

CHROM. 5671

CHARAKTERISIERUNG DER GAS-CHROMATOGRAPHISCHEN
TRENNEIGENSCHAFTEN VON N-METHYLACETAMID MITTELS
INFRAROTSPEKTROSKOPISCHER FREQUENZVERSCHIEBUNGEN
UND SELEKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN

III. MITT. DIE KLASSIFIZIERUNG GAS-CHROMATOGRAPHISCHER
TRENNFLÜSSIGKEITEN UND DIE BERECHNUNG VON RETENTIONEN
MITTELS INFRAROTSPEKTROSKOPISCHER MESSUNGEN

WILHELM ECKNIG UND ETTA LENZ

*Zentralinstitut für physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie, Berlin-Adlershof (D.D.R.)*

(Eingegangen am 3. Mai 1971; geänderte Fassung am 20. August 1971)

SUMMARY

Characterisation of the gas chromatographic separation properties of N-methylamide by means of infrared spectroscopic frequency shifts and selectivity coefficients. III. Classification of gas chromatographic liquid phases and calculation of retention data by means of infrared spectroscopic measurements

Relative retention volumes and retention indices are of the greatest value in the case of those gas chromatographic samples which induce the highest frequency shifts in the infrared spectrum of the liquid phase in which the samples are dissolved. A degree of selectivity sufficient for the separation of substances that have the same boiling point can be expected in those cases where there are significant differences in infrared frequency shifts. The infrared spectroscopic measurements, which are simple and can be carried out rapidly, yield experimental values which give information about polar intermolecular forces, activity coefficients and selectivity coefficients in gas chromatographic systems. The frequency shifts are useful both for the choice of selective liquid phases and for the interpretation of gas chromatograms.

EINFÜHRUNG

Amide niedriger Carbonsäuren sind auf Grund der hohen Polarität als Trennflüssigkeit für die Gas-Flüssig-Chromatographie interessant. So untersuchten KEULEMANS *et al.*¹ sowie BLOCH² das N,N-Dimethylformamid, PODBIELNIAK UND PRESTON³ sowie NOVÁK UND JANÁK⁴ das Formamid, MORROW UND BUCKLEY⁵ das Diäthylformamid und TENNEY⁶ das Diphenylformamid. Von PACÁKOVÁ UND SMOLKOVÁ⁷ wurde das gas-chromatographische Verhalten des Diphenylformamids im Schmelz-

punktbereich untersucht. FRISONE⁸ schlägt die Verwendung von N,N-Bis-(cyano-äthyl)formamid als gas-chromatographische Trennflüssigkeit vor. Neuerdings wird von MATHEWS *et al.*⁹ die Verwendung von Polyamiden aus höheren Dicarbonsäuren (bis C = 36) und sekundären Diaminen vom Piperazin- und Piperidintyp für die Gas-Chromatographie von hochsiedenden Paraffinen, Estern, Zuckern und Steroiden bei 300° vorgeschlagen. Über die Verwendung von Polyamiden in der Flüssig-Flüssig-Chromatographie berichten ENDRES UND HÖRMANN¹⁰.

Mit 0.264 Torr bei 30° liegt der Dampfdruck von N-Methylacetamid zwar über dem des Formamids (0.05 Torr bei 30°) aber wesentlich unter dem des Dimethylformamids (4.5 Torr bei 30°). N-Methylacetamid ist im Gegensatz zu dem höher siedenden Diphenylformamid bei Zimmertemperatur flüssig. Zur Charakterisierung des gas-chromatographischen Verhaltens von N-Methylacetamid wurden von uns relative Retentionsdaten sowie die Retentionsindices einer Reihe unpolarer und polarer Substanzen gemessen. Für N-Methylacetamid liegt die maximale Arbeitstemperatur in der Gas-Flüssig-Chromatographie bei 60°, wenn mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gearbeitet wird. Bei Anwendung eines Flammenionisationsdetektors dürfte sie nur wenig über Raumtemperatur liegen.

