

Note

Zur Systematik der Anomalien bei der Gelchromatographie von Kohlenwasserstoffen an Polystyrolgelen

W. ASCHE und H. H. OELERT

Institut für Technische Chemie, Technische Universität, Callinstrasse 46, 3 Hannover (B.R.D.)

(Eingegangen am 28. August 1974; geänderte Fassung eingegangen am 24. Oktober 1974)

Bei der Gelchromatographie beruht der Trennmechanismus im Normalfall auf der Fähigkeit der gelösten Substanz, in die Poren des Gels einzudringen. Dies hängt z.T. von der Art des verwendeten Quell- und Transportmediums, der Grösse bzw. dem Molekulargewicht (M) der gelösten Moleküle und dem Vernetzungsgrad des Gels ab. Für homologe Substanzreihen steht das Elutionsvolumen (V_e) dann meist in einer festen Beziehung zum Molekulargewicht, $\log M = a \cdot V_e + b$, mit negativem Steigungsmass a . Das zugängliche Porenvolumen der Gele ist durch den mit der Herstellung gegebenen Vernetzungsgrad und die Quellcharakteristik des für die Versuche verwendeten Transportmediums gegeben. Damit ist auch eine Grenze der Molekülgrösse gegeben, oberhalb derer Moleküle nicht mehr in die Gelstruktur eindringen können und mit dem Volumen der mobilen Phase (V_0) eluiert werden. Wie stark aber diese Ausschlussgrenze durch die Molekülstruktur bestimmt wird, zeigen die in Tabelle I aus Reihenversuchen an einer Serie von Polystyrolgelen mit Methylenchlorid als Transportmedium erhaltenen Werte (z.T. extrapoliert).

TABELLE I

AUSSCHLUSSGRENZEN DER VERWENDETEN GELE IN MOLGEWICHTSEINHEITEN

| Substanzart | Gel | | | | |
|------------------|------|------|------|------|-------|
| | S-X2 | S-X3 | S-X4 | S-X8 | S-X12 |
| Paraffine | 3400 | 1200 | 1250 | 630 | 510 |
| Polyphenyle | 7200 | 2900 | 1800 | 830 | 470 |
| Cholesterylester | 1600 | 1300 | 1350 | 830 | — |
| Polypropandiole | 1600 | 900 | 720 | — | — |
| Polystyrole* | 2700 | 2000 | 1400 | 1000 | 400 |

* Angaben des Herstellers (Bio-Rad Labs., Richmond, Calif., U.S.A.).

Kohlenwasserstoffe als Hauptanteile in Mineralöl- und Kohleprodukten beherrschen heute weite Bereiche der technischen Chemie. Besonders die höheren Kohlenwasserstoffe sind aber mit den heute verfügbaren Methoden nicht zu isolieren. Zu ihrer Ab- und Auftrennung kann die Gelchromatographie an Polystyrolgelen, wie in der Literatur mehrfach berichtet, mit Erfolg eingesetzt werden. Ziel unserer Unter-

suchung war deshalb, an einer grösseren Zahl von Modellkohlenwasserstoffen und verwandter Substanzen aus einem einheitlichen Transportmedium (Methylenchlorid) an der in Tabelle I aufgeführten Reihe systematisch abgestufter Polystyrolgele das Elutionsverhalten zu messen, Anomalien vom Normalverhalten aufzuzeigen und nach Möglichkeit zu begründen.

