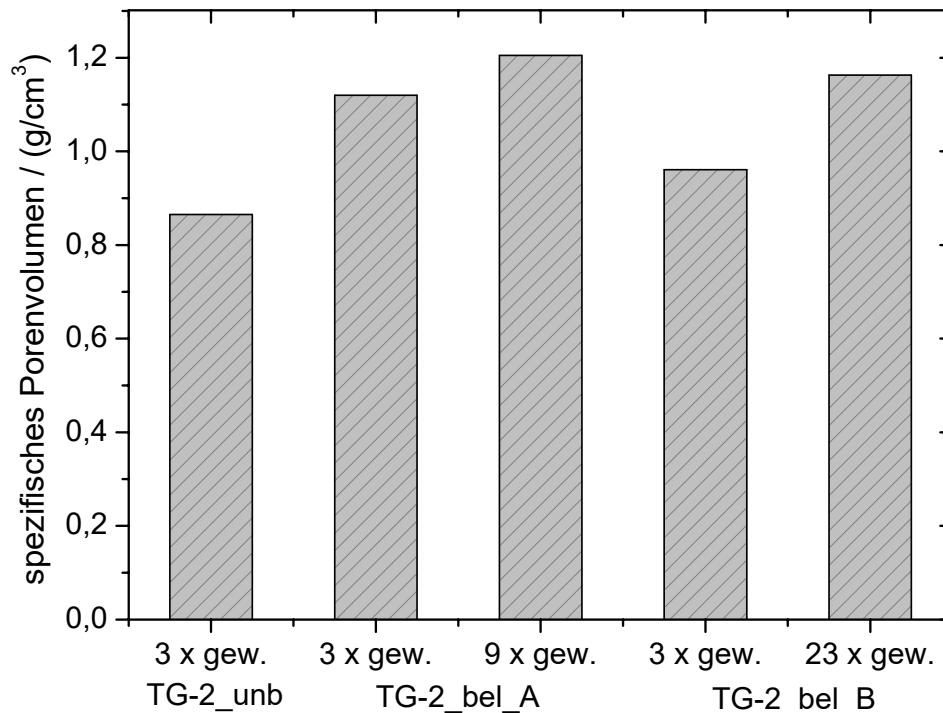


Abbildung 4.11 Vergleich der Porenvolumina hergestellter Gele in Abhängigkeit von der Anzahl der Waschvorgänge

Die Gele „GEL TG-2_bel_A“ und „GEL TG-2_bel_B“ unterscheiden sich trotz gleicher Herstellungsbedingungen etwas in ihren Eigenschaften. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in geringen Unterschieden bei der Menge der zugegebenen Säure. Der pH-Wert während der Herstellung lag für „GEL TG-2_bel_B“ leicht über dem von „GEL TG-2_bel_A“. Diese Tatsache erklärt auch die geringfügig zu großen Porengrößen verschobene Verteilung (vergleiche Kapitel 3.6.4).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Zugabe von PC 2000 bei der Herstellung von Kieselgelen zu dessen Einbettung in das Gel führt. Entmischungseffekte oder andere Effekte, die darauf hindeuten, dass das Tensid nicht in die Gelstruktur eingebaut wird, konnten erst bei sehr hohen Tensidkonzentrationen beobachtet werden. Die Eigenschaften der beladenen Gele unterscheiden sich deutlich von denen der unbeladenen, wobei vor allem das Porenvolumen stark zunimmt. Die Porendurchmesser der beladenen Gele, die aus den Porengrößenverteilungen erhalten wurden, stimmen gut mit den durch dynamische Lichtstreuung bestimmten Mizellgrößen des Tensids überein. Es ist deshalb zu vermuten, dass sich das Gel um die bereits bestehenden Mizellen bildet, wodurch es zu der beobachteten Veränderung in der Porenstruktur gegenüber dem unbeladenen Gel kommt.

Durch mehrmaliges Waschen lässt sich das Tensid schrittweise aus dem Gel entfernen. Die daraus resultierende Depotwirkung ist im Hinblick auf die geplante Anwendung als Matrix für pharmazeutische Wirkstoffe sehr vielversprechend.

4.3 Methoden zur Herstellung beladener Kieselgele

In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Herstellung schnell gelierender Gele untersucht sowie ein Verfahren entwickelt, diese reproduzierbar zu erzeugen. Weiterhin konnten Wege gefunden werden, organische Nanopartikel herzustellen und diese in wässrigen Systemen zu dispergieren.

Durch Kombination dieser beiden Methoden ist es nun möglich, schnell gelierende Kieselgele mit Nanopartikeln zu beladen. Der große Vorteil der Verwendung schnell gelierender Gele ist vor allem die Möglichkeit auf Systeme zurückzugreifen, welche nur kurze Zeit stabil sind oder sich durch geeignete Verfahren (z.B. der Verwendung von Ultraschall) kurze Zeit stabil halten lassen.

Aufgrund der unterschiedlichen Löseeigenschaften verschiedener organischer Substanzen, kann jedoch nicht ein einzelnes Verfahren für alle Verbindungen zur Anwendung kommen. Es sollen nun im Folgenden mehrere Verfahrensweisen beschrieben werden, die abhängig von den eingesetzten Substanzen Anwendung finden können.

Hierbei wurden die Methoden nach der Löslichkeit²² der organischen Substanzen unterschieden, um das Auffinden einer geeigneten Methode zu erleichtern.

4.3.1 Leicht bis sehr leicht wasserlösliche Substanzen

Organische Substanzen, die leicht bis sehr leicht in Wasser löslich sind, bedürfen in der Regel keiner Stabilisierung in einer Matrix. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit können diese Verbindungen direkt in Wasser aufgelöst werden, um die gewünschte Konzentration zu erreichen. Besteht jedoch die Notwendigkeit, diese Substanzen in Gele einzubetten, so ist dies sehr einfach möglich. Zu dem Kieselgel, das nach oben beschriebenem Verfahren (siehe Kapitel 3.2.2) hergestellt werden kann, muss lediglich direkt vor der Herstellung die gewünschte Menge Substanz zu der Ausgangslösung (Säurelösung ggf. mit pH-Puffer) zugegeben und aufgelöst werden.

Die Herstellung von Nanopartikeln aus leicht wasserlöslichen Substanzen in wässrigen Systemen ist praktisch unmöglich, da sich diese sofort wieder auflösen würden.

²² Die Löslichkeit L kann bezogen auf ein Kilogramm Lösungsmittel folgendermaßen grob klassifiziert werden: sehr leicht löslich $L > 100$ g/kg, leicht löslich 10 g/kg $< L < 100$ g/kg, mäßig löslich 1 g/kg, $< L < 10$ g/kg, schwer löslich $0,1$ g/kg, $< L < 1$ g/kg und sehr schwer löslich $L < 0,1$ g/kg

4.3.2 Mäßig wasserlösliche Substanzen

Da mäßig wasserlösliche Substanzen, wie der Name es schon sagt, zum Teil in Wasser löslich sind, muss für die Anwendung entschieden werden, ob die benötigte Konzentration unter- oder oberhalb der Löslichkeitsgrenze liegt. Befindet sie sich unterhalb, so kann mit den mäßig löslichen Verbindungen genauso verfahren werden, wie mit den leicht bis sehr leicht löslichen Substanzen. Auch hier reicht es aus, die gewünschte Menge direkt bei der Herstellung des Gels hinzuzufügen.

Reicht diese Konzentration nicht aus, so muss bei der Verwendung mäßig wasserlöslicher Substanzen auf Nanopartikel zurückgegriffen werden. Hierbei ist jedoch zu unterscheiden, ob die eingesetzten Verbindungen in organischen Lösungsmitteln gut oder schlecht löslich sind.

Handelt es sich um Verbindungen (z.B. Salze), die in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Toluol schlecht bzw. gar nicht löslich sind, so ist es auch nicht möglich, Nanopartikel aus diesen Stoffen unter Verwendung organischer Lösungsmittel herzustellen. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Substanzen mit Hilfe von Ultraschall in Wasser zu dispergieren. Die Verwendung von Ultraschall führt, wie in Kapitel 4.1.3.1 beschrieben, zu einer Verkleinerung der Partikelgröße. Gleichzeitig erhitzt sich die Flüssigkeit durch den Eintrag von Energie, so dass in den meisten Fällen die Löslichkeit ansteigt. Auf diese Weise kann bis zu einem gewissen Grad die Menge an eingebetteter Substanz erhöht werden.

Liegt die verwendete Verbindung bereits in Form von Nanopartikeln vor, so kann sie sehr einfach mit Hilfe von Ultraschall dispergiert und anschließend eingebettet werden.

Ist dies nicht der Fall und handelt es sich bei den eingesetzten Substanzen um leicht in organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen, so stehen verschiedene Wege für die Herstellung beladener Gele offen.

Die in Kapitel 3.2.2 beschriebene Methode zur Herstellung schnell gelierender Gele toleriert während des Herstellungsprozesses eine gewisse Menge an wassermischbaren organischen Lösungsmitteln. So ist es beispielsweise anstelle von Wasser möglich, von einer 10 %-igen ethanolischen Lösung auszugehen. Auf diese Weise kann die Konzentration der entsprechenden Verbindung erhöht und so die Menge der eingebetteten Substanz gesteigert werden.

Diese Erhöhung ist jedoch im Allgemeinen relativ gering, so dass für eine weitere Steigerung auf eines der in Kapitel 4.1.5 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln zurückgegriffen werden muss. Bei erstgenanntem Verfahren, der Ausfällung der Verbindung aus einer übersättigten Lösung, geht man von einer konzentrierten oder gesättigten Lösung der Substanz in Ethanol, Aceton oder ähnlichen wassermischbaren organischen Lösungsmitteln aus. Diese Lösung wird unter Verwendung von Ultraschall zu einer bestimmten Menge Wasser gegeben, wodurch es zu einem feinflockigen Niederschlag kommt. Die Menge an Wasser und organischem Lösungsmittel richtet sich nach der Löslichkeit der Verbindung. Sie muss für jede Substanz ermittelt werden, um eine maximale Ausbeute an Niederschlag zu erreichen. Der entstandene Niederschlag kann nun abgetrennt und mit einer wässrigen

Lösung von Plantacare 2000 und unter Verwendung von Ultraschall in eine Dispersion überführt werden.

Alternativ braucht man den Niederschlag nicht abzutrennen, sondern kann ihn sofort durch die Zugabe von PC 2000 in eine Dispersion überführen. Weiterhin ist es möglich, für die Fällung anstelle des Wassers eine Tensidlösung zu verwenden, wodurch die Teilchen sofort dispergiert werden. Die beiden letztgenannten Fälle eignen sich nur, wenn der Überschuss an Wasser groß und deshalb der resultierende Anteil an Ethanol oder anderen Lösungsmitteln klein ist. Die erhaltene Dispersion kann sofort für die Gelierung eingesetzt werden.

Neben der Fällung zur Herstellung von Dispersionen kann bei mäßig löslichen Verbindungen auch auf Verkleinerung der Partikel mittels Ultraschall zurückgegriffen werden. Hierzu wird die gut gemahlene Substanz in Wasser oder einer Mischung aus Wasser und einem mischbaren organischen Lösungsmittel eingebracht. Zusätzlich muss noch eine ausreichende Menge an PC 2000 hinzugegeben werden. Im Anschluss erfolgt die Behandlung mit Ultraschall, wodurch die Partikelgröße abnimmt und die Teilchen durch das Tensid stabilisiert werden können. Welche Lösungsmittelzusammensetzung in den einzelnen Fällen notwendig ist, hängt immer von den jeweiligen Substanzen ab und muss stets im Einzelfall bestimmt werden.

Die erhaltene Dispersion kann genauso wie im obigen Fall zur Herstellung der beladenen Gele weiterverwendet werden. Dazu muss neben einer möglichen Verwendung eines pH-Puffers die benötigte Säure sowie, unter Ultraschall, das NaWG hinzugefügt werden.

Für diese Substanzgruppe ist auch eine Herstellung der Gele aus TEOS denkbar, da diese Stoffe im verwendeten Ethanol gelöst werden können [21]. Aufgrund der außerordentlich hohen Gelierungszeit von TEOS (einige Stunden bis zu mehreren Tagen) ist diese Methode aber wenig praktikabel. Weiterhin können nur die Lösungen der Substanzen verwendet werden. Hergestellte Nanopartikel würden sich durch den großen Anteil an Ethanol sofort wieder auflösen.

4.3.3 Schwer wasserlösliche bis wasserunlösliche Substanzen

Im Gegensatz zu den mäßig wasserlöslichen Substanzen ist es bei den schwer wasserlöslichen Substanzen in der Regel nicht möglich, diese einfach während der Gelierung zuzusetzen. Die Löslichkeit dieser Verbindungen ist so gering, dass sich auf diese Weise keine nennenswerten Mengen der Substanz in den Gelen einlagern lassen. Deshalb muss bei schwer löslichen Verbindungen immer auf Dispersionen von Nanopartikeln oder Emulsionen zurückgegriffen werden.

Die Wahl des verwendeten Verfahrens hängt auch davon ab, ob sich die Substanz in wassermischbaren organischen Lösungsmitteln (z.B. Ethanol oder Aceton) gut löst. Ist dies nicht oder nicht in ausreichendem Maß der Fall, so muss auf abweichende Verfahren zurückgegriffen werden. Aus diesem Grund werden diese Verbindungen im Folgenden getrennt behandelt.

4.3.4 In wassermischbaren Lösungsmitteln gut lösliche Verbindungen

Die Herstellung von beladenen Gelen dieser Verbindungen erfolgt in erster Linie über die Verwendung von Dispersionen. Deren Herstellung gelingt am besten über die Fällung der Substanz aus übersättigten Lösungen. Hierfür muss wie im Fall der mäßig löslichen Substanzen zuerst eine möglichst gesättigte Lösung der Verbindung in einem wassermischbaren Lösungsmittel wie Ethanol oder Aceton hergestellt werden. Diese Lösung wird im Anschluss unter Einfluss von Ultraschall mit einer bestimmten Menge Wasser gemischt. Der entstehende feinflockige Niederschlag kann anschließend zentrifugiert und dekantiert bzw. filtriert werden. Danach erfolgt die Dispersion des Niederschlags in einer wässrigen Lösung von PC 2000 wiederum unter der Verwendung von Ultraschall.²³

Die so entstandene Dispersion kann als Ausgangslösung für die Gelherstellung verwendet werden. Hierzu müssen lediglich die entsprechende Menge Säure, ggf. mit pH-Puffer, sowie das NaWG unter Ultraschall hinzugefügt werden.

