

cyclen abgeklärt werden. Durch die Synthese der optisch aktiven $\Delta^{1,10b}$ -N-Methylhexahydro-benzo[f]chinolin-2-one und der entsprechenden Alkoholbasen liess sich auf Grund der bereits bekannten, relativen Konfiguration an den beiden Asymmetriezentren der Lysergsäuren, wiederum durch spektropolarimetrischen Vergleich, die absolute Konfiguration der vier isomeren Lysergsäuren, insbesondere am asymmetrischen Kohlenstoffatom C-5, ableiten.

Physikalisch-chemisches Laboratorium
der pharmazeutischen Abteilung
SANDOZ, Basel

292. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen

Teil 3: Berechnung der Retentionsindices aliphatischer, alicyclischer und aromatischer Verbindungen¹⁾²⁾

von A. Wehrli und E. Kováts

Herrn Dr. M. Stoll zum 60. Geburtstag gewidmet

(13. X. 59)

Die im Teil 1³⁾ dieser Arbeit veröffentlichten Retentionsindices deuten auf das Bestehen einfacher Regeln hin, mit deren Hilfe gas-chromatographische Daten vorausgesagt werden können. Es konnte gezeigt werden, dass der für eine apolare stationäre Phase gültige Retentionsindex einer Verbindung mit ihrem Siedepunkt in einer einfachen Beziehung steht, so dass aus ihm dieser Index grob geschätzt werden kann. Ausserdem liefert der Vergleich gas-chromatographischer Daten, die sich für eine gegebene Verbindung an stationären Phasen merklich verschiedener Polarität bestimmen lassen, wertvolle Hinweise auf die mögliche Struktur der chromatographierten Verbindung. Allerdings lässt sich eine solche Deutung der experimentellen Daten nur auf dem Hintergrund eines ausgedehnten systematischen Tatsachenmaterials durchführen. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe: 1. ein dieser Problemstellung adäquates Tatsachenmaterial zusammenzustellen, und 2. zu versuchen, in ihm eventuell allgemeiner gültige Regelmässigkeiten aufzudecken.

Der Vergleich zweier an verschiedenen stationären Phasen bestimmten Retentionsvolumina als identifizierendes Kriterium wurde erstmals von James⁴⁾ vorgeschlagen. Er konnte zeigen, dass in einer graphischen Darstellung, in welcher die an Paraffinöl als stationäre Phase gemessenen Retentionsvolumina aliphatischer Amine gegen die an Polyäthylenglykol bestimmten aufgetragen werden, jeweils die Punkte der primären, sekundären oder tertiären Amine auf Geraden verschiedener Neigung fallen. Diese Regelmässigkeiten wurden als Folge der unterschiedlichen Fähigkeit dieser Amine zur Wasserstoffbrücken-Bildung mit dem Polyäthylenglykol erklärt. Pierotti, Deal, Derr & Porter⁵⁾ sowie Lewis, Patton & Kaye⁶⁾ zeigten, dass die analoge

¹⁾ Teil 2: P. Tóth, E. Kugler & E. Kováts, *Helv.* **42**, 2519 (1959).

²⁾ Diese Publikation ist ein Teil der Dissertation von A. W. an der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

³⁾ E. Kováts, *Helv.* **41**, 1915 (1958).

⁴⁾ A. T. James, *Biochem. J.* **52**, 242 (1952).

⁵⁾ G. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Derr & P. E. Porter, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2989 (1956).

⁶⁾ J. S. Lewis, A. W. Patton & W. J. Kaye, *Analyt. Chemistry* **28**, 370 (1956).

Darstellung der Logarithmen der Retentionsvolumina übersichtlicher ist, wodurch die Identifikation einer Verbindung erleichtert wird. DESTY & WHYMAN⁷⁾ verwendeten die Logarithmen der relativen Retention (Standard an beiden stationären Phasen Pentan) anstelle der absoluten Grössen, wodurch diese Darstellung von den Kolonnenparametern (Durchmesser, Menge stationärer Phase usw.) unabhängig wurde. Ein ähnliches Vorgehen zur gas-chromatographischen Identifikation verschiedener Verbindungen wurde auch von KOVÁTS & HEILBRONNER⁸⁾ angeregt.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass in Kenntnis der Strukturformel einer Verbindung der ihr zukommende ΔI -Wert (d. h. der Unterschied zwischen dem Retentionsindex der Verbindung an einer «polaren» (Polyäthylenglykol) und an einer «apolaren» (gesättigte Kohlenwasserstoffe) stationären Phase) in vielen Fällen aus additiven Inkrementen errechnet werden kann. Liegen für eine Verbindung mehrere mögliche Strukturformeln vor, so erlaubt in manchen Fällen der Vergleich zwischen berechneten und experimentellen ΔI -Werten einzelne der Formeln auszuschliessen. Auch besteht die Möglichkeit, den absoluten Wert des Retentionsindex an einer polaren stationären Phase durch Kombination von Siedepunktregeln und ΔI -Inkrementen zu schätzen.

1. Experimentelle Resultate

Die auf den Seiten 2712 usw. tabellierten Retentionsindices wurden an zwei stationären Phasen bei drei äquidistanten Temperaturen bestimmt ((T-20); T; (T+20) °C). An die experimentellen Punkte wurde durch eine einfache Ausgleichsrechnung eine Gerade angeglich. Der Fehler der Einzelbestimmung beträgt z. B. an der 95%-Sicherheitsschwelle für die Fettsäure-Ester (50 Verbindungen): $\pm 1,8$ I-Einheiten in der apolaren stationären Phase, $\pm 2,8$ I-Einheiten an der polaren Phase. Daraus errechnet sich der Fehler des Mittelwertes der drei Messungen (Index I bei der Temperatur T) auf $\pm 1,1$ ($\pm 1,6$) und der Fehler des Temperaturgangs ($10\partial I/\partial T$) auf $\pm 0,6$ ($\pm 1,0$) I-Einheiten/10 Grad. Bei einer Extrapolation über 100° (ausgehend von T) steigt der Fehler auf ca. ± 8 (12) I-Einheiten. Der Fehler der ΔI -Werte und ihres Temperaturgangs ist etwa $\sqrt{2}$ mal grösser.

Die Retentionsindices wurden an den folgenden Kolonnenfüllungen bestimmt:

A: *Apiezon-L*: *Celite* = 40:60 (Gewichtsverhältnis); Korngrösse des Trägers = 200–250 μ ;

P: *Emulphor-O*: *Celite* = 40:60 (Gewichtsverhältnis); Korngrösse des Trägers = 200–250 μ .

Apiezon-L ist ein Hochvakuumfett⁹⁾ (Molekulargewicht ca. 1300¹⁰⁾), bestehend hauptsächlich aus Paraffinkohlenwasserstoffen.

Emulphor-O ist ein Polyäthylenglykol¹¹⁾ (Molekulargewicht ca. 500¹⁰⁾), einseitig veräthert mit Octadecylalkohol.

Als Kolonnen wurden *Pyrex*-Glasrohre von 225 cm Länge und 0,6 cm lichter Weite verwendet. Die Temperatur der Säulen und der Wärmeleitfähigkeitszelle wurde mit Hilfe eines Aluminiumthermostaten auf $\pm 0,15^\circ$ konstant gehalten. Als Trägergas diente Helium. Die Gasgeschwindigkeit wurde am Kolonnenanfang mit Hilfe eines auf $25,0 \pm 0,3^\circ$ thermostatierten Kugelbett-Strömungsmessers gemessen und auf ca. 60 ml/min (umgerechnet auf die mittleren Kolonnenbedingungen: Temperatur und Druck) eingestellt.

Die chromatographierte Substanzmenge betrug immer weniger als 200 μ g pro Komponente.

Alle Retentionsindices wurden auf eine gemeinsame Temperatur von 130° inter- bzw. extrapoliert. Ausserdem ist der Retentionsindex in den Tabellen meistens für eine zweite, den Arbeitsbedingungen entsprechende Temperatur (70° bzw. 190°) angegeben. Der Temperaturgang ist in der Zusammenstellung für 10° aufgeführt (Änderung des Retentionsindex bei einem Temperatur-

⁷⁾ D. H. DESTY & B. H. F. WHYMAN, *Analyt. Chemistry* **29**, 320 (1957).

⁸⁾ E. KOVÁTS & E. HEILBRONNER, *Chimia* **10**, 288 (1956).

⁹⁾ SHELL OIL COMPANY.

¹⁰⁾ Kryoskopische Bestimmung durch Herrn W. MANSER.

¹¹⁾ BASF - AG, Ludwigshafen am Rhein.

anstieg von $10^\circ:10 \partial I/\partial T$). Die letzten Spalten der Tab. I enthalten die Differenz ΔI_{130} der Retentionsindices bei 130° , definiert durch die Beziehung:

$$\Delta I_{130} = I_{130}^P - I_{130}^A \quad (1)$$

sowie den Temperaturgang dieser Grösse pro 10° Temperaturdifferenz. Die verwendete Apparatur ist in Teil 2¹⁾ beschrieben. Zur Ermittlung möglichst genauer Retentionsindices wurden während eines Arbeitstages alle Arbeitsbedingungen konstant gehalten. Die Chromatogramme wurden unter Verwendung der Mittelwerte zweier Eich-Chromatogramme (Gemisch von n-Paraffinen) ausgewertet, welche am Anfang und am Ende der Arbeitsperiode aufgenommen wurden.

2. Inkremente

Der Retentionsindex einer Verbindung Y ist definiert durch die Beziehung (2):

$$I = 200 \frac{\log r(Y:nP_z)}{\log r(nP_{(z+2)}:nP_z)} + 100z, \quad (2)$$

in welcher $r(Y:nP_z)$ die relative Retention¹²⁾ der Substanz Y und $r(nP_{(z+2)}:nP_z)$ die relative Retention des unverzweigten Paraffinkohlenwasserstoffes mit $(z+2)$ Kohlenstoffatomen bedeuten. Beide relativen Retentionen werden auf den unverzweigten Paraffinkohlenwasserstoff C_zH_{2z+2} als Standard bezogen, wobei z eine gerade Zahl ist. Dies bedeutet, dass der Retentionsindex I der Substanz Y durch eine einfache logarithmische Interpolation zwischen den Retentionsindices der zwei Standardverbindungen C_zH_{2z+2} (nP_z) und $C_{z+2}H_{2z+4}$ ($nP_{(z+2)}$) errechnet wird. Der «peak» der Substanz Y muss zwischen denen der zwei aus der homologen Reihe ausgewählten Standardverbindungen liegen. Die Retentionsindices der geradzahligen n-Paraffine werden für jede Temperatur und für jede stationäre Phase als $100z$ definiert (Äthan = 200, Butan = 400, Hexan = 600 usw.).

Die Retentionsindices von Substanzen, die an einer apolaren stationären Phase chromatographiert werden, und ihr Zusammenhang mit dem Siedepunkt dieser Verbindungen wurden in Teil 1 besprochen. In den folgenden Tabellen sind Inkremente zur Berechnung von ΔI_{130} -Werten und deren Temperaturgang (für 10°) zusammengestellt. Zu ihrer Ermittlung wurden die im Teil 1 und in dieser Arbeit veröffentlichten Daten benützt. Die Inkremente sind für die drei Klassen der aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Verbindungen gesondert aufgeführt.

Es wird versucht, den ΔI -Wert einer Verbindung so zu ermitteln, als ob er durch *additive Einflüsse ausgezeichneter Molekelbezirke* hervorgerufen würde. Den einzelnen Bezirken – die wir als «Haftzone» der Molekel bezeichnen wollen – werden Inkremente zugeordnet. Diese bestehen einerseits aus einem der Haftzone zugeordneten Grundwert und andererseits aus für die intramolekulare Umgebung dieser Zone charakteristischen Korrekturen. Der Name «Haftzone» will ausdrücken, dass ein solcher Molekelbezirk in einer nicht-apolaren stationären Phase stärker haftet als in einer «apolaren» stationären Phase.

21. Aliphatische Verbindungen

211. Tabelle der Inkremente für ΔI_{130} -Werte aliphatischer Verbindungen. Die aufgeführten Inkremente gelten für 130° . Die kursiv gedruckten Zahlen bedeuten ihren Temperaturgang für einen Temperaturanstieg von 10° .

¹²⁾ Die relative Retention ist das Verhältnis zweier Retentionsdaten (Retentionsvolumina, Retentionszeiten usw.), welche unter identischen Versuchsbedingungen bestimmt wurden. Wir verwenden die folgende Symbolik: $r(1:2|X)$ bedeutet die relative Retention der Substanz 1, bezogen auf die Standard-Verbindung 2 an der stationären Phase X.

