

CHROM. 3828

EINE METHODE ZUR CHARAKTERISIERUNG VON GAS-CHROMATOGRAPHISCHEN TRENNFLÜSSIGKEITEN

II. DIE BERECHNUNG VON RETENTIONSVERHÄLTNISSEN

LUTZ ROHRSCHEIDER

*Untersuchungsabteilung der Chemischen Werke
Hüls AG, D-437 Marl (Deutschland)*

(Eingegangen am 10. Oktober 1968)

SUMMARY

*A method for the characterization of stationary liquids in gas chromatography
II. Calculation of retention ratios*

The retention ratios of 77 substances in 22 stationary liquids can be calculated with a mean error of 6 %, if the stationary liquids are characterised by the logarithm of six retention ratios of selected solutes (decane, benzene, nitromethane, ethanol, methyl ethyl ketone, pyridine) compared with *n*-octane. On the contrary a characterisation by index differences needs only five data, from which even the retention ratios of adjacent *n*-paraffins and thus of other solutes can be calculated.

Both methods for characterisation of stationary liquids are well accomplished approximations, which must be supplemented by further data for an exact calculation of retention.

EINLEITUNG

Das Retentionsindex-System von Kováts eignet sich zur anschaulichen Beschreibung der gas-chromatographischen Retention¹ und zur Charakterisierung von gas-chromatographischen Trennflüssigkeiten². Aus Retentionsangaben in Indexeinheiten lassen sich jedoch weder Retentionsverhältnisse noch freie Lösungs- oder Trennenthalpien berechnen, da sich das Indexsystem auf die Retention der *n*-Paraffine bezieht, deren unterschiedliches Lösungsverhalten in den einzelnen Trennflüssigkeiten unberücksichtigt bleibt.

So beträgt die Indexdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden *n*-Paraffinen auf allen Trennflüssigkeiten 100 Indexeinheiten, während ihre Retentionsverhältnisse bei 100° Werte zwischen 1.6 und 2.1 annehmen können (Tabelle VIII). Daraus folgt, dass Indexdifferenzen zwischen zwei Stoffen unterschiedlichen Retentionsverhältnissen entsprechen, je nachdem das Retentionsverhältnis zwischen zwei benachbarten Paraffinen auf der betreffenden Trennflüssigkeit gross oder klein ist. So ent-

spricht eine Indexdifferenz von z.B. 133 Einheiten auf drei Trennflüssigkeiten bei 100° den in Tabelle I angegebenen Werten.

TABELLE I

VERGLEICH VON INDEXDIFFERENZ, RETENTIONSVERHÄLTNIS UND FREIER TRENNENTHALPIE

Trennflüssigkeit	Indexdifferenz, dI	Retentions- verhältnis, r	Freie Trennenthalpie $\Delta(\Delta G)$ (cal)
Squalan	133	2.74	749
Siliconöl DC 200	133	2.40	650
Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther	133	1.90	478

Der Zusammenhang zwischen der Indexdifferenz dI zweier Stoffe auf einer Trennsäule und dem Retentionsverhältnis $r = t'_2/t'_1$ ist nach ETTRE UND BILLEB³

$$\log r = \frac{dI}{100} \cdot \log \left(\frac{t'_n + 1}{t'_n} \right) \quad (1)$$

Dabei sind t'_i vom Luftpeak gemessene Retentionszeiten für die Substanzen 2, 1 und die n -Paraffine mit $n + 1$ bzw. n C-Atomen. Der Zusammenhang zwischen Retentionsverhältnis r und freier Trennenthalpie $\Delta(\Delta G)$ ist^{4,5}

$$RT \ln r = \Delta(\Delta G) \quad (2)$$

In dieser Arbeit wird die Charakterisierung von Trennflüssigkeiten behandelt mit dem Ziel, Retentionsverhältnisse zu berechnen. Dabei wird die Frage untersucht, ob eine Charakterisierung von Trennflüssigkeiten durch Indexdifferenzen oder durch Retentionsverhältnisse vorteilhafter ist.