Die spezifischen zwischenmolekularen Wechselwirkungen der C=O- und N-H-Gruppe mit den gas-chromatographischen Proben während des Trennprozesses sollten in Anlehnung an frühere Untersuchungen^{11,12} zusätzlich durch IR-spektroskopische Messungen charakterisiert werden. IR-spektroskopische Untersuchungen über Molekülwechselwirkungen von N-Methylacetamid mit verschiedenen polaren Lösungsmitteln publizierten CUTMORE UND HALLAM¹³. In der vorliegenden Arbeit wird das als Trennflüssigkeit eingesetzte N-Methylacetamid in idealer Verdünnung (der IR-spektroskopische Messwert ist unabhängig von weiterer Konzentrationserniedrigung¹⁴) in den verschiedenen gas-chromatographischen Proben gelöst und die IR-Absorption der C=O- sowie N-H-Valenzschwingungsfrequenzen gemessen. Die beobachteten Frequenzverschiebungen gestatten Rückschlüsse auf die relativen Aktivitätskoeffizienten bzw. Selektivitätskoeffizienten sowie auf die Elutionsreihenfolge gleichsiedender Verbindungen bei der gas-chromatographischen Trennung. In ähnlicher Weise sollten durch IR-spektroskopische Daten auch Aussagen über die bei der extraktiven Destillation wirksamen relativen Aktivitätskoeffizienten möglich sein. Z.Z. wird N-Methylacetamid hauptsächlich als Lösungsmittel verwendet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Untersuchung des gas-chromatographischen Verhaltens von N-Methylacetamid als Trennflüssigkeit wurden die Retentionsdaten für Substanzen verschiedener Verbindungsklassen unter folgenden Arbeitsbedingungen gemessen:

Gerät: Research Chromatograph, Modell 5754 A (Hewlett-Packard).

Säule: 1.5 m lang, 2 mm Innendurchmesser.

Trennflüssigkeit: N-Methylacetamid*.

Trägermaterial: Porolith (0.2–0.315 mm).

Lieferer: VEB Berlin-Chemie.

Nachbehandlung: säuregewaschen, Silanisierung mit Hexamethyldisilazan.

* Das N-Methylacetamid wurde auf Anregung von Dipl.-Chem. S. SCHNORR vom VEB Berlin-Chemie für die Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Verhältnis von Trennflüssigkeit/Träger: 10:90 Gew.-Teile.

Trennstufenhöhe für Benzol bei 55°: 1.22 mm.

Trärgas: 1.2 l Wasserstoff/Std. (gemessen bei 23.5°, 760 Torr).

Säulentemperatur: 55°.

Probenmenge: 0.15 μ l.

Dosierung: Hamilton-Spritze mit automatischer Startpunktmarkierung.

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

Die auf *n*-Hexan bezogenen relativen Retentionsvolumina und die Retentionsindices nach KOVATS sind der Tabelle I zu entnehmen. Für *n*-Hexan wurde aus den experimentellen Werten von *n*-C₆, *n*-C₆ und *n*-C₇ in üblicher Weise der Retentionsindex berechnet. Die Abweichung um zwei Einheiten vom theoretischen *n*-Hexan-Wert 600 gibt einen Hinweis auf die Genauigkeit der angegebenen Indices.

Für die IR-spektroskopische Untersuchung des Lösungsmittelleffektes wurden 0.1 M Lösungen von N-Methylacetamid in den gas-chromatographischen Proben hergestellt und die C=O- sowie die N-H-Bande im IR-Spektrum gemessen. Die angegebenen Frequenzverschiebungen wurden auf die in *n*-Hexan gemessenen Frequenzen bezogen. Eine Beeinflussung der Frequenzverschiebungen durch die Eigenassoziation des N-Methylacetamids war bei der gewählten Konzentration nicht zu beobachten. Die IR-spektroskopischen Messungen wurden mit dem Doppelstrahl-spektralphotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss, Jena, bei 40° durchgeführt. Es wurde versucht, störende Banden des Lösungsmittels durch Kompensation mit reinem Lösungsmittel zu eliminieren. Das war jedoch nicht in allen Fällen möglich, so dass einige Werte nicht gemessen werden konnten. Zu jedem Messwert wurde ein Eichwert aufgenommen. Die Genauigkeit der Frequenzverschiebungen ist für C=O ± 1 cm⁻¹ und für N-H ± 3 cm⁻¹. Die Frequenzverschiebungen der C=O- und N-H-Valenzschwingungen sind in Tabelle I zusammengestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die für die Gas-Chromatographie interessanten "polaren" Eigenschaften des N-Methylacetamids resultieren aus dem hohen Dipolmoment von 3.86 D (gemessen in Benzol)¹⁵, der hohen Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 150$ bei 50°¹⁶ sowie den assoziierenden Eigenschaften der C=O- und N-H-Gruppen. Das Molekül bildet sowohl mit Protonendonatoren als auch mit Protonenakzeptoren starke Wasserstoffbrückenbindungen. Die grosse Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und das deutlich niedrigere Dipolmoment von 3.71 D im gasförmigen Zustand weisen auf eine intensive Eigenassoziation des flüssigen N-Methylacetamids hin¹⁶. Aus allem folgt eine schlechte Löslichkeit für Kohlenwasserstoffe, so dass diese bei der gas-chromatographischen Analyse wesentlich schneller als polare Substanzen vergleichbaren Siedepunktes eluiert werden. Im Bereich zwischen *n*-Pentan und *n*-Undekan wurde eine lineare Abhängigkeit des logarithmierten relativen Retentionsvolumens der Paraffine von der C-Atomzahl gefunden. N-Methylacetamid zeigt eine hohe Selektivität bei der Trennung gleichsiedender Verbindungen.