1. Retentionsindices

Substanz	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$	ΔI_{190}^P	$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$
Pentan	50-150	500	500		0,0	50-130	500	500		0,0	0	0,0
Heptan	70-150	700	700		0,0	70-150	700	700		0,0	0	0,0
Nonan	110-190		900	900	0,0	90-190		900	900	0,0	0	0,0
Undecan	150-210		1100	1100	0,0	150-210		1100	1100	0,0	0	0,0
2-Methylpentan	70-110	570	571		+0,2	70-110	568	570		+0,3	-1	+0,2
2,3-Dimethylbutan	70-110	570	572		+0,3	70-110	567	570		+0,5	-1	+0,2
2,2,4-Trimethylpentan	70-110	690	694		+0,6	70-110	685	693		+1,3	-1	+0,6
Penten-(1)	50-90	485	479		-1,0	70-110	520	526		+1,0	47	+2,0
Hexen-(1)	70-110	587	583		-0,6	70-110	622	627		+0,8	44	+1,4
Hepten-(1)	90-130	687	684		-0,5	70-110	721	726		+0,8	42	+1,3
Octen-(1)	110-150		783	779	-0,6	70-110	818	827		+1,5	44	+2,1
2-Methylbuten-(1)	50-90	500	499		-0,2	50-90	541	544		+0,5	45	+0,7
3-Methylbuten-(1)	50-90	450	448		-0,3	50-90	484	489		+0,8	41	+1,1
2-Methylbuten-(2)	50-90	527	526		-0,1	50-90	566	570		+0,7	44	+0,8
<i>trans</i> -4-Methylpenten-(2)	70-110	557	559		+0,3	70-110	590	592		+0,5	33	+0,2
<i>cis</i> -4-Methylpenten-(2)	70-110	558	560		+0,3	70-110	590	594		+0,6	34	+0,3
Isopren	70-110	511	514		+0,4	70-110	595	599		+0,7	86	+0,3
Diäthyläther	50-90	476	484		+1,2	50-90	574	578		+0,6	94	-0,6
Dipropyläther	90-130	661	664		+0,7	90-130	737	742		+0,8	78	-0,1
Dibutyläther	110-150		838	862	+0,6	110-150		934	938	+0,5	77	-0,1
Diamyläther	150-190		1052	1057	+0,9	130-170		1131	1132	+0,2	79	-0,7
Diisopropyläther	70-110	570	568		-0,5	70-110	638	630		-1,3	63	-0,8
2-Äthylbutanol-(1)	130-170		802	806	+0,6	130-170		1160	1149	-1,8	358	-2,4
2-Äthylhexanol-(1)	150-190		986	990	+0,6	170-210		1341	1330	-1,9	355	-2,5
Aceton	70-110	447	450		+0,6	70-110	702	708		+0,9	258	+0,3
Butanon-(2)	90-130	547	551		+0,6	70-110	784	792		+1,2	241	+0,7
Pentanon-(2)	90-130	638	644		+1,0	110-150	862	878		+2,6	234	+1,6
Hexanon-(2)	110-150	747	747	752	+0,9	110-150		979	1001	+3,8	232	+2,6
Heptanon-(2)	130-170		846	853	+1,2	150-190		1079	1103	+4,0	233	+2,9
Octanon-(2)	150-190		947	953	+1,0	150-190		1178	1202	+3,9	231	+2,9

Retentionsindices (Fortsetzung)

Substanz	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$	ΔI_{130}	$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$
Nonanon-(2)	170-210		1047	1055	+1,2	150-190		1277	1301	+4,0	230	+2,8
Decanon-(2)	170-210		1148	1154	+1,0							
Udecanon-(2)	170-210		1247	1256	+1,5							
Pentanon-(3)	90-130	647	651		+0,7	90-130	873	884		+1,8	233	+1,1
Hexanon-(3)	130-170		746	751	+0,8	110-150		966	973	+1,3	221	+0,5
Heptanon-(3)	130-170		847	852	+0,9	130-170		1061	1078	+3,0	214	+2,1
Octanon-(3)	150-190		948	952	+0,8	150-190		1159	1180	+3,5	211	+2,7
Heptanon-(4)	150-190		833	838	+0,8	130-170		1043	1055	+1,9	210	+1,1
Nonanon-(5)	150-190		1035	1039	+0,7	150-190		1238	1256	+2,9	203	+2,2
Udecanon-(6)	170-210		1231	1237	+1,0	170-210		1436	1452	+2,7	205	+1,7
3-Methylbutanon-(2)	70-110	605	627		+3,6	90-130	834	849		+2,5	223	-1,1
4-Methylpentanon-(2)	70-110	688	706		+2,9	90-130	908	923		+2,6	218	-0,4
5-Methylhexanon-(2)	110-150	807	812		+0,8	110-150		1050		+1,6	238	+0,8
3,3-Dimethylbutanon-(2)	90-130	665	672		+1,2	90-130	865	883	948	+3,0	211	+1,8
2,4-Dimethylpentanon-(2)	70-130	749	756		+1,2	110-150		939		+1,5	183	+0,3
2,6-Dimethylheptanon-(4)	130-170		935	943	+1,2	130-170		1108	1121	+2,2	174	+1,0
Acetonitril	50-90	439	447		+1,3	90-130	849	853		+0,6	406	-0,7
Propionitril	70-110	510	524		+1,9	110-150	880	892		+2,1	371	+0,2
Butyronitril	110-150		619		+1,8	110-150		970	990	+3,5	351	+1,7
Valeronitril	110-150		721		+0,5	130-170		1066	1086	+3,4	345	+2,9
Capronitril	110-150		822	829	+1,1	130-170		1164	1187	+3,9	342	+2,8
Nitromethan	50-90	483	487		+0,8	110-150	964	967		+0,5	480	-0,3
Nitroäthan	90-130	583	590		+1,2	130-170		992	997	+0,8	402	-0,4
1-Nitropropan	90-130	677	686		+1,4	130-170		1064	1080	+2,5	378	+1,1
1-Nitrobutan	110-150		791	800	+1,5	130-170		1149	1167	+3,0	358	+1,5
1-Nitropentan	130-170		896	905	+1,6	150-190		1237	1257	+3,2	342	+1,6
Ameisensäureester von:												
Methanol	50-90	370	362		-1,4	90-130	643	637		-1,0	274	+0,4
Äthanol	50-90	468	455		-2,3	90-130	717	714		-0,6	260	+1,7
Propanol-(1)	50-90	570	574		+0,5	90-130	804	814		+1,7	241	+1,1

Retentionsindices (Fortsetzung)

Substanz	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$	ΔI_{180}	$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$
Propanol-(2)	50-90	532	525		-1,1	70-110	748	754		+1,1	229	+2,2
Butanol-(1)	90-130	679	680		+0,2	90-130	910	913		+0,5	233	+0,2
Butanol-(2)	70-110	632	631		-0,2	90-130	850	855		+0,8	224	+1,1
2-Methylpropanol-(1)	70-110	639	642		+0,5	90-130	862	868		+0,9	225	+0,3
2-Methylpropanol-(2)	70-110	585	589		+0,7	90-130	790	795		+0,9	206	+0,2
Pentanol-(1)	110-150	781	787		+1,0	130-170		1014	1017	+0,4	233	-0,6
3-Methylbutanol-(1)	90-130	739	748		+1,4	110-150		975	986	+1,8	228	+0,4
Essigsäureester von:												
Methanol	50-90	475	468		-1,1	90-130	719	717		-0,3	249	+0,8
Äthanol	50-90	557	547		-1,6	90-130	784	779		-0,8	232	+0,8
Propanol-(1)	50-90	654	648		-1,1	110-150	867	874		+1,1	227	+2,2
Propanol-(2)	50-90	596	588		-1,1	90-130	793	798		+0,9	210	+2,0
Butanol-(1)	110-150	757	755		-0,3	130-170		971	981	+1,7	217	+2,0
Butanol-(2)	70-110	697	692		-0,9	110-150		895		+0,8	203	+1,7
2-Methylpropanol-(1)	90-130	711	713		+0,4	110-150		921		+0,4	209	+0,0
2-Methylpropanol-(2)	70-110	640	636		-0,6	90-130	817	820		+0,5	184	+1,1
Pentanol-(1)	130-170	855	855	856	+0,2	130-170		1072	1084	+2,0	217	+1,8
3-Methylbutanol-(1)	110-150	819	819		+0,6	130-170		1028	1039	+1,9	209	+1,3
Propionsäureester von:												
Methanol	50-90	578	572		-1,0	90-130	800	802		+0,2	229	+1,2
Äthanol	50-90	654	645		-1,4	90-130	859	859		0,0	214	+1,4
Propanol-(1)	90-130	752	751		-0,8	110-150		951		+1,2	207	+2,0
Propanol-(2)	90-130	685	683		-0,3	90-130	872	876		+0,7	192	+1,0
Butanol-(1)	130-170	851	851	853	+0,4	130-170		1047	1058	+1,8	197	+1,4
Butanol-(2)	110-150	784	784		-0,5	130-170		970	973	+0,5	186	+1,0
2-Methylpropanol-(1)	110-150	808	808		+0,3	130-170		999	1002	+0,5	190	+0,2
2-Methylpropanol-(2)	90-130	727	725		-0,2	90-130	886	889		+0,5	163	+0,7
Pentanol-(1)	150-190	949	949	950	+0,1	150-190		1148	1156	+1,3	199	+1,2
3-Methylbutanol-(1)	130-170	914	914	918	+0,6	150-190		1104	1115	+1,9	190	+1,3
Buttersäureester von:												
Methanol	50-90	669	665		-0,7	90-130	882	885		+0,5	220	+1,2

Retentionsindices (Fortsetzung)

Substanz	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$	ΔI_{180}	$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$
Äthanol	90-130	741	738		-0,6	110-150		944		+1,2	206	+1,8
Propanol-(1)	90-130		840		-0,4	130-170		1034	1039	+0,9	194	+0,3
Propanol-(2)	90-130	776	774		-0,3	90-130	953	959		+0,9	185	+1,3
Butanol-(1)	130-170		940	937	-0,4	150-190		1127		+2,5	188	+1,7
Butanol-(2)	130-170		877	874	-0,5	130-170		1052	1059	+1,2	174	+1,7
2-Methylpropanol-(1)	150-190		900	900	0,0	130-170		1080	1090	+1,6	181	+1,6
2-Methylpropanol-(2)	110-150		815		0,0	130-170		971	979	+1,3	157	+1,3
Pentanol-(1)	150-190		1039	1039	0,0	150-190		1226	1239	+2,1	187	+2,1
3-Methylbutanol-(1)	150-190		1002	1007	+0,9	170-210		1185	1193	+1,3	183	+0,5
Isobuttersäureester von:												
Methanol	90-130	616	610		-1,0	90-130	826	825		-0,1	215	+0,9
Äthanol	90-130	699	693		-0,9	90-130		881		-0,1	188	+0,8
Propanol-(1)	90-130		790		-0,7	90-130		974		+0,1	184	+0,8
Propanol-(2)	90-130	729	723		-1,0	90-130		897		+0,1	174	+1,1
Butanol-(1)	110-150		894	898	+0,7	130-170		1065	1079	+2,2	172	+1,5
Butanol-(2)	130-170		829	827	-0,4	130-170		987	993	+1,1	158	+1,5
2-Methylpropanol-(1)	130-170		855	856	+0,2	130-170		1021	1025	+0,7	167	+0,5
2-Methylpropanol-(2)	110-150		763		-0,2	130-170		902	910	+1,3	140	+1,5
Pentanol-(1)	150-190		989	996	+1,2	170-210		1164	1175	+1,8	176	+0,7
3-Methylbutanol-(1)	150-190		954	960	+1,0	170-210		1126	1135	+1,5	172	+0,5
Cyclopentan	70-110	571	587		+2,7	70-110	604	627		+3,8	40	+1,2
Cyclohexan	90-130	676	700		+4,0	90-130	704	734		+5,0	34	+1,0
Cycloheptan	130-170		846	874	+4,6	110-150		883	919	+6,0	37	+1,4
Cyclooctan	130-170		979	1011	+5,3	130-170		1020	1060	+6,7	41	+1,4
Cyclononan	150-190		1093	1132	+6,5	150-190		1137	1186	+8,2	44	+1,7
Cyclodecan	150-190		1198	1238	+6,7	150-190		1245	1293	+7,9	47	+1,2
Cycloundecan	150-190		1292	1334	+7,0	150-190		1338	1387	+8,1	46	+1,1
Cyclododecan	150-190		1384	1430	+7,7	150-190		1431	1482	+8,5	47	+0,8
<i>trans</i> -Decalin	150-190		1125	1166	+6,9	150-190		1165	1207	+7,1	40	+0,2
<i>cis</i> -Decalin	150-190		1170	1213	+7,3	150-190		1219	1267	+7,9	50	+0,7
Methylcyclopentan	90-130	635	651		+2,7	70-110	661	684		+3,9	33	+1,2

