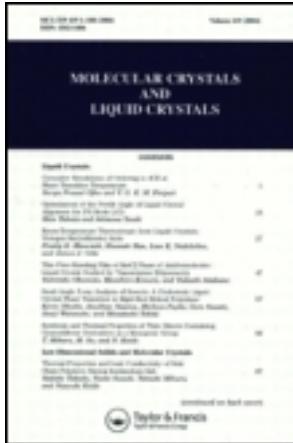


This article was downloaded by: [Tomsk State University of Control Systems and Radio]
On: 23 February 2013, At: 08:14
Publisher: Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954
Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Crystals and Liquid Crystals

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gmcl16>

Einige neue Anwendungen nematischer Phasen in der Gaschromatographie

H. Kelker^a, B. Scheurle^a, J. Sabel^a, J. Jainz^a & H. Winterscheidt^a

^a Farbwerke Hoechst A. G., 6230 Frankfurt (Main) 80
Postfach 80 03 20, West Germany

Version of record first published: 21 Mar 2007.

To cite this article: H. Kelker , B. Scheurle , J. Sabel , J. Jainz & H. Winterscheidt (1971): Einige neue Anwendungen nematischer Phasen in der Gaschromatographie, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 12:2, 113-119

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/15421407108082766>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

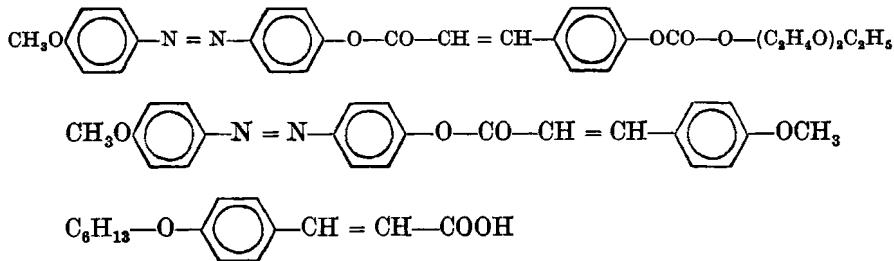
Einige neue Anwendungen nematischer Phasen in der Gaschromatographie[†]

H. KELKER, B. SCHEURLE, J. SABEL, J. JAINZ und
H. WINTERSCHEIDT

Farbwerke Hoechst A. G.
6230 Frankfurt (Main) 80
Postfach 80 03 20
West Germany

Received October 19, 1970

Abstract—Nematic phases are in several special cases very useful for separation of benzene isomers and related compounds by gas-liquid-partition chromatography. In this paper methods for synthesis, melting and clearing points, and some typical cases of analytical application in the practical analysis of organic substances (separation and quantitative determination of ortho-, meta- and para-substituted products are given). The following substances have been used in their nematic state:



The two azo compounds mentioned above are also very useful for temperature programmed GC-work. The third substance, Hexyloxybenzoic acid, turned out to be feasible in the separation of the lower free fatty acids. The thermodynamic behavior of this system is of special interest, because of the fact that it behaves as a nearly Ideal Solution in the isotropic phase and as a strongly endothermic system with a high Excess-Entropy in the nematic state.

Solutes being investigated:

Propionic, butyric, valeric, and caproic acid; Chlorobenzotrichlorides;
Chlorothiophenols; Acetoacetic acid esters;
Chlorobenzaldehydes; Chlorobenzoic acids;
Chlorothiophenol-ethers (*o*-*m*-*p*-isomers).

[†] Presented at the Third International Liquid Crystal Conference in Berlin,
August 24-28, 1970.

Die Bedeutung nematischer Phasen als Lösungsmittel in der Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie beruht darauf, daß diese Phasen eine ganz spezifische Selektivität bezüglich der gelösten Komponenten haben.⁽¹⁾ Die zugrunde liegenden thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten werden besonders deutlich an einem System, wo Lösungsmittel und Gelöstes der gleichen Substanzklasse angehören, am System Hexyloxyzimtsäure als Lösungsmittel (stationäre Phase) mit den aliphatischen Carbonsäuren als Gelöstes. Ein Lösungsmittel, das selbst saure Eigenschaften hat, ist für die Trennung freier Säuren erfahrungsgemäß besonders gut geeignet, weil es das "tailing" weitgegäng verhindert. Das vorliegende System vereinigt diese Eigenschaft mit den typischen Eigenschaften einer nematischen Phase (Teil 1).