EXPERIMENTELLES

Alle Versuche wurden bei 20° mit einem Volumenstrom von 3 ml/min und einer Belastung von jeweils 8 mg Probensubstanz bezogen auf 50 ml Säulenvolumen (leer) durchgeführt. Als Säulen wurden Edelstahlrohre von 1 m Länge und 8 mm I.D. verwendet, die mit dem vorgequollenen Gel aus dünner Suspension unter Druck gepackt waren. Die Apparatur bestand in Fliessrichtung aus Lösungsmittelreservoir, Dosierpumpe (Milton Roy Typ 902), hydrodynamischem Pulsationsdämpfer (einseitig geschlossenes U-Rohr mit Quecksilberabspernung und Edelgaspolster), Injektionsseptum (totvolumenarm am Säuleneingang angeordnet) und Differentialrefraktometer (Waters Typ R 401). Alle Übertragungsleitungen bestanden aus Edelstahl oder Polyäthylen. Der Volumenstrom wurde durch ein über eine Lichtschranke automatisiertes Syphon und Markierung auf dem das Detektorsignal registrierenden Kompensographen kontrolliert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Messergebnisse, als Elutionsvolumen der Zonenmaxima bestimmt, gibt Tabelle II. Die Werte der Substanzen, die sich lediglich durch die Zahl gleichartiger Baugruppen im Molekül unterscheiden (Paraffine, Polyphenyle etc.) genügen jeweils der Beziehung des Normalfalls. Wie leicht ersichtlich, ergeben sich bei Paraffinen und Polyphenylen für alle fünf Gele Geraden für $\log M$ über V_e , die sich im negativen Steigungsmass nur graduell unterscheiden, und deren Lage im Koordinatennetz durch den Vernetzungsgrad des Gels in erster Linie über den Wert von b bestimmt ist. Entsprechend den in Tabelle I gegebenen Ausschlussgrenzen liegen die Geraden für die Gele S-X12 und S-X8 dicht beieinander, wohingegen die für S-X4 bis S-X2 stärker abgesetzt sind und sich deutlicher voneinander unterscheiden. Da die erwartbare Trennschärfe unter sonst gleichen Voraussetzungen an das Steigungsmass a gebunden ist, sind keine wesentlichen Qualitätsunterschiede zu erwarten, und die Wahl kann nach der Ausschlussgrenze getroffen werden. Ganz anders stellen sich die in Fig. 1 dargestellten Verhältnisse bei den katakondensierten Aromaten. Für die Gele S-X12 und S-X8 ergibt sich zwar noch eine negative, aber bereits sehr hohe, Steigung, die kaum noch eine ausreichende Trennschärfe erwarten lässt. Keine Trennung ist mit dem vertikalen Verlauf bei S-X4 gegeben, und für S-X3 sowie stärker für S-X2 ergibt sich bereits positive Steigung. Für perikondensierte Aromaten ist die Steigung in allen Fällen positiv. Die in Fig. 1 mit aufgeführten Werte für drei partiell hydrierte Aromaten zeigen, dass die Elutionsvolumina bei gleichem Molekulargewicht deutlich geringer sind. Dies und die teilweise positiven Steigungen sind als Anomalien ein Hinweis, dass neben dem Exclusionseffekt des Normalfalls zusätzliche Effekte auftreten. Ähnliche Beobachtungen wurden bereit bei anderen Untersuchungen¹⁻³ gemacht. Vor kurzem wurde versucht⁴, die neben der Exclusion auftretenden Effekte

