

## ABSCHÄTZUNG VON ZWISCHENMOLEKULAREN KRÄFTEN IN GAS-CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNFLÜSSIGKEITEN AUF SILICONBASIS

WILHELM ECKNIG, THOMAS KLEINERT und HEINRICH KRIEGSMANN

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

---

### SUMMARY

#### *Estimation of intermolecular forces in liquid phases based on silicone polymers*

Intermolecular forces acting between organic functional groups C=O, C-Cl and OH, and polar substituted silicone polymers used in gas chromatography have been investigated. A semi-empiric equation is derived permitting an estimation of retention data from chemical structure and physical properties:

$$\log \frac{V_i}{V_{st}} = A_0 + A_1 \sum_j n_j \cdot \Delta v_i^{Ass} + A_2 \cdot \Delta D$$

Association forces were estimated by means of infrared spectroscopic frequency shift,  $\Delta v_i^{Ass}$ , and the concentration of interacting groups  $n_j$  contained in the silicone polymers. A simplified method for approximation of  $\Delta D$  given by Korol, was modified for application to polar systems.

Enthalpy and entropy of solution obtained by gas chromatographic measurements were compared mutually and with the enthalpy of association calculated by means of  $\Delta v_i^{Ass}$  and  $n_j$ . Particularities of interactions and the influence of concentration of polar substituents in the silicone polymers are discussed.

---

### EINLEITUNG

Über die Beziehung zwischen relativem Retentionsvolumen und Art sowie Anzahl der polaren Wechselwirkungszentren in Siliconölen wurde bereits 1962 von Rotzsche<sup>1</sup> berichtet. Inzwischen gehören die mit polaren Gruppen substituierten Siliconprodukte zu den verbreitetsten Trennflüssigkeiten. Die Eigenschaften siliconartiger Trennflüssigkeiten wurden bisher spektroskopisch<sup>2</sup>, thermodynamisch<sup>3</sup> und kinetisch<sup>4</sup> bestimmt. In dieser Arbeit werden die von polar substituierten Siliconen auf polare gas-chromatographische (GC) Proben ausgeübten zwischenmolekularen Wechselwirkungen sowie ihr Einfluss auf GC-Daten untersucht.

Zur Charakterisierung der polaren zwischenmolekularen Kräfte wird in Anlehnung an frühere Untersuchungen<sup>5</sup> der infrarotspektroskopische (IR) Lösungsmittelleffekt benutzt. Ausserdem wird die in assoziierenden Systemen bestehende

$\Delta H/\Delta S$ -Beziehung zur Diskussion des Lösungsmechanismus hinzugezogen<sup>6</sup>. ( $\Delta H$ , Lösungsenthalpien;  $\Delta S$ , Lösungsentropien)

Die Beiträge der Dispersionskräfte werden, gestützt auf eine von Korol<sup>7</sup> für unpolare Trennflüssigkeiten vorgeschlagene Methode, rechnerisch ermittelt. Für polare Systeme erschien es notwendig, einen intramolekularen Abschirmungsfaktor  $K_{ij}$  und einen statistischen Faktor  $W_j$  einzuführen, um auch die Beiträge der polaren Gruppen zu den Dispersionskräften berücksichtigen zu können.

IR-spektroskopisch bestimmte Assoziationskräfte und rechnerisch abgeschätzte Dispersionskräfte werden schliesslich in einer Gleichung kombiniert, um das relative Retentionsverhalten polarer Proben an Trennflüssigkeiten unterschiedlicher Polarität hinreichend genau wiedergeben zu können.

## GRUNDLAGEN

Als Modell für die Abschätzung zwischenmolekularer Kräfte in polaren GC-Systemen wird eine bereits früher<sup>5</sup> eingeführte Zweiteilung der Gesamtkohäsionskräfte in Assoziations- und Dispersionskräfte zugrunde gelegt: Assoziationskräfte sind spektroskopisch erfassbare Kräfte zwischen den polaren Gruppen von Probe und Trennflüssigkeit, Dispersionskräfte sind unpolare Kräfte zwischen den Atomgruppen von Probe und Trennflüssigkeit.

Entsprechend wird angenommen, dass sich das chemische Exzesspotential  $\mu_i^E$  einer Probe  $i$ , welches mit den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^0$  verknüpft ist, ebenfalls additiv aus Beiträgen von Assoziations- und Dispersionskräften zusammensetzt:

$$RT \cdot \ln \gamma_i^0 = \mu_i^E \quad \mu_i^{Ass} \quad \mu_i^D \quad (1)$$

Durch Einsetzen von  $\mu = \Delta h - T\Delta s$  in die von Herington<sup>8</sup> formulierte Gleichung

$$\log \frac{V_2}{V_1} = \log \frac{\gamma_1^0}{\gamma_2^0} + \log \frac{p_1^0}{p_2^0} \quad (2)$$

und der Definition  $\mu_{st}^{Ass} = 0$ , d.h., dass die unpolare Bezugssubstanz  $st$  keinen Beitrag zu den Assoziationskräften liefert, ergibt sich für das relative Retentionsvolumen einer polaren Probe

$$RT \ln \frac{V_i}{V_{st}} = \Delta h_{st}^D - \Delta h_i^D - \Delta h_i^{Ass} + T\Delta s_{rel}^E + RT \ln \frac{p_{st}^0}{p_i^0} \quad (3)$$

