

Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten im chromatographischen Modell „binärer Lösungen“

Kurze Mitteilung

Teresa Kowalska

Institute of Chemistry, Silesian University, PL-40 006 Katowice, Poland

(Eingegangen 14. Mai 1985. Angenommen 25. Juni 1985)

Determination of the Activity Coefficients in the Chromatographic “Binary Solutions” Model (Short Communication)

An explanation is given for the two possible ways of determination of the activity coefficients of solutes, when applying a new thermodynamic model of adsorption and partition chromatography, i. e. the “binary solutions” model.

(Keywords: Chromatography; “Binary solutions” model; Activity coefficients)

Das chromatographische Modell „binärer Lösungen“ wurde als alternativer Vorschlag in einer Publikationsreihe^{1–6} ausführlich besprochen. Es basiert auf den thermodynamischen Prämissen, die im Fall der klassischen binären Lösungen immer vom Nutzen sind. Die spezifischen Voraussetzungen in der Chromatographie führen zur Modifizierung der allgemein bekannten thermodynamischen Zusammenhänge, wie dies in den obengenannten Publikationen gezeigt wurde. Die Hauptgleichung des neuen Modells kann in folgender Weise formuliert werden:

$$\log \frac{c_i}{c_i + c_{ch}} \cdot f_i = \frac{n_{\text{CH}_2} \cdot \Delta \mu_{\text{CH}_2}}{2.303 \cdot RT} + \frac{\Delta \mu_X}{2.303 \cdot RT} \quad (1)$$

c_i ist die Molkonzentration der untersuchten Substanz und c_{ch} die der stationären Phase im chromatographischen System, n_{CH_2} ist die Zahl der CH_2 -Gruppen (einschließlich der CH_3 -Endgruppe) im Molekül der i -ten Substanz, $\Delta \mu_{\text{CH}_2}$ ist die Änderung des chemischen Potentials beim Übergang eines Mols CH_2 -Gruppen aus der „reinen“ Form in die „binäre Lösung“, und $\Delta \mu_X$ ist die entsprechende Differenz für die funktionelle X-

Gruppe; f_i ist der Aktivitätskoeffizient dieser Substanz in der „binären Lösung“.

In Lit.⁴ wurde festgestellt und begründet, daß die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten „gelöster“ Substanzen im sogenannten symmetrischen Bezugssystem grundsätzlich unmöglich ist. Im Fall des unsymmetrischen Bezugssystems sieht aber dieses Problem vollkommen anders aus. Die Prämissen des unsymmetrischen Bezugssystems sind folgende:

$$\text{für } \frac{c_i}{c_i + c_{ch}} \rightarrow 0 \quad \hat{f}_i \rightarrow 1 \quad (2)$$

Als \hat{f}_i bezeichnen wir den Aktivitätskoeffizient der i -ten Substanz im unsymmetrischen Bezugssystem. Der Aktivitätskoeffizient kann unter diesen Bedingungen auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt werden.

1) Das chromatographische Modell „binärer Lösungen“ behandelt keine wirklichen Lösungen und aus diesem Grunde bietet es völlig andere Bestimmungsmöglichkeiten, als mit den wirklichen Lösungen möglich ist. In diesem Fall ist der Aktivitätskoeffizient auf einem unabhängigen experimentellen Wege nicht zu bestimmen, einfach weil die chromatographischen „Lösungen“ die Eigenheiten der Flüssigkeiten nicht haben. Stattdessen benutzt man folgende Gleichung:

$$\Delta \hat{\mu}_X = 2.303 \cdot RT [B - \log(c_i + c_{ch}) + \log \hat{f}_i] \quad (3)$$

wobei die Punkte das unsymmetrische Bezugssystem bezeichnen, und B (wie A) die experimentelle Konstante der folgenden chromatographischen Beziehung ist¹⁻⁶:

$$\log c_i = A \cdot n_{CH_2} + B \quad (4)$$

Gl. (3) ist offensichtlich vom Trennweg, also von der Trennzeit abhängig, weil c_i eine Funktion dieser Zeit bleibt. Außerdem enthält diese Gleichung zwei Unbekannte, und zwar $\Delta \hat{\mu}_X$ und \hat{f}_i , die wir bestimmen wollen. Mit Hilfe der Prämissen des unsymmetrischen Bezugssystems kann man die Gl. (3) zuerst so transformieren, daß der $\Delta \hat{\mu}_X$ -Wert ermittelt werden kann:

$$\Delta \hat{\mu}_X = 2.303 \cdot RT (B - \log c_{ch}) \quad (3')$$

Dann wird die Gl. (3) umgeschrieben:

$$\log \hat{f}_i = \frac{\Delta \hat{\mu}_X}{2.303 \cdot RT} - B + \log(c_i + c_{ch}) \quad (3'')$$

um die Berechnung des \hat{f}_i -wertes zu ermöglichen.

