

## EINE METHODE ZUR CHARAKTERISIERUNG VON GASCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNFLÜSSIGKEITEN

L. ROHRSCHEIDER

*Untersuchungsabteilung der Chemischen Werke Hüls A.G., Marl (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. September 1965)

Die Klassifizierung von Trennflüssigkeiten ist eng mit dem Problem der Vorausberechnung von Retentionsdaten verbunden. Nur eine Beschreibung von stationären Flüssigkeiten, die eine Vorausberechnung der Retention gestattet, hat praktische Bedeutung. Voraussagen über Retentionen sind nur möglich, wenn die stationären Flüssigkeiten und die gelösten Stoffe durch eine oder mehrere Grössen so beschrieben werden, dass aus der Kombination dieser Daten Retentionszeiten errechnet werden können.

Zur Beschreibung von stationären Flüssigkeiten wurden von mehreren Autoren für homologe Reihen charakteristische Grössen angegeben. PIEROTTI und Mitarbeiter<sup>1</sup> geben eine Formel zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für homologe Reihen an, deren empirische Konstanten experimentellen Daten entstammen. TENNEY<sup>2</sup> beschreibt die Selektivität von stationären Flüssigkeiten durch das Retentionsverhältnis gleichsiedender Stoffe zweier homologer Reihen. WERHLI UND KOVATS<sup>3</sup> schlagen zur Beschreibung von Trennflüssigkeiten die Angabe von 13 für homologe Reihen charakteristischen Grössen als "Retentionsdispersion" vor. EVANS UND SMITH<sup>4</sup> definieren einen für homologe Reihen charakteristischen  $\Delta$  Me-Wert.

BROWN<sup>5</sup> klassifiziert stationäre Flüssigkeiten durch drei Grössen, die von der Elektronen-Donator- und Akzeptoreigenschaft der Trennsäule abhängen. ROHRSCHEIDER<sup>6,7</sup> gibt Zahlenangaben für die "Polarität" bzw. Polaritätsfaktoren. LITTLEWOOD<sup>8</sup> schlägt das Lösevermögen für *n*-Alkane als umfassendes Charakteristikum für Trennflüssigkeiten vor. Eine ähnliche Grösse wird von CHOVIN<sup>9</sup> als "Polarität" bezeichnet.

Sieht man von der Extrapolation homologer Reihen ab, so führten Voraussagen von Retentionszeiten bisher MARTIRE<sup>10</sup> und ROHRSCHEIDER<sup>6</sup> aus. Beide Methoden zur Vorausberechnung gelten nur für ein beschränktes Material und erfordern nur schwierig zu gewinnende Daten zur Beschreibung der stationären Flüssigkeiten.

Im folgenden soll eine einfache Methode zur Charakterisierung von stationären Flüssigkeiten beschrieben werden, die eine Voraussage der Retention erlaubt. Ihre Grundlage ist die Additivität zwischenmolekularer Kräfte, wesentlicher Bestandteil die Angabe der Retention in Indexeinheiten nach KOVATS und die Beziehung auf eine unpolare Standardsäule.

## DER RETENTIONSINDEX

Der Retentionsindex von KOVATS<sup>3,11</sup>, eine experimentell leicht zugängliche, genau bestimmbare und relativ temperaturunabhängige, logarithmische Retentionsangabe erweist sich als geeignet zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Gelöstem und stationärer Flüssigkeit. Der Retentionsindex gibt an, mit welchem  $n$ -Paraffin (gebrochener C-Zahl) gleichzeitig ein Stoff aus einer Trennsäule austritt.

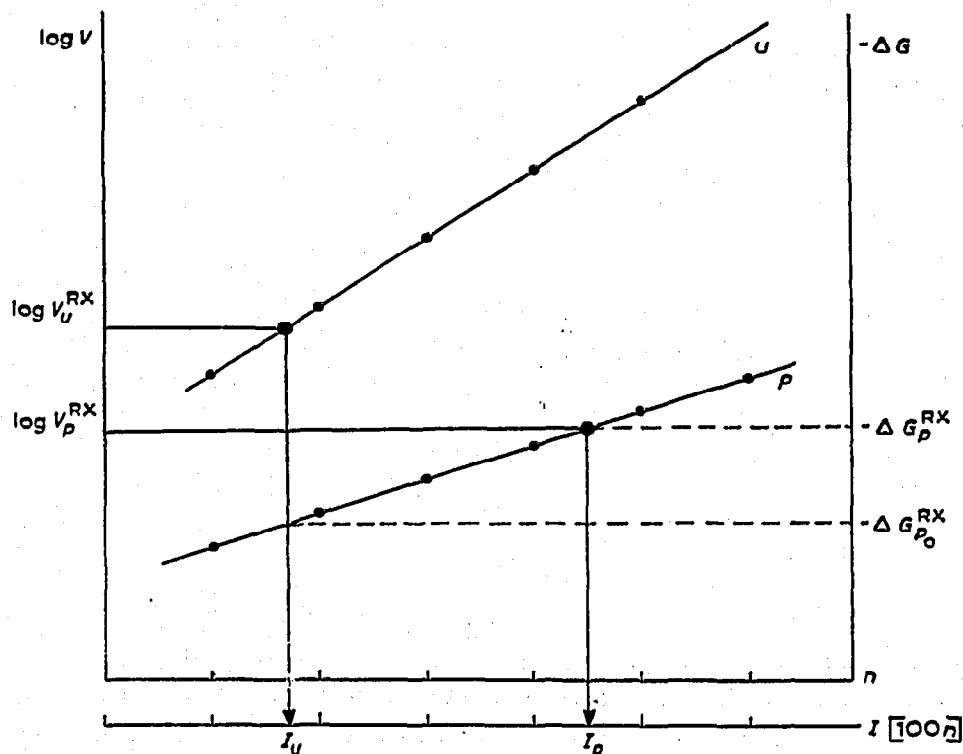


Fig. 1. Schema des Indexsystems.

In der schematischen Fig. 1 sind die Logarithmen der Retentionsvolumina des Stoffes RX sowie der  $n$ -Paraffine gegen die C-Zahl für eine unpolare ( $u$ ) und eine polare ( $p$ ) Trennsäule aufgetragen. RX sei ein Stoff mit dem Alkylrest R- und der funktionellen Gruppe -X. Die homologen  $n$ -Alkane mit der C-Zahl  $n$  bilden auf beiden Säulen Gerade oder leicht gekrümmte Kurven, die sich in guter Näherung, wenn auch nicht exakt durch die Gleichung:

$$\log V = A + Bn$$

beschreiben lassen. Der Retentionsindex  $I$  eines Stoffes ist das 100-fache der (gebrochenen) C-Zahl des Alkans mit der gleichen Retentionszeit.