In Tabelle I sind die 24 Substanzen nach gleichen bzw. sehr ähnlichen Siedepunkten in Gruppen zusammengestellt. Innerhalb dieser Gruppen sind die Substanzen in der Reihenfolge steigender Retentionsindices angeordnet. Daneben sind die auf γ_B^0 (B = *n*-Hexan) bezogenen reziproken Werte der relativen Aktivitätskoeffizienten

TABELLE I

IN GRUPPEN VERGLEICHBARER SIEDEPUNKTE GEORDNETE GAS-CHROMATOGRAPHISCHE PROBEN

Nr.	Substanz	Sdp. ₇₆₀ (°C)	V _{ret}	I	$\gamma_{ret} = \frac{\gamma_B^0 \gamma_1^0}{\gamma_B^0 \gamma_1^0}$	$\sigma = \gamma_1^0 \gamma_2^0$	$\mu(D)$ (ref. 17)	$\Delta\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_{N-H}$ (cm ⁻¹)
1	n-Hexan	68.80	I	602	I		0	0	0
2	Schwefelkohlenstoff	46.50	1.344	637	2.910		0	20	17
3	Äthylbromid	38.40	1.942	694	5.391	1.855	2.00	28	34
4	Chloroform	61.30	15.720	947	20.499		1.05	45	13
5	Methanol	64.65	17.500	969	18.113	0.884	1.69	50	
6	Propylbromid	71.00	4.220	780	3.992	0.959	2.01	27	38
7	Äthyljodid	72.40	4.221	783	3.828		1.90	30	42
8	Butylchlorid	77.80	4.558	791	3.295		2.00	24	28
9	Tetrachlorkohlenstoff	76.70	5.182	816	4.120	3.93	0	24	6
10	Äthanol	78.37	22.263	987	12.953	3.15	1.68	50	
11	Cyclohexan	80.74	2.169	702	1.466		0	6	1
12	Benzol	81.10	6.690	846	4.529		0	27	34
13	Acetonitril	81.80	10.783	905	6.800	1.5	3.96	36	70
14	Cyclohexen	82.80	3.495	753	2.65		0	15	
15	Isopropanol	82.50	26.105	1024	12.293	4.64	1.69	47	
16	Diäthylsulfid	88.00	6.536	840	3.255		1.51	26	
17	Propionitril	97.10	15.468	942	5.66		3.96	33	70
18	n-Propanol	97.40	51.667	1099	12.142	2.148	1.69	48	
19	Butylbromid	101.60	8.797	879	2.912		2.00	27	28
20	Nitromethan	101.20	22.908	1021	6.849	2.35	3.50	38	35
21	Toluol	110.63	14.320	943	3.365		0.37	24	39
22	Nitroäthan	114.00	30.946	1059	5.942	1.767	3.58	34	40
23	Pentanthiol	131.60	17.879	984	2.231		1.50	30	
24	Nitropropan	125.00	52.377	1122	5.238	2.35	3.57	33	38

angegeben, die unter Berücksichtigung der Dampfdrucke aus den relativen Retentionsvolumina nach der Beziehung

$$V_{\text{rel}} = \frac{V_i}{V_B} = \frac{\gamma_B^0 \cdot p_B^0}{\gamma_i^0 \cdot p_i^0}$$

$$\frac{\gamma_B^0}{\gamma_i^0} = \frac{p_i^0}{p_B^0} \cdot V_{\text{rel}}$$

berechnet wurden.

