

DIE VORAUSBERECHNUNG VON GASCHROMATOGRAPHISCHEN RETENTIONSZEITEN AUS STATISTISCH ERMITTELTEN "POLARITÄTEN"

L. ROHRSCHEIDER

Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls A.G., Marl, Krs. Recklinghausen (Deutschland)

(Eingegangen den 14. April 1964)

EINLEITUNG

Die gaschromatographische Trennung erfolgt bei der Gas-Flüssigkeitschromatographie unter Verwendung einer stationären Flüssigkeit, in der sich die Substanzen der Probe mit unterschiedlichem Verteilungskoeffizienten lösen. Die unterschiedliche Löslichkeit ist die Ursache für die verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Stoffe auf der Trennsäule.

Bei der Vielzahl der bereits beschriebenen und erhältlichen stationären Flüssigkeiten besteht ein ständig wachsendes Bedürfnis nach Ordnung dieser Stoffe entsprechend ihrem Trennverhalten. Noch immer wird in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die für eine analytische Trennung geeignete stationäre Flüssigkeit durch Probieren gefunden. Soll die Auswahl der besten Trennsäule jedoch rechnerisch aus irgendwelchen für die Trennflüssigkeit charakteristischen Daten erfolgen, so muss aus diesen Daten das Trennverhalten der Flüssigkeit ersichtlich sein. Eine Charakterisierung von Trennflüssigkeiten sollte deshalb die Vorausberechnung gaschromatographischer Retentionszeiten ermöglichen.

Das Problem der Berechnung gaschromatographischer Retentionszeiten ist eine Frage der Charakterisierung von Trennflüssigkeit und Gelöstem. Beide Stoffe müssen durch jeweils eine Anzahl Größen derart beschrieben werden, dass aus der Kombination der Daten für die Trennflüssigkeit mit denen des Gelösten die Retentionszeit ermittelt werden kann.

Da die Retentionszeit in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Aktivitätskoeffizienten des Gelösten in der stationären Flüssigkeit steht, ermöglicht die Vorausberechnung des Aktivitätskoeffizienten eine Voraussage der Retentionszeit bzw. des spezifischen Retentionsvolumens V_g :

Nach KHAN¹ ist:

$$V_g = \frac{273 R}{M_L p^\circ \gamma_p^\infty}$$

wobei M_L = Molekulargewicht der stationären Flüssigkeit; p° = Gleichgewichtsdruck des reinen gelösten Stoffes bei der Kolonnentemperatur; γ_p^∞ = Aktivitätskoeffizient des Gelösten bei unendlicher Verdünnung und R = Allgemeine Gaskonstante.

Aus der Summe der Anteile von sechs Wechselwirkungen zwischen den je-

weiligen funktionellen Gruppen und Kohlenwasserstoffresten eines Zweistoffgemisches ermittelten PIEROTTI und Mitarb.² die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von einem umfangreichen Material. Ausser der C-Zahl von Trennflüssigkeit und Gelöstem benutzt PIEROTTI bis zu 7 Konstanten, aus denen sich Aktivitätskoeffizienten mit guter Genauigkeit vorausberechnen lassen.

Nach MATIRE³ lässt sich der Aktivitätskoeffizient nach einem Ansatz von VAN LAAR, HILDEBRAND u.a. berechnen, wenn von der Trennflüssigkeit das Molvolumen, die Dielektrizitätskonstante, der Siedepunkt und ein empirischer Korrekturfaktor bekannt sind. Die gleichen Grössen, mit Ausnahme des Korrekturfaktors werden für das Gelöste benötigt. MATIRE berechnete die Retentionszeiten für Cyclohexan, Benzol und 2,4-Dimethylpentan auf Dimethylformamid mit einer Genauigkeit von 1-6%. Ob diese Berechnungsmethode auch für andere Trennsäulen, namentlich für solche ohne definierten Siedepunkt bzw. ohne einheitliches Molekulargewicht und für andere Substrate, z.B. für Stoffe mit Dipolmoment anwendbar ist, muss noch geprüft werden.

Zur Berechnung von Retentionszeiten aus dem Aktivitätskoeffizienten wird ausserdem das Molekulargewicht der Trennflüssigkeit und der Dampfdruck des Gelösten bei der Analysentemperatur benötigt. Alle diese Zahlen sind oft nur schwer zugänglich, so dass die Vorausberechnung von Retentionszeiten aus dem Aktivitätskoeffizienten bisher wegen der zahlreichen und oft nicht bestimmten Konstanten der beiden Komponenten praktisch nicht durchgeführt wurde.

Die Voraussage *relativer* Retentionszeiten aus empirisch gefundenen Zusammenhängen hat grössere praktische Bedeutung erlangt. Einerseits ist der Analytiker immer nur an dem Verhältnis zweier Retentionszeiten interessiert, andererseits ist zu erwarten, dass ein Teil der für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten notwendigen Kräfte für die Ermittlung relativer Retentionszeiten unberücksichtigt bleiben kann, da diese Kräfte auf die beiden gelösten Stoffe gleichartig wirken.