Setzen wir nach JAMES, GIDDINGS UND KELLER<sup>12</sup>:

$$\Delta G = -RT \ln K,$$

wobei  $\Delta G$  die freie Energieänderung beim Lösen eines Stoffes in der stationären Flüssigkeit unter den Analysenbedingungen ist.  $\Delta G$  ist ein Mass für die Kräfte, die

auf das gelöste Molekül einwirken. Der Verteilungskoeffizient  $K$  ist mit dem spezifischen Retentionsvolumen  $V_g$  durch die Gleichung:

$$K = \frac{V_g T \rho}{273} \quad \text{verknüpft.}$$

( $T$  = Säulentemperatur,  $\rho$  = Dichte der stationären Flüssigkeit).

Damit ist:

$$\log V = -\Delta G^{\text{RX}} + h_s$$

wobei  $h_s$  eine von der stationären Flüssigkeit und der Temperatur abhängige Konstante ist. Die Steigung der Geraden für die Alkane in Fig. 1 ist:

$$B = \frac{\log V^{\text{Alkan}_{n+1}} - \log V^{\text{Alkan}_n}}{100} = \frac{-(\Delta G^{n+1} - \Delta G^n)}{100}$$

Der Unterschied zwischen den Retentionsvolumen der  $n$ -Paraffine mit den C-Zahlen  $n+1$  und  $n$  wird durch die Methylengruppen  $-\text{CH}_2-$  verursacht.

$$B = \frac{-\Delta G^{-\text{CH}_2-}}{100}$$

#### “POLARITÄT” DER TRENNFLÜSSIGKEIT

Unterscheiden wir zwischen polaren und unpolaren zwischenmolekularen Wechselwirkungen, wobei Dispersions- oder London-Kräfte als unpolar, Induktions-, Orientierungs-, Ladungsüberführungskräfte und Wasserstoffbrückenbindungen als polar gelten sollen, so lässt sich ein grosser Teil der unpolaren Kräfte durch Vergleich der gemessenen Retentionsindices mit denen auf einer “unpolaren” Standardsäule eliminieren. Eine solche unpolare stationäre Flüssigkeit ist Squalan, ein verzweigtes  $\text{C}_{30}$ -Paraffin. Auf dieser Trennflüssigkeit sollen auf das Gelöste keine polaren, sondern allein Dispersionskräfte einwirken.

Der Stoff erscheint auf Squalan mit dem Retentionsindex  $I_u^{\text{RX}}$  gleichzeitig mit dem  $n$ -Paraffin der C-Zahl  $i$ . Auf einer polaren Trennsäule würde der Stoff RX wiederum gleichzeitig mit dem  $n$ -Paraffin der C-Zahl  $i$  und deshalb mit dem Retentionsindex  $I_u^{\text{RX}}$  austreten, wenn auf den Stoff RX nur die gleiche Art und Stärke von zwischenmolekularen Kräften einwirkte, wie auf das  $n$ -Paraffin mit der C-Zahl  $i$ . Wirken jedoch ausser den unpolaren Wechselwirkungskräften, die die Retention der  $n$ -Alkane bestimmen, noch zusätzliche zwischenmolekulare Kräfte auf den Stoff RX ein, so erhöht sich der Retentionsindex auf der polaren Säule um einen Betrag  $\Delta I^{\text{RX}}$  der diesen zusätzlichen Wechselwirkungsenergien entspricht:

$$I_p^{\text{RX}} = I_u^{\text{RX}} + \Delta I^{\text{RX}}$$

Die Indexdifferenz ist, wie sich aus Fig. 1 entnehmen lässt, proportional der Differenz zwischen der gesamten freien Löseenergie des Stoffes RX in der polaren

stationären Flüssigkeit  $\Delta G_p^{RX}$  und dem Anteil  $\Delta G_{p_0}^{RX}$  an der gesamten freien Löseenergie, der den unpolaren Wechselwirkungskräften in Squalan entspricht.

$$\Delta I^{RX} = I_p^{RX} - I_u^{RX} = \frac{100 (\Delta G_p^{RX} - \Delta G_{p_0}^{RX})}{\Delta G_p^{-CH_3-}}$$

#### ADDITIVITÄT ZWISCHENMOLEKULARER KRÄFTE

Die Indexdifferenz  $\Delta I$  wird durch verschiedenartige zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergien verursacht. Nimmt man an, dass die einzelnen Wechselwirkungskräfte unabhängig voneinander sind, so ist  $\Delta G_p^{RX}$  und damit  $\Delta I$  additiv aus Anteilen der verschiedenen Wechselwirkungsarten zusammengesetzt:

$$\Delta G_p^{RX} = \Delta G_{p_0}^{RX} + \Delta G_{p_1}^{RX} + \Delta G_{p_2}^{RX} + \dots + \Delta G_{p_n}^{RX}$$

$$\Delta I = \frac{100 \Delta G_{p_1}^{RX}}{\Delta G_p^{-CH_3-}} + \frac{100 \Delta G_{p_2}^{RX}}{\Delta G_p^{-CH_3-}} + \dots + \frac{100 \Delta G_{p_n}^{RX}}{\Delta G_p^{-CH_3-}}$$

Nimmt man weiter an, dass ähnlich wie bei den Orientierungskräften und wie von PULLIN UND WERNER<sup>13</sup> bei der Wasserstoffbrückenbindung beobachtet, für jeden Typ polarer intermolekularer Wechselwirkung die Stärke der Wechselwirkungsenergien proportional ist einer stoffcharakteristischen Grösse  $A_i$  und einer Grösse  $X_i$ , die für die Trennflüssigkeit charakteristisch ist,

$$\Delta G_{p_i}^{RX} = A_i \cdot X_i$$

so muss auch  $\Delta I$  aus mehreren Produkten ( $a_i \cdot x_i$ ) zusammengesetzt sein:

$$\Delta I^{RX} = \Sigma (a_i \cdot x_i)$$

Bei dem Versuch, Indexdifferenzen von 13 Stoffen auf 20 Trennflüssigkeiten durch eine derartige Formel zu beschreiben<sup>6</sup>, benutzten wir drei Produkte von Polaritätsfaktoren:

$$\Delta I = ax + by + cz$$

Aus dieser Untersuchung ergab sich, dass ausser den zwischenmolekularen Kräften, die z.B. Benzol stärker festhalten als die Alkane, ein gesonderter Faktor für die Alkohole (z.B. Äthanol) und die Carbonylverbindungen (z.B. Methyläthylketon) berücksichtigt werden muss. In Fortführung dieser Arbeiten<sup>14</sup> zeigte sich, dass das Retentionsverhalten von Nitromethan, Chloroform und Phenylacetylen sich nicht vollständig durch die Kräfte beschreiben lässt, die die Retention von Benzol, Äthanol und Methyläthylketon verursachen und eine vierte Grösse, die durch die Retention von Nitromethan charakterisiert wird, eingeführt werden muss. Im Laufe der hier vorliegenden Untersuchung stellte sich heraus, dass für Pyridin und Dioxan noch ein fünfter Wechselwirkungsanteil berücksichtigt werden muss.