TABELLE II
ELUTIONSVOLUMINA DER MODELLSUBSTANZEN FÜR VERSCHIEDENE GELE

| Substanz | log <i>M</i> | Elutionsvolumen, <i>V_e</i> (ml) | | | | |
|---------------------------------|--------------|--|------|------|------|-------|
| | | S-X2 | S-X3 | S-X4 | S-X8 | S-X12 |
| <i>n</i> -Oktan | 2.057 | 40.3 | 41.3 | 39.1 | 32.8 | 33.0 |
| <i>n</i> -Hexadekan | 2.356 | 38.5 | 34.5 | 33.6 | 27.9 | 28.5 |
| 2,6,10,14-Tetramethylpentadekan | 2.428 | 34.7 | 32.8 | 32.7 | 25.6 | 25.1 |
| <i>n</i> -Tetrakosan | 2.529 | 33.1 | 32.6 | 30.6 | 24.8 | 24.6 |
| Squalan | 2.626 | 31.6 | 30.0 | 27.3 | 23.2 | 24.4 |
| <i>n</i> -Hexatriakontan | 2.704 | 30.6 | 26.0 | 26.4 | 23.2 | — |
| Diphenyl | 2.188 | 40.1 | 39.3 | 38.7 | 32.2 | 33.6 |
| <i>p</i> -Terphenyl | 2.362 | 38.6 | 37.6 | 36.8 | 30.1 | 30.7 |
| <i>p</i> -Quaterphenyl | 2.486 | 37.2 | 35.4 | 33.2 | 28.6 | 26.4 |
| <i>m</i> -Quinquephenyl | 2.582 | 36.0 | 34.2 | 32.0 | 26.4 | 27.1 |
| Hexaphenylbenzol | 2.728 | 32.2 | 30.6 | 28.9 | 23.6 | — |
| Benzol | 1.892 | 43.4 | 42.8 | 41.8 | 35.1 | 37.2 |
| Naphthalin | 2.107 | 43.5 | 43.0 | 42.6 | 34.8 | 36.7 |
| Phenanthren | 2.250 | 43.8 | 43.0 | 42.7 | 34.5 | 36.0 |
| Chrysen | 2.358 | 44.4 | 43.1 | 41.4 | 33.7 | 35.5 |
| Picen | 2.444 | 45.0 | 43.5 | 40.9 | 33.3 | 34.8 |
| Pyren | 2.309 | 45.0 | 44.1 | 42.9 | 36.3 | 38.4 |
| Perylen | 2.401 | 46.2 | 46.0 | 45.0 | 37.2 | 39.0 |
| Coronen | 2.477 | 48.4 | 48.5 | 47.9 | 40.9 | 39.6 |
| Dekacyclen | 2.653 | 49.3 | 47.5 | 47.4 | 39.4 | 42.6 |
| Cholesterylacetat | 2.631 | 33.8 | 31.4 | 29.2 | 24.4 | — |
| Cholesterylcapronat | 2.685 | 31.9 | 30.2 | 27.8 | 23.6 | — |
| Cholesterylpelargonat | 2.722 | 30.7 | 29.6 | 26.6 | 22.6 | — |
| Cholesteryllaureat | 2.755 | 29.5 | 28.4 | 26.0 | 22.2 | — |
| Cholesterylpalmitat | 2.796 | 29.0 | 27.2 | 25.0 | — | — |
| Polypropandiol | | | | | | |
| <i>M</i> = 390 | 2.592 | 27.4 | 26.0 | 22.8 | 22.1 | — |
| <i>M</i> = 690 | 2.840 | 22.2 | 21.4 | — | — | — |
| <i>M</i> = 1200 | 3.079 | 18.3 | 20.0 | — | — | — |
| <i>M</i> = 44 300 | 4.650 | 15.7 | 18.9 | 19.3 | 19.8 | 21.8 |
| Cyclohexan | 1.925 | 45.2 | 44.1 | 43.7 | 36.8 | 39.5 |
| Tetralin | 2.121 | 42.6 | 41.1 | 39.6 | 32.3 | 32.4 |
| Adamantan | 2.134 | 46.4 | 44.9 | 44.3 | 38.0 | 39.8 |
| Dekalin | 2.140 | 44.5 | 43.3 | 42.6 | 35.2 | 38.2 |
| Fluoren | 2.220 | 41.6 | 41.1 | 39.8 | 33.3 | 34.0 |
| Oktahydrophenanthren | 2.270 | 42.6 | 40.9 | 39.3 | 32.5 | 33.7 |
| Dodekahydrotriphenylen | 2.358 | 42.0 | 40.5 | 39.0 | 31.8 | 32.1 |
| Dihydrotetracen | 2.362 | 40.5 | 39.3 | 38.0 | 31.7 | 32.2 |
| Difluorenyl | 2.516 | 38.6 | 36.4 | 34.5 | 28.8 | 28.2 |
| Pentamethylbenzol | 2.153 | 40.3 | 39.0 | 38.1 | 31.2 | 32.4 |
| 2,3,6-Trimethylnaphthalin | 2.231 | 41.8 | 40.5 | 39.4 | 32.9 | 34.0 |
| 1,4-Di- <i>n</i> -octylbenzol | 2.480 | 36.2 | 34.6 | 32.0 | 26.4 | 27.9 |

als elektronische Donor-Acceptorwechselwirkung zwischen Gelmatrix und Gelöstem zu deuten. Geht man allgemein von einer intermolekularen Wechselwirkung aus und betrachtet die einzelnen Effekte als unabhängig voneinander, so sollte das Elutionsvolumen jeder Substanz durch