Neben der Beladung der Gele über eine Dispersion ist auch die Verwendung einer Emulsion möglich. Hierzu benötigt man ein organisches Lösungsmittel, das nicht oder nur zu einem geringen Teil mit Wasser mischbar ist. Es bieten sich in der Regel Lösungsmittel wie Toluol oder n-Hexan an.

Diese Methode spielt in der beschriebenen Substanzklasse aber nur eine sehr untergeordnete Rolle und wird deshalb erst im folgenden Kapitel näher beschrieben. In nahezu allen Fällen ist es sinnvoll, die Beladung der Gele mit diesen Verbindungen über die Verwendung von Dispersionen durchzuführen.

Eine gewisse Ausnahme bieten jedoch Verbindungen, die sich unterhalb von 100 °C unzersetzt schmelzen lassen. Hier ist es möglich die Substanz in eine Lösung von PC 2000 in Wasser zu geben und diese auf eine Temperatur zu erhitzen, die zum Schmelzen der Verbindung ausreicht. Bei gleichzeitiger Ultraschallbehandlung kann die geschmolzene Substanz in eine Emulsion überführt werden, welche sich beim Abkühlen in eine Dispersion verwandelt. Dieses Verfahren ähnelt der beschriebenen Methode von Schröder et al. [69].

Die so erhaltene Dispersion kann anschließend zur Beladung der Kieselgele verwendet werden.

4.3.5 In wassermischbaren Lösungsmitteln schlecht lösliche Verbindungen

Sind die verwendeten Substanzen schlecht in wassermischbaren Lösungsmitteln löslich, so ist eine Herstellung von Dispersionen wie im Fall der gut löslichen Substanzen nicht möglich.

Hier muss auf die Verwendung von Emulsionen zurückgegriffen werden. Dazu muss die verwendete Substanz zuerst in einem entsprechenden nicht wassermischbaren organischen Lösungsmittel, wie Toluol oder n-Hexan, gelöst werden. Anschließend wird diese Lösung unter Verwendung von Ultraschall mit einer wässrigen Lösung von PC 2000 gemischt. Nach Abscheiden des sich zumeist bilden-

²³ für Details siehe Kapitel 4.1.5

den Schaums entsteht eine klare Mikroemulsion des Lösungsmittels im Wasser. Die Tröpfchengröße kann durch das Verhältnis von Toluol zu PC 2000 gesteuert werden und bewegt sich bei relativ großen Mengen an PC 2000 mit ca. 10 nm bis 20 nm im Bereich der Porengröße der Gele. Diese Emulsion wird nun als Ausgangslösung für die Beladung verwendet. Dazu ist lediglich die Zugabe der Säure sowie des Natronwasserglases unter Ultraschall nötig. Das verwendete organische Lösungsmittel verbleibt zunächst in den Poren und wird erst beim Trocknen des Gels entfernt.

4.3.6 Beladung von Gelen mit bereits vorliegenden Nanopartikeln

Das entwickelte Verfahren zur Herstellung der Kieselgele ist natürlich nicht nur auf Systeme beschränkt, bei denen die Nanopartikel kurz vor der Einbettung hergestellt werden. Liegt die entsprechende Verbindung bereits in Form von Nanopartikeln vor, so brauchen diese lediglich in Wasser dispergiert werden. Diese Dispersion kann im Anschluss mit der Säure und dem NaWG versetzt werden, um das Gel zu erzeugen.

Sind die Partikel nicht ohne weiteres in Wasser dispergierbar, so kann durch den Zusatz von PC 2000 eine ausreichende Stabilisierung erreicht werden. Probleme können lediglich bei Substanzen auftreten, die in Wasser löslich sind. Aufgrund der hohen Oberfläche werden sich diese Teilchen sehr schnell im Wasser auflösen und können somit nur schwer bzw. gar nicht als Partikel eingebettet werden. Bei gut löslichen Substanzen benötigt man keine Nanopartikel für die Herstellung der beladenen Gele, da eine ausreichend große Menge an Substanz im Wasser gelöst werden kann (siehe Kapitel 4.3.1).

Die Eigenschaften der beladenen Gele hängen sehr stark von der Größe der eingebetteten Nanopartikel ab. Liegt deren Größe im Bereich der Porengröße, so werden sie ebenso wie die nach den beschriebenen Verfahren frisch hergestellten Partikel in das Porensystem eingebettet. Bringt man die fertigen Gele wieder in ein wässriges Medium, so können die Partikel verhältnismäßig gut wieder an das Medium abgegeben werden.

Handelt es sich jedoch um größere Teilchen mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 30 nm bis 500 nm, so werden die Partikel zwar in das Gel eingebaut, aber sie können nicht durch das Porensystem diffundieren. Dies bedeutet, dass später nur der Teil der Substanz wieder an das Medium abgegeben werden kann, welcher sich an der Oberfläche des gemahlten Gels befindet. Der restliche Teil verbleibt im Gel. Dies kann jedoch je nach Anwendung durchaus erwünscht sein.

Anders verhält es sich dagegen, wenn der Teilchendurchmesser der eingebetteten Partikel im Bereich der Korngröße des gemahlten Gels (größer als 500 nm) liegt. Dann können die eingebetteten Partikel beim Mahlen von den Kieselsäureteilchen separiert werden. Ist dies der Fall, handelt es sich lediglich um eine Mischung aus Kieselgelpartikeln und Partikeln der entsprechenden Verbindung.

Dieser Größeneffekt muss vor der Einbettung der jeweiligen Teilchen berücksichtigt werden, damit die Eigenschaften der resultierenden Gele den Vorgaben angepasst werden können.

4.3.7 Beladung der Kieselgele mit anorganischen Nanopartikeln

Das Verfahren zur Beladung der Gele eignet sich natürlich nicht nur für organische, sondern auch für anorganische Nanopartikel. Liegen die anorganischen Nanopartikel in Form einer wässrigen Dispersion (z.B. Goldkolloide) vor, so sollten sie sich problemlos in die Gelmatrix einbetten lassen. Auch hier bestimmt die Größe der kolloidalen Teilchen, ob diese später wieder an das Medium abgegeben werden können.

Weiterhin ist es denkbar, eine Lösung eines beliebigen anorganischen Stoffes in Wasser herzustellen und ausgehend von dieser Lösung ein Gel zu erzeugen. Beim Trocknen des Gels kristallisiert das gelöste Material aus und bildet so Nanopartikel in den Poren des Gels. Dieses Verfahren entspricht der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Methode für leicht lösliche organische Substanzen.

4.4 Beispiele für die Einbettung von organischen Nanopartikeln

Um das Potenzial der beschriebenen Methoden besser zu verdeutlichen, wurden anhand einiger Modellsubstanzen Experimente zu deren Einbettung in die Gele durchgeführt. Dabei handelt es sich lediglich um Beispiele für die jeweiligen Verfahren. Es wurden keine Optimierungen bezüglich der einzelnen Substanzen durchgeführt. Das bedeutet, dass die erreichten Ergebnisse mit großer Wahrscheinlichkeit noch weiter verbessert werden können. Ebenso wurden nicht für jedes hergestellte Gel alle verfügbaren Charakterisierungsmethoden verwendet, da dies nicht in allen Fällen sinnvoll gewesen wäre.

Die beschriebenen Beispiele sollen vor allem Ideen für Anwendungsmöglichkeiten dieser Methoden aufzeigen, welche in späteren Arbeiten intensiver untersucht werden können.

4.4.1 Einbettung von Kampfer

Die Löslichkeit von Kampfer in Wasser ist mit etwa 1 g/kg bis 2 g/kg schlecht bis mäßig. Dagegen löst sich Kampfer in Ethanol sehr gut (ca. 700 g/kg). Diese unterschiedliche Löslichkeit ermöglicht es, Kampfer durch Mischen einer ethanolschen Lösung mit Wasser auszufällen. Anschließend können daraus mit PC 2000 Nanopartikel hergestellt und diese in ein Gel eingebettet werden.

Konkret wurden 0,78 g Kampfer in 1,50 ml Ethanol gelöst und unter Ultraschall mit 20,0 ml Wasser versetzt. Hierbei bildete sich ein feinflockiger Niederschlag. Dieser konnte ohne Schwierigkeiten abfiltriert und kurz mit kaltem Wasser gewaschen werden. Der Niederschlag wurde daraufhin mit 20,0 ml Wasser versetzt und nach der Zugabe von 5,06 g PC 2000 mit Ultraschall behandelt. Hierbei bildete sich eine nahezu klare Flüssigkeit. Die Gelherstellung erfolgte durch die Zugabe von 0,63 ml

Essigsäure (96 %-ig) sowie 10,0 ml NaWG (1:2) unter Ultraschall. Die Gelierungszeit betrug lediglich zwei Sekunden.

Das so hergestellte Gel wurde danach in zwei gleich große Teile getrennt und ein Teil bei Raumtemperatur (im Folgenden „GEL KAM_RT“) sowie der andere bei 70 °C im Trockenschrank (im Folgenden „GEL KAM_70“) über zwei Tage hinweg getrocknet. Kampfer besitzt einen relativ hohen Dampfdruck. Dies hat den Vorteil, dass bei den späteren Löseversuchen nur das wirklich eingebettete Material von Bedeutung ist. Der Anteil an Kampfer, der nicht in das Gel eingebettet wird, verdampft aufgrund des hohen Dampfdrucks während der Trocknung. So war nach dem Trocknen bei der Probe „GEL KAM_RT“ auch kein Kampfergeruch mehr festzustellen. Dagegen roch jedoch die Probe „GEL KAM_70“ erstaunlicherweise noch merklich nach Kampfer, obwohl sie bei 70 °C getrocknet wurde.

Durch die verschiedenen Trocknungstemperaturen sollten sich in beiden Gelen unterschiedliche Porenstrukturen und vor allem unterschiedliche Porengrößen ausgebildet haben (siehe dazu Kapitel 3.3.4). Von der Größe und Beschaffenheit des Porensystems hängt es aber ab, wie gut sich die eingebetteten Partikel wieder aus dem Gel herauslösen lassen. Je größer die Poren sind, desto einfacher sollte die Substanz wieder an die Flüssigkeit abgegeben werden. Aus diesem Grund wurden beide Proben jeweils 13 mal mit 20 ml deionisiertem Wasser gewaschen und zentrifugiert. Ein Waschvorgang dauerte insgesamt etwa fünf Minuten. Nach dem 1., 3., 5., 10. und 13. Waschvorgang erfolgte die Bestimmung des Kampfergehalts. Dazu wurden 1,0 ml des Waschwassers abgenommen und zu 5,0 ml Ethanol gegeben, um die Substanz aus den gegebenenfalls noch vorhandenen Mizellen herauszulösen. Die so erhaltenen Lösungen wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht und die Konzentration des Kampfers aus der Absorbanz bei 290 nm berechnet. Aus den erhaltenen Ergebnissen konnte die Konzentration an Kampfer in der Waschlösung zurückgerechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.12 dargestellt.

Man erkennt einen sehr deutlichen Unterschied zwischen beiden Proben. Während die Konzentration an Kampfer im Waschwasser von „GEL KAM_70“ sehr hoch liegt und anschließend schnell abfällt, ist die Konzentration im Waschwasser von „GEL KAM_RT“ anfänglich praktisch gleich null und steigt danach langsam an. Dies deutet auf ein komplett unterschiedliches Verhalten bezüglich der eingebetteten Partikel hin.

Schätzt man die Fläche unter den Kurven ab, so erhält man einen Anhaltspunkt, wie viel Material insgesamt durch das Waschen aus dem Gel herausgelöst wurde. Setzt man diesen Wert ins Verhältnis zur Menge an Kampfer, die maximal eingebettet werden konnte, so erhält man für „GEL KAM_70“ einen Anteil von etwa 35 %. Für „GEL KAM_RT“ ergibt sich dagegen nur ein Wert von rund 5 %. Dies bedeutet für „GEL KAM_70“, dass trotz der Verluste an Kampfer beim Waschen und vor allem beim Trocknen innerhalb der ersten zehn bis fünfzehn Waschgänge etwa ein Drittel der gesamten eingesetzten Menge wieder an das Wasser abgegeben wurde. Dies deutet auf eine weitgehend offene Porenstruktur hin, aus der die Teilchen wieder herausgewaschen werden können. Dagegen ist dies bei „GEL KAM_RT“ offensichtlich nicht der Fall.

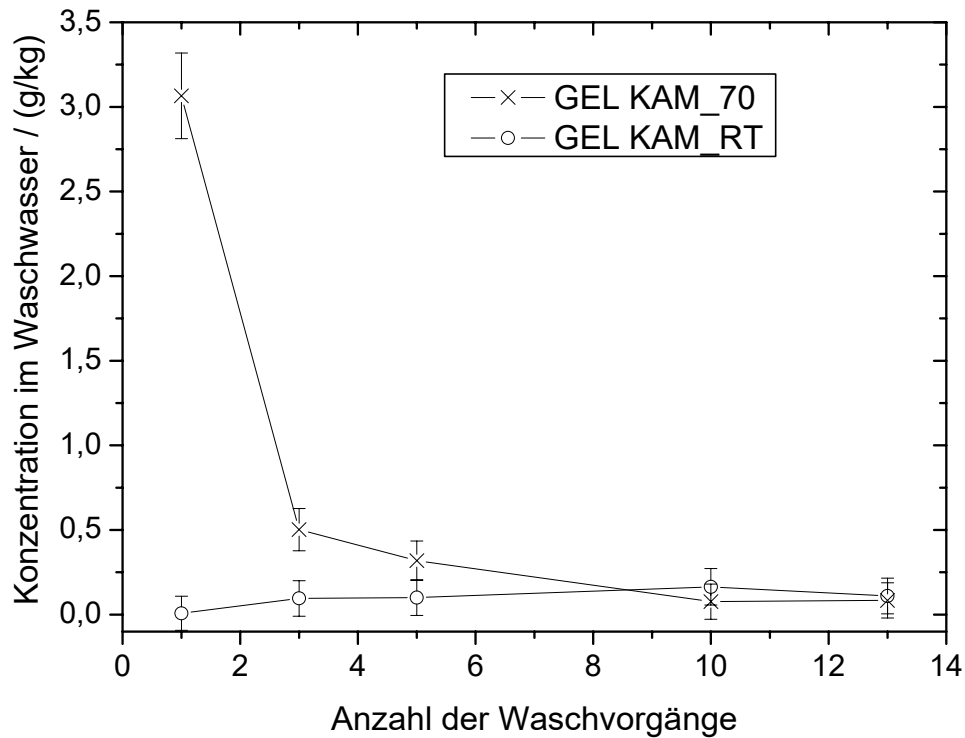


Abbildung 4.12 Konzentration an Kampfer im Waschwasser der Gele abhängig von der Anzahl der Waschkölänge

Um sich ein Bild über die Porenstruktur der Gele nach einer verschiedenen Anzahl an Waschkölängen zu machen, wurden für beide Gele nach dem fünften (Proben „KAM_RT_5w“, „KAM_70_5w“) und nach dem dreizehnten Waschen (Proben „KAM_RT_13w“, „KAM_70_13w“) Sorptionsmessungen durchgeführt. Die sich daraus ergebenden Porengrößenverteilungen sind in Abbildung 4.13 dargestellt.