Aus den relativen Aktivitätskoeffizienten werden die Selektivitätskoeffizienten erhalten¹⁸, die ein anschauliches quantitatives Mass für die Auftrennung zweier gleichsiedender Verbindungen an einer selektiven Trennflüssigkeit darstellen. σ ist definitionsgemäss das Verhältnis zweier Aktivitätskoeffizienten für $p_1^0 = p_2^0$. Die Unterschiede der Aktivitätskoeffizienten resultieren hauptsächlich aus unterschiedlichen zwischenmolekularen Kräften zwischen den polaren Gruppen des N-Methylacetamids und dem jeweiligen Probenmolekül. Im klassischen elektrostatischen Sinne sind dafür vor allem die Dipol-Dipol- und die Dipol-Induktionskräfte verantwortlich. Die ebenfalls in Tabelle I angegebenen Dipolmomente zeigen jedoch deutlich, dass die unterschiedlichen zwischenmolekularen Kräfte keinesfalls allein durch die Dipolmomente der Moleküle erklärt werden können. Es ist nicht möglich, aus den Dipolmomenten auf das gas-chromatographische Verhalten polarer Verbindungen zu schliessen. Bessere Voraussagen über die Selektivitätskoeffizienten liefern dagegen IR-spektroskopische Frequenzverschiebungen der Valenzschwingungen der polaren Gruppen des N-Methylacetamids, die in Modell-Lösungen aus Trennflüssigkeit und Proben gemessen werden. Hierbei wird wie in den Arbeiten von ECKNIG *et al.*^{11,12} angenommen, dass die für die gas-chromatographische Selektivität massgeblichen polaren Anteile der zwischenmolekularen Kräfte durch Assoziation zwischen den polaren Gruppen von Gelöstem und Lösungsmittel hervorgerufen werden und die resultierenden Assoziationskräfte durch IR-spektroskopische Messwerte beschrieben werden können. Die Ergebnisse sind ebenfalls aus Tabelle I ersichtlich.

Wie bereits im experimentellen Teil beschrieben wurde, herrschen in der verwendeten Modell-Lösung umgekehrte Konzentrationsverhältnisse verglichen mit denen während der gas-chromatographischen Trennung. Dennoch sind die erhaltenen Frequenzverschiebungen von C=O und N-H ein repräsentatives Mass für die in der Trennsäule wirksamen Kräfte, da durch die Molekülwechselwirkung die Kraftkonstanten beider in Wechselwirkung stehenden Gruppen beeinflusst werden. Benutzt man die in *n*-Hexanlösung gemessene IR-Frequenz der C=O- bzw. N-H-Valenzschwingung als Bezugspunkt, so sind die unter dem Einfluss der gas-chromatographischen Proben erhaltenen Änderungen der IR-Frequenz

$$\Delta v_j^{\text{Ass}} = v_{j(\text{n-Hexan})} - v_{j(\text{Trennflüssigkeit})}$$

wobei

$$j = \text{C=O bzw. N-H}$$

ein Mass für die polaren Kohäsionskräfte, die zwischen den Proben und der Trennflüssigkeit herrschen.

Auf Grund der Proportionalität zwischen $\Delta\nu^{\text{Ass}}$ und ΔH^{Ass} (ref. 11) und der Additivität von zwischenmolekularen Kräften, welche in erster Näherung auch für gas-chromatographische Systeme angenommen werden kann^{12,10}, ist zwischen den relativen Aktivitätskoeffizienten und den Frequenzverschiebungen eine lineare Korrelation zu erwarten, wenn die betreffende funktionelle Gruppe den massgeblichen Beitrag zu den zwischenmolekularen Kräften liefert und die Assoziationsentropie konstant ist. Wie Fig. 1 zeigt, scheint dies im vorliegenden Modell für die Carbonylgruppe zuzutreffen. Die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gerade beschreibt recht gut eine lineare Korrelation zwischen $\lg \gamma_B/\gamma_I$ und $\Delta\nu_{\text{C=O}}$. Für die NH-Gruppierung wird dagegen ein einfacher funktioneller Zusammenhang zwischen $\lg \gamma_B/\gamma_I$ und $\Delta\nu_{\text{N-H}}$ nicht gefunden (Fig. 2).