Hierin sind  $p_{st}^0$  und  $p_i^0$  die Dampfdrücke der reinen Substanzen. Die relative Exzessentropie  $\Delta s_{rel}^E = -\Delta s_{st}^D + \Delta s_i^D + \Delta s_i^{Ass}$  sollte bei vergleichbarer Molekülgrösse von Probe  $i$  und Bezugssubstanz  $st$  vorwiegend durch den Assoziationsbeitrag bestimmt werden<sup>9</sup>.

Wie in früheren Arbeiten theoretisch und experimentell<sup>5,10,11</sup> gezeigt und von anderen Autoren<sup>12-14</sup> bestätigt wurde, können die Assoziationskräfte, die zwischen

Probe und Trennflüssigkeit herrschen, mit Hilfe der IR-spektroskopischen Frequenzverschiebung  $\Delta\nu_i^{Ass}$  in guter Näherung erfasst werden.

$\Delta\nu_i^{Ass}$  ist nach der einfachen Beziehung

$$\log \frac{V_t}{V_{st}} = E \sum_j n_j \cdot \Delta\nu_i^{Ass} + F \quad (4)$$

mit den Retentionsdaten verknüpft.  $\sum_j n_j$  berücksichtigt die Anzahl der funktionellen Gruppen, die pro Trennflüssigkeitsmolekül für die Wechselwirkung zur Verfügung stehen. Die Beiträge der Dispersionskräfte zur Exzessenthalpie wurden zusammen mit dem Entropie- und Dampfdruck-Term in die Konstante  $F$  einbezogen.

In dieser Arbeit werden die Beiträge der Dispersionskräfte zur Exzessenthalpie aus den Moleküleigenschaften abgeschätzt. Dabei gilt

$$\Delta h_t^D - \Delta h_{st}^D = - \text{konst. } \Delta D \quad (5)$$

mit

$$\Delta D = D_t - D_{st}$$

Die Dispersionssummen  $D_t$  und  $D_{st}$  werden entsprechend Gleichung 11 berechnet. Aus den Gleichungen 3, 4 und 5 folgt

$$\log \frac{V_t}{V_{st}} = A_0 + A_1 \sum_j n_j \cdot \Delta\nu_i^{Ass} + A_2 \Delta D \quad (6)$$

In Gleichung 6 wird  $T \cdot \Delta S^E = \text{konst.}$  angenommen;  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_2$  sind empirische Konstanten.

#### Berechnung der Dispersionskräfte

Für unpolare GLC-Systeme, bei denen die Trennflüssigkeit eine chaotische Ansammlung von Methylengruppen darstellt, erhält Korol<sup>7,15,16</sup> auf der Basis des London-Konzepts den sogenannten Dispersionsindex

$$D_t = \frac{R_i R_j}{r_{ij}^6} \quad (7)$$

der in guter Näherung als Mass für die Energie der Wechselwirkung zwischen zwei Atomgruppen  $i$  und  $j$  benutzt werden kann. Dabei sind  $R_i$  und  $R_j$  ihre Atomrefraktionen, der Abstand  $r_{ij}$  ist die Summe ihrer Van der Waals-Radien\*. Unter Berücksichtigung eines intramolekularen Abschirmungskoeffizienten  $K_i$  ergibt die Summation von  $D_{ij}$  über alle  $n$  Atomgruppen des Probenmoleküls die Dispersionssumme

$$D = \sum_{i=1}^n D_{ij} K_i \quad (8)$$

\* Werte für Atomrefraktionen, Van der Waals-Radien und Bindungslängen wurden der Literatur<sup>7,17,18</sup> entnommen.

Eine solche Behandlung führt bei komplizierter gebauten Trennflüssigkeiten, die neben Methylengruppen noch  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ -, sowie polare Gruppen und Heteroatome enthalten, nur dann zum Erfolg, wenn bei der Berechnung der Dispersionsindices sowie der Abschirmungskoeffizienten deren unterschiedliche Atomrefraktionen und Van der Waals-Radien sowie die zwischen den Atomgruppen auftretenden Bindungslängen und Winkel der verschiedenartigen Atomgruppen berücksichtigt werden.