Auf den ersten Blick sind deutliche Unterschiede zwischen den bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Gelen festzustellen. Analog zu den Ergebnissen in Kapitel 3.3.4 besitzt die bei 70 °C getrocknete Probe die Poren mit dem größeren Durchmesser.

Aber auch das Waschen scheint Auswirkungen auf die Porengrößen zu besitzen. Im Fall von „GEL KAM_RT“ erkennt man eine merkliche Zunahme des Porendurchmessers mit der Anzahl der Waschkölänge. Dagegen ändert sich die Porengrößenverteilung von „GEL KAM_RT“ beim Waschen kaum. Die zunehmende Fläche unter der Verteilung weist aber auf eine deutliche Vergrößerung des gemessenen Porenvolumens hin.

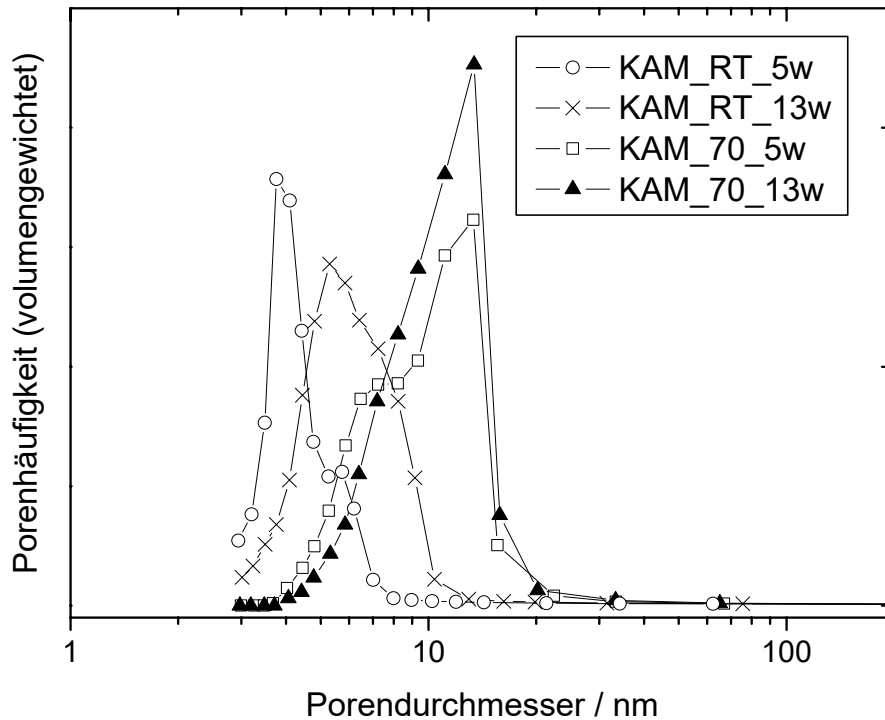


Abbildung 4.13 Porengrößenverteilung der mit Kampfer beladenen Gele nach 5 bzw. 13 Waschvorgängen

Bei „GEL KAM_RT“ scheinen die Poren zu klein zu sein, um die eingebetteten Partikel sofort an die Umgebung abgeben zu können. Da durch das Waschen die Porengröße zunimmt, können die Teilchen offensichtlich langsam aus den Poren herausgewaschen werden. Dies erklärt zumindest den langsamen Anstieg der Kampferkonzentration im Waschwasser. Wie man an der geringen Gesamtmenge an Kampfer erkennt, scheint dieser Prozess jedoch nur sehr langsam voranzuschreiten. Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass aufgrund der kleinen Poren ein großer Teil der Partikel nicht eingebettet wurde und der Kampfer somit beim Trocknen verdampft ist.

Im Gegensatz dazu kann im Fall von „GEL KAM_70“ ein großer Teil des eingebetteten Materials sofort bei den ersten Waschvorgängen herausgelöst werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, schnell eine relativ große Menge an Substanz in Wasser zu bringen. Die Konzentration im ersten Waschwasser von etwa 3 g/kg Kampfer liegt dabei über der Sättigungskonzentration von Kampfer in Wasser. Dies wird durch die Stabilisierung durch PC 2000 möglich, welche offensichtlich auch nach dem Trocknen noch aufrechterhalten wird.

4.4.2 Einbettung von Sudan Schwarz B

Bei Sudan Schwarz B²⁴ (Fa. Feinchemie Kallies KG) handelt es sich um einen zweifachen Diazofarbstoff mit der in Abbildung 4.14 dargestellten Struktur.

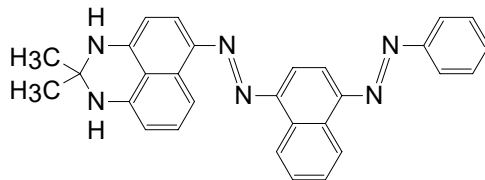


Abbildung 4.14 Strukturformel von Sudan Schwarz B

Es zeichnet sich durch seine intensive blau-schwarz bis violette Farbe aus. Dadurch ist es leicht mittels UV/Vis-Spektroskopie detektierbar. SSB ist praktisch unlöslich in Wasser. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie konnte die Löslichkeit auf einen Wert kleiner als 0,1 mg/kg Wasser bestimmt werden. In Ethanol ist es schlecht und in Toluol mäßig löslich. Diese geringe Löslichkeit in Wasser und Ethanol sowie die gute Detektierbarkeit machen Sudan Schwarz B zu einer geeigneten Modellschubstanz für wasserunlösliche Verbindungen, die in wassermischbaren Lösungsmitteln ebenfalls schwer löslich sind.

Das SSB besitzt bereits eine sehr kleine Teilchengröße. Es kann mit PC 2000 als Dispersion mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 60 nm bis 70 nm (siehe Abbildung 4.15) stabilisiert werden.

Diese Tatsache ermöglicht eine direkte Einbettung der Dispersion ohne vorherige Herstellung von Nanopartikeln aus der Lösung. Hierzu wurden 50,0 mg SSB mit 1,0 g PC 2000 in 50,0 ml Wasser gegeben und geschüttelt. Die Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung mit einem Teil dieser Probe ergab die in Abbildung 4.15 dargestellte Verteilung mit dem bereits erwähnten Maximum bei etwa 60 nm bis 70 nm.

Zur Beladung des Gels wurden 10,0 ml der hergestellten Dispersion mit 0,30 ml Essigsäure (96 %-ig) und anschließend unter Ultraschall 5,0 ml NaWG (1:2) zugegeben. Es bildete sich innerhalb weniger Sekunden ein dunkelblau bis schwarzes Gel. Dieses wurde bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Mahlen ergab sich daraus ein grau-violettes Pulver.

Eine Probe von 100 mg des getrockneten Gels wurde in 20 ml deionisiertes Wasser gegeben und mit Salzsäure auf pH = 1 angesäuert. Eine andere Probe mit ebenfalls 100 mg wurde mit 20 ml Hydrogenphosphat/Dihydrogenphosphatpuffer (pH = 7,0) versetzt. Unter ständigem Schütteln lagerten beide Proben bei einer Temperatur von 37 °C. Zu verschiedenen Zeiten erfolgte die Messung der Absorbanz der einzelnen Proben mittels UV/Vis-Spektroskopie bei einer Wellenlängen von 600 nm. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

²⁴ kurz: SSB, Struktur siehe Abbildung 4.14

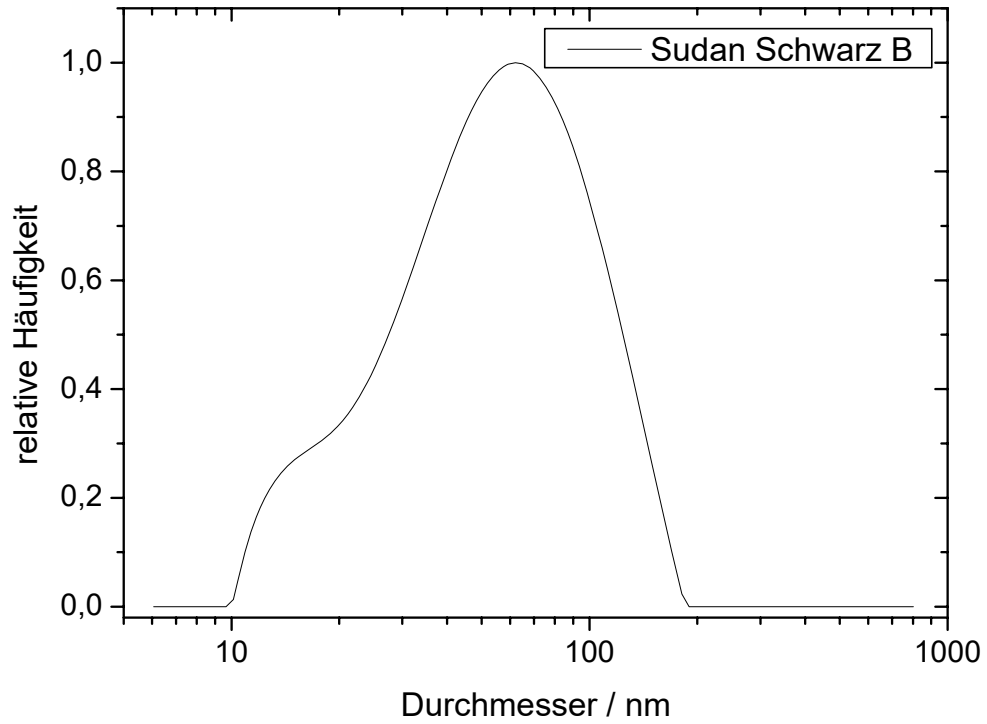


Abbildung 4.15 Partikelgrößenverteilung von Sudan Schwarz B mit PC 2000 stabilisiert

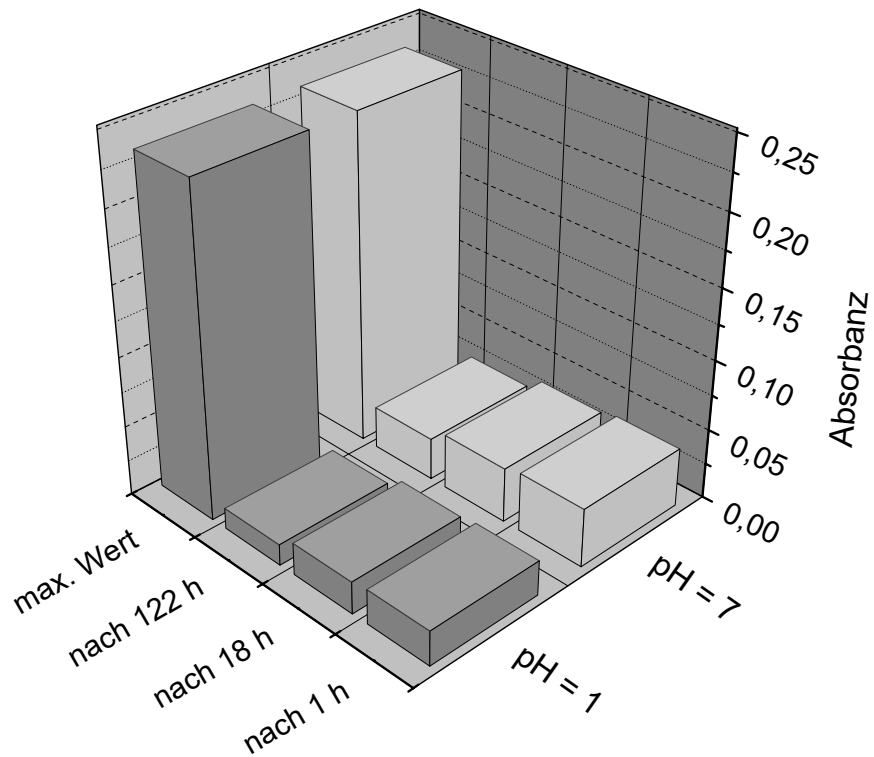


Abbildung 4.16 Absorbanz der Dispersionen von einem SSB-beladenen Gel in Wasser bei verschiedenen pH-Werten und unterschiedlichen Zeiten

Die Absorbanz der Messwerte ist mit Werten kleiner 0,05 relativ gering. Diese geringen Werte resultieren aus der Tatsache, dass es sich hierbei um relativ große Partikel (ca. 50 nm) handelt. Dadurch reduziert sich die Menge an absorbiertem Licht im Vergleich zu einer Lösung von Molekülen mit der gleichen Stoffmenge erheblich. Dennoch übersteigt die Absorbanz den Wert einer gesättigten Lösung von SSB in reinem Wasser um mindestens den Faktor 100. Somit ist eine deutliche Erhöhung der Konzentration gegeben.

Im Vergleich der Messreihen untereinander ist zu erkennen, dass bei pH = 7 die gemessenen Absorbanzen etwas höher liegen als bei pH = 1. Interessanterweise nehmen die Werte mit der Zeit langsam ab. Dies kann auf eine nicht optimale Stabilisierung durch das PC 2000 hindeuten.

Im Vergleich der Werte zur maximal möglichen Absorbanz²⁵ erkennt man, dass lediglich 10 % bis 20 % des möglichen Werts erreicht wurden. Die Ursache hierfür liegt in der Größe der SSB-Partikel. Diese sind mit 60 nm Durchmesser viel zu groß, um durch die Porenstruktur des Gels diffundieren zu können. Dadurch werden bei der Suspension des gemahlene Gels in Wasser lediglich die durch das Mahlen freigelegten Partikel herausgespült. Somit steht nicht die gesamte Substanz zur Verfügung. Dieser Fall kann aber je nach Anwendung auch von Vorteil sein, wenn die Partikel im Träger verbleiben sollen.

Eine zweite Möglichkeit, das Sudan Schwarz B als Nanopartikel in ein Gel einzubetten, ist die Verwendung einer Mikroemulsion, z.B. von Toluol in Wasser. Zur Herstellung eines solchen Gels wurden zuerst 0,10 g SSB in 5,0 ml Toluol gelöst. Die Dispergierung dieser Lösung mit 10,0 ml Wasser erfolgte durch Zusatz von 4,25 g PC 2000 unter Verwendung einer Ultraschallsonde (Leistung 100 W). Die Beschallung dauerte etwa eine halbe Minute. Nachdem sich der Schaum langsam abgesetzt hatte, entstand eine klare dunkelblaue bis schwarze Flüssigkeit.