$$V_e = V_0 + V_{ex} + V_w$$

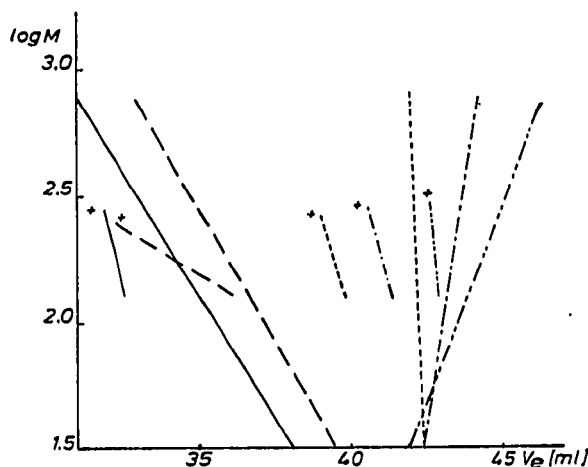


Fig. 1. Abhängigkeit des Elutionsvolumens (V_e) vom Logarithmus des Molekulargewichts bei katakondensierten Aromaten für S-X2 (-·-·-), S-X3 (-·-·-), S-X4 (- - - -), S-X8 (—) und S-X12 (- - - -). + = Partiiell hydrierte Substanzen.

mit

- V_e = Elutionsvolumen
- V_0 = Volumen der mobilen Phase in der Säule
- V_{ex} = Exclusionsanteil (Normalfall)
- V_w = Wechselwirkungsanteil (Anomalie)

beschrieben sein. V_{ex} müsste sich aus dem Ansatz für den Normalfall bestimmen lassen. Dabei ist aber die Steigung α nicht mehr eindeutig bestimmt, und es erscheint praktikabler, entsprechend den in der Gaschromatographie üblichen Indexverfahren, das wohl ausschliesslich auf Exclusion beruhende Elutionsvolumen der Paraffine heranzuziehen. Da damit V_0 zugleich eingeschlossen ist, ergibt sich auf der Basis gleicher Molekulargewichte der Wechselwirkungsanteil nach

$$V_w = V_{e(\text{gesamt})} - V_{e(\text{paraffin})}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Wechselwirkung hauptsächlich im Gelinneren eintritt, müsste das Potential durch das im Gelinneren befindliche Lösungsmittelvolumen V_l und die Intensität durch einen Verteilungskoeffizienten K_d mit $V_w = V_l \cdot K_d$ beschreibbar sein. V_l wird nur dann direkte Auswirkung haben, wenn die Konzentration des Gelösten einen bestimmten Wert überschreitet. Solange die Werte von V_l für die verschiedenen Gele von gleicher Grössenordnung und die Konzentrationen des Gelösten, wie vorn angegeben, klein sind, dürfte in erster Näherung V_w proportional K_d sein. In Tabelle III sind für charakteristische Kohlenwasserstoffe die errechneten Werte von V_w zusammen mit anderen Kenngrössen für die fünf Gele mit ihren V_l -Werten zusammengestellt. Nur bei den beiden kleineren Molekülen Benzol und Naphthalin sind bei einheitlicher Tendenz merkbare Unterschiede für die einzelnen Gele gegeben. Bei allen grösseren Molekülen sind die Unterschiede so gering, dass in erster Näherung für die weitere Betrachtung ein über alle Gele gemittelter Wert \bar{V}_w angenommen wird.

TABELLE III
 WECHSELWIRKUNGSANTEILE UND KENNGRÖSSEN CHARAKTERISTISCHER MODELLKOHLENWASSERSTOFFE FÜR FÜNF GELE
 $V_l = V_{liq} - V_0$ (ml): S-X2, 30.7; S-X3, 26.0; S-X4, 25.0; S-X8, 17.8; S-X12, 18.0.

| Substanz | $\log M$ | Wechselwirkungsanteil, V_w (ml) | | | | | Kenngrößen | | | Dichtefaktor, $D_f = Z \cdot I / c_k$ (eV) | Ionisierungspotential, I (eV) |
|-------------|----------|-----------------------------------|------|------|------|-------|---------------------------|------------------------------------|--|--|------------------------------------|
| | | S-X2 | S-X3 | S-X4 | S-X8 | S-X12 | Mittelwert \bar{V}_w | Zahl der π -Elektronen Z | Zahl der verknüpfenden π -Elektronen, c_k | | |
| Benzol | 1.892 | -2.8 | -2.8 | -0.9 | 0.4 | 1.3 | — | 6 | — | 40.6 | 9.3 |
| Naphthalin | 2.107 | 1.8 | 2.3 | 3.4 | 2.9 | 4.2 | 2.92 | 10 | 2 | 28.1 | 8.12 |
| Phenanthren | 2.250 | 4.3 | 5.7 | 6.3 | 4.7 | 6.0 | 5.40 | 14 | 4 | 23.2 | 8.02 |
| Chrysen | 2.358 | 7.3 | 8.4 | 8.5 | 5.9 | 7.5 | 7.52 | 18 | 6 | 21.0 | 7.72 |
| Picen | 2.444 | 9.2 | 10.4 | 10.3 | 6.9 | 8.7 | 9.10 | 22 | 8 | 20.2 | 7.62 |
| Pyren | 2.305 | 6.8 | 7.8 | 8.2 | 6.9 | 9.1 | 7.76 | 16 | 6 | 17.1 | 7.58 |
| Perylen | 2.401 | 9.9 | 11.5 | 12.0 | 10.4 | 12.0 | 11.16 | 20 | 8 | 15.0 | 6.83 |
| Coronen | 2.477 | 12.3 | 14.9 | 15.1 | 13.3 | 14.3 | 13.98 | 24 | 12 | 14.4 | 7.50 |
| Dekacyclen | 2.653 | 19.0 | 21.6 | 21.9 | 19.8 | 19.8 | 20.42 | 36 | 18 | | |