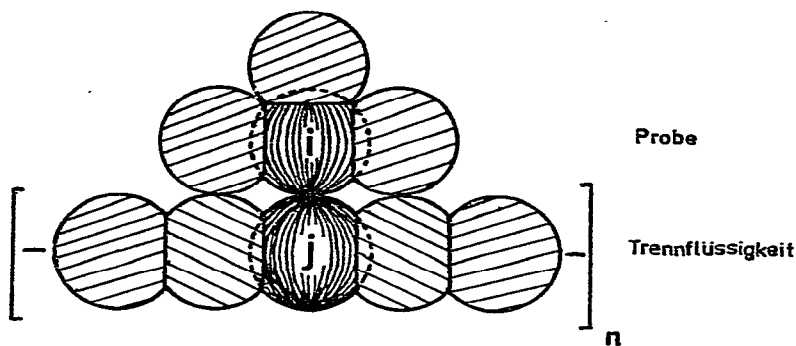


Fig. 1. Wechselwirkung zwischen zwei Atomgruppen  $i$  und  $j$  unter Berücksichtigung der intramolekularen Abschirmung.

Wie Fig. 1 erkennen lässt, ist die für die gegenseitige Wechselwirkung zur Verfügung stehende freie Oberfläche vom Grad der Überlappung der Gruppen  $i$  und  $j$  mit den Nachbargruppen und von der Anzahl solcher Nachbargruppen abhängig. Die abgeschirmten Teilflächen der als kugelförmig betrachteten Atomgruppen werden trigonometrisch mit Hilfe der Bindungslängen und der Van der Waals-Radien berechnet. Ausgehend von der Überlegung, dass in den Grenzfällen nicht vorhandener bzw. vollständiger Abschirmung die Werte  $K_{ij} = 1$  bzw.  $K_{ij} = 0$  gelten, gilt für die Berechnung von  $K_{ij}$  bei teilweiser Abschirmung die Beziehung

$$K_{ij} = 1 - \sum_{g=1}^P A_g \quad (9)$$

wobei  $P$  die Zahl der am Atomgruppenpaar  $i$  und  $j$  chemisch gebundenen Nachbargruppen ist und wobei wir der Gesamtoberfläche von  $i$  und  $j$  den Wert 1 zuordnen und die Summe der abgeschirmten Teilflächen subtrahieren.

Schliesslich muss durch einen Faktor  $W_j$  die relative Häufigkeit verschiedenartiger funktioneller Gruppen im Molekül berücksichtigt werden:

$$W_j = \frac{a_j}{b_j} \quad (10)$$

wobei  $a_j$  die Zahl der Atomgruppen der Sorte  $j$  im Trennflüssigkeitsmolekül und  $b_j$  die Gesamtzahl der Atomgruppen im Trennflüssigkeitsmolekül darstellen.

Unter Berücksichtigung der differenzierten Eigenschaften polarer Trennflüssigkeiten durch Gleichung 9 und 10, folgt für die Dispersionssumme im Unterschied zu Gleichung 8 der allgemeinere Ausdruck

$$D = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m D_{ij} K_{ij} W_j \quad (11)$$

wobei  $m$  die Zahl voneinander verschiedener Atomgruppen im Trennflüssigkeitsmolekül ist. Durch Anwendung von Gleichung 11 auf die Probe  $i$  und die Bezugs-substanz  $st$  ergibt sich  $\Delta D$  in Gleichung 6. Die Werte sind in Tabelle I zusammengestellt.

TABELLE I  
BERECHNETE DISPERSIONSSUMMEN

$$\Delta D = D_i - D_{n\text{-Hexan}}$$

Trennflüssigkeit	PAD	MeAc	Ac	PCI	MeOH
OV-101	-6.828	-5.516	-6.408	-3.815	-10.902
OV-61	-5.772	-4.547	-5.362	-2.920	- 8.598
OV-17	-5.409	-4.585	-5.011	-2.656	- 7.895
OV-25	-5.250	-4.079	-4.853	-2.506	- 7.518
OV-225	-5.392	-4.132	-4.973	-2.754	- 8.101
OV-210	-4.397	-3.199	-4.012	-2.217	- 6.752

#### EXPERIMENTELLES

Die Retentionsvolumina wurden für Propionaldehyd (PAD), Aceton (Ac), Methylacetat (MeAc), Propylchlorid (PCI) und Methanol (MeOH) an dem Gas-Chromatographen GCHF 18.3 des VEB Chromatron (Berlin, D.D.R.) mit einem Flammenionisationsdetektor gemessen. Als Trägergas diente Stickstoff. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Seifenfilm-Strömungsmesser ermittelt.

Die Säulenlänge betrug 2 m, der Innendurchmesser 3 mm. Als Trägermaterial verwendeten wir Porolith der Korngröße 0.2–0.315 mm. Die Messungen erfolgten an 6 verschiedenen Trennflüssigkeiten: OV-101, OV-17, OV-25, OV-61, OV-225 und OV-210. Das Gewichtsverhältnis Trennflüssigkeit-Träger betrug jeweils 1:9.

Die spezifischen Retentionsvolumina von PAD, Ac, MeAc, PCI, MeOH und  $n$ -Hexan wurden im Bereich von 40°–100° in Temperaturintervallen von jeweils 10° gemessen und anschliessend druck- und temperaturkorrigiert. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $V_g$  wurden Lösungsenthalpien  $\Delta H$  und die Lösungsentropien  $\Delta S$  ermittelt (Tabelle II).