GRUNDLAGEN

Grundlage der hier vorgenommenen Berechnungen sind die bereits in der vorangegangenen Arbeit² dargestellten Annahmen, dass die freie Lösungsenthalpie des Stoffes RX in der Trennflüssigkeit p sich aus mehreren Anteilen zusammensetzt:

$$\Delta G_p^{\text{RX}} = \Delta G_{p_0}^{\text{RX}} + \Delta G_{p_1}^{\text{RX}} + \dots + \Delta G_{p_n}^{\text{RX}} \quad (3)$$

Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit den bekannten Auffassungen über die Additivität der intermolekularen Wechselwirkungen.

Die zweite Annahme fordert, dass jeder Wechselwirkungsanteil ein Produkt ist aus einem Faktor a^{RX} , der für das Gelöste RX und einem Faktor X_p , der für die Trennflüssigkeit p charakteristisch ist

$$\Delta G_{p_i}^{\text{RX}} = (a^{\text{RX}} \cdot X_p)_i \quad (4)$$

Diese Annahme wird über die in der vorangegangenen Arbeit angegebenen Gründe hinaus durch die Theorie der regulären Lösungen^{6,7} gerechtfertigt.

Die freie Trennenthalpie in regulären Lösungen setzt sich aus zwei Produkten mit je einem Faktor, der für das zu trennende Stoffpaar (Differenz der Molvolumina $(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$ und Differenz aus den Produkten von Molvolumen und Löslichkeitsparameter δ oder $a = (\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$ und $b = (V_1\delta_1 - V_2\delta_2)$) und je einem Faktor, der für die Trennflüssigkeit charakteristisch ist (δ und δ^2 oder $x = \delta$ und $y = \delta^2$), zusammen^{6,7}:

$$\Delta(\Delta G) = (V_1 - V_2)\delta - (V_1\delta_1 - V_2\delta_2)\delta^2 \quad (5)$$

$$\Delta(\Delta G) = ax + by \quad (5a)$$

Kovács⁸ bezeichnete dieses Lösungsmittelmodell als "Linearkombination der Wechselwirkungskräfte" und deutete die zweite Annahme als Vektorprodukt zwischen Lösungsmittel und Gelöstem.

CHARAKTERISIERUNG DURCH RETENTIONSVERHÄLTNISSE

Die freie Trennenthalpie $\Delta(\Delta G)$ zweier Stoffe in regulären Lösungen kann durch die Summe von zwei Produkten (Gleichung 5a) beschrieben werden. Auch der Logarithmus des Retentionsverhältnisses des Stoffes RX bezogen auf die Standardsubstanz O (*n*-Octan) ist dann in regulären Lösungen aus einer Summe von zwei Produkten zusammengesetzt.

$$\log \frac{t'_{RX}}{t'_O} = ax + by = \frac{\Delta(\Delta G)}{2.3RT} \quad (5b)$$

Da die Löslichkeitsparameter vom Lösungsmittel und den gelösten Stoffen unbekannt sind, werden aus der Retention gewonnene, empirische Daten zur Beschreibung der Trennflüssigkeiten (x, y) und der gelösten Substanzen (a, b) benutzt. Als für die Trennflüssigkeit charakteristische Größen (x, y) werden hierbei die Logarithmen der Retentionsverhältnisse von ausgewählten Stoffen gegenüber der Standardsubstanz O (*n*-Octan) verwendet.

Das Retentionsverhältnis zweier benachbarter *n*-Paraffine ist ein Mass für die Fähigkeit der Trennflüssigkeit, die in den Paraffinen enthaltene $-\text{CH}_2$ -Gruppe zu lösen. Der Logarithmus des Retentionsverhältnisses von Decan zu Octan wurde deshalb als erste charakteristische Grösse ausgewählt. Die ausgeprägt unterschiedliche Fähigkeit der einzelnen Trennflüssigkeiten, Benzol vor oder nach *n*-Octan zu eluieren, wurde als zweite charakteristische Grösse verwendet.

$$x_p = \log \left(\frac{t'_{\text{Decan}}}{t'_{\text{Octan}}} \right)_p ; y_p = \log \left(\frac{t'_{\text{Benzol}}}{t'_{\text{Octan}}} \right)_p$$

Der Index p soll die Abhängigkeit der Werte von der Trennflüssigkeit anzeigen. Das Retentionsverhältnis des Stoffes RX zu *n*-Octan errechnet sich dann auf den verschiedenen Trennflüssigkeiten aus:

$$\log \left(\frac{t'_{RX}}{t'_O} \right)_t = a^{RX} \log \left(\frac{t'_{\text{Decan}}}{t'_O} \right)_t + b^{RX} \log \left(\frac{t'_{\text{Benzol}}}{t'_O} \right)_t \quad (5c)$$