Retentionsindices (Fortsetzung)

Substanz	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^B}{\partial T}$	ΔI_{130}	$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$
Methylcyclohexan	110-150	738	760	938	+3,7	110-150	762	788	975	+4,2	27	+0,5
Methylcycloheptan	150-190		908	1052	+5,0	150-190		939	975	+5,6	32	+0,6
Methylcyclooctan	170-210		1019		+5,5	150-190		1054	1091	+6,2	35	+0,7
Cyclohexen	70-110	565	581		+2,7	70-110	642	659		+2,9	78	+0,2
Cyclohexen	90-130	695	714		+3,2	90-130	764	787		+3,8	73	+0,6
Cyclohepten	150-190		840	864	+4,1	150-190		918	942	+4,0	78	-0,1
Cycloocten	150-190		945	985	+6,6	150-190		1026	1059	+5,6	80	-1,0
1-Methylcyclopenten-(1)	90-130		675	683	+1,4	90-130		740	753	+2,1	66	+0,7
1-Methylcyclohexen-(1)	110-150		807	816	+1,5	110-150		866	887	+3,5	59	+2,0
1-Methylcyclohepten-(1)	150-190		909	930	+3,5	150-190		976	1003	+4,5	66	+1,0
1-Methylcycloocten-(1)	170-210		1023	1048	+4,1	150-190		1092	1121	+5,0	69	+0,9
Chlorocyclopentan	130-170		804	827	+3,9	130-170		967	995	+4,7	164	+0,7
Chlorocyclohexan	150-190		922	952	+5,0	130-170		1085	1119	+5,7	162	-0,7
Chlorocycloheptan	170-210		1069	1106	+6,2	150-190		1237	1278	+6,9	168	-0,7
Chlorocyclooctan	170-210		1197	1237	+6,3	170-210		1371	1411	+6,8	170	-0,6
Bromcyclopentan	130-170		905	933	+4,7	130-170		1075	1105	+6,1	170	+1,5
Bromcyclohexan	150-190		1023	1056	+5,5	150-190		1189	1231	+7,0	166	+1,5
Bromcycloheptan	170-210		1157	1203	+7,7	170-210		1333	1386	+8,9	176	+1,2
Bromcyclooctan	170-210		1258	1304	+7,7	170-210		1432	1486	+9,1	174	+1,4
Cyclopentanon	110-150		766	785	+3,1	150-190		1072	1101	+4,8	306	+1,7
Cyclohexanon	130-170		886	909	+3,9	150-190		1171	1206	+5,9	285	+1,0
Cycloheptanon	150-190		1009	1038	+4,9	170-210		1299	1343	+7,3	291	+2,4
Cyclooctanon	150-190		1115	1158	+7,1	170-210		1405	1455	+8,3	290	+1,2
2-Methylcyclohexanon	130-170		937	971	+5,6	170-210		1208	1246	+6,4	271	+0,8
3-Methylcyclohexanon	130-170		943	965	+3,7	170-210		1205	1244	+6,5	263	+2,8
4-Methylcyclohexanon	130-170		950	973	+3,9	170-210		1231	1278	+7,9	281	+3,9
Cyclopentanol	110-150		768	773	+1,0	170-210		1135	1135	+0,1	367	-1,0
Cyclohexanol	130-170		880	898	+3,0	170-210		1242	1247	+0,8	362	-2,1
Cycloheptanol	150-190		1022	1052	+5,0	170-210		1385	1403	+3,1	363	-1,8
Cyclooctanol	150-190		1155	1189	+5,7	170-210		1520	1548	+4,7	365	-1,0

Retentionsindices (Fortsetzung)

Substanz	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	Temperatur-Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$	ΔI_{180}	$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$
1-Methylcyclopentanol-(1) . . .	130-170		770	782	+ 2,0	130-170		1091	1096	+ 0,9	321	- 1,1
1-Methylcyclohexanol-(1) . . .	150-190		882	906	+ 3,9	150-190		1192	1203	+ 1,8	311	- 2,1
1-Methylcycloheptanol-(1) . . .	170-210		1009	1036	+ 4,5	150-190		1335	1359	+ 4,2	325	- 0,3
1-Methylcyclooctanol-(1) . . .	170-210		1121	1156	+ 5,9	170-210		1445	1474	+ 4,8	325	- 1,1
Nitrocyclohexan	170-210		1083	1119	+ 5,9	170-210		1385	1466	+ 13,6	302	+ 7,7
Tetrahydro-furan	70-110	618	631		+ 2,1	90-130	780	800		+ 3,2	169	+ 1,1
Tetrahydro-pyran	90-130	697	714		+ 2,8	110-150		870	897	+ 4,3	156	+ 1,5
Benzol	110-150		691		+ 3,4	130-170		862	884	+ 3,6	172	+ 0,3
Naphtalin	170-210		1263	1292	+ 4,8	170-210		1531	1585	+ 9,1	268	+ 4,3
Azulen	190-210		1399	1419	+ 3,2	190-210		1707	1763	+ 9,4	308	+ 6,1
Toluol	130-170		798	816	+ 3,0	130-170		963	984	+ 3,4	165	+ 0,5
Äthylbenzol	130-170		893	913	+ 3,3	130-170		1053	1076	+ 3,8	160	+ 0,5
Propylbenzol	130-170		978	998	+ 3,3	130-170		1136	1161	+ 4,2	157	+ 0,9
o-Xylol	150-190		930	953	+ 3,9	150-190		1090	1128	+ 6,2	160	+ 2,4
m-Xylol	150-190		904	924	+ 3,5	150-190		1056	1086	+ 5,1	152	+ 1,7
p-Xylol	150-190		904	923	+ 3,2	150-190		1051	1084	+ 5,5	147	+ 2,3
Isopropylbenzol	150-190		947	966	+ 3,2	130-170		1104	1125	+ 3,5	156	+ 0,3
p-Cymol	150-190		1051	1072	+ 3,5	150-190		1199	1223	+ 4,0	148	+ 0,5
Styrol	150-190		929	949	+ 3,4	150-190		1128	1169	+ 7,0	199	+ 3,6
Fluorbenzol	110-170		681		+ 3,0	130-170		879		+ 3,8	198	+ 0,8
Chlorbenzol	150-190		885	914	+ 4,7	150-190		1099	1134	+ 5,8	214	+ 1,1
Brombenzol	150-190		982	1019	+ 6,1	150-190		1210	1257	+ 7,9	227	+ 1,8
Jodbenzol	150-190		1104	1152	+ 7,9	130-170		1352	1405	+ 8,9	247	+ 0,9
o-Dichlorbenzol	150-190		1076	1117	+ 6,7	150-190		1126	1375	+ 8,1	250	+ 1,4
m-Dichlorbenzol	150-190		1038	1097	+ 6,4	150-190		1275	1320	+ 7,5	217	+ 1,1
p-Dichlorbenzol	150-190		1060	1096	+ 6,0	150-190		1288	1335	+ 2,9	228	+ 1,9
o-Chlortoluol	150-190		996	1024	+ 4,8	150-190		1194	1231	+ 6,2	198	+ 1,5
m-Chlortoluol	150-190		995	1025	+ 4,9	150-190		1205	1241	+ 6,0	200	+ 1,1
p-Chlortoluol	150-190		996	1026	+ 5,0	150-190		1206	1241	+ 5,9	210	+ 0,9

Retentionsindices (Fortsetzung)

Substanz	Temperatur- Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	Temperatur- Bereich	70	130	190	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$	ΔI_{190}	$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$
o-Bromtoluol	150-190		1091	1129	+6,4	150-190		1306	1352	+7,6	215	+1,2
m-Bromtoluol	150-190		1095	1130	+5,9	150-190		1319	1362	+7,1	224	+1,2
p-Bromtoluol	150-190		1094	1132	+6,2	150-190		1321	1364	+7,1	227	+0,8
Benzylbromid	170-210		1125	1161	+6,0	170-210						
2-Brom-1-phenyl-äthan	170-210		1219	1257	+6,3	170-210		1529	1585	+9,2	310	+2,9
Phenylcyanid	170-210		965	993	+4,6	170-210		1406	1444	+6,2	441	+1,6
Phenylacetonitril	170-210		1097	1127	+5,0	190-210		1646	1686	+6,7	549	+1,7
Anisol	150-190		930	949	+3,1	150-190		1200	1231	+5,1	270	+2,0
Phenetol	150-190		996	1013	+2,9	150-190		1246	1276	+5,0	250	+2,0
Nitrobenzol	150-190		1088	1131	+7,3	150-190		1499	1536	+6,1	411	-1,1
o-Nitrotoluol	170-210		1155	1190	+5,9	170-210		1547	1588	+6,9	392	+1,0
m-Nitrotoluol	170-210		1201	1237	+6,0	170-210		1592	1639	+7,7	392	+1,7
p-Nitrotoluol	170-210		1212	1258	+7,6	170-210		1615	1668	+8,8	403	+1,2
Benzaldehyd	170-210		965	996	+5,1	170-210		1336	1371	+5,8	371	+0,7
Phenylacetaldehyd	170-210		1029	1057	+4,6	170-210		1430	1465	+5,8	401	+1,2
Hydrozimtaldehyd	170-210		1146	1174	+4,8	170-210		1546	1584	+6,4	400	+1,5
m-Toluolaldehyd	170-210		1081	1108	+4,5	170-210		1429	1470	+6,8	348	+2,3
p-Toluolaldehyd	170-210		1089	1122	+5,5	170-210		1449	1490	+6,7	360	+1,3
Acetophenon	170-210		1067	1095	+4,8	170-210		1445	1479	+5,6	378	+0,8
Propiophenon	170-210		1164	1189	+4,1	170-210		1518	1556	+6,4	359	+2,3
Butyrophenon	170-210		1240	1271	+5,2	190-210		1583	1621	+6,4	343	+1,3
1-Phenylpropanon-(2)	170-210		1098	1127	+4,8	170-210		1499	1538	+6,6	400	+1,8
1-Phenylbutanon-(2)	170-210		1192	1223	+5,3	170-210		1583	1623	+6,7	391	+1,3
1-Phenylbutanon-(3)	170-210		1214	1243	+4,7	170-210		1622	1654	+5,4	407	+0,7
Benzylalkohol	150-190		1010	1044	+5,7	170-210		1573	1598	+4,2	563	-1,6
2-Phenyläthanol	150-190		1089	1128	+6,5	170-210		1610	1644	+5,7	521	-0,8
3-Phenylpropanol-(1)	150-190		1207	1234	+4,3	170-210		1716	1757	+6,8	509	+2,4
1-Phenyläthanol-(1)	150-190		1042	1071	+4,8	170-210		1558	1577	+3,1	516	-1,7
2-Phenylpropanol-(2)	150-190		1076	1099	+3,9	170-210		1540	1562	+3,7	464	-0,3

211. Inkremente für ΔI_{130} -Werte aliphatischer Verbindungen

Typ	X	Verbindungs- klassen	H Grund- werte	R =				Methylengruppe an R in Stellung		
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄ oder höher	α	β	γ
$\begin{array}{l} R_1 \\ \diagdown \\ X \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$	-O-	Äther	(+133) -0,3	(0) (0)	-20 -0,1	-25 -0,2	-28 -0,2	-20 -0,1	-5 -0,1	-3 0
	O -O-C-	Ester	+283 -0,5	-18 +0,7	-36 +0,9	-45 +1,0	-52 +1,1	-18 +0,2	-9 +0,1	-7 +0,1
	O -C-	Aldehyde und Ketone	+244 +2,0	+6 -0,2	-9 -0,6	-17 -0,4	-20 +0,2	-15 -0,4	-8 +0,2	-3 +0,6
$\begin{array}{l} R_1 \\ \\ R_2-C-X \\ \\ R_3 \end{array}$	-Cl	Chloride	+174 +1,2	-21 -0,1	-33 -0,5	-39 -0,7	-44 -0,8	-12 -0,4	-6 -0,2	-5 -0,1
	-Br	Bromide	+184 +3,2	-21 -0,9	-33 -1,1	-39 -1,2	-44 -1,4	-12 -0,2	-6 -0,1	-5 -0,2
	-OH	Alkohole	+453 -0,8	-57 0,0	-76 -0,4	-80 -0,9	-82 -1,2	-19 -0,4	-4 -0,5	-2 -0,3
$\begin{array}{l} R_1 \quad R_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ X \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_2 \quad R_3 \end{array}$	C=C	Ungesättig- te Verbin- dungen	+64 +2,5	-8 -0,6	-15 -0,7	-17 -0,9	-17 -0,9	-7 -0,1	-2 -0,2	0 0

In der Tab. 211 sind Inkremente für Nitrile und Nitroverbindungen nicht aufgeführt. Im Prinzip würden sich diese gemäss dem Gedankengang, welcher im Abschnitt 212 dargelegt wird, aus den experimentellen Daten der normalen homologen Reihe ermitteln lassen, wobei man folgende Werte erhält:

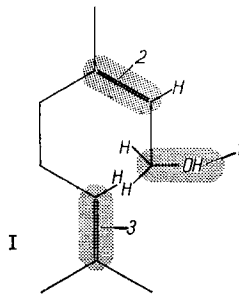
Nitroverbindungen: Grundwert: +474; C₁: -78; C₂: -102; C₃: -122; C₄: -137.