Siedepunkt und Logarithmus der Retentionszeit stehen in annähernd linearem Zusammenhang. TENNEY⁴ untersuchte die Selektivität stationärer Flüssigkeiten, indem er die auf Pentan bezogenen relativen Retentionszeiten homologer Reihen bestimmte und gegen den Siedepunkt auftrug. Auf diese Art lässt sich die Trennflüssigkeit mit der höchsten Selektivität zwischen gleichsiedenden Stoffen zweier homologer Reihen ermitteln. BAYER⁵ definierte einen Selektivitätskoeffizienten, der ein Mass für diese Selektivität darstellt. Vorausberechnungen von Retentionszeiten nach dem Selektivitätskoeffizienten sind kaum möglich, die vollständige Charakterisierung einer Trennflüssigkeit durch Selektivitätskoeffizienten erfordert die Angabe der Selektivitäten zahlreicher homologer Reihen.

Mit sehr guter Genauigkeit lässt sich nach KOVÁTS⁶ die Differenz der auf die Alkane bezogenen Retentionszeiten von zwei Trennsäulen berechnen. Dabei wird angegeben, um welchen Betrag sich ein Stoff im Vergleich zu einem Paraffin auf einer polaren Trennsäule anders verhält als auf einer unpolaren. KOVÁTS schlägt zur Charakterisierung einer Trennflüssigkeit die Angabe von Inkrementen vor, die für homologe Reihen charakteristisch sind.

Ähnliche Vorschläge stammen von EVANS⁷ sowie von MERRITT UND WALSH⁸, die gleichfalls für homologe Reihen charakteristische Grössen zur Kennzeichnung von Trennflüssigkeiten angeben. Diese Daten haben den Nachteil, für die ersten zwei bis vier Glieder der homologen Reihen, die bei der praktischen Arbeit häufig auf-

treten, unzureichende Werte zu liefern und eine beträchtliche Anzahl von Angaben — für jede homologe Reihe eine — für die Beschreibung einer Trennsäule zu erfordern.

Bei unserer Untersuchung der Polarität stationärer Flüssigkeiten⁹ stellten wir fest, dass sich zwar Paraffine, Olefine und Diolefine in ihrem Retentionsverhalten auf verschiedenen Trennsäulen durch die Angabe einer "Polarität" hinreichend genau beschreiben lassen, die Laufzeiten von Acetylen aber sich nicht in dieses System einfügten.

BROWN¹⁰ fordert zur Beschreibung von Trennflüssigkeit oder Gelöstem die Angabe von je drei Grössen: Eine Gesamtpolarität, sowie die Stärke der Elektronendonator- und -acceptorwirkung. BROWN charakterisiert eine Trennflüssigkeit nach ihrer Lage in einem Dreieckskoordinatensystem je nach den Anteilen der Laufzeiten eines unpolaren Stoffes, eines Elektronendonators oder -acceptors an der Summe aller drei Zeiten. Diese Charakterisierung erlaubt keine Vorausberechnung von Retentionszeiten und ist abhängig von der Wahl der drei Bezugsubstanzen.

Nach dem bisherigen Stand ist es z.B. nicht möglich, für die Praxis ausreichende Voraussagen über die Laufzeit von Äthanol auf einer Polyester- oder Silikonölsäule zu machen, da sich Äthanol einerseits nicht wie ein normales Glied der homologen Reihe der primären *n*-Alkohole verhält, andererseits zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten die notwendigen Angaben für Polyester oder Silikonöl fehlen.

Ziel dieser Untersuchung war es, eine Trennflüssigkeit durch möglichst wenige Daten so zu charakterisieren, dass eine für die Praxis ausreichend genaue Voraussage gaschromatographischer Retentionszeiten möglich ist.

BESTIMMUNG DER RETENTION

Die Retentionszeiten bei 100° wurden für die erste Versuchsserie (40 Stoffe auf 10 Trennsäulen) auf einem Fraktometer 116 E der Firma Perkin-Elmer mit Hitzdrahtdetektor bestimmt, die der zweiten Serie (15 Stoffe auf 21 Säulen) mit einem Fraktometer F 6/2 H der gleichen Firma. Trägergas war in beiden Fällen Wasserstoff, die Beladung des Trägers mit stationärer Flüssigkeit betrug in allen Fällen 20 Gew. %. Die verwendeten stationären Flüssigkeiten und die Säulenlängen sind aus Tabelle I zu entnehmen. Bei einigen unpolaren Trennflüssigkeiten (Squalan, Silikonöl, Fluorosilikon) war es notwendig, 0.5 % Alkaterg T der flüssigen Phase zuzusetzen, um die Schwanzbildung (tailing) bei polaren Stoffen zu verringern. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden so eingestellt, dass die zuletzt austretenden Substanzen eine Laufzeit von 30–45 Min aufwiesen.