TABELLE II

CHARAKTERISIERUNG VON TRENNFLÜSSIGKEITEN DURCH RETENTIONSVERHÄLTNISSE

	$\log \frac{t'_{\text{Decan}}}{t'_{\text{Octan}}}$	$\log \frac{t'_{\text{Benzol}}}{t'_{\text{Octan}}}$	$\log \frac{t'_{\text{Nitromethan}}}{t'_{\text{Octan}}}$	$\log \frac{t'_{\text{Äthanol}}}{t'_{\text{Octan}}}$	$\log \frac{t'_{\text{Methyläthylketon}}}{t'_{\text{Octan}}}$	$\log \frac{t'_{\text{Pyridin}}}{t'_{\text{Octan}}}$
Squalan	0.6500	-0.4972	-1.1665	-1.4310	-0.8926	-0.3436
Siliconöl DC 200	0.5747	-0.3974	-0.7753	-1.0636	-0.6522	-0.1767
Apiezon L	0.6456	-0.3945	-0.9613	-1.2553	-0.7948	-0.1549
Diäthylhexylsebacat	0.6413	-0.2542	-0.4022	-0.7901	-0.5043	0.0588
Celaneester No. 9	0.6258	-0.2206	-0.3406	-0.7692	-0.4543	0.1290
Dodecylphthalat	0.6252	-0.2160	-0.2875	-0.8005	-0.3968	0.1503
Siliconöl DC 710	0.5950	-0.1371	-0.2753	-0.8283	-0.3284	0.2489
Fluoro-Silicon QF I	0.5041	-0.1088	0.1275	-0.6092	0.0774	0.3408
Polypropylenglykol	0.5972	-0.1064	-0.0903	-0.4285	-0.3152	0.3094
Acetyltributylcitrat	0.6070	-0.0466	0.0851	-0.4473	-0.1768	0.3834
Trikresylphosphat	0.5974	0.0645	0.2058	-0.2844	-0.0352	0.5579
Polyphenyläther	0.5887	0.0707	-0.0532	-0.5947	-0.1081	0.5266
Marlophen 87	0.5845	0.0910	0.3370	-0.1101	-0.0350	0.6466
Polypropylensebacat	0.5697	0.1108	0.2599	-0.2358	-0.0504	0.6216
Marlophen 814	0.5650	0.1996	0.5413	0.0235	0.0680	0.6189
Neopentylglykolsuccinat	0.5111	0.2817	0.6767	0.1463	0.2817	1.0486
Silicon-Fluid-Nitril XF 1150	0.4901	0.3272	0.8165	0.1660	0.4419	0.9059
Carbowax 20 M	0.4923	0.4064	0.9015	0.2904	0.2707	0.9906
Carbowax 4000	0.4932	0.4169	0.9225	0.2873	0.3030	1.0070
Reoplex 400	0.4486	0.4771	0.9402	0.3750	0.4078	1.1622
Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther	0.4212	0.7521	1.4325	0.6947	0.8791	1.4484
1,2,3-Tris-2-cyanäthoxypropan	0.4007	0.8425	1.5733	0.8751	0.9976	1.6405

Die Stoffkonstanten a^{RX} und b^{RX} sind ein Mass dafür, wie weit der Stoff RX im Retentionsverhalten auf den verschiedenen Trennflüssigkeiten Ähnlichkeit mit dem Retentionsverhalten der Paraffine oder dem von Benzol hat.

Mit Hilfe einer Fehlerausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde aus den vorhandenen Retentionsdaten von 77 Stoffen auf 22 Trennflüssigkeiten für jeden Stoff je ein a - und b -Wertepaar errechnet. Aus diesen Werten und den gemessenen (x,y) -Daten zur Charakterisierung der Trennflüssigkeiten in Tabelle II lassen sich mit Hilfe der Gleichung (5c) Retentionsverhältnisse von unpolaren Stoffen mit befriedigender Genauigkeit berechnen. In Tabelle III sind die (a,b) -Werte und die mittleren Fehler für das Retentionsverhältnis und die freie Trennenthalpie für einige unpolare Stoffe angegeben.