Nitrile: Grundwert: +480; C₁: -78; C₂: -102; C₃: -122; C₄: -137.

Diese Inkremente konnten jedoch nicht an weiterem experimentellem Material sichergestellt werden.

212. Definitionen und Regeln

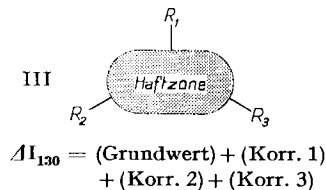
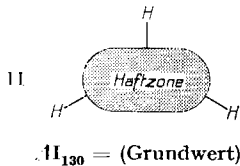
(1) ΔI -Wert einer Verbindung: Die einzelnen Haftzonen einer Verbindung sind voneinander unabhängig; jede der Zonen liefert zum ΔI -Wert einen additiven Bei-



trag. Die in Tab. 211 aufgeführten Haftzonen sind polare Bindungen (C-Cl, C-Br, C-OH usw.) sowie die Doppelbindung.

Beispiel: Die Verbindung Nerol (I) enthält drei Haftzonen. Der ΔI -Wert des Nerols ist somit gegeben durch: $\Delta I_{130} = (\text{Beitrag der Zone 1}) + (\text{Beitrag der Zone 2}) + (\text{Beitrag der Zone 3})$.

(2) *Beitrag einzelner Haftzonen:* Der einer Haftzone zukommende Beitrag wird durch einen für die Zone charakteristischen Grundwert und durch additive Korrekturen, welche die intramolekulare Umgebung der Haftzone berücksichtigen, definiert: $(\text{Beitrag der Zone}) = (\text{Grundwert}) + (\text{Korrekturen})$. Die Umgebung der Zone wird durch die Art der an ihr hängenden Substituenten bedingt. Sind alle Substituenten Wasserstoffatome, so ist der ΔI -Wert der entsprechenden Verbindung gleich dem Grundwert der Haftzone (z. B. $\text{CH}_3\text{-Cl}$, $\text{CH}_3\text{-Br}$, $\text{CH}_3\text{-OH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$).

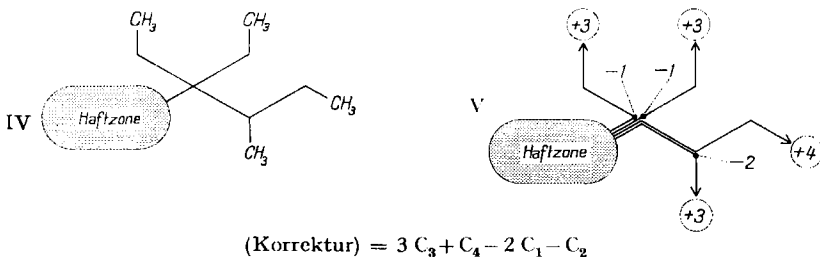


In einigen Fällen wird allerdings der Grundwert einer hypothetischen Verbindung zugeschrieben. So entspricht z. B. der Grundwert der Estergruppe einem fiktiven ΔI_{130} -Wert, der formell für eine Ameisensäure gilt; er ist aber ausschliesslich als Haftzoneninkrement in einem Ester zu verwenden¹³⁾. Bei den Äthern ist der Grundwert dem Dimethyläther zugeordnet. Mit Hilfe dieses Grundwertes ist jedoch die Berechnung der Äther derjenigen der anderen Substanzklassen analog, d. h. die höheren Äther müssen nicht als substituierte Dimethyläther, sondern sozusagen als substituiertes Wasser berechnet werden (vgl. Beispiel 213 (B)).

(3) *Korrekturen:* Jeder Ersatz eines Wasserstoffatoms einer Haftzone durch einen Substituenten R verändert den Beitrag dieser Zone zu ΔI_{130} . Die Grösse dieser substituitionsbedingten Korrektur hängt für jeden Substituenten R von seiner «Ausdehnung» ab, wobei diese Ausdehnung auf folgende Art beschrieben wird:

a) Unter den in Tab. 211 angegebenen Substituenten $R = C_1, C_2, C_3$ und C_4 sind die *nicht-verzweigten gesättigten Alkylgruppen*: Methyl, Äthyl, n-Propyl und n-Butyl zu verstehen.

b) Bei einem *verzweigten Alkylsubstituenten* (vgl. Formel IV) werden von der Haftzone ausgehend zu jeder Methylgruppe hin Linien gezogen (vgl. V) und die Zahl i der entlang jeder dieser Linien liegenden Kohlenstoffatome bei der Haftzone beginnend abgezählt. Auf diese Weise entstehen zwei- oder mehrfache Linienzüge, so dass die Kohlenstoffatome, die auf diesen Doppel- bzw. Mehrfachlinien liegen, doppelt bzw.



¹³⁾ Im Rahmen des weiter unten skizzierten Modells würden die so erhaltenen ΔI -Werte hypothetischen Säuren zukommen, die mit der stationären Phase keine Wasserstoffbrücken bilden.

mehrfach gezählt werden. Ihr überzähliger Beitrag zur Korrektur muss wieder in Abzug gebracht werden, was nach folgendem Schema zu geschehen hat: zunächst sind die Inkremente C_1 (die den Zahlen i entsprechen) zusammenzuzählen, und dann von der erhaltenen Summe die Inkremente C_j (die den Zahlen j der mehrfach gezählten Züge entsprechen) in Abzug zu bringen.

In der letzten Spalte der Tab. 211 sind einfachheitshalber Inkremente für α -, β - und γ -ständige Methylgruppen aufgeführt. Diese sind nach oben zitierter Methode wie folgt berechnet worden:

Zusätzliches Inkrement für eine Methylgruppe an R in Stellung: α , β , γ . Berechnet als Unterschied zwischen: C_2-C_1 , C_3-C_2 , C_4-C_3 .

Somit beträgt z. B. für die Haftzone C–OH der Alkohole das Inkrement der Isopropyl-Gruppe (α -Methyl-äthyl-Gruppe): $-76-19 = -95$. Wird dieser Beitrag nach der weiter oben zitierten Methode gerechnet, so erhalten wir für das gleiche Inkrement:

(Korrektur für Isopropylgruppe) = $2 C_2 - C_1 = -152 + 57 = -95$.

c) Bei den Berechnungen, die eine bestimmte Haftzone einer Molekel betreffen, werden die übrigen in der Molekel eventuell vorkommenden Haftzonen formell durch gesättigte Substituenten ähnlicher Grösse ersetzt, so z. B.: $-\text{CHO}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH}_2\text{Br}$ durch eine Methylgruppe, $-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CH}_3$ durch eine Äthylgruppe, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ durch eine Propylgruppe usw.

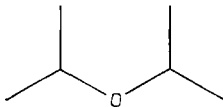
(4) *Temperaturgang*: Aus den Daten der Tab. 211 werden die ΔI_{130} -Werte (ΔI -Wert bei 130°) erhalten. Um diese Werte auf andere Temperaturen umrechnen zu können, ist unter den Inkrementen der Tab. 211 ihr Temperaturgang für 10° (*kursiv* gedruckt) angegeben. Addiert man die den verwendeten Inkrementen zugeordneten Temperaturgänge analog wie für die crsteren eingehend besprochen wurde, so erhält man die Änderung des ΔI -Wertes für 10° Temperaturanstieg.

213. Beispiele

(A) Die schon weiter oben als Beispiel angeführte Verbindung Nerol besitzt drei Haftzonen (s. Formeln VI, VII, VIII u. I, S. 2722). Zur Berechnung der Beiträge der einzelnen Zonen werden vorerst die andern beiden, wie weiter oben erläutert, durch Alkylgruppen «ähnlicher Grösse» ersetzt und die so erhaltenen Teilgrößen zum ΔI_{130} -Wert vereinigt. Die analoge Berechnung wird auch für die (*kursiv* angegebenen) Temperaturgänge ausgeführt. Dieses Verfahren ist formell im nachfolgenden Schema auf Seite 2722 oben dargestellt.

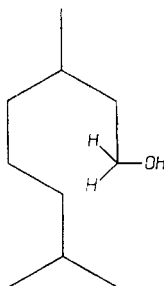
Experimentell wurde für Nerol ein ΔI_{130} -Wert von 419 ($-1,9$) gefunden. Da die Berechnung die Möglichkeit eines Unterschieds zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren nicht berücksichtigt, wird für das *trans*-isomere Geraniol der gleiche Wert für ΔI_{130} und dessen Temperaturgang gefunden. Der experimentelle Wert beträgt für Geraniol: $\Delta I_{130} = 434$ ($-1,5$).

(B) Es wurde erwähnt, dass die höheren Äther als «substituiertes Wasser» berechnet werden müssen, obschon der Grundwert dieser Gruppe dem ΔI_{130} -Wert des Dimethyläthers entspricht. Als illustrierendes Beispiel sei der ΔI_{130} -Wert des Diisopropyläthers (IX) berechnet. Experimentell wurde für diese Verbindung ein ΔI_{130} -Wert von 63 ($-0,8$) gefunden.

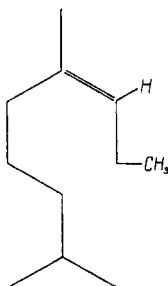
IX		<table style="border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">Grundwert</td> <td style="padding-right: 10px;">133</td> <td style="padding-right: 10px;">(</td> <td style="padding-right: 10px;">-0,3)</td> </tr> <tr> <td>$R_1 = C_2$</td> <td>-20</td> <td>(</td> <td>-0,1)</td> </tr> <tr> <td>αC_1 an R_1</td> <td>-20</td> <td>(</td> <td>-0,1)</td> </tr> <tr> <td>$R_2 = C_2$</td> <td>-20</td> <td>(</td> <td>-0,1)</td> </tr> <tr> <td>αC_1 an R_2</td> <td>-20</td> <td>(</td> <td>-0,1)</td> </tr> <tr> <td style="border-top: 1px solid black;">$\Delta I_{130} =$</td> <td style="border-top: 1px solid black;">+53</td> <td style="border-top: 1px solid black;">(</td> <td style="border-top: 1px solid black;">-0,7)</td> </tr> </table>	Grundwert	133	(-0,3)	$R_1 = C_2$	-20	(-0,1)	αC_1 an R_1	-20	(-0,1)	$R_2 = C_2$	-20	(-0,1)	αC_1 an R_2	-20	(-0,1)	$\Delta I_{130} =$	+53	(-0,7)
Grundwert	133	(-0,3)																							
$R_1 = C_2$	-20	(-0,1)																							
αC_1 an R_1	-20	(-0,1)																							
$R_2 = C_2$	-20	(-0,1)																							
αC_1 an R_2	-20	(-0,1)																							
$\Delta I_{130} =$	+53	(-0,7)																							

(C) Aus den leichtflüchtigen Teilen des Lavandin-Öls wurde mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie eine kleine Menge (etwa 20 mg) einer Substanz unbekannter Struktur isoliert¹⁴). Das Infrarotspektrum deutete auf das Vorhandensein einer sekundären oder tertiären Hydroxyl-

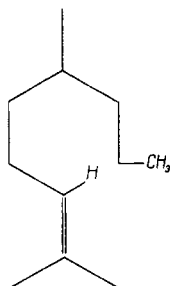
¹⁴) P. A. STADLER, Helv., im Druck; P. A. STADLER, A. ESCHENMOSE, E. SUNDT, M. WINTER & M. STOLL, *Experientia*, im Druck.