Aus dem Vergleich der gemessenen Retentionszeiten mit den Laufzeiten der *n*-Alkane berechneten wir für jeden Stoff den Retentionsindex *I* nach KOVÁRS⁶. Dabei ist die Retentionszeit eines Stoffes durch seine Lage zwischen den beiden benachbarten *n*-Paraffinen charakterisiert. Ein Retentionsindex von 650 bedeutet z.B., dass der Logarithmus der Retentionszeit dieses Stoffes genau zwischen den entsprechenden Werten für Hexan und Heptan liegt, wobei der Retentionsindex der *n*-Paraffine definiert ist als das 100-fache der C-Zahl des Moleküls (Hexan = 600). Der Abstand zwischen zwei benachbarten *n*-Paraffinen beträgt 100 Einheiten.

Die mittlere Differenz von 60 Doppelbestimmungen betrug auf zwei verschiedenen Fraktometern in grossem zeitlichen Abstand für 12 Stoffe auf 5 Trennsäulen 3.9 Einheiten.

TABELLE 1
TRENNsäULEN

Nr.	Länge (m)	Stationäre Flüssigkeit	Lieferfirma*	I_{Benzol}	$I_{Äthanol}$	M_{Benzol}	$M_{Äthanol}$	$\frac{M_{Äthanol}}{M_{Benzol}}$
1	2	Squalan	Merck	648	383	0	0	—
2	2	Dioktylsebacat	Merck	722	547	74	164	2.22
3	2	Methyl-Phenyl-Silikonöl	Merck	726	490	78	107	1.37
4	2	Dinonylphthalat	Merck	734	568	86	185	2.15
5	2	Polypropylene Glycol	F&M	799	720	151	337	2.23
6	2	Polypropylenglykol 600	CWH	828	793	180	410	2.28
7	2	Triäthylphosphat	Merck	824	698	176	315	1.79
8	2	Polypropylene Sebacate	G&G	841	721	193	338	1.75
9	2	Polyäthylenglykol 1000	CWH	987	977	339	594	1.75
10	2	Äthylenglykol-bis-cyanäthyl-äther	Merck	1164	1143	516	760	1.47
11	2	Squalan	Merck	649	384	0	0	—
12	2	Methyl-Phenyl-Silikonöl	Merck	718	500	69	116	1.68
13	2	Dioktylsebacat	Merck	722	547	73	163	2.23
14	2	Silikonöl DC 710	DC	753	541	104	157	1.51
15	5	Fluoro-Silikon-QF-1	F&M	761	574	112	190	1.70
16	2	Polypropylene Glycol	G&G	781	693	132	309	2.34
17	2	Acetyl Tributyl Citrate	F&M	787	655	138	271	1.96
18	2	Triäthylphosphat	Merck	821	702	172	318	1.85
19	2	Marlophen 87	CWH	827	755	178	371	2.08
20	2	Polypropylene Sebacate	G&G	843	728	194	344	1.77
21	2	Marlophen 814	CWH	873	830	224	446	1.99
22	2	Tween 80	F&M	890	851	241	467	1.94
23	2	Carbowax 4000 Dioleat	F&M	911	851	262	467	1.78
24	5	Silicone Fluid Nitrile XF 1150	F&M	935	860	286	476	1.66
25	2	Carbowax 20 M	F&M	974	924	325	540	1.66
26	2	Carbowax 4000	F&M	975	934	326	550	1.69
27	2	Polyäthylenglykol 1000	CWH	986	977	337	593	1.76
28	2	Reoplex 400	Merck	1006	965	357	581	1.63
29	5	Diäthylenglykolsuccinat	F&M	1135	1135	486	751	1.55
30	2	Äthylenglykol-bis-cyanäthyl-äther	CWH	1188	1162	539	778	1.44
31	2	1,2,3-Tris-2-cyanäthoxypropan	F&M	1247	1258	598	874	1.46

* Lieferfirmen: E. Merck A.G., Darmstadt; F & M Scientific Corporation, Avondale, Pa.; G & G = Griffin & George Ltd.; CWH = Chemische Werke Hüls A.G., 437 Marl; DC = Dow Corning.

POLARITÄT DER TRENNsäULE

Die niedrigsten relativen Retentionszeiten wurden für alle Stoffe auf der unpolaren stationären Flüssigkeit Squalan erhalten. Eine polare Trennsäule hält einen polaren Stoff im Vergleich zu einem unpolaren länger fest als eine unpolare Säule, da zusätzliche Wechselwirkungskräfte (z.B. Dipol-Dipol-Assoziationen oder Induktionskräfte) die relative Retentionszeit eines polaren Stoffes erhöhen. Die Differenz zwischen den Retentionsindices eines Stoffes auf einer polaren und einer unpolaren Trennflüssigkeit ist proportional der Polarität der Säule (α) und der Polarität des Stoffes (a).

$$\Delta I = I_p - I_o = a \cdot \alpha = M \quad (1)$$

wobei I_p = Retentionsindex auf polarer Säule und I_o = Retentionsindex auf unpolare Säule (Squalan).

Für einen unpolaren Stoff (a sehr klein), z.B. für einen Kohlenwasserstoff, ist auch auf einer sehr polaren Trennsäule ΔI sehr klein.

Misst man den Retentionsindex für einen Stoff auf mehreren Säulen ($a = \text{const.}$), so ist M proportional x und ein Mass für die Polarität der Säule gegenüber dem jeweiligen Stoff. Die Werte für M von Benzol und Äthanol auf sämtlichen untersuchten stationären Flüssigkeiten, sowie ihr jeweiliges Verhältnis sind in Tabelle I zusammengestellt.