Jeder Stoff und jede Trennflüssigkeit sind danach durch mindestens fünf Grössen charakterisiert, aus der Summe deren Produkte sich Indexdifferenzen errechnen lassen:

$$\Delta I^{RX} = (a^{RX} \cdot x_p) + (b^{RX} \cdot y_p) + (c^{RX} \cdot z_p) + (d^{RX} \cdot u_p) + (e^{RX} \cdot s_p) \quad (1)$$

Die Indexdifferenz des Stoffes RX auf der Trennflüssigkeit  $p$  setzt sich aus fünf Produkten mit je einem stoff- und säulenspezifischen Polaritätsfaktor zusammen.

#### BESTIMMUNG DER RETENTIONSWERTE

Zur Prüfung der Beziehung (1) war es notwendig, die Retentionsindices von möglichst vielen verschiedenen Stoffen auf möglichst vielen verschiedenen Trennflüssigkeiten zu messen und mit berechneten Werten zu vergleichen. Wir wählten 30 Substanzen, die aus 25 verschiedenen homologen Reihen stammen, sich aus den Atomen C, H, O, S, N, F, Cl, Br und J zusammensetzten und 12 verschiedene funktionelle Gruppen enthalten. Als stationäre Flüssigkeiten wurden 22 Stoffe verwendet, die sich z.T. in unserem Laboratorium bewährt haben, z.T. häufig in der Literatur erwähnt werden und sich gleichmässig über die Polaritätsskala verteilen. Auf extrem polare Trennflüssigkeiten (Glycerin, Diglycerin, Triäthanolamin) musste verzichtet werden, da die Retentionszeiten für die Alkane nicht mehr mit der genügenden konzentrationsunabhängigen Reproduzierbarkeit zu bestimmen waren.

Alle Trennsäulen enthielten 20 Gew. % stationäre Flüssigkeit auf Kieselgur (Merck) oder Embacel (May & Baker). Zur Verminderung der Schwanzbildung (tailing) wurde einigen stationären Flüssigkeiten 0.1% Alkaterge T nach einem Vorschlag von AVERILL<sup>15</sup> zugesetzt. Länge, Alkatergzusatz und die Bezeichnung der verwendeten Trennflüssigkeiten sind aus Tabelle I zu ersehen.

Sämtliche Retentionszeiten wurden bei 100° mit Wasserstoff als Trägergas auf einem Fraktometer F6/2H der Firma Perkin-Elmer gemessen. Die Trägergasgeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass die Stoffe mit den längsten Retentionszeiten nach 30 bis 45 Minuten austraten. In manchen Fällen wurde zur genaueren Messung der Retention schnell durchlaufender Substanzen die Strömungsgeschwindigkeit vermindert. Die Probenmenge wurde so gering wie möglich gehalten (0.1–0.3  $\mu$ l für Mehrkomponentengemische). Aus den vom Luftpeak aus gemessenen Retentionszeiten wurde der Retentionsindex für jeden Stoff nach der üblichen Formel berechnet und aus dem Retentionsindex jedes Stoffes auf jeder Trennflüssigkeit insgesamt 660 Indexdifferenzen gebildet:

$$\Delta I^{RX} = I_p^{RX} - I_{squalan}^{RX}$$

Die gemessenen Retentionsindices sind in Tabelle II zusammengestellt. Die Trennleistungen der einzelnen Säulen waren recht unterschiedlich. Um eine Vergleichsmöglichkeit mit dem Messfehler und dem Fehler der Vorausberechnung zu bekommen, geben wir die Trennleistung gleichfalls in Indexeinheiten an. Die Trennschärfe der verwendeten Säulen soll dabei durch die Halbwertsbreite (Peakbreite in halber Höhe) von Benzol in Indexeinheiten gekennzeichnet sein. Diese Grösse ist in Tabelle I angegeben.

TABELLE I

SÄULENPOLARITÄTEN

Länge	Trennfähigkeit	Alkalerg- zusatz	Trennlei- stung: Halbwerts- breite Benzol	ΔI/100					F <sub>m</sub>
				Benzol	z	Äthanol	z	Pyridin	
4 m	Silicon-Öl DC 200	+	9	0.15	0.56	0.47	0.78	0.44	6.2
5 m	Apiezon L	+	9	0.32	0.39	0.25	0.48	0.55	5.5
2 m	Diäthylhexylsebacat	+	10	0.73	1.65	1.15	2.20	1.24	4.9
2 m	Celanes-Ester Nr. 9	+	9	0.83	1.76	1.28	2.36	1.46	5.1
2 m	Diisododecylphthalat	+	9	0.83	1.65	1.43	2.53	1.54	5.0
2 m	Silicon-Öl DC 710	+	14	1.05	1.50	1.61	2.51	1.90	6.0
5 m	Fluoro-Silicon QF1	+	11	1.09	1.86	3.00	3.94	2.41	6.9
2 m	Polypropylenglykol (UCON 550x)		10	1.14	2.76	1.68	3.12	2.08	5.7
2 m	Acetyltributylcitrat		10	1.36	2.66	2.11	3.70	2.33	6.6
2 m	Tri-kresylphosphat	+	13	1.74	3.22	2.58	4.14	2.95	7.9
5 m	Polyphenyläther (5-ring)	+	8	1.75	2.27	2.34	3.26	2.84	8.8
2 m	Marlophen 87		13	1.78	3.72	2.53	4.49	3.34	5.7
2 m	Polypropylensebacat		16	1.93	3.38	2.58	4.36	3.27	4.0
2 m	Marlophen 814		14	2.22	4.23	2.92	5.35	3.78	3.7
5 m	Neopentylglykolsuccinat	+	21	2.68	4.88	3.87	6.13	5.21	6.3
5 m	Silicon-Fluid-Nitril XF 1150	+	17	2.86	4.80	4.49	6.82	4.89	8.8
2 m	Carbowax 20 M		16	3.18	5.33	3.81	7.02	5.04	3.9
2 m	Carbowax 4000		13	3.22	5.46	3.86	7.15	5.17	3.2
2 m	Reoplex 400		20	3.56	5.75	4.44	7.43	5.95	4.2
5 m	Diäthylenglykolsuccinat		23	4.93	7.58	6.14	9.50	8.37	5.4
2 m	Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther		17	5.19	7.60	7.00	10.41	8.12	5.7
5 m	1,2,3-Tris-2-cyanäthoxypropan		11	6.00	8.71	7.94	11.53	9.40	4.7
5 m	Squalan	+	6	0	0	0	0	0	0
Retentionsindex I <sub>2</sub> (Squalan)				649	384	531	457	695	