Für die Anwendung nematischer Phasen in der Gaschromatographie ist es wichtig, auch solche stationäre Phasen zur Verfügung zu haben, die ein Arbeiten bei so hohen Temperaturen ermöglichen, daß schwerflüchtige Komponenten noch in annehmbarer Zeit eluiert werden können. Wir haben aus einer großen Anzahl nematogener Substanzen nunmehr weitere zwei ausgewählt, die dieser Bedingung sowie der Forderung nach thermischer und chemischer Stabilität entsprechen und die dazu noch den Vorteil eines breiten nematischen Bereiches haben. Das macht sie für temperaturprogrammiertes Arbeiten im flüssig-kristallinen Bereich geeignet. Die hier beschriebenen, bisher unbekannten Azokörper haben sich in der quantitativen Analyse gut bewährt und erweitern die Gruppe der bisher verwendeten Substanzen im oben angeführten Sinne. (Teil 2)

1. Lösungsmitteleigenschaften der Hexyloxyzimtsäure

Hexyloxyzimtsäure, bekannt durch die Arbeiten von Bennett, Gray und Jones,^(2,3) wurde dargestellt, indem *p*-Oxyzimtsäuremethylester mit *n*-Hexylbromid unter Zusatz von wasserfreiem Kaliumkarbonat in Cyclohexanon umgesetzt wurde. Danach dekantierte man ab, extrahierte den Rückstand mit Methylenchlorid und erhielt nach Abdestillieren der Lösungsmittel den Ester als gelbes Öl, das bei Zimmertemperatur kristallin erstarrt. Der Ester wurde mit alkoholischer Kalilaube verseift und die freie Säure ausgefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man das Reinformprodukt (74% der Theorie), FP: 152 °C, Klärpunkt: 179°C, Elementaranalyse: 72,7 C, 8,1 H, 19,5 O, berechnet: 72,6 C; 8,1 H; 19,30.

Die Substanz wurde in der üblichen Weise auf Chromosorb ® G, AW-DMCS, Körnung 60–80 mesh als Trägermaterial (5 Gew. %) aufgezogen und für die Trennung der niedermolekularen Fettsäuren eingesetzt. Aus den spezifischen Retentionsvolumina, die unter Berücksichtigung der Korrekturen für Druckabfall in der Säure und Temperatur in bekannter Weise⁽⁴⁾ ermittelt wurden, berechneten

wir die Grenzaktivitätskoeffizienten f_2^∞ des Gelösten und aus deren Temperaturabhängigkeit die Ersten molaren Mischungswärmen für Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure in Hexyloxyzimtsäure, dem Lösungsmittel. Die für eine solche Berechnung erforderlichen Dampfdruckwerte wurden aus der Tabelle von Hodgman⁽⁵⁾ übernommen. In Abb. 1 sind die Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur eingetragen. Der