Aus diesen Werten ergibt sich, dass die Polarität einer Trennsäule gegenüber Benzol anders ist als die z.B. gegenüber Äthanol. Das Verhältnis der M -Werte zweier Stoffe ist nicht konstant, eine Trennsäule lässt sich durch die Angabe einer Polarität nicht beschreiben. In Tabelle II sind die Differenzen zwischen den Retentions-

TABELLE II

DIFFERENZEN ZWISCHEN DEN RETENTIONSINDICES AUF DEN SÄULEN POLYPROPYLENGLYKOL (NO. 6) UND TRIKRESYLPHOSPHAT (NO. 7)

Benzol	4	Butyraldehyd	2
Toluol	— 2	Crotonaldehyd	— 3
Äthylbenzol	— 4	Tetrachlorkohlenstoff	— 2
Cumol	— 14	Chloroform	39
Styrol	— 3	Methylenchlorid	43
Cyclohexan	2	Äthanol	95
Methylcyclohexan	— 3	Propanol	91
2-Äthylhexan	3	<i>n</i> -Butanol	89
2-Äthylhexen-1	1	Pentanol-1	84
Aceton	11	Cyclopentanol	72
Methyläthylketon	5	Isopropanol	87
<i>n</i> -Butylacetat	23	Allylalkohol	103
Di- <i>n</i> -butyläther	— 1	<i>tert.</i> -Butanol	58

indices auf zwei Trennsäulen, Polypropylenglykol (Säule 6) und Trikresylphosphat (Säule 7) angegeben. Man sieht, dass beide Säulen für zahlreiche Stoffe, z.B. die Aromaten, Cyclohexan, Aldehyde, den Dibutyläther oder Tetrachlorkohlenstoff die gleichen Retentionsindices haben, für diese Substanzen die Polaritäten beider Säulen also gleich sind. Sämtliche Alkohole dagegen und einige Chlorkohlenwasserstoffe werden auf Trikresylphosphat länger festgehalten. Diese stationäre Flüssigkeit muss also im Gegensatz zum Polypropylenglykol eine zusätzliche zwischenmolekulare Bindung mit bestimmten Stoffen eingehen können.

ZWEITEILIGE POLARITÄTEN

Da eine Kennzahl (x in Gleichung 1) zur Beschreibung der Polarität einer Trennsäule nicht ausreicht, fügten wir zur Gleichung (1) ein additives Glied ($b \cdot x$) hinzu:

$$M = ax + by \quad (2)$$

wobei b und y einen zusätzlichen Polaritätsfaktor für das Gelöste und die Trennflüssigkeit darstellen.

Für das System von zwei Säulen und zwei Stoffen ergeben sich damit vier gemessene M' -Werte und 8 unbekannte Polaritätsfaktoren (Tabelle III).

TABELLE III

SCHEMA DER RECHENGRÖSSEN

Stoff	Säule I		Säule II		
	Polarität	x_I	y_I	x_{II}	y_{II}
A	a_A b_A	M_{IA}		M_{IIA}	
B	a_B b_B	M_{IB}		M_{IIB}	

Dementsprechend gibt es vier Gleichungen mit 8 Unbekannten:

$$M_{IA} = a_A x_I + b_A y_I$$

$$M_{IIA} = a_A x_{II} + b_A y_{II}$$

$$M_{IB} = a_B x_I + b_B y_I$$

$$M_{IIB} = a_B x_{II} + b_B y_{II}$$

Dieses Gleichungssystem ist vierfach unterbestimmt. Es ist also möglich, vier Faktoren (z.B. a_A , x_{II} , b_B , y_{II}) zu wählen und die vier anderen dann aus den Retentionszeiten zu berechnen. Liegen so die Faktoren von zwei Stoffen fest, so lassen sich aus den Retentionszeiten dieser beiden Stoffe auf anderen Säulen die Polaritätsfaktoren der Säulen berechnen.:

$$x_I = \frac{\frac{b_B}{b_A} M_{IA} - M_{IB}}{a_A \frac{b_B}{b_A} - a_B} \quad y_I = \frac{\frac{a_B}{a_A} M_{IA} - M_{IB}}{b_A \frac{a_B}{a_A} - b_B}$$

Entsprechend werden die Polaritätsfaktoren aller Stoffe aus ihrer Laufzeit auf zwei Trennsäulen bekannter Polarität ermittelt, so dass von den 400 gemessenen Retentionszeiten 2 mal 10 (für zwei Stoffe auf 10 Trennsäulen) und 38 mal 3 (38 Stoffe auf Squalan und zwei beliebigen Trennflüssigkeiten), insgesamt also 134 exakt berechenbar sind. Die anderen Zeiten sind dann durch die ermittelten Polaritäten festgelegt und stimmen mehr oder weniger mit den gemessenen Werten überein. Durch Anwendung der Fehlerausgleichsrechnung ist es möglich in schrittweiser Näherung mit dem gesamten experimentellen Material aus den Säulenpolaritäten die Stoffpolaritäten und umgekehrt so lange zu mitteln, bis die Summe der Quadrate von den Differenzen zwischen gemessenem und berechnetem M -Wert ein Minimum erreicht.