TABELLE III

STOFFKONSTANTEN (a,b) UND MITTLERE FEHLER DER BERECHNUNG VON RETENTIONSVERHÄLTNISSEN BEI DER CHARAKTERISIERUNG VON TRENNFLÜSSIGKEITEN DURCH ZWEI GRÖSSEN

Substanz	a	b	Mittlerer Fehler (% rel.)
Nonan	0.495	-0.001	1.2
2,4-Dimethylpentan	-0.886	-0.036	4.5
2,3-Dimethylpentan	-0.610	0.042	3.5
2,2,4-Trimethylpentan	-0.570	-0.047	7.6
Cyclohexan	-0.464	0.272	6.2
Cyclooctan	0.232	0.402	7.9
Hydrocumol	0.823	0.227	5.3
2-Äthylhexen-1	0.071	0.223	1.6
Toluol	0.525	0.999	3.5
Äthylbenzol	0.965	0.982	5.2
<i>m</i> -Xylol	1.039	0.984	3.8
<i>o</i> -Xylol	1.196	1.060	5.3
Styrol	1.311	1.249	5.2
Thiophen	0.178	1.185	5.4
Dibutyläther	0.608	0.407	6.4
Tetrachlorkohlenstoff	-0.192	0.688	8.1
Methyljodid	0.692	0.936	7.2
Äthylbromid	0.802	0.856	6.2

Aus Tabelle IV jedoch ergibt sich, dass eine Charakterisierung von Trennflüssigkeiten durch zwei Retentionsverhältnisse zur Berechnung der Retention aller Stoffe nicht ausreicht. Es müssen weitere ausgewählte Stoffe zur Charakterisierung der Trennflüssigkeiten hinzugenommen werden, damit der mittlere Fehler für die übrigen Stoffe auf 5 % zurückgeht. Das Retentionsverhalten dieser Stoffe wird dann durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\log \frac{t'_{RX}}{t'_0} = a^{RX} \log \frac{t'_{Decan}}{t'_0} + b^{RX} \log \frac{t'_{Benzol}}{t'_0} + c^{RX} \log \frac{t'_{Äthanol}}{t'_0} + d^{RX} \log \frac{t'_{Mäketon}}{t'_0} + e^{RX} \log \frac{t'_{Nitrom.}}{t'_0} + f^{RX} \log \frac{t'_{Pyrdin}}{t'_0} \quad (5d)$$

Die verwendeten Trennflüssigkeiten sind durch die in Tabelle II zusammengestellten Daten charakterisiert.

TABELLE IV

MITTLERER FEHLER (IN %) DER BERECHNUNG VON RETENTIONSVERHÄLTNISSEN GEGENÜBER *n*-OCTAN AUF 22 TRENNFLÜSSIGKEITEN

Log r von	Trennflüssigkeit charakterisiert durch					
	<i>x</i>	+ <i>y</i>	+ <i>z</i>	+ <i>u</i>	+ <i>v</i>	+ <i>w</i>
	<i>Decan</i>	<i>Benzol</i>	<i>Nitromethan</i>	<i>Äthanol</i>	<i>Butanon-2</i>	<i>Pyridin</i>
	<i>Octan</i>	<i>Octan</i>	<i>Octan</i>	<i>Octan</i>	<i>Octan</i>	<i>Octan</i>
Nitromethan	38.0					
Äthanol	34.6		24.0			
Methyläthylketon	27.7		21.6	15.7		
Pyridin	18.9		16.8	17.2	16.5	
2,4-Dimethylpentan	4.5		4.0	4.0	4.0	4.0
Dibutyläther	6.4		6.4	6.2	5.0	5.0
Hydrocumol	5.7		5.3	5.3	5.3	5.3
2-Äthylhexen-1	1.9		1.9	1.6	1.6	1.6
Nitroäthan	32.3		12.5	8.7	3.9	3.9
<i>n</i> -Propanol	31.9		22.8	5.4	5.7	5.0
Allylalkohol	39.0		29.1	6.7	4.2	4.2
Acetonitril	34.6		9.9	6.7	2.8	2.8
Chloroform	22.5		20.3	12.0	4.2	4.2
Aceton	30.0		22.2	16.4	2.8	2.8
Propionaldehyd	22.8		17.0	12.7	3.0	3.0
Äthylbromid	6.2		3.8	3.8	3.8	3.5
<i>sec.</i> -Butylformiat	21.4		15.9	13.8	8.7	6.9
Dioxan	13.5		13.0	11.4	7.7	5.4
Cyclopentanol	25.9		19.7	7.2	6.7	4.0
<i>cis.</i> -Perhydroindan	10.3		8.5	8.5	8.5	8.1
<i>tert.</i> -Butylacetat	19.8		15.2	11.6	8.2	8.2
<i>tert.</i> -Butanol	24.5		15.2	10.2	9.6	9.6