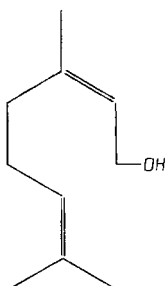
VI



VII



VIII



I

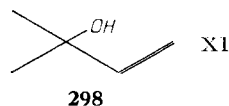
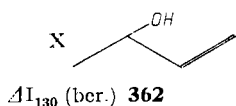
$$(\text{Beitrag der Zone 1}) + (\text{Beitrag der Zone 2}) + (\text{Beitrag der Zone 3}) = \Delta I_{130}$$

Grundwert	+453 (-0,8)	Grundwert	+64 (+2,5)	Grundwert	+64 (+2,5)
R ₁ = C ₇	-82 (-1,2)	R ₁ = C ₁	-8 (-0,6)	R ₁ = C ₁	-8 (-0,6)
βC ₁ an R ₁	-4 (-0,5)	R ₂ = C ₂	-15 (-0,7)	R ₂ = C ₁	-8 (-0,6)
R ₂ = H	0 (0)	R ₃ = C ₅	-17 (-0,9)	R ₃ = C ₆	-17 (-0,9)
R ₃ = H	0 (0)	R ₄ = H	0 (0)	R ₄ = H	0 (0)
Total	+367 (-2,5)	Total	+24 (+0,3)	Total	+31 (+0,4)

$$\Delta I_{130} = 367 + 24 + 31 = 429$$

$$10(\partial \Delta I / \partial T) = -2,5 + 0,3 + 0,4 = -1,8$$

gruppe sowie einer Vinyl-Doppelbindung hin. Anhand der gleichen Substanzprobe, die zur Aufnahme des IR.-Spektrums diente, wurden die Retentionsindices der Verbindung bestimmt: $I_{13}^A = 564$ und $I_{130}^P = 880$. $\Delta I_{130} = 316$. Der Retentionsindex an der apolaren Kolonne entspricht einem Siedepunkt von etwa 106° (vgl. Teil 1, Beziehung (8c)), der ungefähr demjenigen des Butanols-(2) (Sdp.: 100°) oder des 2-Methylbutanols-(2) (Sdp.: 102°) entspricht. Auf Grund dieser Resultate und der Tatsache, dass das UV.-Spektrum praktisch keine Absorption bei Wellenlängen über $210 \text{ m}\mu$ aufwies, wurden folgende Strukturformeln zur Diskussion gestellt:



Der experimentell gefundene ΔI_{130} -Wert von **316** I-Einheiten deutete darauf hin, dass der Verbindung eher die Struktur XI zukommt. Das IR.-Spektrum einer Probe des synthetisch dargestellten Alkohols XI sowie der Misch-Schmelzpunkt der Dinitrobenzoate des natürlichen und des synthetischen Produktes bestätigen eindeutig die Richtigkeit dieser Annahme. Die gas-chromatographischen Daten des synthetischen Alkohols XI waren:

$$I_{130}^A = 576, I_{130}^P = 892 \therefore \Delta I_{130} = 316^{15)}$$

Die Substanz siedet bei 96° .

22. Alicyclische Verbindungen

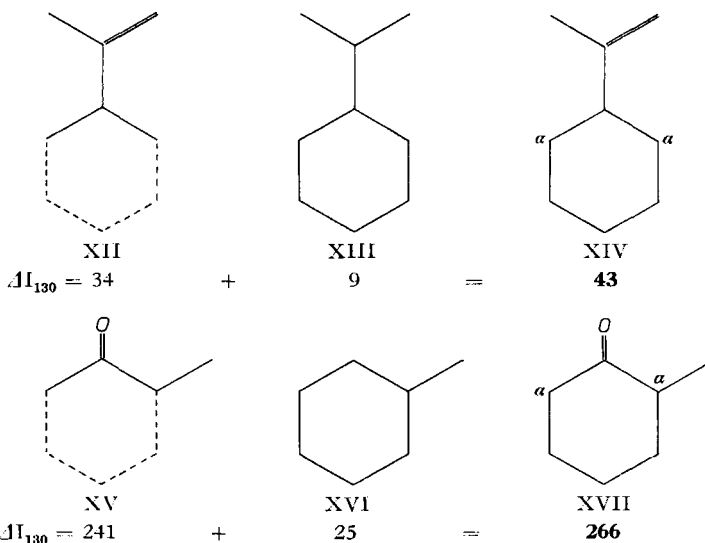
221. Tabelle der Inkremente für ΔI_{130} -Werte alicyclischer Verbindungen. Die Inkremente dieser Tabelle wurden nicht für höhere als dreifach-substituierte Ringe

¹⁵⁾ Die Retentionsindices des natürlichen Alkohols wurden an Hand stark verdünnter Lösungen bestimmt. Erfahrungsgemäss erhält man in solchen Fällen etwas zu niedrige Retentionsindices, weil wahrscheinlich das gasförmige Lösungsmittel in der Kolonne die Rolle des Trägergases übernimmt, so dass die Substanz früher als erwartet aus der Kolonne gespült wird.

geprüft. Versuchsweise können zwar solche Verbindungen berechnet werden, doch ist zu berücksichtigen, dass der Beitrag einer so stark substituierten Haftzone negativ ausfallen kann. Da aber stark verzweigte Kohlenwasserstoffe einen ΔI -Wert von Null aufweisen, muss statt des eventuell erhaltenen negativen Wertes Null für den Beitrag der Haftzone gesetzt werden.

221. Inkremente für ΔI_{130} -Werte alicyclischer Verbindungen

Verbindungs- klasse: Derivate des	R =			Methylgruppe an R in Stellung				
	H Grund- werte	C ₁	C ₂	C ₃ oder höher	α	β	γ	
Cyclopentans	+36 +1,2	}						
Cyclohexans	+31 +1,2							
Cycloheptans	+34 +1,2							
Cyclooctans	+36 +1,2							
			-6	-11	-13	-5	-4	0
			-0,7	-0,7	-0,7			



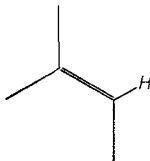
222. Definitionen und Regeln. Die unter **212** aufgeführten Definitionen und Regeln sind auch für die Berechnung vom ΔI_{130} eines als Haftzone betrachteten Ringes gültig. Zusätzlich muss aber der Ring als Umgebung einer eventuell vorhandenen andern Haftzone definiert werden, weil in der Regel (**3**) zur Berechnung der Korrekturen die Möglichkeit, dass ein Substituent R einer Haftzone ein Ring ist, nicht in Betracht gezogen worden ist.

(5) Regel (3)c (vgl. 212) besagt, dass bei den Berechnungen, die eine bestimmte Haftzone betreffen, die übrigen Haftzonen formell durch äquivalente Alkylgruppen ersetzt werden müssen.

Für den Ring als Umgebung wird das Äquivalent wie folgt postuliert: Eine Haftzone kann entweder z. T. im Ring enthalten sein (vgl. die Ketogruppe bei XVII) oder mit ihm durch eine Bindung oder eine Alkylkette verknüpft sein (vgl. die Doppelbindung bei XIV). Die Ringglieder links und rechts der Substitutionsstelle des Ringes (welche in den Formeln XIV und XVII mit α bezeichnet sind), gemeinsam mit evtl. an ihnen hängenden weiteren Substituenten, werden nun zur Berechnung der Haftzone als «Substituenten ähnlicher Grösse» betrachtet (vgl. XII und XV)¹⁶.

223. Beispiele

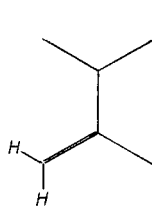
(D) Für die Berechnung der Beiträge der einzelnen Haftzonen des Monoterpen-Kohlenwasserstoffs Limonen können mit Hilfe der Regel (3) und der Zusatzregel (5) drei Äquivalentformeln aufgeschrieben werden (XVIII, XIX und XX). Die diesen Formeln entsprechenden Beiträge ergeben den ΔI_{130} -Wert des Limonens (XXI).



XVIII

(Beitrag der Zone 1) +

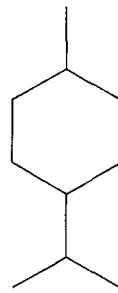
Grundwert	+ 64 (+ 2,5)
R ₁ = C ₁	- 8 (- 0,6)
R ₂ = C ₁	- 8 (- 0,6)
R ₃ = C ₁	- 8 (- 0,6)
R ₄ = H	0 (0)
Total	+ 40 (+ 0,7)



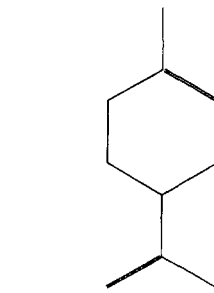
XIX

(Beitrag der Zone 2) +

Grundwert	+ 64 (+ 2,5)
R ₁ = C ₁	- 8 (- 0,6)
R ₂ = C ₂	- 15 (- 0,7)
α C ₁ an R ₂	- 7 (- 0,1)
R ₃ = R ₄ = H	0 (0)
Total	+ 34 (+ 1,1)



XX



XXI

(Beitrag der Zone 3) = ΔI_{130}

Grundwert	+ 31 (+ 1,2)
R ₁ = C ₁	- 6 (- 0,7)
R ₂ = C ₂	- 11 (- 0,7)
α C ₁ an R ₂	- 5 (0)
Total	+ 9 (- 0,2)

$$\Delta I_{130} = 40 + 34 + 9 = 83$$

$$10(\partial \Delta I / \partial T) = + 0,7 + 1,1 - 0,2 = + 1,6$$

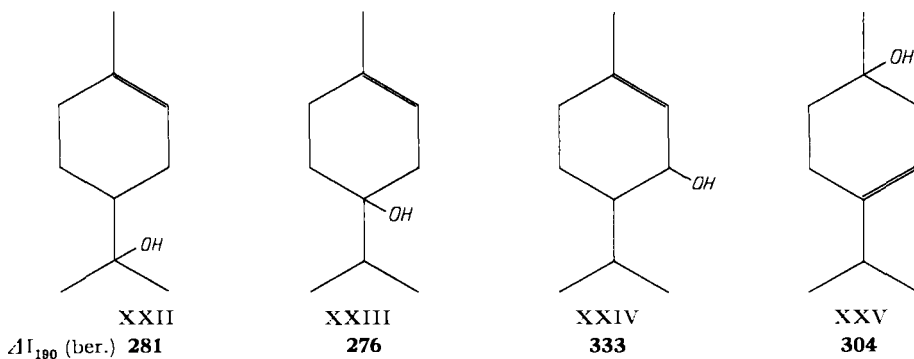
Experimentell wurde für Limonen ein ΔI_{130} -Wert von 86 (+ 2,0) I-Einheiten gefunden ($I_{130}^A = 1058$, $I_{130}^P = 1144$).

(E) Aus einer Destillationsfraktion eines ätherischen Öles wurde eine Substanz isoliert¹⁷), deren Infrarotspektrum auf das Vorhandensein einer tertiären (evtl. sekundären) Hydroxylgruppe sowie einer dreifach substituierten Doppelbindung hindeutete. Die Elementaranalyse entsprach der Formel C₁₀H₁₆O, das UV.-Spektrum zeigte praktisch keine Absorption bei Wellenlängen über 210 m μ . Ähnlichkeiten des IR.-Spektrums mit dem des α -Terpineols liessen vermuten, dass der

¹⁶) Die weiteren Methylgruppen des Ringes werden durch den Ringschluss in eine solche sterische Lage gebracht, dass sie die Haftzone nicht «abschirmen» können.

¹⁷) Privatmitteilung von Dr. C. F. SEIDEL.

vorliegende Alkohol ein Isomeres dieser Substanz sei. Auf Grund dieser Resultate wurden die folgenden Strukturformeln zur Diskussion gestellt: α -Terpineol (XXII), Terpinen-4-ol (XXIII), Piperitol (XXIV) und Terpinen-1-ol (XXV).



Die gas-chromatographischen Daten des natürlichen Alkohols ($I_{190}^A = 1219$, $I_{190}^B = 1489$; $\Delta I_{190} = 270$) stehen dem berechneten ΔI_{190} -Wert des Terpinen-4-ols am nächsten. Synthetisch hergestelltes Terpinen-4-ol erwies sich als mit dem natürlichen Alkohol identisch.

23. Aromatische Verbindungen

231. Tabelle der Inkremente für ΔI_{130} -Werte aromatischer Verbindungen. Der aromatische Kern stellt, wie auch ein alicyclischer Ring, eine Haftzone dar. Die Inkremente der Tab. **231** wurden (wie bereits bei den Ringen) nicht für höhere als dreifach-substituierte Verbindungen geprüft.





231. Inkremente für ΔI_{130} -Werte aromatischer Verbindungen

	R =			Methylgruppe an R in			
	H Grundwert	C ₁	C ₂	C ₃ oder höher	α	β	γ
	+172	-10	-13	-15	-3	-2	0
	+0,3	+0,1	+0,4	+0,4	+0,1	+0,2	0,0

Die Berechnung der ΔI_{130} -Werte von Verbindungen, die ausser dem aromatischen Kern weitere Haftzonen enthalten, ergibt meistens grössere Unterschiede zwischen dem berechneten und dem experimentellen Wert, die aber innerhalb einer Substanzklasse einen systematischen Gang aufweisen, so dass sie im Prinzip um diese Werte korrigiert werden können. Die Grösse dieser Korrektur hängt davon ab, wie weit die zusätzliche Haftzone vom aromatischen Kern entfernt ist. In der Tab. **231b** sind solche Korrekturen zusammengestellt.