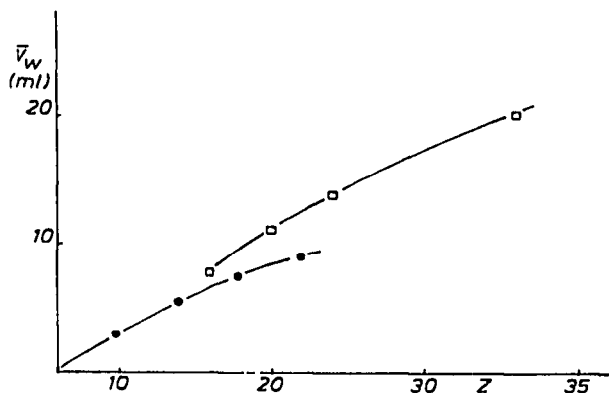


Fig. 2. Abhängigkeit des Wechselwirkungsanteils (\bar{V}_w) von der Zahl der π -Elektronen. ○, Katakondensierte; □, Perikondensierte.

Die Wechselwirkung kann nur zwischen dem π -Elektronensystem der Gelmatrix und dem der gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffe auftreten und sollte in ihrer Intensität durch die Eigenschaften letzterer bestimmt sein. Trägt man \bar{V}_w über der Zahl der π -Elektronen in den Modellsubstanzen ab (Fig. 2), so ergeben sich schwach gekrümmte Kurvenzüge, die sich nach Kondensationstyp unterscheiden. In Fig. 3 ist \bar{V}_w über dem Dichtefaktor abgetragen. Es ergeben sich für jeden Kondensationstyp Hyperbeln, die sich in der Lage jedoch nur unwesentlich unterscheiden. Der Verlauf ergibt sich durch die gegenläufige Auswirkung der in D_f zusammenge-

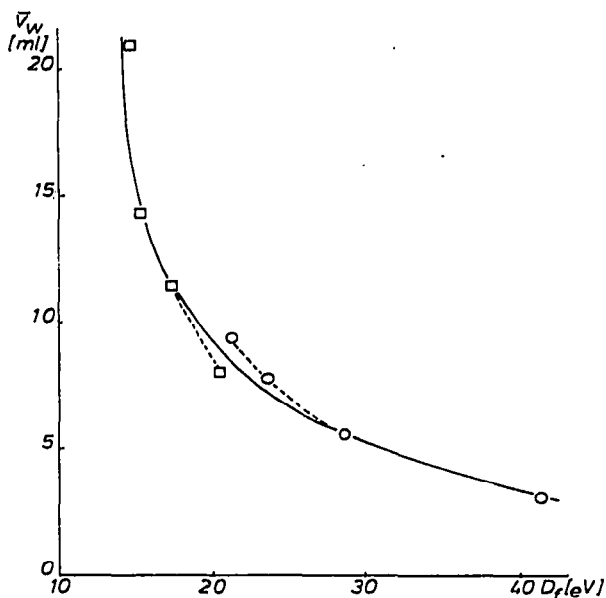


Fig. 3. Abhängigkeit des Wechselwirkungsanteils (\bar{V}_w) vom Dichtefaktor. ○, Katakondensierte; □, Perikondensierte.