TABELLE II

RETENTIONSINDEX UND EINZELDIFFERENZEN

	<i>Squalan</i>	<i>Silicon-Öl DC 200</i>	<i>Apiezon L</i>	<i>Diäthylhexylsebacat</i>	<i>Cetane-Ester Nr. 9</i>	<i>Diisododecylphthalat</i>	<i>Silicon-Öl DC 710</i>	<i>Fluoro-Silicon QF I</i>	<i>Polypropylenglykol</i>
2,4-DM-Pentan	631	633 0	627 + 1	632 - 3	631 - 2	630 + 1	625 + 4	647 - 3	625 + 3
2-Äthylhexen-1	780	788 - 4	783 + 4	796 0	799 0	799 0	806 - 2	807 + 2	803 + 1
Cyclohexan	675	675 - 2	689 0	680 + 2	682 + 5	684 + 6	708 - 1	692 - 1	692 - 4
Toluol	757	767 + 4	787 + 1	827 0	837 0	837 - 1	858 0	865 - 3	866 + 2
Styrol	874	885 + 9	914 - 1	968 + 2	981 0	981 0	999 + 5	1010 - 1	1015 + 5
Phenylacetylen	833	868 - 5	875 + 9	964 + 7	978 + 5	975 + 6	995 - 1	987 - 8	1044 - 5
Aceton	422	472 0	450 - 1	546 - 2	558 0	572 + 2	593 0	740 - 3	599 0
Propionaldehyd	437	475 + 3	460 + 3	540 + 3	551 + 4	568 0	590 - 6	696 0	589 + 4
Crotonaldehyd	579	631 + 5	619 - 5	720 + 4	734 + 5	758 + 1	774 + 3	918 + 6	786 - 1
<i>n</i> -Butylacetat	743	794 - 12	756 + 13	835 + 4	849 + 3	855 + 11	891 - 7	991 - 2	894 - 11
Acetonitril	393	460 + 4	444 - 9	581 + 7	595 + 9	619 + 5	635 - 4	787 0	668 - 4
Nitroäthan	554	623 + 3	598 - 4	748 - 1	764 - 2	782 + 1	793 - 4	945 + 9	825 - 1
Dioxan	651	697 - 10	687 + 6	759 0	778 - 1	779 + 6	823 - 6	876 + 8	826 - 3
<i>n</i> -Dibutyläther	857	875 - 7	859 + 7	888 + 1	890 + 3	896 - 2	916 - 15	914 + 13	909 0

Acetyltributylcitrat	Triäthylphosphat	Polyphenyläther	Marlophen 87	Polypropylensebacat	Marlophen 814	Neopentylglykolsuccinat	Silicon-Fluid-Nitril XF 1150	Carbowax 20 M	Carbowax 4000	Reoplex 400	Diäthylenglykolsuccinat	Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther	1,2,3-Tris-2-cyanäthoxypropan
631 - 3	627 0	620 + 3	621 + 4	625 - 2	623 - 2	626 - 2	617 + 10	609 + 3	612 0	611 + 2	606 + 1	613 - 2	604 + 3
814 - 4	820 - 1	821 - 2	817 + 1	823 - 1	826 + 1	841 - 2	844 + 1	847 0	848 0	858 - 1	890 - 2	898 - 2	916 - 3
688 + 9	715 - 8	732 - 5	711 0	715 + 5	726 - 4	740 + 7	745 - 10	752 + 1	757 - 2	779 - 8	814 + 3	790 + 13	830 - 4
887 + 2	925 + 4	930 + 1	930 - 1	948 - 2	972 + 1	1022 - 5	1038 + 1	1066 + 1	1069 + 2	1110 - 4	1238 + 5	1273 + 2	1353 + 4
1045 + 3	1098 - 6	1089 - 2	1097 + 1	1121 - 5	1152 + 4	1211 - 9	1231 - 1	1275 + 2	1279 + 3	1324 - 8	1468 + 9	1518 - 3	1600 + 11
1070 - 2	1115 - 8	1074 - 1	1138 0	1148 - 2	1212 + 3	1256 - 6	1255 + 10	1370 - 1	1378 0	1404 - 9	1561 + 4	1593 - 7	1676 + 9
647 - 2	691 + 1	661 + 5	692 - 2	689 + 3	733 - 1	827 + 4	887 + 5	824 + 7	833 - 1	885 + 5	1071 - 5	1149 + 3	1247 + 1
630 + 1	676 - 6	651 + 1	677 - 5	674 + 2	716 - 5	792 + 2	844 + 1	798 + 1	804 0	849 + 5	1009 + 2	1078 + 5	1166 + 4
835 + 4	902 - 18	866 - 16	894 - 2	892 0	944 + 1	1037 + 9	1103 + 4	1059 + 2	1067 + 1	1121 + 2	1314 - 3	1395 0	1496 - 1
929 - 8	955 + 3	955 - 13	965 - 4	961 + 2	997 - 2	1076 + 3	1103 + 15	1078 - 2	1085 - 3	1131 - 2	1277 - 3	1338 - 8	1411 - 4
724 + 4	775 - 4	709 - 3	800 - 9	782 + 5	871 - 3	949 + 4	1039 - 8	1025 - 5	1030 0	1061 + 7	1267 0	1365 + 5	1478 - 2
887 - 1	940 - 9	871 - 6	947 + 2	949 - 5	1018 + 5	1115 - 3	1200 - 9	1168 + 1	1179 0	1223 - 4	1423 - 3	1532 - 7	1635 - 3
860 - 3	902 + 11	919 - 10	925 - 1	931 + 1	971 - 1	1080 - 1	1091 + 3	1081 + 4	1091 + 2	1159 + 1	1363 + 5	1402 - 5	1517 - 5
925 - 8	941 - 6	942 - 11	934 0	931 + 5	943 + 3	977 - 2	974 + 14	970 + 6	972 + 5	993 + 5	1055 + 2	1088 - 11	1115 - 3

(Fortsetzung S. 14)



TABELLE II (Fortsetzung)

	<i>Squalan</i>	<i>Silicon-Öl DC 200</i>	<i>Apiezon L</i>	<i>Diäthylhexylsebacat</i>	<i>Celanese-Ester Nr. 9</i>	<i>Diisododecylphthalat</i>	<i>Silicon-Öl DC 710</i>	<i>Fluoro-Silicon QF 1</i>	<i>Polypropylenglykol</i>
Thiophen	652	671 0	690 + 2	742 + 2	755 + 1	751 + 5	779 - 1	773 - 2	799 - 5
Chloroform	587	610 + 8	622 + 2	717 - 6	722 - 3	715 - 2	710 - 2	686 + 7	776 + 1
Tetrachlorkohlenstoff	656	669 - 6	682 + 4	705 + 1	709 + 5	709 + 6	733 + 1	706 0	736 - 4
Methyljodid	516	524 + 9	554 - 5	590 + 1	597 + 4	598 + 5	631 - 11	605 + 10	634 - 6
Äthylbromid	504	519 + 5	529 0	576 - 1	580 + 4	589 - 1	610 - 8	627 + 3	610 - 1
Difluortetrachloräthan	681	709 - 14	691 + 12	727 + 3	729 + 8	733 + 9	747 + 5	771 - 14	768 - 13
<i>n</i> -Propanol	485	547 - 2	523 - 1	658 - 1	669 - 2	658 - 2	645 - 9	672 + 7	768 + 2
Isopropanol	431	486 - 1	463 + 2	589 - 7	600 - 7	589 - 6	573 - 4	613 + 3	674 + 11
Allylalkohol	467	539 - 7	512 - 1	666 + 1	679 - 1	667 - 3	645 - 8	664 + 6	794 0
<i>tert.</i> -Butanol	471	514 + 4	493 + 7	618 - 18	626 - 16	616 - 12	593 + 3	649 + 3	673 + 13
Cyclopentanol	719	782 - 4	767 - 2	894 + 1	909 0	900 + 2	902 - 9	916 + 17	1001 + 5