Für die Gelierung wurden 0,30 ml Essigsäure (96 %-ig) sowie unter Ultraschall 5,0 ml NaWG (1:2) zu der Emulsion hinzugefügt. Die Trocknung des gebildeten Gels erfolgte bei Raumtemperatur.

Von dem so erhaltenen Gel wurden 85 mg ungemahlen in 20 ml deionisiertes Wasser gegeben. Es trat sofort eine Blaufärbung des Wassers auf. Durch eine kurze Behandlung mit Ultraschall ließ sich das Gel komplett in kleine Partikel zerlegen. Es entstand eine tief dunkelblaue Suspension. Zur Bestimmung der Größe der Gelpartikel wurde die Flüssigkeit mittels dynamischer Lichtstreuung vermessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

Es zeigt sich, dass in der Flüssigkeit sowohl kleine Partikel von etwa 20 nm Durchmesser als auch große Partikel von 2000 nm Durchmesser enthalten sind. Bei den größeren Teilchen handelt es sich um das dispergierte Kieselgel, das durch die Einwirkung von Ultraschall in Partikel dieser Größe zerfallen ist. Die kleinen Teilchen werden von PC 2000 gebildet. In diesen sollte sich noch das Sudan Schwarz B befinden.

²⁵ Der maximale Wert ergibt sich aus der Absorbanz der Dispersion, welche zur Herstellung der Gele verwendet wurde.

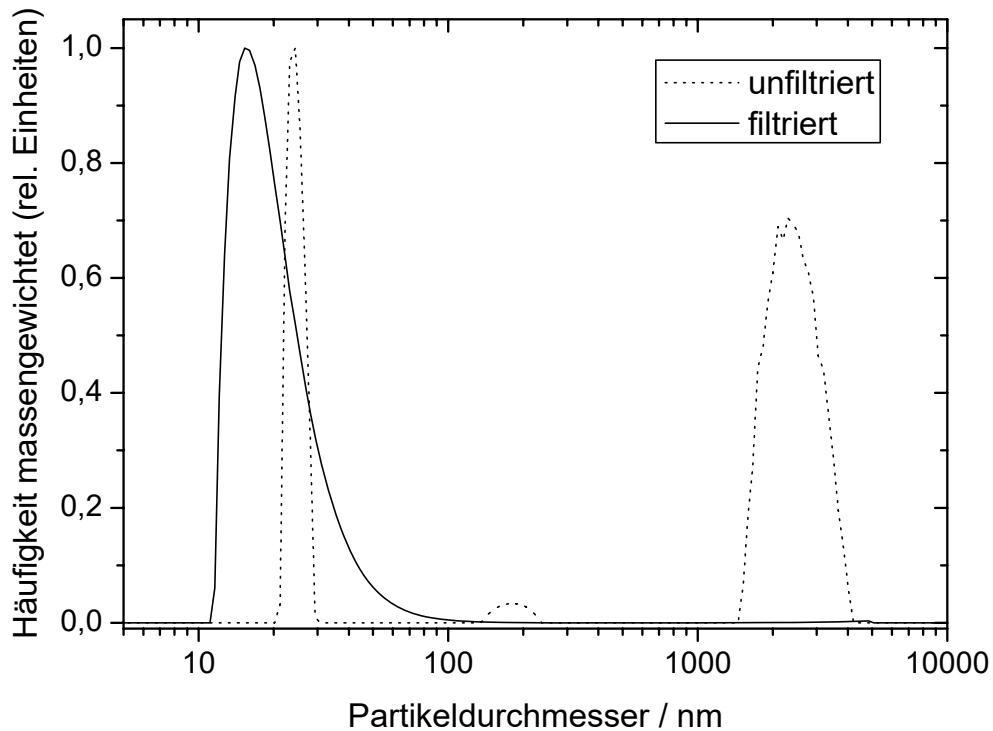


Abbildung 4.17 Vergleich der Partikelgrößenverteilung einer unfiltrierten bzw. filtrierten Probe eines mit SSB beladenen, in Wasser dispergierten Gels

Zur Überprüfung dieser Annahme erfolgte die Charakterisierung der Probe mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie. Aufgrund der tiefen Färbung der Flüssigkeit musste diese auf das fünffache Volumen verdünnt werden, um eine sinnvolle Messung durchführen zu können. Im Anschluss wurde die Probe mit einem 0,2 μm Filter filtriert und erneut sowohl ein Spektrum als auch eine Teilchengrößenverteilung ermittelt. Nach dem Filtrieren waren mittels dynamischer Lichtstreuung praktisch keine Teilchen mit 2000 nm Durchmesser mehr erkennbar (siehe Abbildung 4.17). Dies bedeutet, dass die dispergierten Gelpartikel vollständig entfernt wurden und nur noch die Mizellen des Tensids vorliegen. Die leichte Verschiebung und unterschiedliche Breite der Verteilung von PC 2000 zwischen den beiden Messungen ist lediglich auf Ungenauigkeiten im Messverfahren zurückzuführen. Sind in einer Probe Teilchen verschiedener Größe enthalten, so kann deren Durchmesser nicht immer exakt bestimmt werden.

Abbildung 4.18 zeigt den Vergleich der beiden Spektren, welche vor und nach dem Filtrieren aufgenommen wurden. Weiterhin ist auch die Differenz beider Spektren dargestellt.

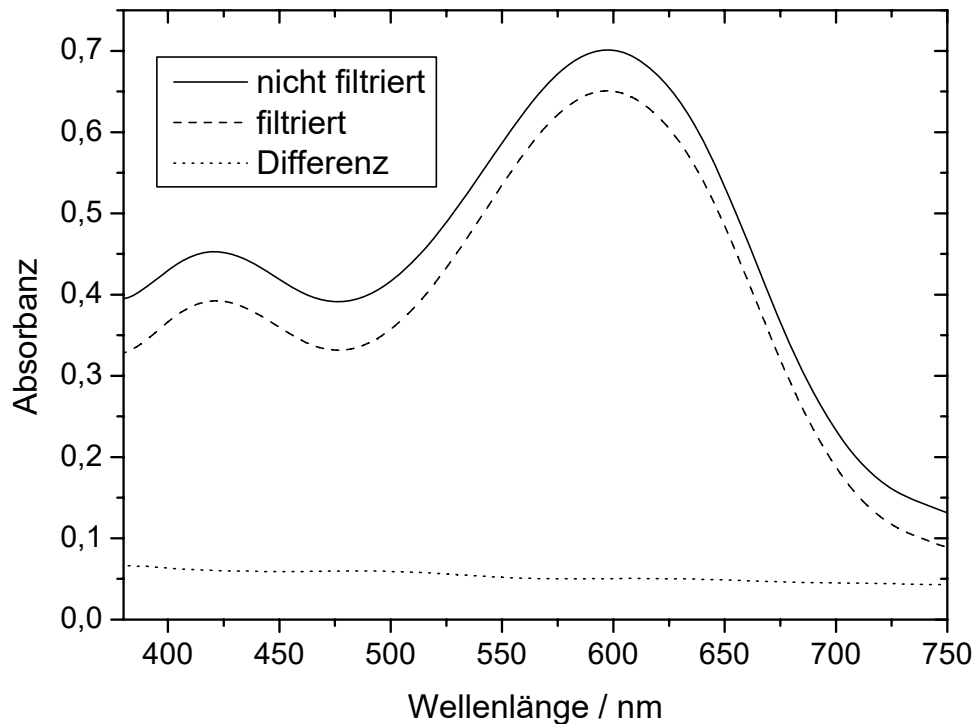


Abbildung 4.18 UV/Vis-Spektren einer sowohl unfiltrierten als auch filtrierten Dispersion eines mit SSB beladenen Gels in Wasser sowie deren Differenz

Man erkennt sehr gut die Abnahme der Absorbanz nach dem Abtrennen der großen Teilchen aus der Probe. Die Differenz der Spektren gibt Aufschluss darüber, inwieweit die abgetrennten Partikel Anteil am Spektrum des SSB besitzen. Es zeigt sich, dass das Differenzspektrum praktisch keine Strukturen mehr enthält, welche auf größere Mengen an SSB in den Partikeln hindeuten würden. Somit ist der Abfall der Absorbanz nach dem Filtrieren lediglich auf die fehlende Streuung an den dispergierten Kieselgelpartikeln zurückzuführen.

Die noch vorhandene Blaufärbung der mit dem Filter abgetrennten Teilchen zeigt aber, dass sich noch ein gewisser Anteil an SSB im Gel befindet. Dabei handelt es sich um eingebettete Teilchen, die offenbar nicht durch die Porenstruktur in das Wasser diffundieren können. Suspendiert man diesen Rückstand in Wasser, so lässt sich auch keine Substanz mehr herauslösen. Das Wasser bleibt praktisch farblos.

Wie hoch der Anteil der noch verbliebenen Menge an SSB im Gel ist, kann nicht genau abgeschätzt werden, da sich aus den UV/Vis-Spektren der SSB-Partikel keine Aussagen über die Gesamtkonzentration an Sudan Schwarz B in diesen Teilchen machen lassen.

Trotz Verdünnung der Probe auf das fünffache Volumen erreicht die Absorbanz einen maximalen Wert von über 0,6 bei einer Wellenlänge von 600 nm. Dies zeigt vor allem nach Rückrechnung der Verdünnung, dass mit Hilfe dieser Methode deutlich mehr SSB in die wässrige Phase bekommen wurde, als ohne Verwendung der Mikroemulsion.

Betrachtet man die hohe erreichte Konzentration vor allem mit dem Hintergrund, dass sich die reine Substanz überhaupt nicht in Wasser lösen lässt, so bietet dieses Verfahren einen sehr guten Zugang zu einem leicht handhabbaren Feststoff, dem beladenen Gel. Dieser Feststoff gibt durch einfaches Dispergieren einen Großteil seiner Ladung wieder an das Wasser ab. Somit können Wirkstoffe oder andere Substanzen jederzeit sehr schnell mit Hilfe des beladenen Gels in wässrige Systeme eingebracht werden.

4.4.3 Einbettung von TP 21 und TOL 2

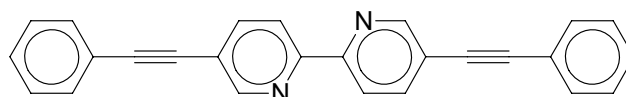


Abbildung 4.19 Strukturformel von TP 21

Ebenso wie Sudan Schwarz B ist TP 21²⁶ (Struktur siehe Abbildung 4.19) [75] in Wasser vollständig unlöslich. In wassermischbaren organischen Lösungsmitteln löst es sich schlecht, ist aber in Toluol mäßig bis gut löslich. TP 21 besitzt eine gelbliche Farbe und fluoresziert bei Anregung mit ultraviolettem Licht. Aus genannten Gründen bietet sich für das TP 21, ähnlich wie für das SSB, eine Beladung der Gele über eine Emulsion von Toluol in Wasser an. Im hergestellten Gel kann es mittels Fluoreszenzmessungen detektiert werden.

Der Versuch sollte so angelegt werden, dass das TP 21 im Gel in Form einzelner Moleküle und nicht als Nanopartikel vorliegt. Deshalb wurde die Konzentration des TP 21 in Toluol mit 10^{-4} mol/l sehr niedrig gewählt. Dadurch war gewährleistet, dass sich in einem emulgierten Toluoltröpfchen mit einem Durchmesser von etwa 15 nm statistisch gesehen nur ein Molekül TP 21 befinden sollte. Somit stand zu erwarten, einzelne Moleküle auch nach dem Trocknen im Gel vorzufinden.

Von der hergestellten Lösung wurden 1,5 ml mit 10,0 ml Wasser sowie 3,23 g PC 2000 gemischt und mit Ultraschall behandelt. Nach Absetzen des Schaums bildete sich eine klare gelbliche Flüssigkeit. Nach Zusatz von 0,30 ml Essigsäure (96 %-ig) erfolgte die Gelierung unter Ultraschall durch Zugabe von 5,0 ml NaWG (1:2). Das entstandene Gel wurde bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zur Charakterisierung der eingebetteten Moleküle erfolgten Fluoreszenzmessungen mit dem Fluorolog 3 der Firma Jobin Yvon-Spex. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

²⁶ Der systematische Name von TP21 lautet 5,5'-Bis(phenylethynyl)-2,2'-bipyridin.

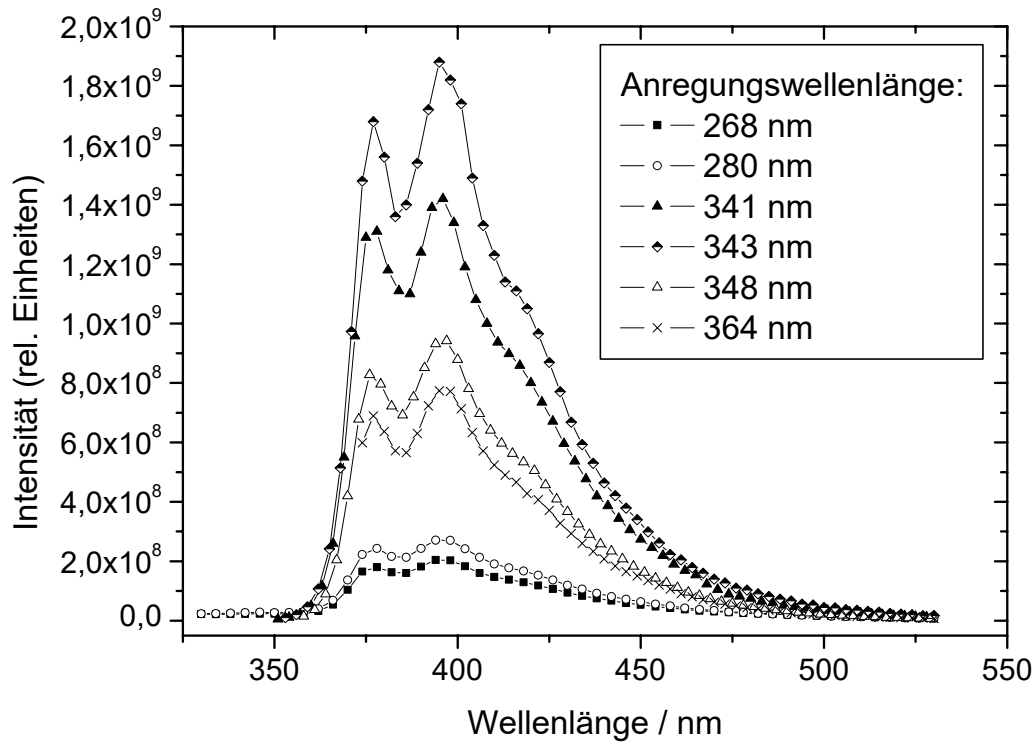


Abbildung 4.20 Fluoreszenzspektren des mit TP 21 beladenen Gels bei verschiedenen Anregungswellenlängen

Die Anregungsspektren des hergestellten Gels unterscheiden sich, abgesehen von der Intensität, nicht voneinander. Weiterhin stimmen sie in Bezug auf die Lage und die Form der Spektren gut mit Spektren überein, welche von TP 21 in Dioxan [75] aufgenommen wurden. Dies deutet darauf hin, dass es sich, wie angestrebt, tatsächlich um Moleküle in den Poren des Gels handelt.