FEHLERAUSGLEICHSRECHNUNG

Die Differenz zwischen dem gemessenen M' und dem berechneten M beträgt für einen Stoff auf einer Säule:

$$M' - ax - by.$$

Für einen Stoff auf allen Säulen ist:

$$a = \frac{\sum M'}{\sum x} - b \frac{\sum y}{\sum x} \quad (3)$$

Die Summe der Fehlerquadrate beträgt dann für einen Stoff auf allen Säulen:

$$E = \sum \left(M' - \frac{x \sum M'}{\sum x} + \frac{xb \sum y}{\sum x} - by \right)^2$$

Soll E ein Minimum erreichen, so ist nach den Regeln der Fehlerrechnung (DAVIES¹¹):

$$\frac{dE}{db} = 0$$

Die Lösung für b lautet:

$$b = \frac{-\frac{\sum y}{\sum x} \sum (x \cdot M') + \sum (y M') + \frac{\sum y}{\sum x} \cdot \frac{\sum M'}{\sum x} \sum x^2 - \frac{\sum M'}{\sum x} \sum (xy)}{\left(\frac{\sum y}{\sum x}\right)^2 \sum x^2 - 2 \frac{\sum y}{\sum x} \sum xy + \sum y^2} \quad (4)$$

Der Wert von a ergibt sich dann durch Einsetzen des Ergebnisses für b in Gleichung (3).

a und b werden so aus den vorhandenen x, y -Werten und den gemessenen M -Werten für jeden Stoff berechnet. Dann wird in Gleichung (4) und (3) x durch a und y durch b ersetzt und für jede Säule y und dann x errechnet, dann wieder a und b für jeden Stoff und so fort, bis E ein Minimum erreicht.

Die mittlere Differenz F_m zwischen dem gemessenen und berechneten Wert von M betrug für die bei der ersten Versuchsserie untersuchten 40 Stoffe auf 10 Trennsäulen 7.8 Einheiten nach Kováts.

DER DRITTE POLARITÄTSFAKTOR

In einer zweiten Versuchsserie wurden die Retentionsindices von 13 Stoffen, die bereits in der ersten Serie enthalten waren, sowie von Dioxan und Phenylacetylen auf 21 verschiedenen Trennsäulen ermittelt. Die Polaritätsfaktoren (x, y) der Säulen wurden entsprechend Gleichung (4) und (3) bestimmt und hiermit erneut die Werte für a und b von den 13 Stoffen jetzt über alle 29 Säulen ermittelt. Die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Retentionszeiten betragen für die stationären Flüssigkeiten Fluorosilikonöl und die verschiedenen Carbowaxtypen bis zu 76 Einheiten nach Kováts. Diese noch vorhandenen Differenzen unterliegen einer Gesetzmässigkeit. Einer grossen negativen Differenz auf der Fluorsilikonsäule entsprach stets eine geringere positive auf den Polyäthylenglykolsäulen und umgekehrt. Es war daher möglich, durch Einführung eines dritten Polaritätsglieders ($c \cdot z$) den noch verbliebenen Fehler in der Vorausberechnung erheblich zu senken.

Den Wert von z_1 erhielten wir für jede Säule durch Addition der absoluten Differenzen der Stoffe Methyläthylketon, Crotonaldehyd, *n*-Butylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Styrol und Cyclohexan und anschliessende Division der Summen durch 10. Die Grösse c wurde für jeden Stoff gleichfalls durch Addition der absoluten Fehler auf allen Säulen und anschliessende Division durch den zehnten Teil der Summe der Fehler aller 13 Stoffe auf den 29 Säulen ermittelt. Das Vorzeichen für c und z wurde so ausgewählt, dass das Produkt dieser Zahlen dem Vorzeichen der jeweiligen Abweichung entsprach. Differenzen zwischen dem gemessenen und berechneten Wert, die ein anderes Vorzeichen hatten, als dem Produkt von $c \cdot z$ entsprach, mussten bei der Summenbildung abgezogen werden.

Für die Alkohole Äthanol, Allylalkohol und Cyclopentanol, sowie für Dibutyläther und 2-Äthylhexen war keine Abhängigkeit des verbliebenen Fehlers vom dritten Polaritätsfaktor z_1 festzustellen. Für diese Stoffe beträgt also $c = 0$.