<i>Acetyltributylcitrat</i>	<i>Triäthylphosphat</i>	<i>Polyphenyläther</i>	<i>Marlophen 87</i>	<i>Polypropylensebacat</i>	<i>Marlophen 814</i>	<i>Neopentylglykolsuccinat</i>	<i>Silicon-Fluid-Nitril XF 1150</i>	<i>Carbowax 20 M</i>	<i>Carbowax 4000</i>	<i>Reoplex 400</i>	<i>Diäthylenglykolsuccinat</i>	<i>Äthylenglykol-bis- cyanäthyläther</i>	<i>1,2,3-Tris-2-cyanäthoxy- propan</i>
815 + 4	861 - 4	861 -10	873 - 1	886 - 1	927 0	975 - 1	988 - 3	1046 - 3	1050 - 1	1084 - 4	1234 - 1	1246 0	1340 - 3
785 + 2	824 - 9	769 - 9	843 + 9	845 - 1	906 + 6	931 - 5	937 - 7	1026 + 1	1030 + 6	1036 0	1157 - 2	1159 + 2	1231 + 2
747 + 1	784 -17	787 -14	784 + 1	792 + 2	819 0	836 +14	829 + 7	895 0	896 + 4	916 + 1	1015 - 7	987 + 4	1045 - 5
635 +16	685 - 8	687 -15	698 - 4	700 - 3	740 - 2	768 + 8	793 -14	833 - 1	832 + 6	857 + 1	972 +2	970 + 9	1050 - 7
629 + 3	666 - 7	654 - 4	668 - 1	674 - 1	707 - 5	740 + 5	772 -10	783 - 4	778 + 5	806 + 2	922 - 7	935 + 5	1004 - 4
778 - 8	796 -13	778 0	793 + 8	799 + 2	821 + 4	846 +13	830 +20	888 - 7	885 + 1	903 - 3	985 -12	960 + 4	997 + 4
756 + 4	812 + 2	714 - 6	861 + 4	828 0	911 + 6	977 - 1	971 + 2	1021 + 5	1037 + 2	1062 + 1	1240 - 2	1249 - 3	1358 - 5
682 - 7	724 + 4	634 + 4	774 - 1	741 - 2	810 + 5	880 + 2	867 + 9	903 + 6	917 + 4	951 + 1	1129 - 8	1127 - 2	1231 - 4
779 + 5	839 + 2	727 - 8	898 + 2	858 + 3	963 + 4	1015 0	1015 + 4	1098 + 3	1114 + 2	1135 - 4	1327 - 4	1344 - 7	1461 - 5
700 -17	726 + 6	649 +14	741 +23	753 -14	798 + 2	879 -12	862 + 9	875 + 7	886 + 6	929 - 3	1093 -11	1101 - 3	1193 - 1
998 + 9	1068 - 5	989 -16	1113 + 4	1089 - 3	1169 + 7	1255 - 4	1247 - 6	1298 + 6	1314 + 5	1351 - 1	1540 + 8	1555 - 7	1669 - 5

Der mittlere Fehler einer Doppelbestimmung betrug für 16 Stoffe, die auf 16 zweimal im grossen Zeitabstand mit der gleichen stationären Flüssigkeit belegten Trennsäulen gemessen wurden, 3.5 Indexeinheiten. Der Messfehler ist stark säulenabhängig (1.2 Einheiten für Dioktylsebacat; 5.7 Einheiten für Carbowax 4000) und wenig stoffabhängig (2.9 Einheiten für 2-Äthylhexen-1; 5.2 Einheiten für Cyclopentanol).

#### BERECHNUNG DER ERGEBNISSE

Zur Berechnung der für die Stoffe und Trennflüssigkeiten charakteristischen Daten, die im folgenden Stoff- bzw. Säulenpolaritäten genannt werden sollen, stehen 660 Indexdifferenzen von 30 Stoffen auf 22 stationären Flüssigkeiten zur Verfügung. Gesucht sind  $5 \times 30 = 150$  Stoffpolaritäten und  $5 \times 22 = 110$  Säulenpolaritäten. Für 5 Stoffe auf einer Trennsäule ergeben sich fünf Gleichungen mit 25 unbekanntem Stoff- und 5 unbekanntem Säulenpolaritäten, die alle der Form:

$$\Delta I = ax + by + cz + du + es$$

gehörchen.

Diese fünf Gleichungen sind 25-fach unterbestimmt, wir müssen für 25 Unbekannte (willkürliche) Zahlen setzen, um die Gleichung lösen zu können. Da physikalisch sinnvolle Grössen für die Wechselwirkung der einzelnen Stoffe mit den Trennflüssigkeiten nicht bekannt sind, setzen wir willkürliche Zahlen, die für eine Berechnung von Indexdifferenzen ausreichen, für eine quantitative Betrachtung der intermolekularen Wechselwirkungen aber unzureichend sind. Für die fünf Standardsubstanzen Benzol, Äthanol, Methyläthylketon, Nitromethan und Pyridin werden als Stoffpolaritäten die in der Tabelle III angegebenen Werte eingesetzt.

TABELLE III

	a	b	c	d	e
Benzol	100	0	0	0	0
Äthanol	0	100	0	0	0
Methyläthylketon	0	0	100	0	0
Nitromethan	0	0	0	100	0
Pyridin	0	0	0	0	100

Für jede stationäre Flüssigkeiten ist dann:

$$x = \Delta I_{\text{Benzol}} : 100$$

$$y = \Delta I_{\text{Äthanol}} : 100$$

$$z = \Delta I_{\text{Methyläthylketon}} : 100$$

$$u = \Delta I_{\text{Nitromethan}} : 100$$

$$s = \Delta I_{\text{Pyridin}} : 100.$$

In Tabelle I sind die für jede Trennflüssigkeit charakteristischen Säulenpolaritäten für die in dieser Arbeit verwendeten 23 stationären Flüssigkeiten angegeben.

Die Polaritäten eines Stoffes können aus den Indexdifferenzen auf fünf Trennflüssigkeiten, deren Säulenpolaritäten bekannt sind, errechnet werden. Da jede Indexdifferenz mit einem Messfehler behaftet ist, würden die so ermittelten Stoffpolaritäten von der Wahl der zur Berechnung verwendeten fünf Trennflüssigkeiten abhängen.