232. Regeln und Definitionen. Die Umgebung des aromatischen Kerns ist wiederum durch die Regel (3) definiert. Tritt der aromatische Kern selbst als Substituent auf, so wird die Umgebung der betreffenden Zone gemäss Regel (5) (analog wie bei den alicyclischen Ringen) beschrieben.

231b. Korrekturen für weitere Haftzonen neben dem aromatischen Kern

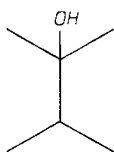
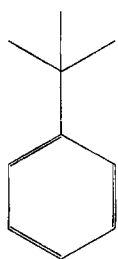
		Entfernung der Haftzone X vom aromatischen Kern			
X	Verbindungs- klasse				
-O-	Äther	+19	-	-	-
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$	Aldehyde und Ketone	-11 -0,5	+22 -0,4	+24 -1,0	-
-Cl	Chloride	-86 -0,2	-	-	-
-Br	Bromide	-87 +0,1	*)	+12 +2,0	-
-OH	Alkohole	×	+57 -0,2	-5 +0,9	-17 +2,0
C=C	Ungesättigte Substituenten	0	-	-	..

*) Zersetzung

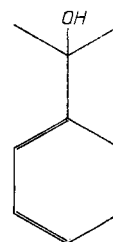
(6) Befindet sich in einer Molekel ausser dem aromatischen Kern eine andere Haftzone, so muss nach den Angaben der Tab. **231 b** eine zusätzliche Korrektur dem Endresultat zugezählt werden (vgl. XXVI bis XXVIII).

233. Beispiele

(F) Der als Beispiel angeführte aromatische Alkohol XXVIII wird zuerst in Teilformeln zerlegt, und die diesen Formeln entsprechenden Beiträge werden wie bis hierher berechnet. Die Haftzone: Hydroxylgruppe befindet sich in Stellung α zum aromatischen Kern. Für eine solche Stellung der Haftzone wird der Tab. **231 b** eine Korrektur von 57 entnommen.



(Korr.)



$$\Delta I_{130} = 153 (+0,7) + 244 (-1,6) + 57 (-0,2) = 454 (-0,3)$$

Experimentell wurde ein ΔI_{130} -Wert von **464** gefunden.

3. Diskussion

Die partiellen molaren thermodynamischen Funktionen der Komponenten von Gemischen kondensierter Phasen werden zweckmässigerweise relativ zu solchen Funktionen angegeben, die man für die Komponenten in einem hypothetischen

Standardzustand erwarten würde. Die Abweichungen der reellen partiellen molaren Funktionen von den Referenzfunktionen werden definitionsgemäss in Aktivitätskoeffizienten festgelegt. Die willkürliche Wahl des Standardzustandes und die dadurch bedingte Definition des Aktivitätskoeffizienten richtet sich nach der speziellen Problemstellung.

Fig. 1 illustriert die Definition der Aktivitätskoeffizienten¹⁸⁾. Der Referenzzustand für den Aktivitätskoeffizienten f ist die hypothetische ideale Lösung, in

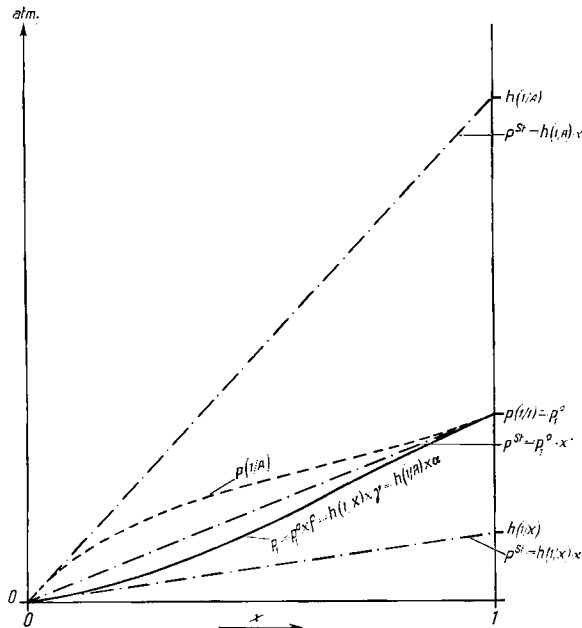


Fig. 1

welcher die relativen Aktivitäten der Substanzen ihrem Molenbruch proportional sind (RAOULT'sche Lösung); f nimmt den Wert 1 an, wenn reine Substanz vorliegt. Der Aktivitätskoeffizient γ bezieht den Partialdruck¹⁹⁾ der Substanz 1 über dem Gemisch auf den Druck xh , den man durch Extrapolation auf den Wert x mit Hilfe jener Tangente erhält, die im Punkte $x = 0$ an die reelle Dampfdruckkurve gelegt ist. Demzufolge ist $\gamma = 1$ für die ideal verdünnte Lösung (HENRY'sche Lösung).

Es ist offensichtlich, dass im Prinzip eine beliebige Funktion p_1^{St} als Standardfunktion Verwendung finden kann, sofern es das gegebene Problem verlangt. Für die Diskussion der ΔI -Werte hat sich die im nächsten Absatz gegebene Definition als zweckmässig erwiesen:

¹⁸⁾ Vgl. E. A. GUGGENHEIM, Thermodynamics, North Holland Publ. Corp., Amsterdam 1950. Die in der vorliegenden Publikation verwendete Symbolik stützt sich weitgehend auf die von E. A. GUGGENHEIM.

¹⁹⁾ Einfachheitshalber wird in diesem Teil immer angenommen, dass die Gasphase sich durch die «idealen» Gasgesetze beschreiben lässt. Für den Grenzfall $x \rightarrow 0$ ∴ $p \rightarrow 0$ ist dies weitgehend erfüllt. Strenggenommen sollte man immer die Flüchtigkeiten an Stelle des Druckes verwenden.

In Fig. 1 sind zwei Dampfdruckkurven graphisch dargestellt. Die volle Linie ist die Partialdampfdruckkurve der Substanz 1 über dem Gemisch der Substanzen 1 und X, während die gestrichelte Linie den Partialdampfdruck der in einem als Standard erwählten, «apolaren», organischen Lösungsmittel gelösten Substanz 1 darstellt. Wir definieren den Aktivitätskoeffizienten α so, dass für das Lösungsmittel X: $p_1/x_1 = h(1|Sl) \alpha$ ist. Der Aktivitätskoeffizient α nimmt in dem «apolaren» Standard-Lösungsmittel bei idealer Verdünnung den Wert 1 an. Als Standard-Lösungsmittel werden gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe vorgeschlagen, da diese der Bedingung der «Apolartät» am nächsten kommen, obschon auch sie geringe lokale Felder erzeugen.

31. Modell des gelösten Zustandes.

a) Die Substanzen bilden mit der stationären Phase eine reguläre Lösung²⁰⁾ nicht-idealer Lösungsentropie.

b) Die Lösungsentropie weicht von der einer idealen Lösung wegen der Unterschiede in den molaren Volumina der gelösten Substanz und der stationären Phase ab²¹⁾.

c) In einem «apolaren» Lösungsmittel wirken auf die gelösten Molekeln nur Dispersionskräfte²²⁾, und eine «apolare» Molekel wird in jedem Lösungsmittel nur durch solche Kräfte zurückgehalten.

d) In einem nicht-apolaren Lösungsmittel wirken auf die gelösten Molekeln zusätzliche Kräfte, die wie folgt eingeteilt werden können:

1. Durch polare Eigenschaften bedingte Kräfte:

α) Anziehung zwischen den permanenten Dipolen²³⁾ (und höheren Polen) der gelösten Molekeln einerseits und denjenigen der stationären Phase andererseits.

β) Anziehung der polarisierbaren Zonen, in welchen infolge Induktion eine Ladungsverschiebung hervorgerufen wurde²⁴⁾.

2. Chemische Bindung im weiteren Sinne: Wasserstoffbrücken, Komplexbildung.

3. Sterische Effekte, welche die unter 1. und 2. beschriebenen Kräfte beeinflussen.

Die chromatographierte Substanz liegt in der stationären Phase in so kleinen Konzentrationen vor, dass die Verhältnisse denen der idealen Verdünnung nahekommen. Die Bedingung für Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase ist, dass das chemische Potential jeder Komponente in beiden Phasen gleich sei:

$$\mu^i = \mu^{*i} + RT \ln x = \mu^G = \mu^* + RT \ln p, \quad (3)$$

²⁰⁾ J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **51**, 66 (1929). Vgl. auch J. H. HILDEBRAND & R. L. SCOTT, The Solubility of Nonelectrolytes, Reinhold Publ. Corp., New York 1950.

²¹⁾ P. J. FLORY, J. chem. Physics **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942). Die Formel von FLORY liefert die Mischungsentropie zweier chemisch ähnlicher Substanzen verschiedenen molaren Volumens, die eine ideale Lösung bilden würden, wenn die molaren Volumina die gleichen wären. Im Prinzip sollte der gleiche Anteil an Mischungsentropie bei chemisch verschiedenartigen Nicht-Elektrolyten auch auftreten.

²²⁾ R. EISENSCHNITZ & F. LONDON, Z. physik. Chem. **B 11**, 222 (1930); Trans. Farad. Soc. **33**, 8 (1937). Die Rechnungen zeigen, dass sogar zwischen relativ polaren Molekeln die Dispersionskräfte einen eminenten Anteil der Anziehungskräfte erfassen. Die gleiche Annahme trifft A. T. JAMES⁴⁾.

²³⁾ W. H. KEESOM, Physik. Z. **22**, 126 (1921); **22**, (1921); **23**, 225 (1922).

²⁴⁾ P. DEBYE, Physik. Z. **22**, 302 (1921).

wobei der obere Index i den ideal verdünnten, G den gasförmigen Zustand bedeutet; x ist der Molenbruch der betreffenden Komponente in der kondensierten Phase, p ihr Partialdruck über dem Gemisch (Annahme: ideales Gas). Im ideal verdünnten Zustand lässt sich das standard chemische Potential der gelösten Komponente im Rahmen des skizzierten Modells wie folgt ausdrücken²⁵⁾:

$$\mu^{\dagger,i} = \mu^{\dagger} + \mu_D^i + \mu_P^i + \mu_G^i. \quad (4)$$

Kombination von (3) und (4) ergibt:

$$RT \ln (p/x)^i = RT \ln h = \mu_D^i + \mu_P^i + \mu_G^i. \quad (5)$$

Der Unterschied der standard chemischen Potentiale der Substanz in beiden Phasen setzt sich somit aus den Beträgen μ_D^i der Dispersionskräfte, μ_P^i der unter d) zusammengefassten polaren Kräfte und schliesslich aus μ_G^i , welchen Anteil die Unterschiede in den molaren Volumina hervorrufen, additiv zusammen.

Die relative Retention der Substanz 1 an einer stationären Phase X , bezogen auf die Substanz 2, errechnet sich im Rahmen des Kolonnenmodells von MARTIN & SYNGE²⁶⁾ zu

$$r(1:2|X) = h(2|X)/h(1|X). \quad (6)$$

Die Substanzen 1 und 2 müssen Retentionsvolumina ähnlicher Grössenordnung aufweisen. Solche Substanzen weisen auch partielle molare Volumina gleicher Grössenordnung auf, so dass wir angenähert $\mu_G^i(1) \approx \mu_G^i(2)$ setzen. Unter dieser Voraussetzung und mit der Annahme, dass die Standard-Substanz (Substanz 2) eine «apolare» Verbindung ist, erhalten wir

$$RT \ln r(1:2|X) = \mu_D^i(2|X) - \mu_D^i(1|X) - \mu_P^i(1|X). \quad (7)$$

Wird für das gleiche Substanzpaar die analoge Grösse in einem «apolaren» Lösungsmittel ermittelt, so ergibt sich

$$RT \ln r(1:2|A) = \mu_D^i(2|A) - \mu_D^i(1|A). \quad (8)$$

Es ist leicht einzusehen, dass die Retentionsindices der Substanz 1 an den beiden stationären Phasen X und A den in den Gleichungen (7) und (8) angeführten Grössen proportional sind²⁷⁾. Die für die stationäre Phase X charakteristische Proportionalitätskonstante ist für alle Substanzen gleich, wenn die Beträge $\ln r(nP_{(z+2)}:nP_z)$ für beliebige Standard-Paare gleich sind²⁸⁾. Die experimentellen Resultate zeigen, dass dies mit befriedigender Genauigkeit erfüllt ist, falls z über 6 liegt (Hexan-Octan).