Die Frequenzverschiebungen  $\Delta \nu_i^{\text{Ass}}$  der C=O-, OH- und C-Cl-Gruppen der GC-Proben mussten wegen der hohen Viskosität der OV-Phasen aus Messungen an flüssigen Siliconölen mit Methyl-, Phenyl- und Cyanopropylgruppen übernommen werden. Als Modellsubstanz für die Bestimmung von Frequenzverschiebungen an OV-120 diente perfluoriertes Octan. Die so ermittelten Frequenzverschiebungen sind in Tabelle III zusammengefasst. Die Durchführung der IR-Messungen zur Bestimmung der Frequenzverschiebungen ist an anderer Stelle beschrieben<sup>5</sup>.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

##### Lösungsmittelleffekt

Nach eigenen Berechnungen und den Untersuchungen anderer Autoren<sup>3,19</sup> ist in siliconartigen Trennflüssigkeiten der Sauerstoff des Siloxangerüsts vollständig und das grössere Siliciumatom teilweise von zwischenmolekularen Wechselwirkungen

TABELLE II  
 GAS-CHROMATOGRAPHISCH BESTIMMTE RELATIVE ENTHALPIE- UND ENTROPIE-WERTE IN VERSCHIEDENEN SYSTEMEN  
 PROBE-SILICONÖL

Trennflüssigkeit	PAD		Ac		MeAc		PCI		MeOH	
	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta H$	$\Delta S$
OV-101	-1,281	-4,705	-0,682	-3,535	-0,174	-1,253	-0,142	-0,111	-0,837	-6,313
OV-61	-0,265	-0,478	-0,229	0,047	0,279	2,116	-0,187	1,001	-1,250	-6,602
OV-17	-0,064	1,344	-0,283	1,978	0,421	2,363	0,160	2,268	-1,290	-6,281
OV-25	0,256	4,411	0,658	5,554	0,768	5,450	-0,193	2,422	0,713	3,659
OV-225	0,357	4,683	0,695	5,622	0,874	3,797	0,064	3,211	0,622	3,287
OV-210	1,093	7,096	1,258	7,799	1,546	8,052	0,937	5,531	-0,989	-3,705
Korrelationskoeffizient r		0,85		0,91		0,80		0,07		0,72

TABELLE III

IR-SPEKTROSKOPISCHE FREQUENZVERSCHIEBUNGEN  $\Delta\nu_i^{Ass}$  IN  $\text{cm}^{-1}$  DER VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER FUNKTIONELLEN GRUPPEN VON PROBENSUBSTANZEN UNTER DEM EINFLUSS DER TRENNFLÜSSIGKEIT

Trennflüssigkeit	Funktionelle Gruppen	Ac $\Delta\nu_{C=O}$	MeAc $\Delta\nu_{C=O}$	PAD $\Delta\nu_{C=O}$	PCI $\Delta\nu_{C-Cl}$	MeOH $\Delta\nu_{O-H}$
OV-101	CH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0
OC-17	CH <sub>3</sub> ; Phenyl	5	7	2	6	40
OV-25	CH <sub>3</sub> ; Phenyl	5	7	2	6	40
OV-61	CH <sub>3</sub> ; Phenyl	5	7	2	6	40
OV-225*	CH <sub>3</sub> ; Phenyl; C≡N	5, 6	7, 10	2, 7	6, 9	40, 111
OV-210	CH <sub>3</sub> ; CF <sub>3</sub>	6	7.5	3	6.5	16

\* Für OV-225 sind die durch die Phenyl- bzw. die Nitrilgruppen verursachten Frequenzverschiebungen nacheinander angegeben.

abgeschirmt. Dementsprechend stehen Methyl-Silicone am Anfang der Polaritätsskala unmittelbar nach den reinen Kohlenwasserstoffen wie Squalan oder Apiezon L.

Die von den polaren Gruppen der Siloconöle in den gelösten Probenmolekülen induzierten IR-spektroskopischen Frequenzverschiebungen der Valenzschwingung von Carbonyl-, C-Cl- bzw. OH-Gruppen gehen aus Tabelle III hervor. Das Methylsiliconöl dient aus den genannten Gründen als unpolare Bezugssubstanz. Nach Bellamy, Hallam und Williams<sup>20</sup> resultieren die Frequenzverschiebungen aus lokalen Assoziationen zwischen den polaren Gruppen der Probe und der Trennflüssigkeit. Die  $\Delta\nu_i^{Ass}$ -Werte steigen mit der Polarität des Lösungsmittels an. Sie können deshalb als Mass für unterschiedlich starke Kohäsionskräfte zwischen Probe und Trennflüssigkeit benutzt werden.