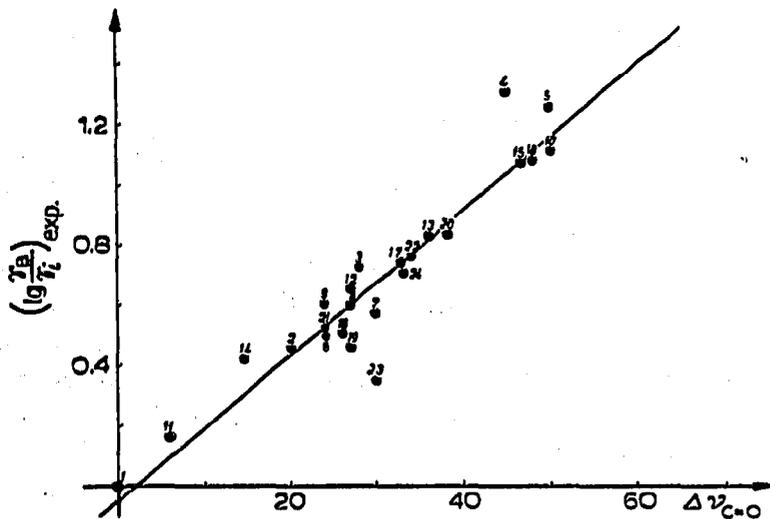


Fig. 1. Zusammenhang zwischen relativem Aktivitätskoeffizienten und C=O-Valenzschwingung des N-Methylacetamids. Die Nummern der gas-chromatographischen Proben werden in der Tabelle I erklärt.

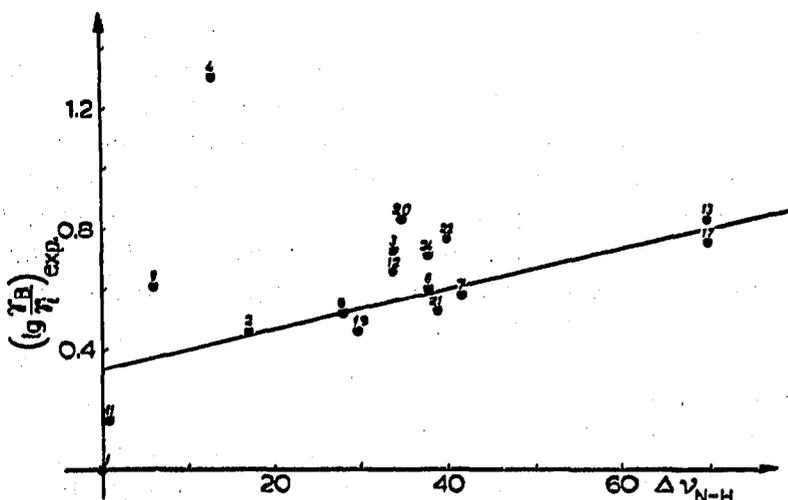


Fig. 2. Zusammenhang zwischen relativem Aktivitätskoeffizienten und N-H-Valenzschwingung des N-Methylacetamids. Die Nummern der gas-chromatographischen Proben werden in der Tabelle I erklärt.

Erwartungsgemäss werden bei schwachen Protonenakzeptoren wie z.B. Chloroform, welche nur schwache H-Brücken bilden und deshalb auch nur geringe Beiträge zur Gesamtwechselwirkung liefern, besonders grosse Abweichungen von der ausgleichenden Geraden gefunden. Eine auf Basis von IR-spektroskopischen Daten geführte Diskussion der Rolle der NH-Gruppe im System Probe-Trennflüssigkeit muss jedoch unvollständig bleiben, da die starken Wechselwirkungspartner wie Alkohole und Thioalkohole auf Grund von Überlagerungen zwischen NH- und OH- bzw. SH-Banden im IR-Spektrum messtechnisch nicht mit erfasst werden können.