Auf dem gleichen Wege wurde auch für die erste Versuchsserie c und z_2 für 16 Stoffe und 9 stationäre Flüssigkeiten ermittelt. Da sich hierbei Werte für z_2 auf den Säulen 2–10 ergaben, die von den zuerst bestimmten z_1 abwichen, mussten die a , b - und c -Werte der Stoffe, die nicht in der zweiten Versuchsserie enthalten waren,

TABELLE IV a

POLARITÄTSFAKTOREN DER TRENNSÄULEN

Lfd. Nr.	Stationäre Flüssigkeit	x	y	z	F_m	Zahl der Stoffe
1	Squalan	0	0	0		40
2	Dioctylsebacat	1.51	2.53	6.0	5.5	40
3	Methyl-Phenyl-Silikonöl	3.64	1.28	5.2	6.4	40
4	Dinonylphthalat	2.92	2.52	10.6	3.1	40
5	Polypropylene Glycol	3.38	4.79	12.4	3.6	40
6	Polypropylenglykol 600	3.51	5.88	12.4	6.1	40
7	Trikrätylphosphat	5.61	4.23	4.1	5.3	40
8	Polypropylene Sebacate	5.32	4.72	— 0.8	4.4	40
9	Polyäthylenglykol 1000	8.89	8.03	— 14.5	6.7	40
10	Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther	18.53	9.27	— 6.8	5.3	40
11	Squalan	0	0	0		13
12	Methyl-Phenyl-Silikonöl	3.35	1.38	6.0	7.0	13
13	Dioctylsebacat	1.46	2.45	5.5	3.7	13
14	Silikonöl DC 710	4.78	1.78	2.8	7.5	13
15	Fluoro-Silikon QF-1	8.22	1.46	38.1	10.7	13
16	Polypropylene Glycol	2.37	4.52	10.1	6.8	13
17	Acetyl Tributyl Citrate	4.08	3.65	9.5	5.6	13
18	Trikrätylphosphat	5.48	4.27	3.8	5.2	13
19	Marlophen 87	4.13	5.22	6.9	4.8	13
20	Polypropylene Sebacate	5.44	4.70	— 1.5	2.3	13
21	Marlophen 814	5.01	6.16	— 0.7	6.8	13
22	Tween 80	5.58	6.53	0	5.9	13
23	Carbowax 4000 Dioleat	6.38	6.62	— 10.0	5.0	13
24	Silicone Fluid Nitrile XF 1150	10.22	5.98	11.5	9.9	13
25	Carbowax 20 M	8.40	7.55	— 17.9	7.4	13
26	Carbowax 4000	8.53	7.73	— 16.2	6.2	13
27	Polyäthylenglykol 1000	8.59	8.30	— 12.7	3.6	13
28	Reoplex 400	10.40	7.79	— 15.5	4.4	13
29	Diäthylenglykolsuccinat	15.19	9.73	— 20.1	7.6	13
30	Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther	18.92	9.44	— 12.5	6.9	13
31	1,2,3-Tris-2-cyanäthoxypropan	20.47	10.58	— 12.0	8.7	13

TABELLE IV b

FAKTOREN DER STOFFE

	I_0	a	b	c	F_m	Zahl der Säulen
Benzol	649	16.11	22.36	-1.34	5.5	29
Toluol	757	16.68	20.77	-1.04	4.3	9
Äthylbenzol	847	16.17	21.51	-1.21	4.5	9
Cumol	907	16.06	19.80	-1.11	3.7	9
Styrol	873	18.69	29.79	-1.50	5.5	29
Cyclohexan	674	4.23	4.89	-0.71	5.8	29
Methylcyclohexan	737	2.82	4.19	-0.78	3.1	9
2-Äthylhexan	774	0.39	-0.62	0	2.9	9
2-Äthylhexen-1	776	3.78	5.35	0	4.1	29
2,3-Dimethylpentan	675	1.66	-1.33	0	4.9	9
Aceton	418	25.38	29.51	1.64	3.9	9
Methyläthylketon	531	24.71	27.26	1.46	6.0	29
<i>n</i> -Butylacetat	744	20.29	24.57	1.10	5.9	29
<i>n</i> -Dibutyläther	856	8.02	7.62	0	7.4	29
Acetaldehyd	332	19.61	30.14	0	3.9	9
Propionaldehyd	437	22.05	25.87	1.08	3.8	9
Butyraldehyd	537	22.76	24.17	1.27	2.8	9
Crotonaldehyd	580	26.39	37.43	1.63	7.1	29
Chlormethyl	327	9.50	23.39	0	6.9	9
Methylenchlorid	492	10.06	43.12	-1.01	8.7	9
Chloroform	588	6.21	47.82	-0.82	8.4	29
Tetrachlorkohlenstoff	656	7.38	20.66	-1.26	6.8	29
Methanol	307	8.16	70.02	0	7.6	9
Äthanol	384	10.40	61.50	0	7.7	29
Propanol	486	9.20	63.88	0	2.8	9
Butanol	593	9.22	64.62	0	2.9	9
Pentanol	693	9.26	66.12	0	4.3	9
Cyclopentanol	720	13.30	65.50	0	6.6	29
Isopropanol	433	9.15	56.30	0	4.1	9
Isobutanol	553	7.90	64.47	0	4.2	9
<i>sec.</i> -Butanol	542	9.90	54.36	0	3.2	9
<i>tert.</i> -Butanol	470	9.80	48.21	0	5.9	9
Pentanol-2	640	9.56	55.28	0	4.1	9
Pentanol-3	647	10.29	51.63	0	3.9	9
2-Methylbutanol-1	669	8.06	65.28	0	7.6	9
2-Methylbutanol-2	593	10.73	45.92	0	6.2	9
3-Methylbutanol-2	625	10.09	51.63	0	4.0	9
2,2-Dimethylpropanol-1	606	7.38	60.34	0	5.0	9
3-Methylbutanol-1	664	8.47	65.29	0	3.4	9
Allylalkohol	469	10.57	72.55	0	5.5	29