#### $\Delta H/\Delta S$ -Beziehung

In Tabelle II sind die experimentell ermittelten und auf die Werte von *n*-Hexan bezogenen Enthalpie- und Entropiewerte mit den jeweiligen Korrelationskoeffizienten zusammengestellt und in Fig. 2 graphisch miteinander verglichen. Die  $\Delta H/\Delta S$ -Beziehung wird für PAD, Ac, MeAc und MeOH augenscheinlich in allen Trennflüssigkeiten gut erfüllt. Für PCI wird eine deutliche Anomalie des  $\Delta H$ -Verlaufs an den 3 untersuchten Phenylsiliconölen gefunden, wie Fig. 3 zeigt. Die  $\Delta H$ -Werte steigen von OV-101 über OV-61 bis OV-17 erwartungsgemäss an, um dann zum OV-25 hin wieder abzusinken. Die Ausbildung eines solchen Maximums bei 50% Phenylgruppen-Gehalt wurde für die Rohrschneider'schen Bezugssubstanzen bereits von Reinbold und Risby<sup>3</sup> an Phenylsiliconölen beobachtet und auf sterische Effekte zurückgeführt. Der Effekt liegt für *n*-Propylchlorid deutlich niedriger als für Nitropropan. Der Verlauf der  $\Delta S$ -Kurve lässt tatsächlich eine Behinderung der lokalen Assoziation beim OV-25 vermuten. Allerdings deutet das von uns beobachtete normale Ansteigen von  $\Delta H$  für Aceton darauf hin, dass auch die grösseren unpolaren Kohlenwasserstoffreste in PCI und Nitropropan für das deutliche Absinken von  $\Delta H$  mit verantwortlich sein könnten.

Bemerkenswert ist der niedrige  $\Delta H$ -Wert für Methanol an dem Trifluorpropylsiliconöl OV-210. Er ist mit 0.989 kcal/Mol dem am unpolaren Methylsiliconöl OV-101 gefundenen Wert von 0.837 kcal/Mol vergleichbar. Demzufolge werden

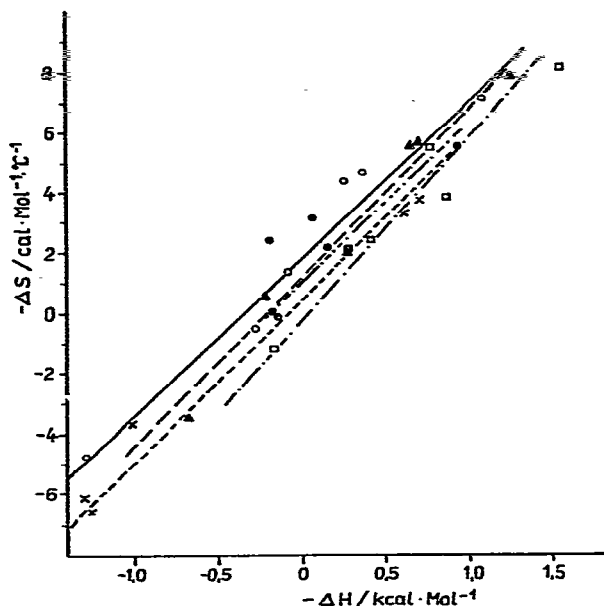


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Enthalpie und Entropie verschiedener polarer Proteine in verschiedenen Siliconölen. —○—, Propionaldehyd; —▲—, Aceton; —□—, Methylacetat; —●—, Propylchlorid; —×—, Methanol.

zwischen Methanol und dem OV-210 trotz der polaren C-F-Bindungen hauptsächlich nur Dispersionskräfte wirksam. Dieses GC-Ergebnis bestätigt den bekannten hydrophoben Charakter der Fluoralkane und deckt sich mit dem Befund, dass auch spektroskopisch zwischen OH-Gruppen und Fluorcarbonen keine nennenswerten Assoziationen nachgewiesen werden können (vgl. Lit. 23).

Die gefundene  $\Delta H/\Delta S$ -Korrelation deutet darauf hin, dass der Entropieverlauf entsprechend dem Kompensationseffekt<sup>9</sup> vor allem durch den Assoziationsbeitrag  $\Delta S_i^{Ass}$  bestimmt wird. Auf Grund dessen sollten die experimentellen  $\Delta S$ -Werte auch mit den aus  $\Delta v_i^{Ass}$  und  $n_j$  berechneten Assoziationsenthalpien  $\Delta h_{ges}^{Ass}$  korrelieren.

#### Abschätzung der Assoziationsenthalpien

Der Faktor  $n_j$  sollte den Einfluss der Anzahl der polaren Substituenten pro Siloxaneinheit auf die Assoziationsenthalpie berücksichtigen. Für die quantitative Abschätzung dieses Einflusses sind zwei Betrachtungsweisen möglich.

Dem Konzept der lokalen Assoziation folgend sollte allein der Anteil der nicht vollständig abgeschirmten polaren funktionellen Gruppen  $n_f$  an der Gesamtzahl der in Wechselwirkung tretenden Gruppen  $n_{ges}$  für die Häufigkeit der Assoziation der funktionellen Gruppe der Probe verantwortlich sein.