Bilden wir nun einen I -Wert unter den bereits erwähnten Annahmen, dass die Dispersionskräfte in allen Lösungsmitteln die gleichen sind und dass die Entropie

²⁵⁾ Über die Additivität der intermolekularen Kräfte vgl. B. M. AXILROD & E. TELLER, J. chem. Physics **11**, 299 (1943).

²⁶⁾ A. J. P. MARTIN & R. L. M. SYNGE, Biochem. J. **35**, 1358 (1941).

²⁷⁾ Die Definitionsgleichung des Retentionsindex (Gleichung (2)) lässt sich wie folgt schreiben:

$$I = 200 \frac{RT_K \ln r(Y:nP_z)}{RT_K \ln r(nP_{(z+2)}:nP_z)} + 100 z$$

²⁸⁾ Vgl. auch Teil 1, Fussnote ³⁾.

der Lösung nur infolge der Unterschiede in den Molekularvolumina von 1 und X von der einer idealen Lösung abweicht, so erhalten wir

$$\Delta I \propto \mu_p(I|X) \approx H_p(I|X). \quad (9)$$

Im Rahmen dieses Modells sind die ΔI -Werte dem Enthalpieanteil proportional, der jenen Wechselwirkungen zwischen der gelösten Substanz und der nicht-apolaren stationären Phase entspricht, welche in diesem Abschnitt weiter oben unter d) besprochen wurden.

Bei der Bildung des ΔI -Wertes wird eine Grösse erhalten, die im Grenzfall der idealen Verdünnung dem Aktivitätskoeffizienten α nahe steht. Beide Grössen vergleichen Molekuleigenschaften einer Verbindung in einer ideal verdünnten Lösung mit denjenigen, die sie im Standard-Zustand aufweisen würden, wobei letzterer in beiden Fällen die ideal verdünnte Lösung in einem «apolaren» Lösungsmittel ist. Würde der Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten α für «apolare» Substanzen immer den Wert Null annehmen, so wäre er dem ΔI -Wert direkt proportional, weil durch die spezifische Definition des Retentionsindex für den ΔI -Wert diese Bedingung erzwungenermassen erfüllt ist.

Die folgende Tabelle illustriert, dass jene Verbindungen, welche wir eingangs als «apolare» Verbindungen definierten, in der Tat an beliebigen stationären Phasen verschiedenster Polarität die praktisch gleichen Retentionsindices aufweisen.

Retentionsindices von «apolaren» Verbindungen

	p-Phenyl- diphenyl- methan ²⁹⁾ 78,5°	Silikon- öl ³⁰⁾ 100°	Trikresyl- phosphat ³⁰⁾ 100°	Perfluor- tributyl- amin ³⁰⁾ 52°	Emul- phor-O ³¹⁾ 70°	Apiezon- L ³¹⁾ 70°
2-Methylpentan	569	579	568	551	568	570
2-Methylhexan	668	662	667	655	—	—
2-Methylheptan	759	761	760	751	—	—
2,3-Dimethylbutan	566	—	—	—	567	570
2,2,4-Trimethylpentan	680	—	—	—	685	690

Andererseits ist zu erwarten, dass die Retentionsindices einer beliebigen Substanz für verschiedene «apolare» stationäre Phasen (z. B. Hexatriacontan, Paraffinöl, Squalan) ebenfalls praktisch gleich sind, so dass von solchen Lösungsmitteln die gleiche Art von Trenneffekt erwartet werden kann. Zu einem wohldefinierten Gebrauch von ΔI -Werten muss jedoch eine Gruppe der apolaren Phasen zum «apolaren» Standard erhoben werden. Als solche kann Polyäthylen verschiedener Polymerisationsgrade dienen, so dass für verschiedene Temperaturbereiche flüssige Standardphasen geeigneter Viskosität zugänglich sind.

32. Diskussion der Inkremente zur Berechnung der ΔI -Werte. Die Fig. 2 illustriert die prozentuale Abnahme des ΔI -Wertes der Verbindungen $R-CH_2-X$ ($R = H, CH_3$

²⁹⁾ D. H. DESTY & B. H. F. WHYMAN, *Analyt. Chemistry* **29**, 320 (1957).

³⁰⁾ H. M. TENNEY, *Analyt. Chemistry* **30**, 2 (1958).

³¹⁾ Diese Arbeit.

... $(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$) in Funktion der Länge der Alkylkette, wobei der ΔI -Wert der Stammverbindung $\text{CH}_3\text{-X}$ gleich 100% gesetzt wird. Aus dieser Darstellung ist ersichtlich, dass der ΔI -Wert einseitig substituierter Haftzonen (welche ein Dipolmoment über 1 D aufweisen) in der Reihe $\text{R} = \text{H}$ bis Amyl bei sämtlichen Verbindungsklassen stetig abnimmt.

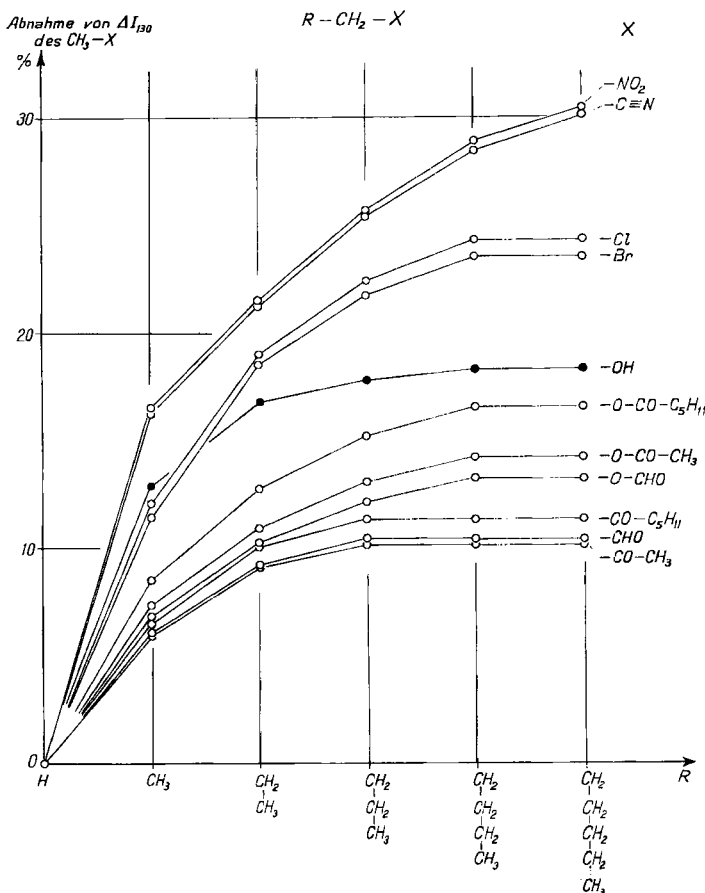


Fig. 2

Das Bild der Fig. 2 deutet auf eine mögliche Interpretation der dargestellten Resultate hin, nämlich, dass die Substituenten der Haftzonen infolge ihrer Grösse die Anziehung dieser Zone durch die stationäre Phase sterisch hindern. Die abschirmende Wirkung ist dabei so gross, dass der Beitrag einer Haftzone durch einen grösseren Substituenten ($\text{R} > \text{Amyl}$) um etwa 20% reduziert wird. Die Regeln zur Berechnung der Beiträge zeigen, dass beim Vorliegen mehrerer Substituenten an der gleichen Haftzone diese ΔI -vermindernden Wirkungen sich addieren, so dass zwei solche Substituenten den Beitrag um 40%, deren drei ihn um 60% erniedrigen.

Die Abhängigkeit der Abnahme von R ist bei allen aufgeführten Verbindungsgruppen bis auf die Gruppe der Alkohole von gleicher Art, so dass bereits auf Grund

dieser Darstellung die Vermutung nahegelegt wird, dass die Alkohole durch einen anderen Typ von Anziehungskräften in der stationären Phase zurückgehalten werden als die übrigen in Fig. 2 dargestellten Haftzonen.

Der in Fig. 2 illustrierte grosse Einfluss des Grades der Substitution auf den Betrag des ΔI -Wertes einer Haftzone bereitet für den Vergleich der Haftzonen gewisse Schwierigkeiten. Der ΔI -Wert dieser Zonen sollte in Anbetracht des gewählten Modells für den gelösten Zustand mit dem Dipolmoment der Molekeln linear wachsen, vorausgesetzt, dass die sterische Umgebung der Dipole die gleiche ist. Versuchsweise

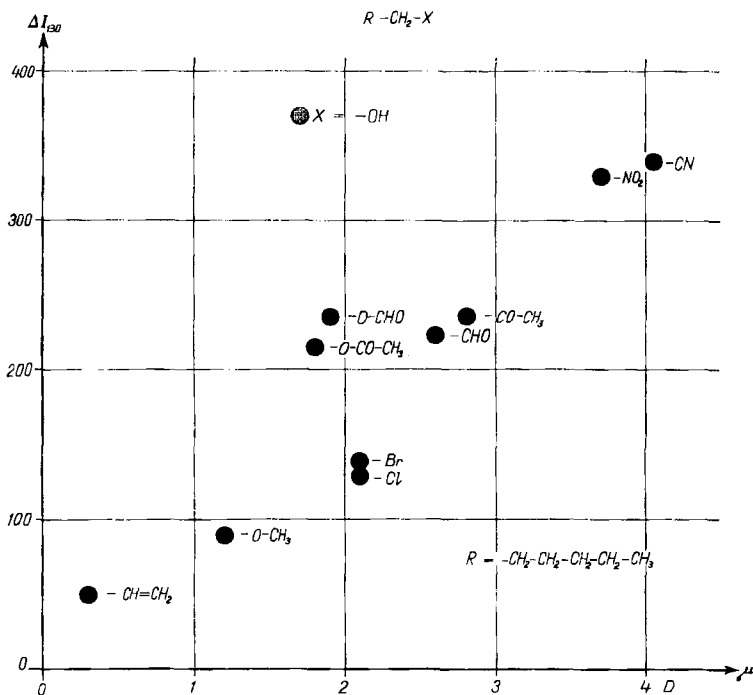


Fig. 3

wurden in Fig. 3 die ΔI -Werte höherer, substituierter aliphatischer Verbindungen vom Typ $R-\text{CH}_2-X$ gegen ihr Dipolmoment aufgetragen. Als Substituent R wurde eine lange Alkylkette gewählt ($R = \text{Amyl}$), um die sterische Umgebung der Dipole möglichst gleichartig zu gestalten. Innerhalb der aufgeführten Verbindungsklassen besteht zwischen ΔI und D eine grobe lineare Korrelation. Die Streuung um die Korrelationslinie kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Ausser der schon erwähnten Rolle, welche die sterische Umgebung der Haftzone spielt, dürfte z. B. der höhere Wert der Bromide im Verhältnis zu den Chloriden der höheren Polarisierbarkeit zuzuschreiben sein. Bei jenen Haftzonen, bei denen die Ladungen von mehr als zwei Kernen den Hauptanteil zum resultierenden Dipolmoment bilden ($-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{C}-\text{NO}_2$, $-\text{C}-\text{CO}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{CHO}$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ usw.), könnte z. B. das Quadrupolmoment wesentlich dazu beitragen, dass sie im polaren Medium in verstärktem

Masse zurückgehalten werden. Mit keinem dieser Argumente kann aber der ausserordentlich hohe ΔI -Wert der Alkohole erklärt werden.

Im Teil 1 dieser Arbeit³²⁾ wurde versucht, durch Vergleich der ΔI -Werte der Alkohole, der Chloride bzw. der Bromide jenen Anteil der zusätzlichen Retention abzuschätzen, welcher durch die Bildung von Wasserstoffbrücken mit den Äthergruppen der stationären Phase verursacht wird. Die Daten der Fig. 2 lassen vermuten, dass durch grosse apolare Gruppen die Bildung einer Wasserstoffbrücke mit den Äthergruppen der polaren, stationären Phase weniger (ca. 18%) gehindert wird, als die Anziehung der Chlor- und Bromdipole durch dieselben (ca. 24%, wenn der Substituent R grösser als R = Amyl ist).