fassten Grössen. Wie Fig. 4 zeigt, nimmt, abgesehen von einer Ausnahme, \bar{V}_w unabhängig vom Kondensationstyp proportional mit c_k zu. Nach Fig. 5 nimmt \bar{V}_w mit steigendem Ionisierungspotential linear aber in Abhängigkeit vom Kondensationstyp ab. Wenn der Wechselwirkungsbeitrag im Sinne eines Donor-Acceptorkomplexes zu sehen ist, so sollte er um so grösser sein, je leichter Elektronen aus dem Molekülverband der als Donoren auftretenden Modells-substanzen austreten können. In diesem Sinne ist das Ionisierungspotential dem Wert von \bar{V}_w umgekehrt proportional und zugleich die tendenzbestimmende Grösse für den Zusammenhang mit dem komplexen Ausdruck in Fig. 3. Abweichungen in Fig. 5 treten dann auf, wenn die Moleküle relativ klein sind (Naphthalin) bzw. fünfgliedrige Zwischenringe enthalten (Dekacyclen). (Die Werte des Ionisierungspotentials sind nach $I = 4.39 + 0.857 \cdot \nu$, mit ν als Frequenz der langwelligsten UV-Absorption, berechnet^{5,6}.)

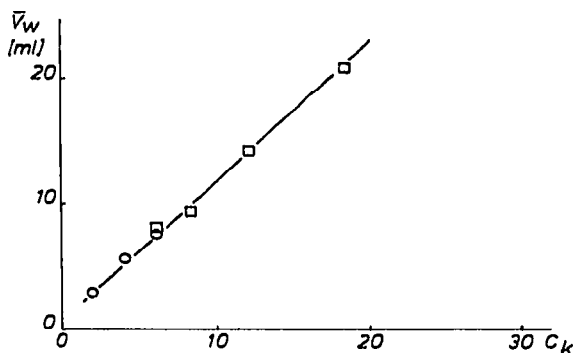


Fig. 4. Abhängigkeit des Wechselwirkungsanteils (\bar{V}_w) von der Zahl der verknüpfenden π -Elektronen. \circ , Katakondensierte; \square , Perikondensierte.

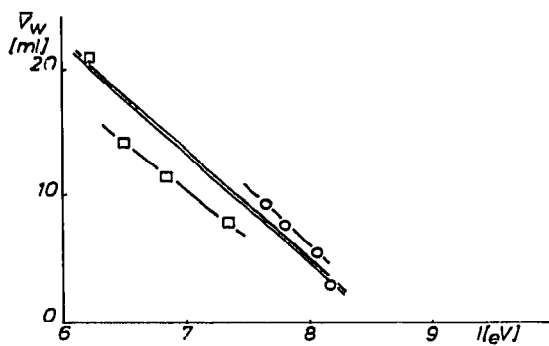


Fig. 5. Abhängigkeit des Wechselwirkungsanteils (\bar{V}_w) vom Ionisierungspotential. \circ , Katakondensierte; \square , Perikondensierte.

Diese Korrelationen sind zunächst rein empirisch. Die relative Unabhängigkeit der \bar{V}_w -Werte von den physikalischen Eigenschaften der Gele und die geschlossenen Zusammenhänge mit molekularen Kenngrössen bestätigen aber hinreichend den prinzipiellen Charakter einer an das π -Elektronensystem gebundenen Wechselwirkung. Damit ist aber zu fordern, und von anderen Autoren⁴ inzwischen auch in Ansätzen gefunden, dass die Stärke der Wechselwirkung des Elutionsmediums gegenüber der Gelmatrix ein auch chromatographisch entscheidender Parameter ist. Ferner sollten die Probleme auf Grund der Proportionalität zwischen \bar{V}_w und K_d auch grundsätzlich thermodynamisch zu behandeln sein, was durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht wird, und damit eine fundiertere Deutung der Art und Stärke der Wechselwirkung zulassen. Über diese Fragen soll in Kürze berichtet werden.

DANK

Die Verfasser danken für die Förderung durch die Deutschen Forschungsgemeinschaft und die Unterstützung aus Mitteln des Niedersächsischen Zahlenlottos.

LITERATUR

- 1 M. Wilk, J. Rochlitz und H. Bende, *J. Chromatogr.*, 24 (1966) 414.
- 2 H. H. Oelert, *J. Chromatogr.*, 53 (1970) 241.
- 3 H. H. Oelert, *Erdöl Kohle*, 23 (1970) 484.
- 4 D. H. Freeman, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 117: 45 (1973) 768.
- 5 K. A. Matsen, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 602.
- 6 E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vols. I und II, Academic Press, London, 1964.