Es wurde deshalb eine über alle Säulen gemittelte Stoffpolarität für jeden Stoff bestimmt. Die damit berechneten Indexdifferenzen haben dann einen Fehler, der sich gleichmässig über alle Trennflüssigkeiten verteilt und einen geringeren mittleren Fehler zwischen berechneten und gemessenen Indexdifferenzen. Zu Bestimmung der gemittelten Stoffpolaritäten wird das Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate herangezogen. Für einen Stoff auf allen Trennflüssigkeiten gilt:

$$\Sigma (\Delta I_i - ax_i - by_i - cz_i - du_i - es_i)^2 \equiv \text{Minimum} \quad (2)$$

Damit die Summe der positiven Abweichung der Messwerte von den berechneten Indexdifferenzen den negativen gleich werden, ist weiter:

$$\Sigma (\Delta I_i - ax_i - by_i - cz_i - du_i - es_i) = 0 \quad (3)$$

Zur Lösung von Gl. (2) werden die partiellen Differentialquotienten der Fehlerquadratsumme nach  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  und  $e$  gleich Null gesetzt. Nach Ausmultiplizieren und Division durch  $-2$  werden die Gleichungen über alle Säulen summiert und aus den entstandenen Gleichungen die Stoffpolaritäten isoliert. Auch aus Gleichung (3) lassen sich die Stoffpolaritäten nach Summierung über alle Säulen isolieren. Setzt man jeweils die beiden Ausdrücke für  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  und  $e$  gleich, bringt beide Seiten der Gleichungen auf einen gemeinsamen Nenner, teilt dann die Gleichungen schliesslich durch diesen, so erhält man folgendes System von 5 Gleichungen mit 5 unbekanntem Stoffpolaritäten:

$$b(\Sigma xy \cdot \Sigma x - \Sigma y \cdot \Sigma x^2) + c(\Sigma xz \cdot \Sigma x - \Sigma z \cdot \Sigma x^2) + d(\Sigma xu \cdot \Sigma x - \Sigma u \cdot \Sigma x^2) + e(\Sigma xs \cdot \Sigma x - \Sigma s \cdot \Sigma x^2) = \Sigma Mx \cdot \Sigma x - \Sigma M \cdot \Sigma x^2$$

$$a(\Sigma xy \cdot \Sigma y - \Sigma x \cdot \Sigma y^2) + c(\Sigma yz \cdot \Sigma y - \Sigma z \cdot \Sigma y^2) + d(\Sigma yu \cdot \Sigma y - \Sigma u \cdot \Sigma y^2) + e(\Sigma ys \cdot \Sigma y - \Sigma s \cdot \Sigma y^2) = \Sigma My \cdot \Sigma y - \Sigma M \cdot \Sigma y^2$$

$$a(\Sigma zx \cdot \Sigma z - \Sigma x \cdot \Sigma z^2) + b(\Sigma yz \cdot \Sigma z - \Sigma y \cdot \Sigma z^2) + d(\Sigma zu \cdot \Sigma z - \Sigma u \cdot \Sigma z^2) + e(\Sigma sz \cdot \Sigma z - \Sigma s \cdot \Sigma z^2) = \Sigma Mz \cdot \Sigma z - \Sigma M \cdot \Sigma z^2$$

$$a(\Sigma ux \cdot \Sigma u - \Sigma x \cdot \Sigma u^2) + b(\Sigma yu \cdot \Sigma u - \Sigma y \cdot \Sigma u^2) + c(\Sigma zu \cdot \Sigma u - \Sigma z \cdot \Sigma u^2) + e(\Sigma su \cdot \Sigma u - \Sigma s \cdot \Sigma u^2) = \Sigma Mu \cdot \Sigma u - \Sigma M \cdot \Sigma u^2$$

$$a(\Sigma xs \cdot \Sigma s - \Sigma x \cdot \Sigma s^2) + b(\Sigma ys \cdot \Sigma s - \Sigma y \cdot \Sigma s^2) + c(\Sigma zs \cdot \Sigma s - \Sigma z \cdot \Sigma s^2) + d(\Sigma us \cdot \Sigma s - \Sigma u \cdot \Sigma s^2) = \Sigma Ms \cdot \Sigma s - \Sigma M \cdot \Sigma s^2$$

Hierbei sind  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ,  $u$ ,  $s$  die oben angegebenen Werte für die Indexdifferenzen der fünf Standardsubstanzen auf der jeweiligen Trennflüssigkeit und  $M$  die gemessene Indexdifferenz des Stoffes mit den Polaritätsfaktoren  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  und  $e$ . Dieses Gleichungssystem

chungssystem lässt sich für jeden Stoff lösen und ergibt die in Tabelle IV zusammengestellten Stoffpolaritäten.

Mit diesen Daten können die Indexdifferenzen aller untersuchten Stoffe auf allen Säulen mit Hilfe der fünf Standard-Indexdifferenzen berechnet werden. So beträgt z.B. die Indexdifferenz von Acetonitril mit den Stoffpolaritäten aus Tabelle IV auf allen Säulen:

$$\Delta I = 2.86 \frac{\Delta I_{\text{Benzol}}}{100} - 16.38 \frac{\Delta I_{\text{Äth.}}}{100} + 30.09 \frac{\Delta I_{\text{MÄK}}}{100} + 84.10 \frac{\Delta I_{\text{Nim.}}}{100} + 0.03 \frac{\Delta I_{\text{Pyr.}}}{100}$$

und auf Carbowax 20 M:

$$\Delta I = 2.86 \cdot 3.18 - 16.38 \cdot 5.33 + 30.09 \cdot 3.81 + 84.10 \cdot 7.02 + 0.03 \cdot 5.04 = 627$$

Der experimentell gefundene Wert beträgt 632, die Differenz 5 Indexeinheiten. Auf diesem Weg wurden sämtliche Indexdifferenzen berechnet und mit den gemessenen verglichen. In Tabelle IV sind die mittleren ( $F_m$ ) und die maximalen Differenzen ( $F_{max}$ ) zwischen berechneter und gemessener Indexdifferenz für jeden Stoff angegeben. Der mittlere Fehler für sämtliche Indexdifferenzen beträgt 6 Index-