auf die zuerst bestimmten Polaritätsfaktoren (x, y, z_1) angepasst werden. Die neuen Werte von a, b und c ergaben sich für jeden Stoff durch die Lösung von je drei Gleichungen:

$$M = ax + by + cz_1,$$

wobei drei mit den ursprünglichen Werten von a, b, c und z_2 berechnete M -Werte für drei Säulen eingesetzt wurden, bei den drei zu lösenden Gleichungen aber das gewünschte, zuerst ermittelte z_1 der jeweiligen Säule verwendet wurde.

In Tabelle IV sind für die untersuchten Stoffe auf den verwendeten Trennsäulen die Polaritätsfaktoren angegeben, sowie die mittleren Differenzen F_m zwischen berechneten und gemessenen M -Werten für die einzelnen stationären Flüssigkeiten

und Substanzen. Die mittlere Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Wert beträgt für sämtliche Retentionszeiten 6.0 Einheiten.

VORAUSBERECHNUNG VON RETENTIONSZEITEN

Retentionszeiten bei 100° lassen sich nach der in dieser Arbeit verwendeten Formel:

$$I = I_0 + ax + by + cz$$

vorausberechnen. Wenn die drei Säulenpolaritäten (x, y, z) bekannt sind, müssen zur Voraussage einer Retentionszeit der Retentionsindex auf Squalan (I_0) und die drei Stoffpolaritäten (a, b, c) vorhanden sein. Für die Substanzen in Tabelle IV, die nicht auf allen Säulen gemessen wurden, sind diese Grössen bekannt. Es ist also möglich, 336 Retentionsindices dieser Stoffe auf 14 Säulen vorzusagen. Zur Prüfung, wieweit solche Voraussagen erfüllt wurden, haben wir 20 Retentionsindices aus den berechenbaren durch Los ausgewählt und in einer dritten Versuchsserie gemessen. Die Ergebnisse von Messung und Berechnung sind in der Tabelle V zusammengestellt.

TABELLE V

VORAUSBERECHNUNG VON RETENTIONSZEITEN I

Säule	Stoff	$I_{\text{berechnet}}$	I_{gefunden}	Differenz
Carbowax 20 M	Methanol	904	893	11
	sec.-Butanol	1035	1008	28
Silikonitril	Äthylbenzol	1127	1129	2
	Methylcyclohexan	782	800	18
Diäthylsuccinat	Butyraldehyd	1092	1099	7
	Methylenchlorid	1085	1076	9
Silikon 710	Äthylbenzol	959	953	6
	Pentanol-1	855	859	4
Marlophen 814	Toluol	969	973	4
	Methylcyclohexan	778	782	4
Fluorosilikon	Toluol	885	868	17
	Chlormethyl	439	440	1
Marlophen 87	Aceton	688	694	6
	3-Methylbutanol-1	1040	1033	7
Reoplex 400	Propanol	1079	1072	7
	Pentanol-3	1156	1149	7
Acetyl-tributyleitrat	Cumol	1055	1038	17
	Methylenchlorid	681	691	10
Carbowax Dioleat	Pentanol-1	1190	1179	11
	3-Methylbutanol-2	1035	1025	10
	mittlere Differenz F_m			11.3

Zur Bestimmung der Stoffpolaritäten ist es notwendig, die Substanz auf mindestens vier verschiedenen stationären Flüssigkeiten zu untersuchen. Für Dioxan und Phenylacetylen wurden die Werte für a , b und c aus den Retentionszeiten auf den Säulen Squalan, Fluorosilikon, Polyäthylenglykol 1000 und Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther berechnet und die hiermit errechneten Retentionsindices mit den gemessenen auf den anderen Säulen verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Die Voraussage gelingt für die beiden Stoffe mit einem mittleren Fehler von 13 Einheiten nach KOVÁTS.

TABELLE VI

VORAUSSBERECHNUNG VON M FÜR DIOXAN ($I_0 = 651$, $a = 23.95$, $b = 32.17$, $c = -0.26$) UND PHENYLACETYLEN ($I_0 = 832$, $a = 13.48$, $b = 53.28$, $c = -0.73$)

	Säule	Dioxan			Phenylacetylen		
		berechnet	gefunden	Diff.	berechnet	gefunden	Diff.
12	Methyl-Phenyl-Silikonöl	123	123	0	114	120	6
13	Dioktylsebacat	112	107	5	146	133	13
14	Silikonöl DC 710	171	173	2	157	163	6
15	Fluorosilikon	234	234	—	161	161	—
16	Polypropylenglykol	200	205	5	266	240	26
17	Acetyltributylcitrat	213	211	2	243	238	5
18	Trikresylphosphat	268	252	16	299	283	16
19	Marlophen 87	265	273	8	329	306	23
20	Polypropylensebacat	282	285	3	325	318	7
21	Marlophen 814	318	320	2	397	380	17
22	Tween 80	344	352	8	424	405	19
23	Carbowax Dioleat	368	360	8	447	448	1
24	Silikon-Nitril	434	438	4	448	424	24
25	Carbowax 20 M	449	434	15	529	541	12
26	Carbowax 4000	457	443	14	539	550	11
27	PEG 1000	476	476	—	568	568	—
28	Reoplex 400	504	506	2	567	570	3
29	Diäthylengl. succ.	682	708	26	739	727	12
30	Äthylenglykolcyan.-	760	760	—	768	768	—
31	Tris.-Cyan.-	834	857	23	849	828	21
	Mittel F_m :			11.3			15.1