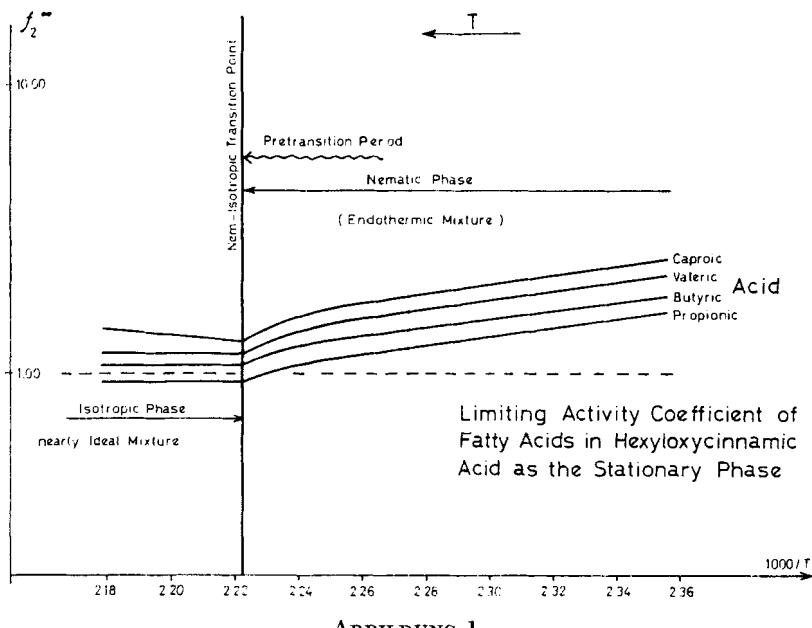


ABBILDUNG 1

Verlauf von $\log f_2^\infty$ mit $1/T$ im nematischen Bereich ist typisch für flüssig-kristalline Systeme und bestätigt die Regel, daß die Mischungswärmen in nematischen Phasen positiv, relativ hoch und viel größer als im isotropen Bereich sind. Hier ist der Unterschied zwischen anisotroper und isotroper Mischungswärme besonders groß. Er beträgt, wobei man einen absoluten Fehler in den Wärmetonungen von ± 500 cal/Mol in Kauf nehmen muß, der vorwiegend durch die Unsicherheit der Dampfdruckdaten hereinkommt, 6000 cal/Mol. Die Werte für die Mischungswärmen weichen innerhalb der vier hier betrachteten Säuren nicht signifikant voneinander ab. Interessant und typisch für diese Lösungen ist indessen, daß die isotrope Phase

keine positive bzw. sogar schwach negative Mischungswärmen zeigt, während die Mischung in flüssig-kristalliner Phase unter erheblicher Wärmezufuhr vonstatten geht.

Man stellt weiterhin auch bei diesen Systemen fest, daß wenige Grad vor Erreichen des Umwandlungspunktes nematisch/isotrop ("Klärpunkt") eine Vorumwandlung (vergleiche⁽⁶⁾) stattfindet, die sich in einem zunehmend stärkeren Abbiegen der Werte für $\log f^\infty$ von der Geradlinigkeit zu erkennen gibt und deren Zusammenhang mit dem Ordnungsgrad zumindest qualitativ deutlich zu erkennen ist. Betrachtet man nun die absoluten Werte des Aktivitätskoeffizienten für Propionsäure und Buttersäure, so stellt man fest, daß diese im isotropen Bereich sehr nahe bei Eins liegen und daß somit, zusammen mit $h \approx 0$ (keine Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten), hier der in der Gaschromatographie selten beobachtete Fall der Idealen Lösung realisiert ist. Entsprechend der bekannten Beziehung

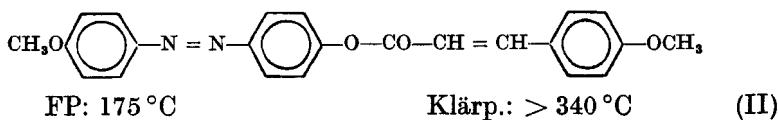
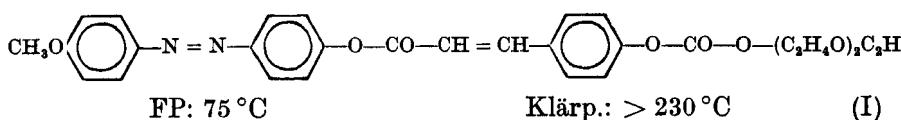
$$RT \ln f = \mu^E = h - Ts^E$$