Durch die Verwendung von deutlich höheren Konzentrationen als im aufgeführten Beispiel ist es natürlich ebenso möglich, anstelle von Molekülen Nanopartikel in den Poren des Gels zu erzeugen. Diese Herstellung würde analog zu der bereits beschriebenen Beladung eines Kieselgels mit Sudan Schwarz B über eine Emulsion mit Toluol erfolgen.

Die Substanz TOL 2 (4-N,N-dimethylamino-4'-trifluoroacetyldiphenylethin) ähnelt chemisch gesehen der Verbindung TP 21. Jedoch besitzt TOL 2 polare Substituenten an den aromatischen Ringen (siehe Abbildung 4.21).

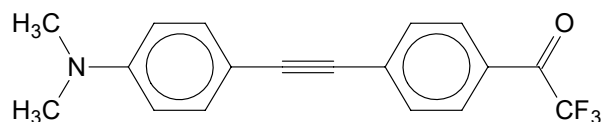


Abbildung 4.21 Strukturformel von TOL 2

Diese bewirken eine bessere Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Aceton. Dadurch ist es möglich, für TOL 2 neben der Emulsion von Toluol in Wasser auch die Methode der Ausfällung aus einer übersättigten Lösung zur Herstellung der Partikel zu verwenden.

Die Verwendung verschiedener Herstellungsverfahren ermöglicht es, Gele mit eingebetteten Teilchen verschiedener Größe herzustellen und diese anschließend zu vergleichen. Das erste Gel (im Folgenden Gel TOL2_1) wurde analog zu dem mit TP 21 beladenen Gel hergestellt. Auch hier erfolgte die Dispergierung von 1,5 ml einer 10^{-4} molaren Lösung von TOL 2 in Toluol mit 10,0 ml Wasser, das 3,2 g PC 2000 enthielt. Nach dem Absetzen des Schaums wurde durch Zugabe von 0,3 ml Essigsäure (96 %-ig) und 5,0 ml NaWG (1:2) unter Ultraschall das Gel erzeugt.

Die Herstellung von zwei anderen Gelen erfolgte durch Ausfällung aus einer Acetonlösung.

Weiterhin sollte bei der Herstellung dieser Gele auf einen Einsatz von Tensiden zur Stabilisierung verzichtet werden. Dies ist durch ein geschicktes Abstimmen der einzelnen Arbeitsschritte möglich. Der entscheidende Aspekt ist die Zunahme der Viskosität der Probe während des Gelierungsprozesses. Werden die Partikel erst kurz vor dem endgültigen Gelieren erzeugt, so ist die Viskosität bereits so hoch, dass eine Diffusion der Teilchen in der Probe nahezu ausgeschlossen ist. Dies hat zur Folge, dass eine Agglomeration der Partikel nur in einem sehr geringen Maß auftreten kann.

Für die Herstellung erfolgte zuerst die Mischung aller für die Gelierung notwendigen Komponenten. Zu 10,0 ml deionisiertem Wasser wurden 0,33 ml Essigsäure (96 %-ig) sowie unter Ultraschall 5,0 ml NaWG (1:2) gegeben. Durch die geringfügige Erhöhung der zugegebenen Säuremenge verlängerte sich die Gelierungszeit von wenigen Sekunden auf etwa eine halbe Minute. Innerhalb dieses Zeitraums erfolgte, immer noch unter Ultraschall, die Zugabe von 0,25 ml (Gel TOL2_2) bzw. 1,00 ml (Gel TOL2_3) einer 10^{-2} molaren Lösung von TOL 2 in Aceton. Aufgrund der entstehenden Übersättigung bildeten sich spontan Partikel in der Probe. Die relativ hohe Viskosität des sich bildenden Gels verhinderte die Agglomeration, so dass die Teilchen in die Matrix eingebettet werden konnten, bevor sich ein Niederschlag bildete. Die hergestellten Gele wurden im Anschluss bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet und mittels Fluoreszenzspektroskopie vermessen.

Die Spektren der Gele sind in Abbildung 4.22 dem Fluoreszenzspektrum von TOL 2 in Toluol gegenübergestellt. Die Anregungswellenlänge betrug 398 nm. Man erkennt sehr gut die Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren. Die Spektren von TOL 2 in Toluol und Gel TOL2_1 ähneln sich vor allem in der Lage der Maxima. In beiden Fällen ist davon auszugehen, dass die Moleküle isoliert vorliegen, da zur Herstellung von Gel TOL2_1 die geringe Konzentration der Lösung darauf ausgelegt war. Die annähernd gleiche Lage der Maxima spricht für diesen Aspekt. Lediglich die Breite der Bande Gel TOL2_1 ist etwas größer als die des Spektrums, welches in Toluol aufgenommen wurde.

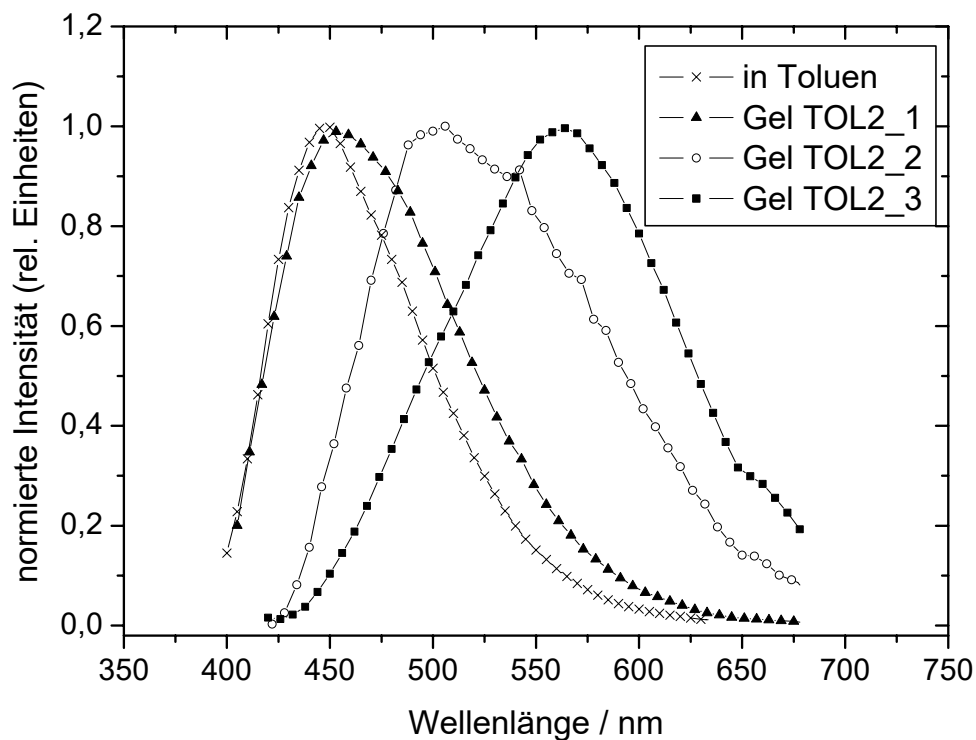


Abbildung 4.22 Vergleich von Fluoreszenzspektren von verschiedenen mit TOL 2 beladenen Gelen und einer Lösung von TOL 2 in Toluene bei einer Anregungswellenlänge von 398 nm

Im Fall der beiden Spektren von Gel TOL2_2 und Gel TOL2_3 erkennt man dagegen deutliche Abweichungen. Sie sind sowohl stark bathochrom verschoben als auch deutlich breiter als die zuvor genannten Spektren. Dies deutet auf das Vorhandensein von Nanopartikeln aus TOL 2 hin, was im Einklang mit den Herstellungsverfahren steht. Diese waren so angelegt, dass Partikel entstehen sollten. Durch die größere Substanzmenge an TOL 2 bei der Herstellung sollten in Gel TOL2_3 im Vergleich zu Gel TOL2_2 größere Partikel entstanden sein. Die größere bathochrome Verschiebung des Spektrums belegt dies.

Eine umfassende Interpretation dieser Spektren soll in dieser Arbeit nicht vorgenommen werden. Das Experiment diene lediglich zur Veranschaulichung der Möglichkeiten, die mit den entwickelten Methoden eröffnet werden.

4.5 Zusammenfassung zur Beladung der Kieselgele mit organischen Nanopartikeln

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde ein Verfahren zur reproduzierbaren Herstellung von Kieselgelen entwickelt. Damit war eine wesentliche Voraussetzung zur Beladung von Gelen mit organischen Na-

nanopartikeln geschaffen. Bevor die Beladung jedoch durchgeführt werden konnte, mussten noch andere Aspekte näher untersucht werden. Vor allem galt es eine Methode zu finden, die es erlaubte, organische Nanopartikel einer Größe von etwa 10 nm möglichst schnell und einfach herzustellen. Dies gelang sehr gut durch die Fällung der Substanz aus übersättigten Lösungen mit Hilfe von Ultraschall und der anschließenden Dispergierung mit Plantacare 2000 (PC 2000). Zusätzlich erwies sich die Zerkleinerung und Dispergierung von gemahlenden Substanzen in wässrigen Flüssigkeiten mittels Ultraschall als ein praktikables Verfahren. Mit beiden Methoden konnten Dispersionen von organischen Substanzen hergestellt werden. Die Größe der Teilchen belief sich dabei auf etwa 10 nm bis 20 nm. Von beiden Verfahren war zumeist die Methode der Fällung und Dispergierung besser geeignet. Sie erwies sich als weniger zeitaufwendig, benötigte nur einen kurzen Einsatz von Ultraschall und war für sehr viele mäßig bis schwer wasserlösliche organische Verbindungen durchführbar. Nachteilig wirkte sich aus, dass nur Substanzen verwendet werden konnten, die sich in wassermischbaren organischen Lösungsmitteln gut lösen.

Für die Zerkleinerung gemahlener Substanzen mittels Ultraschall wurde hauptsächlich Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem organischen Lösungsmittel (Ethanol, Aceton) verwendet. Mit dieser Methode gelang die Herstellung von Nanopartikeln vorrangig bei Verbindungen, welche im gewählten Lösungsmittel verhältnismäßig gut löslich waren. Hierzu war zumeist ein intensiver Einsatz von Ultraschall notwendig. Dies könnte sich nachteilig auf wenig stabile oder hitzeempfindliche Substanzen auswirken. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens besteht jedoch darin, dass es ohne die Verwendung von organischen Lösungsmitteln auskommen kann. Dies ist besonders in der Pharmazie sowie der Lebensmittelindustrie von großer Bedeutung.

Gegenüber der Verwendung von Emulsionen besaßen beide Methoden große Vorteile. Auf den Einsatz von halogenierten Kohlenwasserstoffen wurde komplett verzichtet. Zudem sind sie schneller und einfacher durchzuführen. Damit war keine aufwendige Herstellung einer Emulsion notwendig. Beide Verfahren sind deshalb hervorragend für die Herstellung von Nanopartikeln besonders in sensiblen Bereichen, wie der Pharmazie oder der Lebensmittelindustrie, geeignet.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass das verwendete Tensid PC 2000 in der Lage war, die hergestellten Partikel über einen ausreichend großen Zeitraum stabil zu halten. Zwischen den eingebetteten Substanzen und der Lösung bestand immer noch ein Gleichgewicht. Dadurch war eine langsame Abgabe des Stoffs an die Lösung möglich. Dies ist vor allem hinsichtlich pharmazeutischer Anwendungen interessant.

Für Substanzen, die in wassermischbaren organischen Lösungsmitteln nur unzureichend löslich sind, wurde ein separates Verfahren entwickelt. Dabei handelte es sich um die Herstellung von Mikroemulsionen aus Wasser und einer Lösung der gewünschten Substanz in Toulon oder n-Hexan. Als Emulgator diente ebenfalls PC 2000. Die Größe der emulgierten Tröpfchen lag mit ca. 20 nm in der gewünschten Größenordnung.

Mit der Herstellung und Stabilisierung von Nanopartikeln war eine weitere Voraussetzung für die Beladung der Gele erfüllt. Die Größe der hergestellten Teilchen entsprach mit 10 nm bis 20 nm den genannten Vorstellungen.

Vor der Beladung mussten jedoch noch die Wechselwirkungen zwischen dem verwendeten Tensid PC 2000 und den hergestellten Gelen untersucht werden. Es war sehr wichtig zu sehen, dass keine Phasenseparierung zwischen Gel und Tensid auftritt. Vielmehr wurden die Mizellen in die Gelstruktur eingebaut. Dies äußerte sich in einer Veränderung der Eigenschaften der resultierenden Xerogele. Vor allem die Porengröße veränderte sich und stimmte gut mit den zuvor bestimmten Mizellgrößen des Tensids überein. Das Porenvolumen konnte durch die Einbettung von PC 2000 deutlich über den Wert der unbeladenen Gele gesteigert werden. Durch mehrmaliges Waschen ließ sich das Tensid langsam aus den Poren der Gele entfernen. Damit bestätigte sich, dass eine Freisetzung der eingebetteten Materialien möglich war.