Geht man jedoch davon aus, dass vorwiegend die Dispersionskräfte die thermodynamischen Exzessgrößen beeinflussen, so sollte das Verhältnis der für die zwischenmolekulare Wechselwirkung zur Verfügung stehenden freien Oberfläche  $A_f$  der funktionellen Gruppen zur freien Oberfläche aller Substituenten  $A_{ges}$  bessere Aussagen liefern<sup>21</sup>.



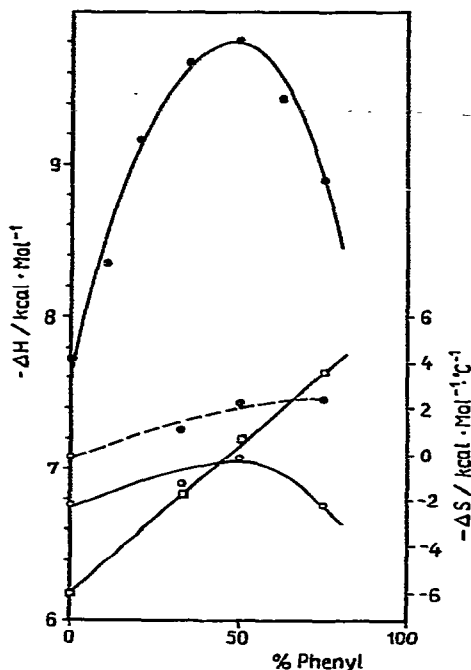


Fig. 3. Abhängigkeit der Lösungsenthalpie vom Phenylgehalt. ●—●,  $\Delta H$  für Nitropropan nach Lit. 3; □,  $\Delta H$  für Aceton; ○,  $\Delta H$  für Propylchlorid; ●—●,  $\Delta S$  für Propylchlorid.

In Tabelle IV sind die nach beiden Methoden ermittelten Werte für die hier betrachteten Trennflüssigkeiten gegenübergestellt. In Fig. 4 sind die unter Verwendung von  $n_z$  und  $n_A$  erhaltenen  $\Delta h_{ber}^{Ass}$ -Werte gegen die experimentellen  $\Delta S$ -Werte aufgetragen.

Die mittels  $n_z$  berechneten  $\Delta h_{ber}^{Ass}$ -Werte geben die von OV-101 bis OV-210 beobachtete ansteigende Tendenz der  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte richtig wieder. Für Methanol am OV-210 werden erwartungsgemäss zu hohe Werte berechnet, wenn Assoziation angenommen wird. Auch für die Carbonylverbindungen werden an OV-210 zu grosse Werte gefunden, wenn mit  $n_z = 1.5$  eine gleichzeitige Assoziation von 3 Carbonylgruppen angenommen wird. Diese ist an den vergleichsweise kleinen Fluoracmen offenbar räumlich behindert.

TABELLE IV

$n_f$ -WERTE

Trennflüssigkeit	$n_z = \frac{n_f}{n_{ges}}$	$n_A = \frac{A_f}{A_{ges}}$
OV-101	0	0
OV-61	0.33	0.36
OV-17	0.50	0.53
OV-25	0.75	0.68
OV-225*	0.25, 0.25	0.26, 0.11
OV-210	1.5	0.25

\* Für OV-225 sind die  $n_f$ -Werte für die Phenyl- bzw. die Nitritgruppen nacheinander angegeben.

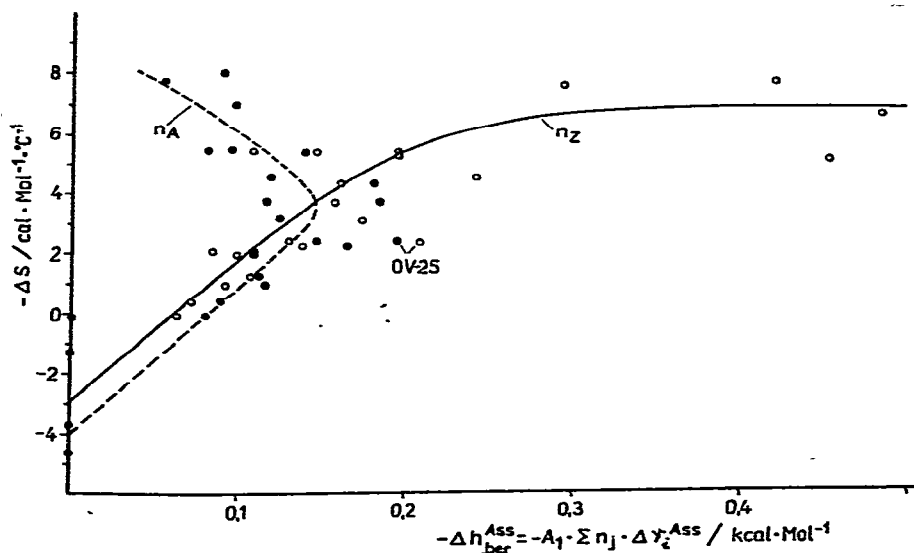


Fig. 4. Zusammenhang zwischen Lösungsentropie und berechneter Assoziationsenthalpie in Abhängigkeit von der Definition des Faktors  $n_j$ . O =  $n_Z$ , ● =  $n_A$ .