ist für $\ln f = 0$ und für $h = 0$ auch s^E , die molare Exzess-Entropie der Mischung, gleich Null. Wir können also in diesem Fall die Unterschiede in den thermodynamischen Funktionen der anisotropen Mischung gegenüber der isotropen hier sogar als Abweichungen gegenüber der Idealen Mischung diskutieren. Im nematischen Bereich, wo die Werte für die Aktivitätskoeffizienten zwischen 1,1 und 2,5 liegen, erhält man derartig kleine Werte für die Freie Exzess-Enthalpie, daß sie gegenüber der Mischungsenthalpie und der latenten Mischungswärme Ts^E praktisch in der Fehlergrenze dieser Größen liegen und daher auch für eine numerische Bestimmung der Größe s^E nicht herangezogen werden sollten. Die hier sinnvolle und wesentliche Aussage besteht darin, daß die Entropierme Ts^E nur um ein Geringes, $RT \log f$, kleiner als die Energieerme h sind. Damit ist festgestellt, daß die nematische Lösung weder ideal, noch regulär, noch athermisch ist, und daß s^E mit + 14 bis 15 cal/grad. Mol einen beträchtlichen Entropieunterschied gegenüber einer idealen bzw. regulären Mischung kennzeichnet. Diese zunächst merkwürdig anmutende Tatsache wird verständlich, wenn man bedenkt, daß das gelöste Molekül in ein ursprünglich geordnetes System eingedrungen ist, was selbst in höchster Verdünnung zu

einer tiefgreifenden Störung der molekularen Ordnung des Lösungsmittels führt. Je näher der Umwandlungspunkt, um so größer werden h und s^E , was aus der zunehmenden Steigung der Kurven unmittelbar zu entnehmen ist und was man am besten versteht, wenn man in der Vorumwandlungsperiode das Lösungsmittel formal als zweiphasiges System betrachtet. Das spezifische Retentionsvolumen (d. h. der Verteilungskoeffizient) und damit auch der Aktivitätskoeffizient erhält einen mit steigender Temperatur zunehmenden isotropen Anteil (siehe⁽⁶⁾).

2. Nematogene Azokörper

Folgende bisher nicht beschriebene Substanzen wurden synthetisiert:



Die Azoverbindung (I) wurde hergestellt, indem man zunächst aus Diäthylenglykolmonäthyläther und Phosgen den Chlorameisen-säureester herstellte, diesen mit p.-Oxymitsäure umsetzte und die Säure anschließend mit Thionylechlorid in das Säurechlorid umsetzte. Nach Umsetzung des Säurechlorids mit dem *p*-Oxy-azoanisol nach Schotten-Baumann in Pyridin wurde (I) in 70% iger Ausbeute erhalten.

Analyse: 65,0 % C; 5,8 % H; 5,1 % N; 23,8 % O

berechnet: 65,1 % C; 5,7 % H; 5,2 % N; 23,9 % O

Oberhalb 250 °C beginnt die Substanz sich zu zersetzen, so daß kein Klärpunkt bestimmt werden kann.

Die Substanz (II) wurde analog hergestellt; sie ist thermisch wesentlich beständiger, hat allerdings den Nachteil eines relativ hohen Schmelzpunktes.

Substanz (I) wurde für die Analyse der isomeren Chlorbenzo-

TABELLE 1

	V_{ik}^0	K_{ik}	Erfassungsgrenze (Gew. - %)
Benzotrichlorid	0,65	0,69	0,1
<i>p</i> -Toluylsäuremethylester (k)	≡ 1,00	≡ 1,00	—
<i>m</i> -Chlorbenzotrichlorid	1,28	0,64	0,1
<i>p</i> -Chlorbenzotrichlorid	1,59	0,63	0,1
<i>o</i> -Chlorbenzotrichlorid	2,21	0,57	0,1

trichloride sowie der Chlorthiophenole mit guten Erfolg eingesetzt, nachdem die anderen stationären Phasen keinen Erfolg brachten.

Zur quantitativen Analyse von Chlorbenzotrichloriden: Beladung des Trägermaterials Chromosorb® G, AW-DMCS (Körnung 60–80 mesh) aus Methylenchlorid-Lösung von (I). 2 m-Glassäule; Arbeitstemperatur 165 °C; die in Tabelle 1 aufgeführten relativen Retentionsvolumina V_{ik}^0 und Responsefaktoren K_{ik} sind bezogen auf *p*-Toluylsäuremethylester als innerem Standard.