Durch die erfolgreiche Einbettung von PC 2000 war der Weg für eine gezielte Beladung von Kieselgelen mit organischen Nanopartikeln geebnet. Anhand von einigen aufgeführten Beispielen konnte das große Potenzial dieser Methode aufgezeigt werden. Es existieren eine Reihe von Parametern mit denen aktiv auf die Eigenschaften der Gele eingewirkt werden konnte. Zu ihnen zählen unter anderem der pH-Wert der Gelherstellung, die verwendete Methode zu Erzeugung der Nanopartikel, deren Größe sowie die Bedingungen bei der Trocknung der Gele. Durch diese Parameter wird letztendlich das Verhältnis der Teilchengröße zur Porengröße bestimmt. Das Beispiel der mit Kampfer beladenen Gele verdeutlichte den Einfluss der Porenstruktur. Allein durch unterschiedliche Temperaturen während der Trocknung war es möglich zwei Gele zu erzeugen, die beim Dispergieren in Wasser ein komplett verschiedenes Verhalten zeigten. Hervorgerufen wurde dies allein durch eine Veränderung der Porenstruktur. Die Untersuchungen der mit Sudan Schwarz B beladenen Gele zeigten die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Partikelgröße. Im Fall der großen Partikel konnten lediglich die Teilchen wieder an das Wasser abgegeben werden, die sich an der Oberfläche der gemahlten Gelpartikel befanden. Durch Variation des Herstellungsverfahrens und der daraus resultierenden Verkleinerung der Partikel ergab sich eine deutliche Zunahme der Menge an Sudan Schwarz B, die vom Wasser aus dem Gel herausgelöst wurde. Damit erwies sich das Verfahren als hervorragend geeignet, um Zugang zu vollständig wasserunlöslichen Verbindungen in wässrigen Systemen zu erlangen. Wie vielfältig die Anwendungsgebiete der Beladung sind, verdeutlichten die Experimente mit TOL 2 (4-N,N-dimethylamino-4'-trifluoroacetyldiphenylethin). Die Einlagerung dieses Farbstoffs ermöglichte die Herstellung fluoreszierender Gele. Durch Variation der Herstellungsparameter konnten sowohl einzelne Farbstoffmoleküle als auch Nanopartikel in den Poren erhalten werden. Weiterhin ist durch die Wahl der Stabilisierung auch das Verhalten gegenüber Wasser bezüglich der Auswaschbarkeit des Farbstoffs steuerbar.

Durch eine weitere Veränderung der einzelnen Parameter kann noch eine Vielzahl von verschiedenartigen Gelen erhalten werden. Aufgrund der guten Steuerungsmöglichkeiten der Eigenschaften können diese sehr gut an geforderte Bedingungen angepasst werden.

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit konnten neue Ansätze und Methoden zur Herstellung von organischen Nanopartikeln sowie zur Erzeugung von definierten Kieselgelen aus Natronwasserglas entwickelt werden. Das neue Herstellungsverfahren für Kieselgele ermöglichte präzise Untersuchungen der Gelierung und der Eigenschaften der Xeroge. Besonders ist dabei die hohe Reproduzierbarkeit der erhaltenen Gele hervorzuheben.

Zusätzlich wurden zwei neue Methoden für die Herstellung von organischen Nanopartikeln aus der Lösung entwickelt. Diese sind hervorragend für die Erzeugung von Partikeln im Bereich von 10 nm bis 20 nm geeignet. Sie vereinen eine Reihe von Vorteilen gegenüber den herkömmlichen auf der Verwendung von Emulsionen basierenden Verfahren. Zu den Vorteilen zählen die schnelle Durchführbarkeit, der geringe Aufwand und vor allem der Verzicht auf halogenierte Kohlenwasserstoffe. Unter bestimmten Voraussetzungen ist sogar eine Herstellung ohne die Verwendung von organischen Lösungsmitteln möglich. Das macht diese Methoden besonders für pharmazeutische Anwendungen interessant.

Durch Kombination dieser Verfahren mit der Gelierung gelang die Beladung von Kieselgelen mit organischen Nanopartikeln. Damit ist ein Zugang zu neuen Kompositmaterialien mit vielfältigen Eigenschaften geschaffen. Anhand der aufgeführten Beispiele konnte gezeigt werden, dass eine Variation der Herstellungsparameter eine gezielte Anpassung der beladenen Gele ermöglicht. Abhängig von der gewünschten Anwendung kann somit ein breites Spektrum an Eigenschaften erreicht werden. Zusätzlich gewährleistet die Einbettung in die Kieselgele eine sehr gute Handhabbarkeit der Proben sowie eine dauerhafte Stabilisierung der organischen Partikel gegenüber Ostwaldreifung und Aggregation. Dies macht die Beladung von Kieselgelen zu einer hervorragenden Methode zur Bereitstellung von Nanopartikeln.

Die Anwendungsgebiete für diese Gele sind vielfältig. Im Bereich der Pharmazie könnte auf dieser Grundlage eine neue Art von Medikamenten entwickelt werden. Durch den Einsatz von Nanopartikeln vor allem von schwer wasserlöslichen Verbindungen ist der Zugang zu einer Reihe bisher ungenutzter Wirkstoffe möglich. Aufgrund der sehr geringen Partikelgröße ist der Körper in der Lage, diese Substanzen schnell und gut aufzunehmen. Weiterhin können die Wirkstoffe, bedingt durch die Porenstruktur der Gele, kontinuierlich an die Umgebung abgegeben werden. Hierdurch ist die Herstellung von Arzneimitteln mit lang anhaltender Wirkung (Depoteffekt) möglich.

Begünstigt wird eine Anwendung in der Pharmazie auch durch die Tatsache, dass für die Herstellung der beladenen Gele keine giftigen oder gefährlichen Substanzen verwendet wurden. Dies ist auch ökologisch gesehen von großem Vorteil.

Weitere Einsatzmöglichkeiten liegen beispielsweise in der Nahrungsmittelindustrie. Hier gelten ähnliche Kriterien wie in der Pharmazie. Aber auch in anderen Industriezweigen ist eine Anwendung von beladenen Gelen denkbar. Überall, wo bereits Kieselgele zum Einsatz kommen, können die Produkteigenschaften durch die Einbettung von Farb- und Geruchsstoffen sowie anderen Substanzen verbes-

sert werden. In Bereichen, in denen bisher keine Kieselgele verwendet wurden, müssen die Einsatzmöglichkeiten abgewogen werden. Grundsätzlich ist vor jeder Anwendung eine gezielte Anpassung der Geleigenschaften notwendig, um einen optimalen Nutzen zu erreichen. Damit eröffnet sich Raum für weitere Forschungen, die sich mit den speziellen Einsatzmöglichkeiten der Gele beschäftigen.

Eine Einbettung der Nanopartikel in andere Gele als Kieselgele ist ebenfalls denkbar. Hierdurch können wiederum neue Eigenschaften und Anwendungsgebiete erschlossen werden. Beispielsweise ermöglichen Gele, die sich im Magen-Darm-Trakt besonders gut auflösen, die schnelle Freisetzung einer großen Menge von Nanopartikeln. Diese können sofort aufgenommen werden und führen zu einer schnell einsetzenden Wirkung.

Damit zeigt sich, dass die Forschungen auf diesem Gebiet noch lange nicht abgeschlossen sind und die Durchführung weiterer Untersuchungen von großem Interesse ist.

6 Anhang

Anhang A Puffermischungen nach McIlvain

Tabelle 6.1 Puffermischungen nach McIlvain

pH-Wert	Lösung A / ml	Lösung B / ml
8,0	2,75	97,25
7,6	6,35	93,65
7,2	13,05	86,95
6,8	22,75	77,25
6,4	30,75	69,25

Lösung A: 0,1 mol/l Zitronensäure, Lösung B: 0,2 mol/l Dinatriumhydrogenphosphat

Anhang B Lösungen für Gleichung (3.50)

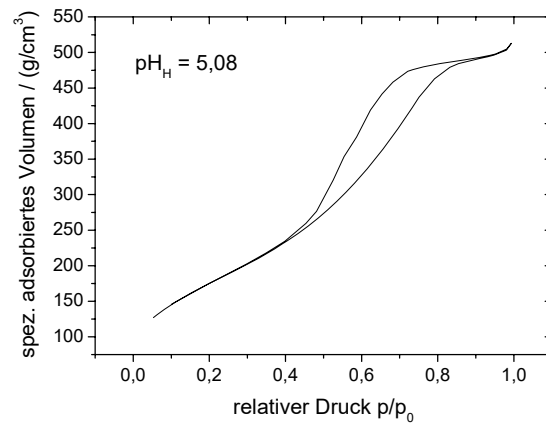
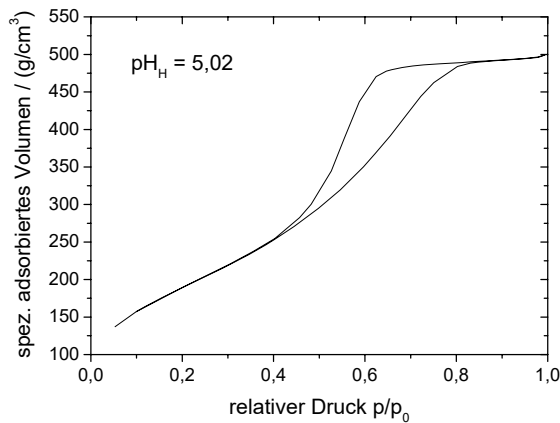
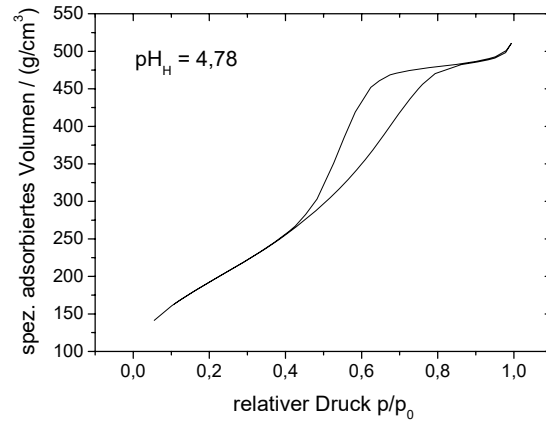
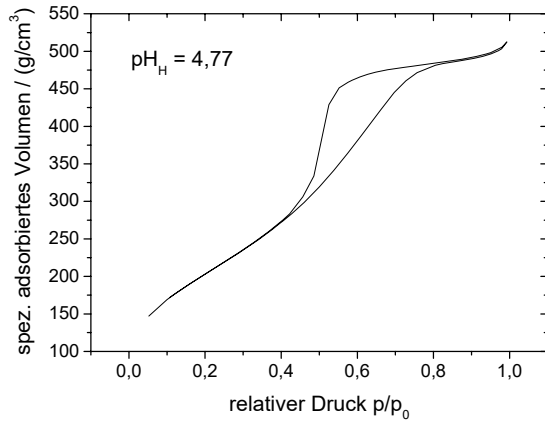
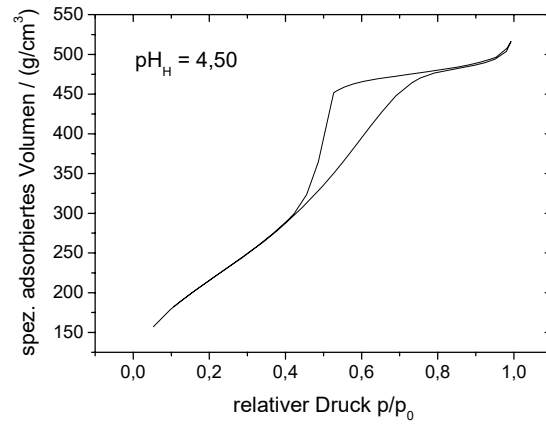
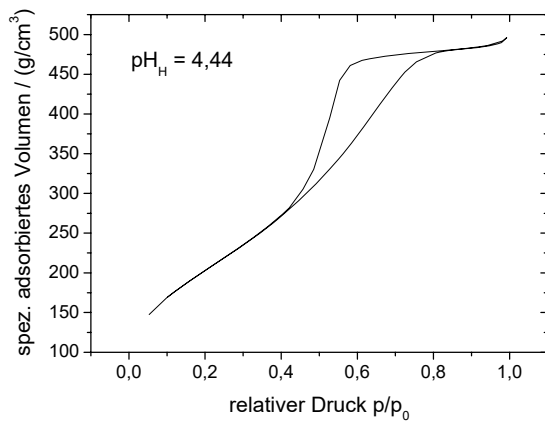
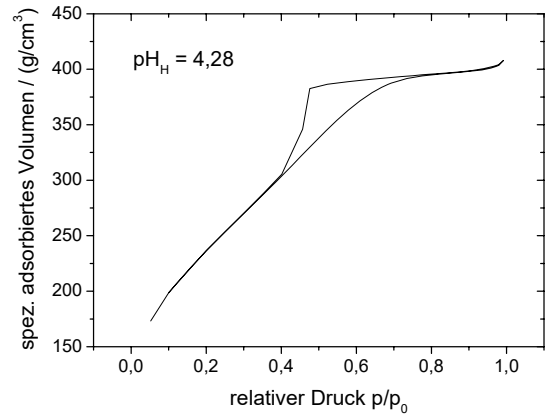
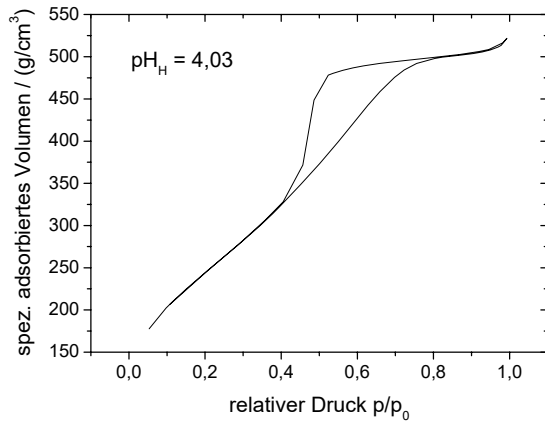
Lösung 1 für x aus Gleichung (3.50):