DISKUSSION

Die angegebene Berechnungsmethode für Retentionszeiten ergibt keine Aussagen über die Art der zwischenmolekularen Bindungen der untersuchten Zweistoffgemische. Die errechneten Stoff- und Säulenpolaritäten haben keinen direkten physikalischen Sinn, da diese Zahlen von den willkürlich angenommenen Polaritätsfaktoren der ersten beiden Stoffe auf den beiden Säulen am Beginn der Rechnung abhängig sind.

Dennoch sind folgende Zusammenhänge aus den Polaritätsfaktoren zu entnehmen:

(1) Substanzen, die ein Wasserstoffatom zur Wasserstoffbrückenbindung abgeben können, Alkohole, Chloroform, Methylenchlorid und Phenylacetylen, haben einen hohen Wert von b .

(2) Stoffe mit einer Carbonylgruppe (Aldehyde, Ketone und Ester) haben einen positiven Wert für c .

(3) Die Säule Fluorosilikon, die alle Carbonylverbindungen selektiv zurückhält, hat einen extrem hohen Wert für z .

(4) Die höheren Glieder homologer Reihen haben sehr ähnliche Polaritätsfaktoren. (Nach KOVÁTS⁶ ist $I_p - I_0 = M$ für die höheren Glieder homologer Reihen konstant).

DANK

Der Autor dankt H. LORKOWSKI für die Hilfe bei der Durchführung der umfangreichen Rechnungen und H. GMERER für die Bestimmung der Retentionsindices.

ZUSAMMENFASSUNG

Über 600 bei einer Kolonnentemperatur von 100° gemessene Retentionszeiten lassen sich mit einem mittleren Fehler von 6 Einheiten nach Kováts durch die Formel $I = I_0 + ax + by + cz$ darstellen. Zur Vorausberechnung von Retentionszeiten müssen von der stationären Flüssigkeit die Polaritätsfaktoren (x, y, z), vom Gelösten der Retentionsindex auf Squalan (I_0) und die Polaritätsfaktoren (a, b, c) bekannt sein. Die Polaritätsfaktoren wurden berechnet für 20 verschiedene stationäre Flüssigkeiten und für 42 Stoffe, darunter primäre, sekundäre und tertiäre, verzweigte, cyclische und ungesättigte Alkohole, Äther, Dioxan, Ester, Ketone, Aldehyde, Chlorkohlenwasserstoffe, Aromaten, cyclische, verzweigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Phenylacetylen. 54 Retentionszeiten von 18 Stoffen auf 17 stationären Flüssigkeiten wurden vorausberechnet und gemessen. Die mittlere Differenz betrug dabei 12.6 Einheiten nach Kováts.

SUMMARY

More than 600 retention times, measured at a column temperature of 100°, can be expressed by the formula $I = I_0 + ax + by + cz$ with a mean error of 6 units, according to Kováts. For the calculation, it is necessary to know the polarity factors of the stationary phases (x, y, z), and the retention index on squalane I_0 and the polarity factors a, b and c of the solutes. The polarity factors were determined for 20 different stationary phases and for 42 substances, comprising primary, secondary and tertiary, branched-chain, cyclic and unsaturated alcohols, an ether, dioxan, an ester, ketones, aldehydes, chlorinated hydrocarbons, aromatic, cyclic, branched-chain and unsaturated hydrocarbons and phenylacetylene. Fifty-four retention times of 18 substances on 17 stationary phases were calculated and measured experimentally. The mean difference amounted to 12.6 units according to Kováts.

LITERATUR

- 1 M. A. KHAN, in D. H. DESTY (Herausgeber), *Gas chromatography 1958*, Butterworths, London, 1958, S. 135.
- 2 G. J. PIEROTTI, C. H. DEAL, E. L. DERR UND P. E. PORTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2989.
- 3 D. E. MATIRE, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1143.
- 4 H. M. TENNEY, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 2.
- 5 E. BAYER, *Gaschromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1959, S. 20.
- 6 E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915 und 42 (1959) 2709.
- 7 M. B. EVANS UND S. F. SMITH, *Nature*, 190 (1961) 905.
- 8 C. MERRITT UND I. T. WALSH, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 903.
- 9 L. ROHRSCHEIDER, *Z. Anal. Chem.*, 170 (1959) 256.
- 10 J. BROWN, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 284.
- 11 O. L. DAVIES, *Statistical Methods in Research and Production*, Oliver and Boyd, London, 1958, S. 150.