Bedingungen für die Analyse von *o*, *m*, *p*-Chlorthiophenoläthern: Beladung wie oben, jedoch Säulenlänge 5 bis 6 m, Temperatur 180 °C, innerer Standard: Diphenyl; Werte für Retention und Response siehe Tabelle 2.

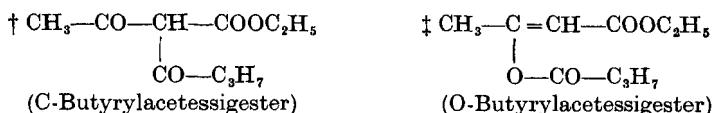
Das folgende Beispiel, die Analyse von Burytylessigsäureäthylester zeigt, daß gelegentlich auch bei anderen Isomerengemischen nematische Phasen, hier die Substanz (I), mit Vorteil eingesetzt werden können. Die in Tabelle 3 eingetragenen Daten gelten für ein Temperaturprogramm von 100 bis 150 °C, wobei mit 2° Temperaturanstieg pro Minute gearbeitet wurde. (Glassäule, Bedingungen wie beim Chlorbenzotrichlorid beschrieben. Interner Standard: Naphthalin).

TABELLE 2

	V_{ik}^0	K_{ik}	Erfassungsgrenze (Gew. - %)
<i>m</i> -Chlorthiophenolmethyläther	0,55	0,93	0,2
<i>p</i> -Chlorthiophenolmethyläther	0,60	1,00	0,2
<i>o</i> -Chlorthiophenolmethyläther	0,74	0,92	0,2
Diphenyl (k)	≡ 1,00	≡ 1,00	—

TABELLE 3

	V_{ik}^0	K_{ik}	Erfassungsgrenze (Gew. - %)
Benzol	0,03	1,21	0,1
Acetessigester	0,35	1,15	0,1
Butyrylessigester	0,68	0,77	0,1
Naphthalin (k)	$\equiv 1,00$	$\equiv 1,00$	—
† C-Ester	1,12	1,08	0,1
‡ O-Ester	1,19	1,06	0,1



Die Substanz (II), für höhere Arbeitstemperaturen eine wertvolle Ergänzung von (I), ist für isothermes Arbeiten oberhalb ca. 150 °C sehr gut geeignet. Das optimale Temperaturintervall für temperaturprogrammiertes Arbeiten liegt zwischen 165 und 250 °C. Als Beispiel sei die Analyse von *o*, *m*, *p*-Chlorbenzaldehyd angeführt: (Beladungsmenge, Lösungsmittel, Träger wie beim Chlorbenzotrichlorid, jedoch hier als Säule 5 m V_2A -Rohr, Innendurchmesser 4 mm; Arbeitstemperatur 170 °C isotherm.)

TABELLE 4

	V_{ik}^0	K_{ik}	Erfassungsgrenze (Gew. - %)
Benzoësäuremethylester	$= 1,00$	$= 1,00$	—
<i>o</i> -Chlorbenzaldehyd	1,55	0,88	0,1
<i>m</i> -Chlorbenzaldehyd	1,86	0,88	0,1
<i>p</i> -Chlorbenzaldehyd	2,36	0,71	0,1

LITERATUR

1. Kelker, H. and Schivizhoffen, E. V., *Advances in Chromatography*, Ed.: J. C. Giddings u. R. A. Keller, 6, 247 (1968).
2. Benett, M. G. and Jones, B., *J. Chem. Soc. (London)* 1939, 420.
3. Gray, G. W. and Jones, B., *J. Chem. Soc. (London)* 1954, 1467.
4. Purnell, H., *Gas Chromatography*, New York u. London, 1962.
5. Hodgman, C. D. et al., *Handbook of Chemistry a. Physics*, 46th Edition.
6. Kelker, H. und Verhelst, A., *J. of Chrom. Science*, 7, 79 (1969).