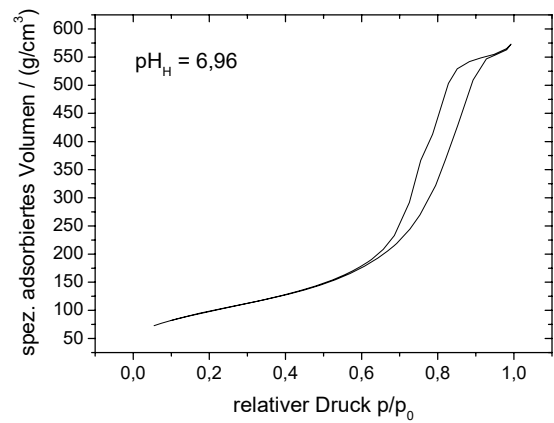
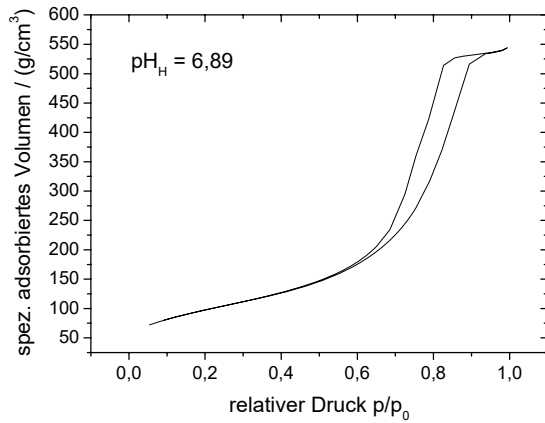
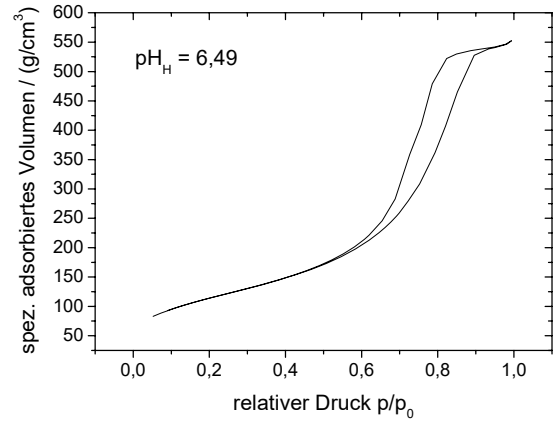
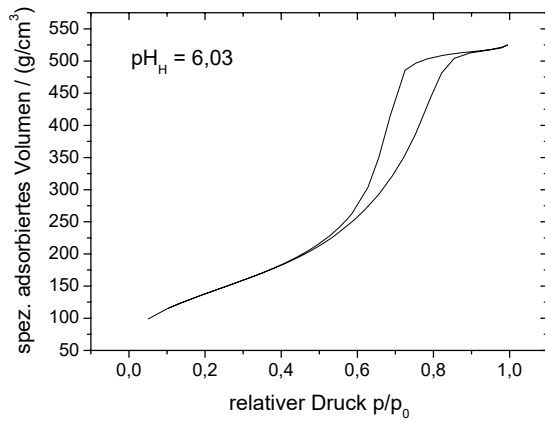
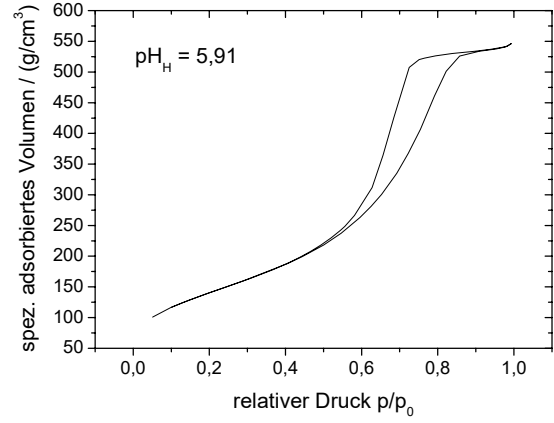
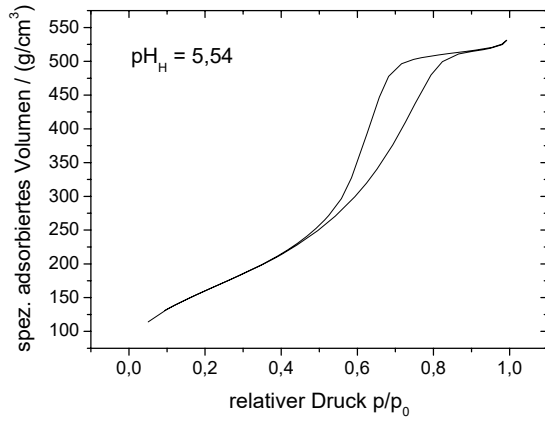
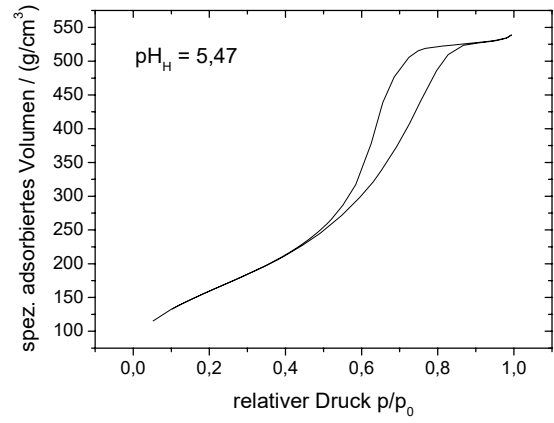
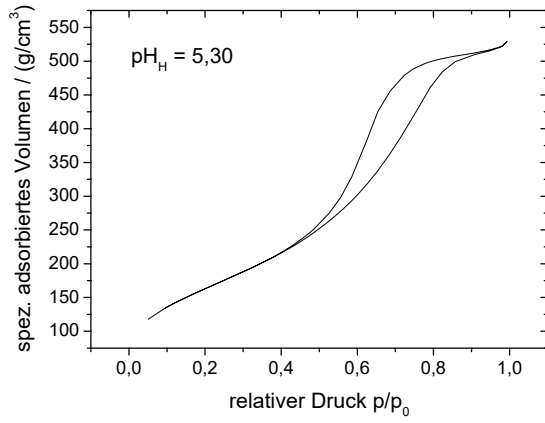
$$\begin{aligned}
 & -\frac{PA}{4} - \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(\sqrt{\left(12 + 3 PA^2 + 4 (-1 + PB) - 12 PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. (4 2^{1/3} (1 - 14 PB + PB^2)) \right) / \left(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB)^2 - 4 (1 - 14 PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} + \right. \\
 & \quad \left. 2 2^{2/3} \left(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB)^2 - 4 (1 - 14 PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} \right) + \\
 & \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\sqrt{\left(8 + 3 PA^2 - 8 PB - (2 2^{1/3} (1 - 14 PB + PB^2)) \right) / \right. \\
 & \quad \left(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB + \right. \\
 & \quad \left. \sqrt{(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB)^2 - 4 (1 - 14 PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} - \\
 & \quad \left. 2^{2/3} \left(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB)^2 - 4 (1 - 14 PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} + \right. \\
 & \quad \left. (3 \sqrt{3} PA (4 + PA^2 - 4 PB)) / \left(\sqrt{\left(12 + 3 PA^2 + 4 (-1 + PB) - 12 PB + \right. \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. (4 2^{1/3} (1 - 14 PB + PB^2)) \right) / \left(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB)^2 - 4 (1 - 14 PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} + \right. \\
 & \quad \left. (1/3) + 2 2^{2/3} \left(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2 (-1 + PB)^3 - 27 PA^2 PB + 72 (-1 + PB) PB)^2 - 4 (1 - 14 PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} \right) \\
 & \quad \left. \left. \left. \left. \left. \right. \right. \right. \right.
 \end{aligned}$$

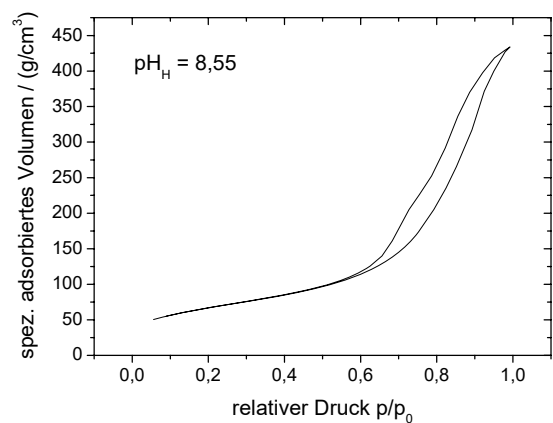
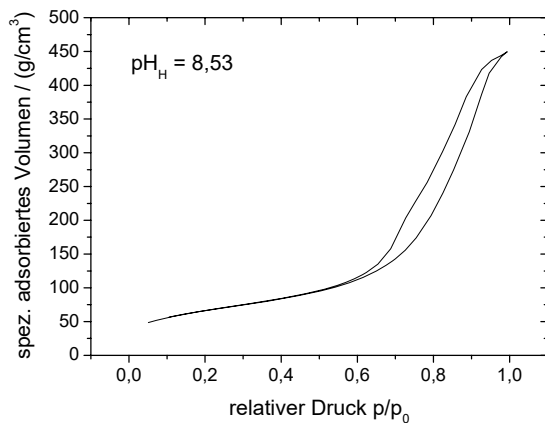
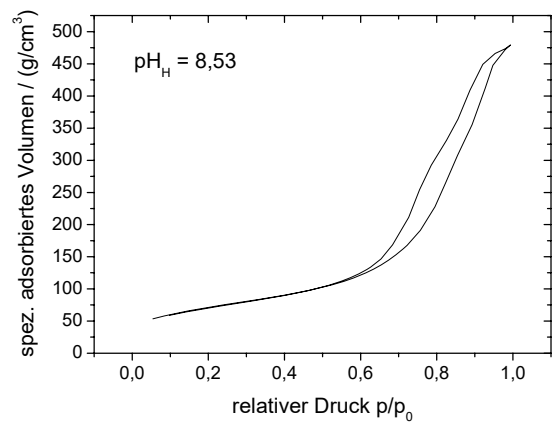
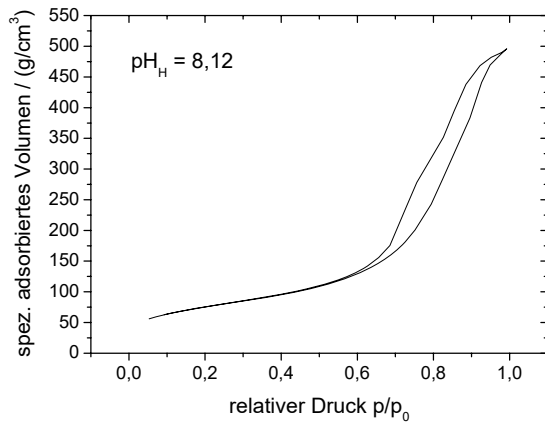
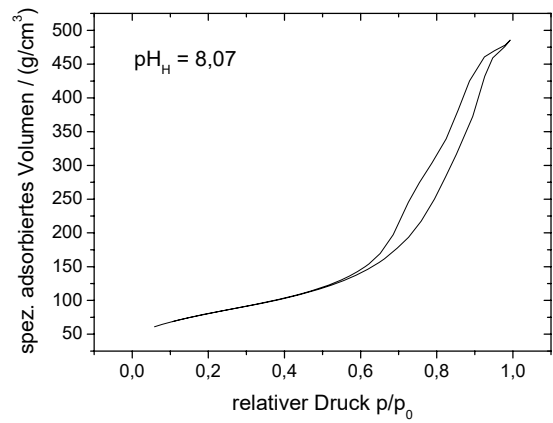
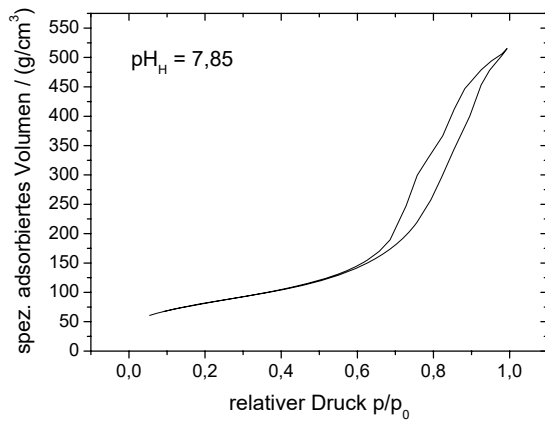
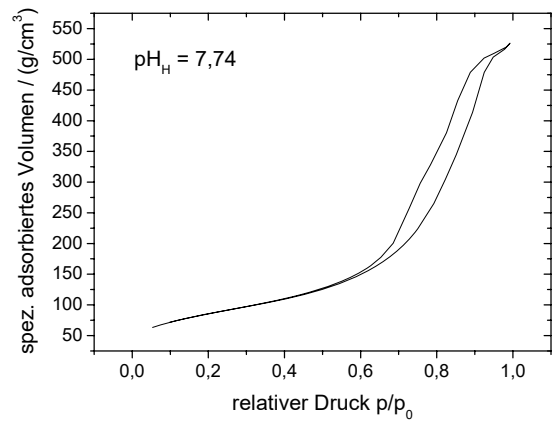
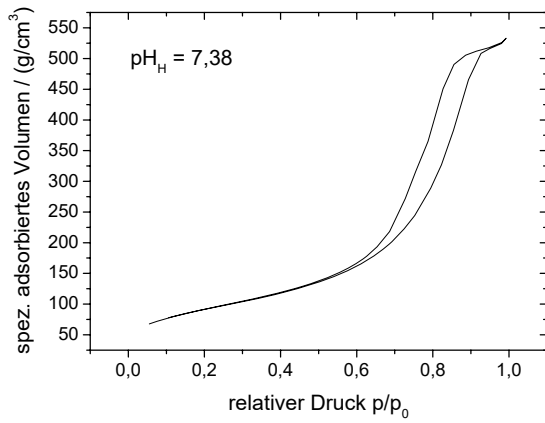
Lösung 2 für x aus Gleichung (3.50):