2) Der zweite Bestimmungsweg verknüpft die Zusammenhänge des Modells „binärer Lösungen“ mit den anderen Eigenschaften chromato-

graphischer Systeme, die quantitativ in den Publikationen^{5,7,8} gegeben wurden. Diese Beobachtungen kann man so formulieren:

$$c_i = K \cdot m_i \quad (5)$$

wobei m_i die Konzentration der i -ten Substanz im chromatographischen Startfleck, und K die Gleichgewichtskonstante des Übergangs dieser Substanz aus dem Startfleck in die „binäre Lösung“ ist.

Den c_f -Wert kann man auch auf folgende Weise ausdrücken:

$$\log c_i = \frac{n_{\text{CH}_2} \cdot \Delta \mu_{\text{CH}_2}}{2.303 \cdot RT} + \frac{\Delta \mu_X}{2.303 \cdot RT} + \log \frac{c_i + c_{ch}}{f_i} \quad (1')$$

oder

$$\log c_i = \frac{\Delta \mu_i}{2.303 \cdot RT} + \log \frac{c_i + c_{ch}}{f_i} \quad (1'')$$

wobei $\Delta \mu_i$ die chemische Potentialdifferenz beim Übergang eines Mols der i -ten Substanz aus der „reinen“ Form (d. h. aus dem chromatographischen Startfleck) in die chromatographische „binäre Lösung“ ist.

Vergleich der Gln. (5) und (1'') führt zur folgenden Beziehung:

$$\log K \cdot m_i = \frac{\Delta \mu_i}{2.303 \cdot RT} + \log \frac{c_i + c_{ch}}{f_i} \quad (6)$$

Gl. (6) kann transformiert werden:

$$\log K + \log m_i = \log K + \log \frac{c_i + c_{ch}}{f_i} \quad (6')$$

da

$$\frac{\Delta \mu_i}{2.303 \cdot RT} = \log K.$$

Man erhält die Gleichung:

$$m_i = \frac{c_i + c_{ch}}{f_i} \quad (7)$$

die den f_f -Wert folgt definiert:

$$f_i = \frac{c_i + c_{ch}}{m_i} \quad (7')$$

In Wirklichkeit ist diese Größe eine Funktion der Molkonzentration der untersuchten Substanz im chromatographischen System, während c_{ch} und m_i in Gl. (7') als bekannt angesehen werden. Aus der Literatur⁹ folgt, daß c_i eine Funktion der Trennzeit und der Diffusionskonstante ist. Die in

der Literatur meist zitierten experimentellen Beziehungen, die die Diffusionskonstante quantitativ beschreiben¹⁰, weisen auf die funktionelle Abhängigkeit zwischen dieser Konstante und den molekularen Wechselwirkungen in der reinen Substanz und in ihrer Lösung hin. Wir kommen hier zur Schlußfolgerung, daß die f_i -Größe an erster Stelle die Funktion der obengenannten Wechselwirkungen ist. Dies entspricht dem physikalischen Sinn des Aktivitätskoeffizienten.

Um den f_i -Wert im unsymmetrischen Bezugssystem berechnen zu können, muß man zuerst die entsprechenden Prämissen in Betracht ziehen. Für $c_i = 0$ bekommt man:

$$1 = \frac{c_{ch}}{m_i} \quad (8)$$

Daraus folgt die Abhängigkeit:

$$\hat{f}_i = 1 + \frac{c_i}{c_{ch}} \quad (9)$$

welche die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten ermöglicht.

Literatur

- ¹ Kowalska T., *Chromatographia* **15**, 650 (1982).
- ² Kowalska T., *Chromatographia* **17**, 315 (1983).
- ³ Kowalska T., *Chromatographia* **17**, 640 (1983).
- ⁴ Kowalska T., *Chromatographia* **18**, 134 (1984).
- ⁵ Kowalska T., *Microchem. J.* **29**, 375 (1984).
- ⁶ Kowalska T., *Z. Chem.* **24**, 422 (1984).
- ⁷ Kowalska T., *Z. Chem.* **25**, 77 (1985).
- ⁸ Kowalska T., Walczak B., *Microchem. J.* **26**, 299 (1981).
- ⁹ Belenky B. G., Nesterov V. V., Gankina E. S., Smirnov M. M., *J. Chromatogr.* **31**, 360 (1967).
- ¹⁰ Arnold J. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 3939 (1930).