$n_A$  ergibt für Methanol richtige, jedoch für die Carbonyl- und Chlorverbindungen für OV-225 und OV-210 wesentlich zu niedrige Werte, da hier die nachweislich vorhandenen Beiträge der lokalen Assoziation nicht ausreichend berücksichtigt werden.

#### Abschätzung der Retentionsdaten

In Lösungen von Nichtelektrolyten mittlerer und geringer Polarität liefern die polaren zwischenmolekularen Wechselwirkungen nur etwa 5–30% der gesamten Kohäsionskräfte<sup>23</sup>. Dies trifft auch auf die hier untersuchten Systeme zu, wie sich anhand von Gleichung 6 leicht abschätzen lässt. Daraus folgt, dass die Genauigkeit der Vorhersagen von Retentionsdaten massgeblich von der Genauigkeit bestimmt

TABELLE V

VERGLEICH VON EXPERIMENTELLEN UND NACH GLEICHUNG 6 BERECHNETEN RELATIVEN RETENTIONS DATEN VON 5 MODELLSUBSTANZEN AN VERSCHIEDENEN SILICON-TRENNFLÜSSIGKEITEN

Trennflüssigkeit	$V_{ret}$									
	PAD		MeAc		Ac		PCL		MeOH	
	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.
OV-101	0.360	0.313	0.492	0.409	0.333	0.317	0.563	0.565	0.172	0.134
OV-61	0.955	1.143	1.167	1.483	0.930	1.268	1.059	1.256	0.292	0.556
OV-17	1.069	1.774	1.295	1.648	1.132	2.018	1.147	1.611	0.362	0.889
OV-25	2.992	2.500	3.160	2.812	3.748	2.612	2.186	1.950	2.154	1.439
OV-225	2.917	2.234	3.173	2.080	3.654	1.892	2.152	1.409	2.068	1.000
OV-210	3.011	2.754	3.352	3.882	4.422	5.023	1.700	1.776	0.816	0.618

wird; mit der die Dispersionskräfte ermittelt werden. Die nach Gleichung 11 berechneten Dispersionssummen bestimmen daher massgeblich die Werte der berechneten Retentionsdaten.

Die nach Gleichung 6 durch gleichzeitige Berücksichtigung von Assoziations- und Dispersionskräften erhaltenen berechneten Werte sind in Tabelle V den gemessenen relativen Retentionsvolumina gegenübergestellt. Die Konstanten zu Gleichung 6 sind in Tabelle VI angegeben. Obwohl bei Korrelationskoeffizienten zwischen 0.8 und 0.9 relativ starke Abweichungen auftreten, wird die Retentionsreihenfolge richtig wiedergegeben. Höhere Genauigkeiten erfordern eine Verfeinerung des Modells für die Berechnung der Dispersionskräfte, insbesondere im Hinblick auf die schwierig zu berücksichtigenden geometrischen Molekülstrukturen.

TABELLE VI  
KONSTANTEN ZU GLEICHUNG 6

Probe	Konstante		
	$A_0$	$A_1$	$A_2$
Propionaldehyd	1.147	0.367	0.242
Aceton	2.391	0.062	0.451
Methylacetat	1.713	0.060	0.334
Propylchlorid	0.675	0.052	0.242
Methanol	-0.569	0.033	0.028

Für die analytische Praxis ist interessant, dass trotz absinkenden  $\Delta H$ -Wertes das relative Retentionsvolumen des *n*-Propylchlorids von OV-17 zu OV-25 mit steigendem Phenylgehalt weiterhin ansteigt. Dies lässt erkennen, dass auch die Entropie für die Vorhersage von Retentionsdaten eine ausschlaggebende Rolle spielt.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Assoziationskräfte zwischen den funktionellen Gruppen von gas-chromatographischen Proben und polaren Siliconölen können mit Hilfe der IR-spektroskopischen Frequenzverschiebung und einem statistischen Faktor für die Anzahl polarer Gruppen pro Siloxaneinheit abgeschätzt werden.

Im allgemeinen steigt die Assoziationsenthalpie mit zunehmender Anzahl an polaren Assoziationszentren pro Siloxaneinheit an, jedoch können in Abhängigkeit von der Art der funktionellen Gruppe der Probe wie der Trennflüssigkeit durchaus Anomalien auftreten. So sind im Fluorsiliconöl OV-120 aus räumlichen Gründen offensichtlich nur 2 C-F-Gruppen der Trifluorpropylgruppe zur gleichzeitigen Assoziation mit den polaren Gruppen chromatographischer Proben befähigt. Methanol bildet mit C-F-Gruppen erwartungsgemäss keine lokalen Assoziat.

An Phenylsiliconölen mit dem extrem hohen Phenylgehalt von 75% wird trotz absinkender Lösungsenthalpie ein Ansteigen der GC-Selektivität beobachtet. Dies weist erneut auf die Bedeutung des Entropiebeitrages bei der Abschätzung von Retentionsdaten hin.