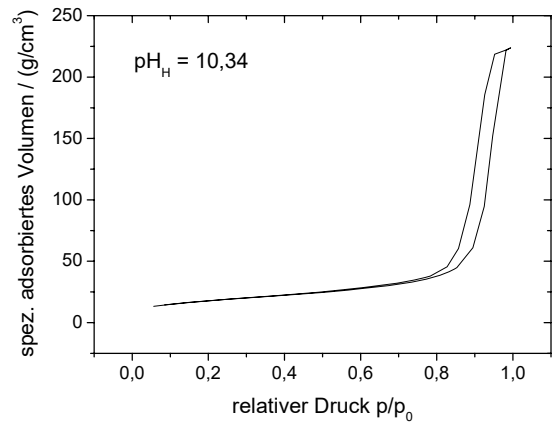
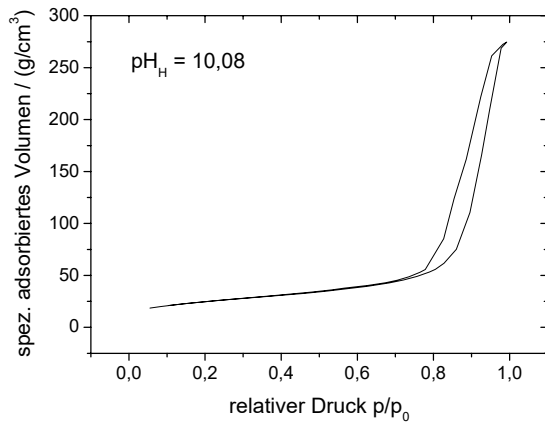
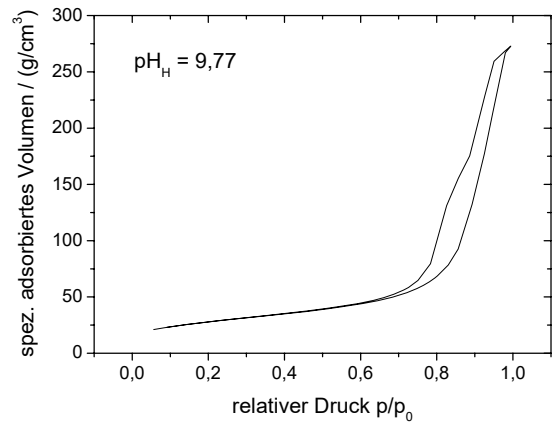
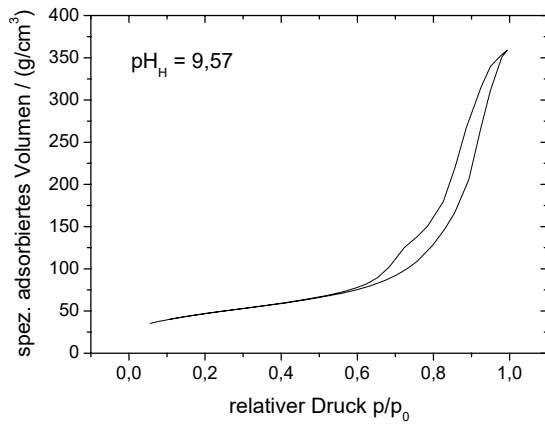
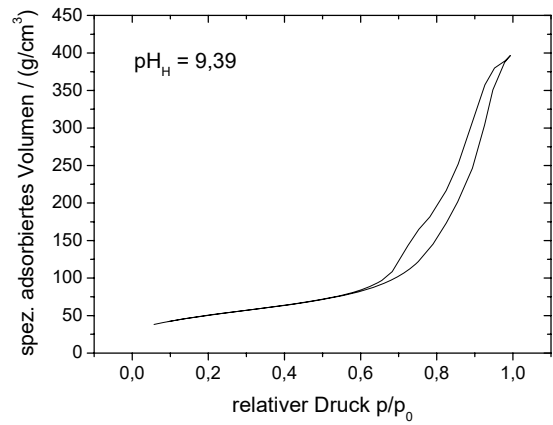
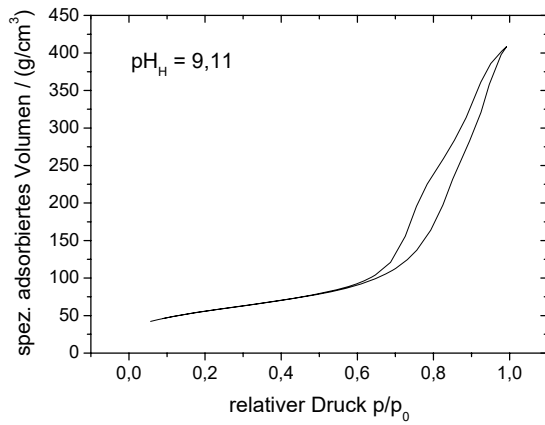
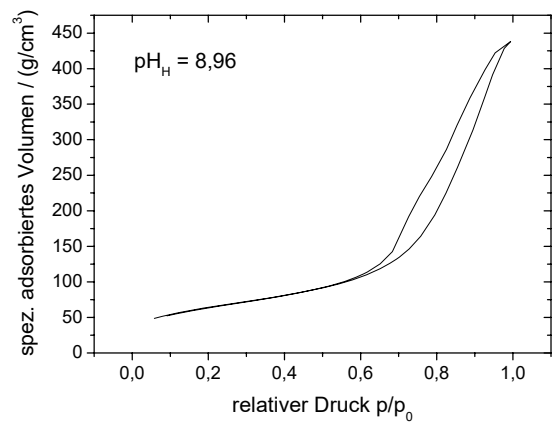
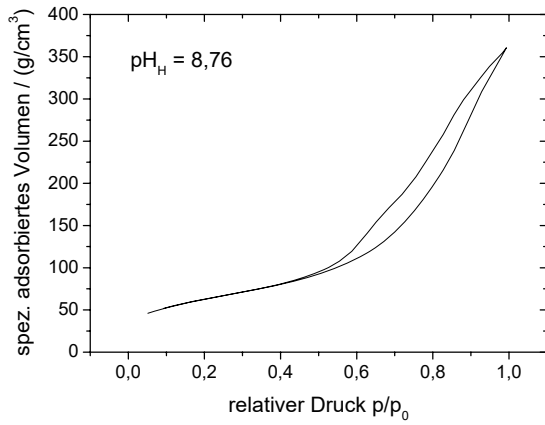
$$\begin{aligned}
 & -\frac{PA}{4} + \frac{1}{4\sqrt{3}} \left(\sqrt{\left(12 + 3PA^2 + 4(-1 + PB) - 12PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. (4 \cdot 2^{1/3} (1 - 14PB + PB^2)) \right) / \left(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB)^2 - 4(1 - 14PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} + \right. \\
 & \quad \left. 2 \cdot 2^{2/3} \left(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB)^2 - 4(1 - 14PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} \right) \Bigg) + \\
 & \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\sqrt{\left(8 + 3PA^2 - 8PB - (2 \cdot 2^{1/3} (1 - 14PB + PB^2)) \right) / \right. \\
 & \quad \left(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB + \right. \\
 & \quad \left. \sqrt{(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB)^2 - 4(1 - 14PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} - \\
 & \quad \left. 2^{2/3} \left(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB)^2 - 4(1 - 14PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} - \right. \\
 & \quad \left. (3\sqrt{3}PA(4 + PA^2 - 4PB)) / \left(\sqrt{\left(12 + 3PA^2 + 4(-1 + PB) - 12PB + \right. \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. (4 \cdot 2^{1/3} (1 - 14PB + PB^2)) \right) / \left(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB)^2 - 4(1 - 14PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} + \right. \\
 & \quad \left. (1/3) + 2 \cdot 2^{2/3} \left(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB + \right. \right. \\
 & \quad \left. \left. \sqrt{(2(-1 + PB)^3 - 27PA^2PB + 72(-1 + PB)PB)^2 - 4(1 - 14PB + PB^2)^3} \right)^{1/3} \right) \Bigg) \Bigg) \Bigg) \Bigg)
 \end{aligned}$$

Anhang C Sorptionsisothermen der hergestellten Gele









Literaturverzeichnis

- [1] Ebelmann, M.; Ann. Chem. Phys., 16 (1846), 129
- [2] Ebelmann, M.; C. R. Acad. Sci., 25 (1847), 854
- [3] Graham, T.; J. Chem. Soc., 17 (1864), 318
- [4] Ostwald, W.; Z. Phys. Chem., 27 (1897), 365
- [5] Rayleigh, L.; Philos. Mag., 38 (1919), 738
- [6] Iler, R. K.; „The Chemistry of Silica“, (1979)
- [7] Stöber, W., Fink, A., Bohn, E.; J. Colloid Interface Sci., 26 (1968), 62
- [8] Artaki, I., Bradley, M., Zerda, T. W., Jonas, J., Orclé, G., Hench, L. L.; in „Science of Ceramic Chemical Processing“, (1986), 73
- [9] Hench, L. L., Orclé, G.; J. Non-Cryst. Solids, 82 (1986), 1
- [10] Brinker, C. J., Scherer, G. W.; Sol-Gel Science, (1989)
- [11] Garofalini, S. H., Martin, G.; J. Phys. Chem., 98 (1994), 1311
- [12] Rao, N. Z., Gelb, L. D.; J. Phys. Chem. B, 108 (2004), 12418
- [13] Merrill, R. C., Spencer, R. W.; J. Phys. Colloid Chem., 54 (1950), 806
- [14] Matijević, E., Her, Y.-S.; in „Nanoparticles in Solids and Solutions“, (1996), 189
- [15] Nagy, J. B., Barette, D., Fonseca, A., Jeunieu, L., Monnoyer, P., Piedigrosso, P., Ravet-Bodart, I., Verfaillie, J.-P., Wathelet, A.; in „Nanoparticles in Solids and Solutions“, (1996), 71
- [16] Debuigne, F., Jeunieu, L., Wiame, M., Nagy, J. B.; Langmuir, 16 (2000), 7605
- [17] Devissaguet, J.-P., Fessi, C., Puisieux, F., Thies, C.; Pat. US 5118528
- [18] Böttcher, H., Slowik, P., Süß, W.; J. Sol-Gel Sci. Technol., 13 (1998), 277
- [19] Kangasniemi, I., Ahola, M., Kurkela, K., Fagerholm, H., Kiesvaara, J., Korteso, P., Saarinen, N., Yli-Urpo, A.; Pat. WO 9745367, (1997)
- [20] Brinker, J. C., Bhatia, R., Ashley, C. S., Singh, A. K.; Pat. US 6495352, (2002)
- [21] Barbé, C., Barlett, J., Kong, L., Finnie, K., Lin, H. Q., Larkin, M., Calleja, S., Bush, A., Calleja, G.; Adv. Mater. 16 (2004), 1959
- [22] Breyer, T., Breitbarth, F.W., Vogelsberger, W.; Bulletin Pol. Academy Sciences Chem., 48 (2000), 325
- [23] Brunauer, S., Emmett, P., Teller, E.; J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938), 309
- [24] Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P.; J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951), 373
- [25] Gelb, L. G., Gubbins, K. E.; Fundamentals of Adsorption 6, (1999), 551
- [26] Wiese, H.; GIT Fachz. Lab., 4 (1992), 385
- [27] Wiese, H.; GIT Fachz. Lab., 10 (1992), 1029
- [28] Wiese, H.; GIT Fachz. Lab., 7 (1992), 762
- [29] Becker, R., Döring, W.; Ann. d. Phys., 24 (1935), 719
- [30] Volmer, M., Weber, A.; Z. Phys. Chemie, 119 (1926), 277
- [31] Vogelsberger, W., Seidel, A., Breyer, B.; Langmuir, 18 (2002), 3027

- [32] Senger, B., Schaaf, P., Corti, D. S., Bowles, R., Voegel, J.-C., Reiss, H.; *J. Chem. Phys.*, 110 (1999), 6421
- [33] Reguera, D., Bowles, R. K., Djikaev, Y., Reiss, H.; *J. Chem. Phys.*, 118 (2003), 340
- [34] Vogelsberger, W.; *J. Chem. Phys.*, 105 (2001), 11559
- [35] Vogelsberger, W.; *J. Chem. Phys.*, 107 (2003), 9669
- [36] Löbbus, M.; Promotionsarbeit, FSU-Jena (1999)
- [37] Roelofs, F., Vogelsberger, W.; *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 11308
- [38] Seidel, A.; Promotionsarbeit, FSU-Jena (1995)
- [39] Breyer, T.; Promotionsarbeit, FSU-Jena (2003)
- [40] Schulze, H.; Diplomarbeit, FSU-Jena (1988)
- [41] Iler, R., K.; „Colloid Chemistry of Silica and Silicates“, (1955)
- [42] Strazhesko, D. N.; „Adsorption and Adsorbents“, Vol. I, 1973
- [43] Okkerse, C., de Boer, J. H.; in de Boer „Reactivity of Solids“ (1960), 240
- [44] Goto, K.; *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect.*, 76 (1955), 1364
- [45] Belyakov, V. N., Soltiuskii, N. M., Strazhesko, D. N., Strelko, V. V.; *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)*, 40 (1974), 236 [*Chem. Abstr.*, 81, 30378]
- [46] Brunet, F., Cabane, B.; *J. Non-Crist. Solids*; 163 (1993), 211
- [47] Baumann, H.; *Kolloid Z.*, 162 (1959), 28
- [48] Strelko, V. V.; *Kolloidn. Zh.*, 32 (1970), 430
- [49] Löbbus, M., Vogelsberger, W., Sonnefeld, J., Seidel, A.; *Langmuir*, 14 (1998), 4386
- [50] Tucker, M. G., Dove, M. T., Keen, D. A.; *J. Phys.: Condens. Matter*, 12 (2000), L425
- [51] Schindler, P., Kamber, H. R.; *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968), 1781
- [52] Sonnefeld, J.; *J. Colloid Interface. Sci.*, 155 (1993), 191
- [53] Brunauer, S.; „The Adsorption of Gases and Vapors“, *Physical Adsorption*, Vol. 1
- [54] Carman, P. C.; *J. Phys. Chem.*, 57 (1953), 56
- [55] Coelingh, M. B.; *Kolloid Z.*, 87 (1939), 251
- [56] de Boer, J. H.; „The Structure and Properties of Porous Materials“, (1958)
- [57] Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. S., Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940), 1723
- [58] Coudurier, M., Baudru, R., Donnet, J. B.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9 (1971), 3147, 3154, 3161
- [59] Unger, K.; *Angew. Chem.*, 84 (1972), 331
- [60] Birch, D. J. S., Geddes, C. D.; *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 112 (2000), 311
- [61] Norisuye, T., Inoue, M., Shibayama, M., Tamaki, R., Chujo, Y.; *Macromolecules*, 33 (2000), 900
- [62] Monnoyer, P., Fonseca, A., Nagy J. B.; *Coll. Surface A*, 100 (1995), 233
- [63] Zhang, Z., Patel, R. C., Kothari, R., Johnson, C. P., Friberg, S. E.; *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000), 1176
- [64] Nagy, J. B., Barette, D., Fonseca, A., Jeunieu, L., Monnoyer, P., Piedigrosso, P., Ravet-Bodart, I., Verfaillie, J.-P., Wathélet, A.; *NATO ASI Ser., Ser. 3*, 18 (1996), 71
- [65] Uyeda, R.; *Process in Material Science Vol. 35* (1991), 1

- [66] Chow, G. M., Gonsalves, K. E.; in "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", (1996), 55
- [67] El-Shall, M. S., Edelstein, A. S.; in "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", (1996), 13
- [68] Horn, D., Rieger, J.; *Angew. Chemie*, 113 (2001), 4460
- [69] Schröder, C., Roth, M., Dolhaine, H., Hempelmann, R., Kintrup, L.; Pat. DE 19856728 A1
- [70] Machatha, S. G.; *Int. J. of Pharm.*, 283 (2004), 83
- [71] Suslick, K. S.; „Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects“, (1988)
- [72] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T.-W., Olsen, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 10835
- [73] Sonwane, C. G., Bhatia, S. K., Calos, N.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998), 2271
- [74] Sonwane, C. G., Bhatia, S. K.; *Chem. Eng. Sci.*, 53 (1998), 7821
- [75] Birckner, E., Grummt, U.-W., Göller, A. H., Pautzsch, T., Egbe, D. A. M., Al-Higari, M., Klemm, E.; *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001), 10307