Ein Vergleich der Messpunkte von Substanzen mit verschiedenen funktionellen Gruppen in einem Diagramm sowie die Gegenüberstellung der Messpunkte von Substanzen mit gleichen funktionellen Gruppen in beiden Diagrammen zeigt ganz offensichtlich, dass der Einfluss und die Rolle der einzelnen Wechselwirkungstypen, insbesondere von Dipol-Dipol-Kräften und H-Brückenbindungen, durch die relativen Beträge der Frequenzverschiebungen deutlich zum Ausdruck kommen. So werden z.B. die Möglichkeiten detaillierter Aussagen über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen mittels Frequenzverschiebungen an der Gegenüberstellung von Chloroform (Punkt 4) und Alkylnitrilen (Punkte 13 und 17) in der Fig. 1 und 2 deutlich. Während das Chloroform auf Grund seiner H-Brücken-Wechselwirkung mit der C=O-Gruppe stark assoziiert, findet mit der N-H-Gruppe naturgemäss nur die schwächere Dipol-Dipol-Assoziation statt. Demgegenüber zeigen die Nitrile auf Grund von möglichen H-Brücken starke Wechselwirkungen mit der N-H-Gruppe, während die zur C=O-Gruppe entwickelten Kräfte nur den Charakter einer normalen Dipol-Dipol-Wechselwirkung haben. Der Aktivitätskoeffizient von Chloroform wird also hauptsächlich durch zwischenmolekulare Wechselwirkung mit der C=O-Gruppe, der der Nitrile durch Wechselwirkung mit der N-H-Gruppe bestimmt. In beiden Fällen zeigt sich, dass die H-Brückenbindungen stärker sind als die Kohäsionskräfte gewöhnlicher Dipol-Dipol-Assoziate.

ZUSAMMENFASSUNG

Relative Retentionsvolumina und Retentionsindices sind von den Substanzen am grössten, die im IR-Spektrum der Trennflüssigkeit die grössten Frequenzverschiebungen induzieren. Bei signifikanten Unterschieden der Frequenzverschiebungen kann eine für die Trennung gleichsiedender Substanzen ausreichende Selektivität erwartet werden. Die einfach und schnell ausführbaren IR-spektroskopischen Messungen liefern Messwerte, welche Aussagen über die polaren zwischenmolekularen Kräfte, Aktivitätskoeffizienten und Selektivitätskoeffizienten in gas-chromatographischen Systemen gestatten. Die Frequenzverschiebungen sind brauchbare Hilfsmittel zur Auswahl von selektiven stationären Phasen sowie für die Identifizierung von Gas-Chromatogrammen.

DANK

Herrn Prof. H. KRIEGSMANN danken wir für die Förderung der Arbeit.

LITERATUR

- 1 A. I. M. KEULEMANS, A. KWANTES UND P. ZAAL, *Anal. Chim. Acta*, 13 (1955) 357.
- 2 M. G. BLOCH, in M. J. NOEBELS, R. F. WALL UND N. BRENNER (Herausgeber), *Gaschromatography 1959*, Academic Press, New York, 1961, S. 133.
- 3 W. J. PODBIELNIAK, UND S. T. PRESTON, *Petrol. Refiner*, 35 (1956) 215.
- 4 J. NOVÁK UND J. JANÁK, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 265.
- 5 H. M. MORROW UND K. N. BUCKLEY, *Petrol. Refiner*, 36 (1957) 157.
- 6 H. M. TENNEY, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 2.
- 7 V. PACÁKOVÁ UND W. SMOLKOVÁ, *Chromatographia*, 3 (1970) 260.
- 8 G. F. FRISONE, *Nature*, 193 (1962) 370.
- 9 R. G. MATHEWS, R. D. SCHWARTZ, J. E. STOFFER UND B. C. PETTITT, in A. ZLATKIS (Herausgeber), *Advances in Chromatography 1970 (6th Int. Symp., Florida, 1970)* University of Houston, Houston, Texas, 1970, S. 113.
- 10 H. ENDRES UND H. HÖRMANN, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 288.
- 11 W. ECKNIG, H. KRIEGSMANN UND H. ROTZSCHE, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 587.
- 12 W. ECKNIG, H. ROTZSCHE UND H. KRIEGSMANN, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 332.
- 13 E. A. CUTMORE UND H. E. HALLAM, *Spectrochim. Acta*, 25A (1969) 1767.
- 14 G. KORTÜM, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1960, S. 210.
- 15 R. M. MEIGHAN UND R. H. COLE, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 503.
- 16 S. J. BASS, W. I. NATHAN, R. M. MEIGHAN UND R. H. COLE, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 509.
- 17 A. EUCKEN UND K. H. HELLWEGE, in LANDOLT-BÖRNSTEIN (Herausgeber), *Atom- und Molekularphysik*, I. Band, 3. Teil, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 6. Auflage, 1951, S. 386.
- 18 E. BAYER UND H. RÖCK, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 407.
- 19 E. SZ. KOVATS, *Chimia (Aarau)*, 22 (1968) 459.

J. Chromatogr., 64 (1972) 7-14