TABELLE IV  
STOFFPOLARITÄTEN

	a	b	c	d	e	$F_m$	$F_{max}$
1 Benzol	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
2 Äthanol	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	—	—
3 Methyläthylketon	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	—	—
4 Nitromethan	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	—	—
5 Pyridin	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	—	—
6 2,4-DM-Pentan	-19.63	0.74	12.97	-1.94	0.68	3.2	10
7 2-Äthylhexen-1	19.14	-0.69	4.86	-1.29	0.10	2.0	4
8 Cyclohexan	32.06	-22.47	-21.64	4.07	29.72	5.7	13
9 Toluol	108.33	3.77	8.75	-7.01	-7.61	2.6	5
10 Styrol	127.00	0.02	-8.08	10.67	-8.94	5.3	11
11 Phenylacetylen	125.20	2.53	-74.82	57.97	0.90	5.9	10
12 Aceton	-5.30	-4.61	94.94	7.90	5.64	3.1	7
13 Propionaldehyd	13.27	-1.01	74.86	4.79	1.33	3.4	6
14 Crotonaldehyd	-7.86	-17.59	65.75	37.49	17.21	6.2	18
15 n-Butylacetat	-3.77	-13.31	57.29	13.88	19.98	7.5	15
16 Acetonitril	2.86	-16.38	30.09	84.10	0.03	5.3	9
17 Nitroäthan	-5.41	-11.07	43.66	75.66	-1.28	4.6	9
18 Dioxan	45.86	-2.89	40.20	-7.49	40.24	5.3	11
19 n-Dibutyläther	17.34	9.77	29.73	-12.48	-2.79	7.3	15
20 Thiophen	105.69	-4.19	-31.53	20.10	11.22	3.4	10
21 Chloroform	69.71	28.91	-72.62	53.05	-6.29	5.1	9
22 Tetrachlorkohlenstoff	63.28	-20.94	-57.47	28.28	33.75	6.6	17
23 Methyljodid	71.06	-14.95	-42.57	31.77	21.58	8.0	16
24 Äthylbromid	46.05	-7.74	-1.28	18.34	9.11	4.7	10
25 C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	14.89	-16.12	-35.03	29.09	33.35	9.6	20
26 n-Propanol	-9.42	105.26	0.25	6.63	-7.49	3.9	9
27 Isopropanol	-18.15	95.89	15.76	-6.53	2.09	5.3	11
28 Allylalkohol	18.11	116.45	-21.27	22.06	-23.35	4.3	8
29 tert.-Butanol	-11.42	76.51	33.75	-12.77	0.21	11.0	23
30 Cyclopentanol	2.08	77.84	-20.48	21.69	17.75	7.1	17

einheiten. Der maximale Fehler ist von gleicher Grössenordnung wie die halbe Peakbreite des Benzols. Die Differenzen zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Indexdifferenzen sind in Tabelle II jeweils unter dem gemessenen Retentionsindex eingetragen.

## VORAUSBERECHNUNGEN DER RETENTIONS DATEN

Zur Prüfung, mit welcher Genauigkeit sich Indexdifferenzen voraussagen lassen, wenn von einer Trennsäule nur die Indexdifferenzen der fünf Standardsubstanzen bekannt sind, wurden die 25 Indexdifferenzen aller Stoffe auf Carbowax-Dioleat, einer stationären Flüssigkeit, die nicht in die statistische Berechnung der Stoffpolaritäten einbezogen worden ist, vorausberechnet.

In Tabelle V sind die gemessenen und die vorausberechneten Indexdifferenzen zusammengestellt. Die mittlere Differenz zwischen den vorausberechneten und gemessenen Werten beträgt 4.1 Indexeinheiten.

TABELLE V

## INDEXDIFFERENZEN AUF CARBOWAX-DIOLEAT

	Be- rechnet	Ge- funden
Benzol		285
Äthanol		504
Methyläthylketon		360
Nitromethan		649
Pyridin		476
2,4-Dimethylpentan	15	10
2-Äthylhexen-1	61	62
Cyclohexan	68	69
Toluol	278	276
Styrol	360	356
Phenylacetylen	481	476
Aceton	382	385
Propionaldehyd	340	342
Crotonaldehyd	451	449
n-Butylacetat	314	312
Acetonitril	580	585
Nitroäthan	571	569
Dioxan	404	398
n-Dibutyläther	111	104
Thiophen	350	348
Chloroform	397	393
Tetrachlorkohlenstoff	212	209
Methyljodid	283	280
Äthylbromid	250	252
Difluortetrachloräthan	183	180
n-Propanol	512	506
Isopropanol	456	453
Allylalkohol	594	591
tert.-Butanol	393	392
Cyclopentanol	550	542

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Mit den erhaltenen Stoffpolaritäten lassen sich zwar mit guter Genauigkeit Retentionszeiten berechnen, Aussagen über die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien sind aber aus den stoffspezifischen Grössen nur annähernd zu erhalten. So sind alle negativen Polaritäten unwahrscheinlich, da die Summe der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien sich nur aus positiven Anteilen zusammensetzt, wenn wir von Abstossungskräften absehen wollen. Die Ursache der negativen Stoffpolaritäten sind die willkürlich eingesetzten, zu kleinen Polaritätsfaktoren von 0 anstelle einer positiven, endlichen Zahl für die Standardsubstanzen. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Phenylacetylen haben ein relativ hohes  $d$  von 53, 28 und 58 Einheiten. Diese drei Stoffe weisen aber auch ein hohes negatives  $c$  von  $-73$ ,  $-57$  und  $-75$  Einheiten auf. Wenn Nitromethan neben seinen 100  $d$ -Einheiten nicht 0, sondern *ca.* 170  $c$ -Einheiten erhielte, würden die  $c$ -Glieder der drei Stoffe positiv sein oder bei 0 liegen. Um aus den gefundenen Stoffpolaritäten sinnvolle physikalische Grössen zu machen, müssten sinnvolle Werte für die Stoffpolaritäten der fünf Standardsubstanzen eingesetzt werden. Hierzu ist es notwendig, die physikalische Bedeutung der 5 Polaritätsfaktoren zu ermitteln.

Die Grösse  $a$  ist charakteristisch für die besonderen zwischenmolekularen Kräfte, die Benzol einzugehen vermag. Aus der Tabelle IV der Stoffpolaritäten ist zu ersehen, dass alle Aromaten, aber auch Halogenalkyle und Cyclohexan einen hohen  $a$ -Wert aufweisen. Aus Untersuchungen von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen ist bekannt, dass die eben aufgezählten Stoffe  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Donatoreigenschaften aufweisen. (Siehe hierzu BRIEGLEB<sup>16</sup>.) Tetrachlorkohlenstoff allerdings gilt wegen seiner von WATANABE<sup>17</sup> bestimmten hohen Ionisierungsenergie von 11.5 eV nicht als Elektronendonator. Möglicherweise spielen auch Induktionskräfte für die Grösse  $a$  eine Rolle oder Grössenunterschiede gegenüber den Paraffinen.

Die Grösse  $b$  ist charakteristisch für Alkohole und deren Fähigkeit H-Atome zur Wasserstoffbrückenbindung abzugeben. Nur Alkohole und, wie auch LITTLEWOOD<sup>18</sup> feststellte, Chloroform besitzen diese Eigenschaft in stärkerem Masse und weisen entsprechend hohe  $b$ -Werte auf.