Für die Genauigkeit der berechneten Retentionsdaten ist die Genauigkeit der

Berechnung der Dispersionskräfte massgeblich, da diese in den hier betrachteten Systemen 70–95% der Gesamtkohäsionskräfte ausmachen. Die dargelegten rechnerischen Voraussagen von Retentionsdaten aus Struktureigenschaften polarer Substanzen tragen auf Grund hoher relativer Fehler (20–30%) halbquantitativen Charakter. Dennoch erscheinen spektroskopische und einfache rechnerische Abschätzungen der zwischenmolekularen Kräfte brauchbar, um unsere Kenntnisse über Struktur-Retentionsbeziehungen zu vertiefen und die in der Praxis heute noch weithin übliche empirische Auswahl von Trennflüssigkeiten und die Vorhersage von Trennergebnissen zu stützen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Zwischen organischen funktionellen Gruppen wie CO, C-Cl und OH und polar substituierten Silicon-Trennflüssigkeiten wirkende zwischenmolekulare Kräfte werden untersucht. Eine semiempirische Gleichung wird abgeleitet, die relative Retentionsdaten aus der chemischen Struktur und physikalischen Eigenschaften abzuschätzen erlaubt:

$$\log \frac{V_i}{V_{sr}} = A_0 + A_1 \sum_j n_j \cdot \Delta v_i^{Ass} + A_2 \cdot \Delta D$$

Die Assoziationskräfte werden durch die IR-spektroskopischen Frequenzverschiebungen  $\Delta v_i^{Ass}$  sowie durch die Konzentration der im Siliconpolymeren enthaltenen wechselwirkenden polaren Gruppen  $n_j$  berücksichtigt. Eine von Korol angegebene Methode zur Abschätzung von Dispersionskräften in gas-flüssig-chromatographischen Systemen wird für die Anwendung auf polare Systeme modifiziert und zur Berechnung von  $\Delta D$  benutzt.

Gas-chromatographisch ermittelte Lösungsenthalpien und -entropien werden untereinander verglichen und Besonderheiten der intermolekularen Wechselwirkungen sowie die Rolle der Konzentration der in den Siliconpolymeren enthaltenen polaren Substituenten diskutiert.

#### LITERATUR

- 1 H. Rotzsche, in M. van Swaay (Herausgeber), *Gas Chromatography 1962*, Butterworths, London, 1962, S. 115.
- 2 A. E. Coleman, *J. Chromatogr. Sci.*, 11 (1973) 198.
- 3 B. L. Reinbold und T. H. Risby, *J. Chromatogr. Sci.*, 13 (1975) 372.
- 4 J. M. Kong und S. J. Hawkes, *J. Chromatogr. Sci.*, 14 (1976) 279.
- 5 W. Ecknig, H. Kriegsmann und H. Rotzsche, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 587.
- 6 H. L. Liao und D. E. Martire, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2058.
- 7 A. N. Korol, *Chromatographia*, 3 (1970) 372.
- 8 E. F. G. Herington, in D. H. Desty (Herausgeber), *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths, London, 1957, S. 5.
- 9 W. Ecknig, T. Kleinert und H. Kriegsmann, in *Proceedings of the III. International Symposium on Specific Interactions Between Molecules or Ions, University of Wrocław, Poland, 1976*, Wrocław, 1976, S. 129.
- 10 W. Ecknig, H. Rotzsche und H. Kriegsmann, *J. Chromatogr.*, 64 (1968) 332.
- 11 W. Ecknig, *Kémia Közlemenyek (Budapest)*, 43 (1975) 407.
- 12 B. V. Ávasov, F. C. Kudaseva und O. A. Koljadina, *Z. Fiz. Chim.*, 48 (1974) 382.

- 13 C. Schmidt, *Diplomarbeit*, Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1975.
- 14 G. Kraus und A. Kolbe, *J. Chromatogr.*, 147 (1978) 17.
- 15 A. N. Korol, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 81.
- 16 A. N. Korol, *Chromatographia*, 8 (1975) 335.
- 17 *Spravocnik chimika*, Bd. 1, 2. Aufl., Gosudarstvennoe Naučno-Tekničeskoe Izdatel'stvo Chimičeskoj Literatury, Leningrad und Moskau, 1962, S. 391–393.
- 18 D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Bd. 3, Springer, Berlin, 1970, S. 278–289.
- 19 W. Noll, H. Steinbach und C. Sucker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 67 (1963) 407.
- 20 L. J. Bellamy, H. E. Hallam und R. L. Williams, *Trans. Farad., Soc.* 54 (1958) 1120.
- 21 S. C. Valvani, S. H. Yalkowsky und G. L. Amidon, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 829.
- 22 P. Schönfeldt und H. Seibt, *Z. Chem.*, 16 (1976) 498.
- 23 E. F. Meyer und R. F. Wagner, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3162.