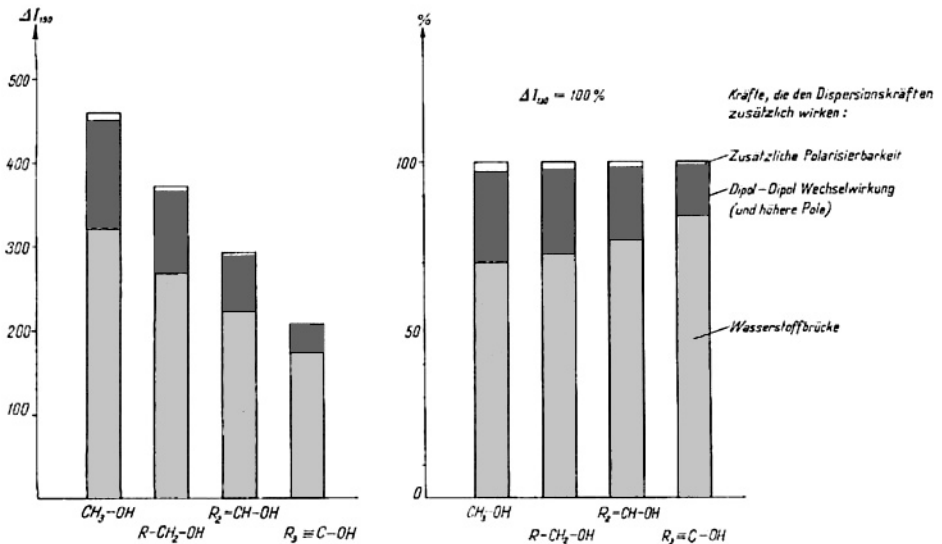


Fig. 4

Auf Grund des hier Gesagten lassen sich die Kräfte, welche den ΔI -Wert der Alkohole verursachen, so aufteilen, wie es in Fig. 4 für Methanol sowie die primären, sekundären und tertiären Alkohole dargestellt ist.

Es soll an dieser Stelle bemerkt werden, dass es zur Erklärung des hohen ΔI -Wertes von Methanol und im allgemeinen von Verbindungen des Typs $\text{CH}_3\text{-X}$ oder $\text{CH}_3\text{-X-CH}_3$ nicht der Annahme einer Brückenbildung zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und der Äthergruppe der stationären Phase bedarf.

Schliesslich seien einige Bemerkungen über das allgemeine Verhalten der als Haftzonen zu betrachtenden Doppelbindungen, alicyclischen Ringe und aromatischen Kerne angeführt. Das elektrische Feld solcher Haftzonen entzieht sich im Detail den heutigen Messmethoden, so dass z. B. ihr Quadrupolmoment und ihre höheren Momente heute noch nicht gemessen werden können. In bevorzugten Richtungen

³²⁾ Die Beziehung (10) des Teils 1 dieser Arbeit wurde zur Ermittlung der Fig. 4 zugrunde liegenden Daten etwas abgeändert, damit die experimentellen Resultate der Chloride und Bromide besser erfasst werden:

$$\Delta I_{130} = 4,0 \delta R_D + 57 \mu\text{C-H}_3$$

zeigen solche Zonen eine hohe Polarisierbarkeit, die zur Anziehung durch permanente Dipole Anlass gibt.

Berechnet man Benzol mit Hilfe der für Ringe und Doppelbindung aufgeführten Inkremente und Regeln als «Cyclohexatrien», so erhält man einen ΔI -Wert von der richtigen Grösse (ber. 168, gef. 172).

Im Gegensatz zu dem in Fig. 2 gezeigten Zusammenhang zwischen der Grösse des Alkyl-Restes R und dem ΔI -Wert bei typisch polaren Haftzonen, ist der ΔI -vermindernde Effekt von R, bei R grösser als Propyl, für diese «apolaren» Haftzonen kaum mehr bemerkbar.

33. Retentionsdispersion und Charakterisierung stationärer Phasen. Die zur Berechnung der ΔI -Werte aufgeführten Inkremente charakterisieren auch die untersuchte stationäre Phase im Vergleich zu der als Standard gewählten apolaren Phase. Trägt man die aus den Tabellen für gleichartig substituierte funktionelle Gruppen (in Fig. 5 ist der Substituent Hexyl oder eine grössere, nicht-verzweigte apolare Gruppe) ermittelten Inkremente entlang einer Skala auf, so erhält man ein für die betreffende stationäre Phase charakteristisches Bild. Man kann sagen, dass dieses Bild die *Retentionsdispersion* der Polyäther-stationären Phase relativ zu der apolaren stationären Phase wiedergibt.

Die Retentionsdispersion wurde von JAMES & MARTIN³³⁾ für ein Polyäthylenglykol (Lubrol-MO gegen Paraffinöl) qualitativ für Verbindungen vom Typ $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{-X}$ wie folgt angegeben: $-\text{H} < -\text{O}-\text{CH}_3 < -\text{Cl} \approx -\text{Br} < -\text{CO}-\text{CH}_3 < -\text{C}\equiv\text{N} < -\text{OH}$. Diese Verschiebungsreihe stimmt mit den Daten der Fig. 5 überein.

Selbstverständlich wird durch diese vereinfachte Darstellung die Retentionsdispersion nur zum Teil erfasst; z. B. ist aus ihr die Wirkung der sterischen Hinderung auf ΔI nicht ersichtlich. Sie ist aber trotzdem für die Beschreibung der Haupteigenschaften von stationären Phasen nützlich.

Ist das Dispersionsbild zweier stationärer Phasen gleich, so wird auch die mit ihnen erzielbare Trennung in beiden Fällen die gleiche sein, so dass es im allgemeinen für praktische Zwecke nicht notwendig ist, zwei Kolonnen mit stationären Phasen gleicher Retentionsdispersion bereit zu halten. Ist dagegen das Dispersionsbild verschieden, so werden natürlich die mit solchen stationären Phasen ausgeführten Trennungen auch verschiedenartig verlaufen.

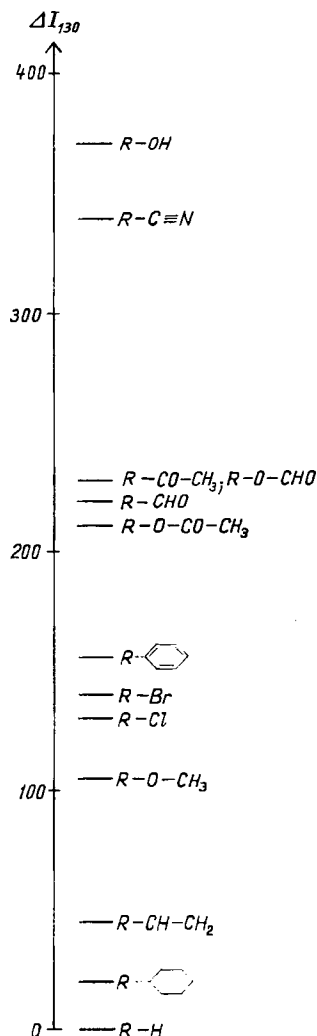


Fig. 5. Der Substituent R ist eine Hexyl- oder längere n-Paraffinkette

³³⁾ A. T. JAMES & A. J. P. MARTIN, British Medic. Bull. **10**, 170 (1954).

4. Anhang

Sowohl beim präparativen als auch beim analytischen Arbeiten stellt sich oft die Frage, ob und an welcher Kolonne zwei Verbindungen voneinander getrennt werden können. Um diese Frage zu beantworten, wurde im Teil I eine Beziehung angegeben, die es bei Kenntnis der Arbeitstemperatur und der mittleren Plattenzahl erlaubt (mit Hilfe eines für die stationäre Phase charakteristischen, empirischen Faktors) jenen Unterschied im Retentionsindex anzugeben (δI), unterhalb welchem bei beliebigem Mischungsverhältnis der beiden Komponenten keine getrennten Maxima zu erwarten sind. Um die Rechnung zu vereinfachen, wurde nun dieser Zusammenhang für die zwei stationären Phasen: Apiezon-L und Emulphor-O graphisch dargestellt (Fig. 6).

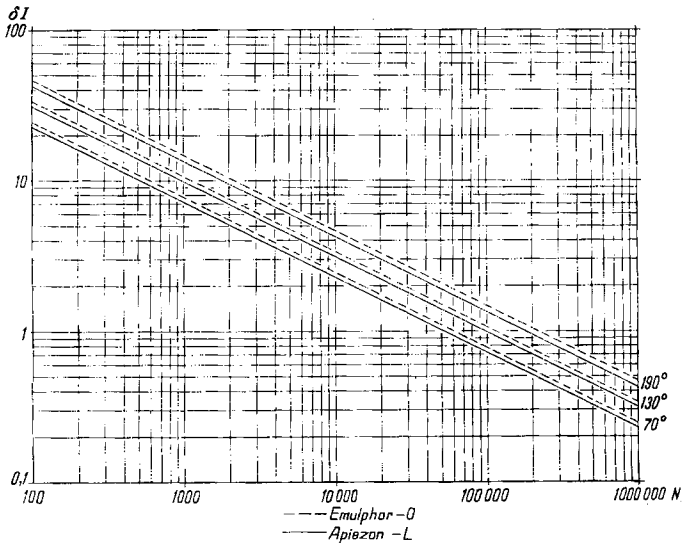


Fig. 6

Ist das Retentionsvolumen der zu trennenden Substanz bei der gegebenen Arbeitstemperatur mit dem Kolonnenvolumen vergleichbar, so muss der aus Fig. 6 entnommene Unterschied δI mit dem Faktor $(1 + W_m/V_R^0)$ multipliziert werden. V_R^0 ist das mittlere Retentionsvolumen der zu trennenden Substanzen; W_m bedeutet das Volumen der mobilen Phase in der Kolonne. Statt W_m kann das unkorrigierte Retentionsvolumen eines in der Kolonne nicht zurückgehaltenen Gases («gas holdup» der Kolonne) ohne Verlust an Genauigkeit verwendet werden.

Zur Darstellung der Fig. 6 wurden die folgenden, aus experimentellen Daten ermittelten Faktoren für die beiden verwendeten stationären Phasen (P und A) benützt:

	70	130	190° C		70	130	190° C
P	1,4	1,2	1,0	A	1,5	1,3	1,1

Die Autoren danken der Firma FIRMENICH & CIE., Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin sei Herrn E. PIEPER für seine Mitarbeit bei der Bestimmung der Retentionsindices gedankt.

SUMMARY

It is shown that the retention index of saturated paraffins is independent of the stationary phase.

If the retention index of a compound on an «apolar» stationary phase is known, the retention index of another can be estimated with the aid of additive structural

increments. These increments and the necessary rules for aliphatic, alicyclic, and aromatic substances on the stationary phase, polyether (Emulphor-O), are given with respect to the standard apolar stationary phase, Apiezon-L.

We propose that the characterization of stationary phases may be based on the concept of «*Retention Dispersion*».

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

293. Löslichkeitsprodukte von Metall-Oxyden und -Hydroxyden

4. Mitteilung¹⁾

Löslichkeitsprodukt und Freie Bildungsenthalpie des Cadmiumhydroxydes

von P. Schindler

(13. X. 59)

Herrn Prof. Dr. Walter Feitknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

A. Das Konzentrations-Löslichkeitsprodukt

1. In den vorhergehenden Arbeiten¹⁾²⁾ wurde gezeigt, dass die Löslichkeitsprodukte der Oxyde und Hydroxyde dreiwertiger Metalle mit Vorteil in Lösungen konstanter hoher Ionenstärke bestimmt werden. Dieses Ionenmedium ist überall dort angezeigt, wo sich die Hydrolyse der Metallionen geltend macht³⁾. Bei zweiwertigen Metallen kann sie bei der Ermittlung von Ionengleichgewichten (Komplexeleichgewichte, Normalpotentiale) oft vernachlässigt werden, sofern diese Gleichgewichte in annähernd neutralen Lösungen untersucht werden. Andererseits wird bei der Bestimmung von Löslichkeitsprodukten meist in einem pH-Bereich gearbeitet, in dem die Hydroxokomplexe in merkbaren Konzentrationen auftreten. Es schien deshalb gegeben, das Löslichkeitsprodukt des Cadmiumhydroxydes ebenfalls im konstanten Ionenmedium zu bestimmen. Wir legen fest:

$$K_{sO} = [\text{Cd}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \quad [\text{ClO}_4^-] = 3\text{-m.} \quad (1)$$

$$*K_{sO} = [\text{H}^+]^2 \times [\text{Cd}^{2+}]^{-1} \quad [\text{ClO}_4^-] = 3\text{-m.} \quad (2)$$

2. In einer Anzahl Lösungen S konstanter Ionenstärke ($[\text{ClO}_4^-] = 3\text{-m.}$), die sich im Gleichgewicht mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$ befanden, wurden $[\text{Cd}^{2+}]$ und $[\text{H}^+]$ ermittelt und daraus $*K_{sO}$ berechnet. Der Gleichgewichtszustand wurde durch Ausfällen und durch Auflösen von $\text{Cd}(\text{OH})_2$ erreicht.

¹⁾ 3. Mitteilung: P. SCHINDLER, Helv. 42, 577 (1959).

²⁾ G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, Acta chem. scand. 11, 731 (1957); P. SCHINDLER, Chimia 11, 164 (1957).

³⁾ G. BIEDERMANN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 716 (1956).