Die Grösse  $c$  ist durch den willkürlich eingesetzten  $c$ -Wert von 0 für Nitromethan stark verschoben. Werden die  $c$ -Werte der Stoffe mit hohem  $d$  nach  $c_{\text{korr.}} = c + 1.70 d$  korrigiert, so ergeben sich die folgenden Werte für  $c_{\text{korr.}}$  (Tabelle VI). Zum Vergleich sind die Dipolmomente ( $\mu$ ) der Stoffe in Debye und eine dem Quadrat der Dipolmomente proportionale Grösse mitangegeben.

TABELLE VI

	$c_{\text{korr}}$	$\mu$	$10 \mu^2$
Cyclohexan	— 14	0	0
Tetrachlorkohlenstoff	— 10	0	0
Dioxan	27	0	0
Chloroform	18	1.02	10
Dibutyläther	8	1.18	14
Methyläthylketon	100	2.79	78
Crotonaldehyd	130	3.69	136
Acetonitril	173	3.96	156

Die korrigierten  $c$ -Werte sind exponentiell abhängig vom Dipolmoment der einzelnen Stoffe. Die Grösse  $c$  sollte dann ein Mass für die Orientierungskräfte sein. Bemerkenswert ist der hohe  $c$ -Wert von Dioxan, obwohl Dioxan ein Dipolmoment von 0 hat. Dieses gemessene Dipolmoment setzt sich aber aus zwei entgegengesetzt gerichteten Einzelmomenten zusammen, die bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung in Erscheinung treten können.

Die Grösse  $d$  wird am stärksten durch die Nitro- und Nitrilgruppe verursacht. Nitroverbindungen und Nitrile gelten als Elektronenakzeptoren, wenn diese funktionellen Gruppen gehäuft in einem Molekül auftreten. Akzeptoreigenschaften von Nitromethan und Acetonitril wurden bisher noch nicht beobachtet. LOVELOCK<sup>19</sup> beobachtete eine bemerkenswert hohe Elektronenaffinität von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, die sich beide durch einen hohen  $d$ -Wert auszeichnen. Elektronenaffinitäten dienen als Mass für die Akzeptoreigenschaften organischer Moleküle (BRIEGLEB<sup>16</sup>).

Die Grösse  $c$  mit ihrem typischen Vertreter Pyridin und Dioxan kann charakteristisch für  $n$ -Donatoreigenschaften sein oder für die Fähigkeit, H-Atome zur Wasserstoffbrückenbindung aufzunehmen.

Die fünf Stoffpolaritäten können damit als Mass für Orientierungskräfte (Faktor  $c$ ), Ladungsüberführungskräfte (Donator  $a$ , Akzeptor  $d$ ) und die Wasserstoffbrückenbindung (H-Donator  $b$ , H-Akzeptor  $e$ ) gedeutet werden. Da quantitative Beziehungen zwischen molekularen physikalischen Grössen und den gefundenen Polaritätsfaktoren nicht aufgefunden werden konnten, ist diese Deutung bisher nur eine Spekulation.

Der relativ hohe Fehler von *tert.*-Butanol kann auf den Einfluss sterischer Effekte zurückgeführt werden, die eine Behinderung der H-Brückenbindung durch die benachbarten Methylgruppen verursachen. Sterische Einflüsse können damit die Vorausberechnung von Retentionszeiten nach der angegebenen Methode erschweren, wenn die sterische Hinderung einer zwischenmolekularen Bindung von der stationären Flüssigkeit abhängig ist.

Bemerkenswert ist die gute Berechenbarkeit auch für die als unpolar geltenden Stoffe Cyclohexan und Dimethylpentan.

Die Indexdifferenz ist damit nicht nur additiv aus Inkrementen für einzelne Haftzonen zusammengesetzt, wie KOVATS<sup>20</sup> feststellte, sondern die Indexdifferenzen der Haftzonen wiederum aus Anteilen für verschiedene intermolekulare Wechselwirkungsenergien.

DANK

Der Autor dankt H. LORKOWSKI für seine Hilfe bei der Durchführung der umfangreichen Rechnungen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode zur Charakterisierung von gaschromatographischen Trennflüssigkeiten durch die Retentionsindex-Differenzen von 5 ausgewählten Stoffen (Benzol, Äthanol, Methyläthylketon, Nitromethan und Pyridin) angegeben, die auf der Additivität zwischenmolekularer Wechselwirkungsenergien beruht.



22 Trennflüssigkeiten und 30 Stoffe werden durch je 5 Grössen charakterisiert, so dass 660 Indexdifferenzen mit einem mittleren Fehler von 6 Indexeinheiten berechnet werden können. Der Retentionsindex von 30 Stoffen auf 22 Trennflüssigkeiten wird angegeben. 25 Indexdifferenzen auf einer polaren Trennflüssigkeit werden mit einem mittleren Fehler von 4 Indexeinheiten vorausberechnet.

#### SUMMARY

Stationary liquids can be characterized by the retention index differences of 5 selected compounds (benzene, ethanol, ethyl methyl ketone, nitromethane and pyridine). This method is based on the additivity of intermolecular forces. Twenty-two stationary liquids and 30 substances have been characterized from the data for the 5 compounds. Thus 660 index differences can be calculated with a mean error of 6 index units. Twenty-five index differences on a polar stationary liquid are predicted with a mean error of 4 units.

#### LITERATUR

- 1 G. J. PIEROTTI, C. H. DEAL, E. L. DERR UND P. E. PORTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2989.
- 2 H. M. TENNEY, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 2.
- 3 A. WEHRLI UND E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- 4 M. B. EVANS UND J. F. SMITH, *Nature*, 190 (1961) 905.
- 5 J. BROWN, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 284.
- 6 L. ROHRSCHEIDER, *J. Chromatog.*, 17 (1965) 1.
- 7 L. ROHRSCHEIDER, *Z. Anal. Chem.*, 170 (1959) 256.
- 8 A. B. LITTLEWOOD, *J. Gas Chromatog.*, 1, No. 11 (1963) 16.
- 9 P. CHOVIN, *J. Gas Chromatog.*, 2, No. 3 (1964) 83.
- 10 D. E. MARTIRE, *Anal. Chem.*, 33 (1962) 1143.
- 11 E. KOVATS, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 359.
- 12 M. R. JAMES, J. C. GIDDINGS UND R. A. KELLER, *J. Gas Chromatog.*, 3, No. 2 (1956) 57.
- 13 I. A. PULLIN UND R. L. WERNER, *Nature*, 206 (1965) 393.
- 14 L. ROHRSCHEIDER, *Z. Anal. Chem.*, 211 (1965) 18.
- 15 W. AVERILL, in N. BRENNER, J. E. CALLEN AND D. WEISSNAUGATUCK (Herausgeber), *Gas-Chromatography*, Academic Press, New York, 1962, S. 1.
- 16 G. BRIEGLEB, *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
- 17 K. WATANABE, *J. Chem. Phys.*, 26 (1958) 542.
- 18 A. B. LITTLEWOOD, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1441.
- 19 J. E. LOVELOCK, *Nature*, 189 (1961) 729.
- 20 E. KOVATS, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.

*J. Chromatog.*, 22 (1966) 6-22