Um einen Eindruck von dem Fehler in der Berechnung der Retentionsverhältnisse zu geben, sind in Tabelle V die gemessenen und die nach Gleichung (5d) berechneten Retentionsverhältnisse für einige Stoffe auf allen untersuchten Trennflüssigkeiten angegeben. In Tabelle VI sind die Stoffpolaritäten *a* bis *e* und die mittleren Fehler für diese Substanzen zusammengestellt.

Die zu erwartende Trennung zwischen zwei Stoffen RX und RY errechnet sich zu:

$$\log \frac{t'_{RX}}{t'_{RY}} = (a^{RX} - a^{RY}) \log \frac{t'_{Decan}}{t'_{Octan}} + (b^{RX} - b^{RY}) \log \frac{t'_{Benzol}}{t'_{Octan}} + \dots + (f^{RX} - f^{RY}) \log \frac{t'_{Pyridin}}{t'_{Octan}}$$

RETENTIONSVERHÄLTNISSE AUS INDEXDIFFERENZEN

Bei der Charakterisierung von Trennflüssigkeiten im Indexsystem² werden Indexdifferenzen aus charakteristischen Indexdifferenzen ausgewählter Stoffe (Benzol, Äthanol, Methyläthylketon, Nitromethan, Pyridin) errechnet:

$$\Delta I_p^{RX} = a^{RX} \Delta I_p^B + b^{RX} \Delta I_p^A + \dots + e \Delta I_p^P$$

Bei der Charakterisierung von Trennflüssigkeiten durch Retentionsverhältnisse werden logarithmische Retentionsverhältnisse aus den Logarithmen der Retentionsverhältnisse der gleichen Stoffe zuzüglich Decan, bezogen auf *n*-Octan berechnet:

$$\log \frac{t'_{RX}}{t'_O} = a^{RX} \log \frac{t'_{Decan}}{t'_O} + b^{RX} \log \frac{t'_{Benzol}}{t'_O} + \dots + f^{RX} \log \frac{t'_{Pyridin}}{t'_O}$$

Der Zusammenhang zwischen beiden Gleichungen ergibt sich auf zwei Wegen:
(1) Für eine unpolare (*u*) und eine polare (*p*) Trennsäule lautet Gleichung (5c):

$$\log \left(\frac{t'_{RX}}{t'_O} \right)_p = a^{RX} \log \left(\frac{t'_{Decan}}{t'_O} \right)_p + b^{RX} \log \left(\frac{t'_{Benzol}}{t'_O} \right)_p$$

$$\log \left(\frac{t'_{RX}}{t'_O} \right)_u = a^{RX} \log \left(\frac{t'_{Decan}}{t'_O} \right)_u + b^{RX} \log \left(\frac{t'_{Benzol}}{t'_O} \right)_u$$

Teilt man beide Gleichungen durch den Logarithmus des jeweiligen Retentionsverhältnisses benachbarter Paraffine ($\log(t'_{n+1}/t'_n)$) und zieht die zweite von der ersten ab, so wird

$$\frac{\log(t'_{RX}/t'_O)_p}{\log(t'_{n+1}/t'_n)_p} = \frac{\log(t'_{RX}/t'_O)_u}{\log(t'_{n+1}/t'_n)_u} + b^{RX} \left[\frac{\log(t'_B/t'_O)_p}{\log(t'_{n+1}/t'_n)_p} - \frac{\log(t'_B/t'_O)_u}{\log(t'_{n+1}/t'_n)_u} \right] \quad (6)$$

Da

$$\frac{\log(t'_{RX}/t'_O)_i}{\log(t'_{n+1}/t'_n)_i} = \frac{I_i^{RX} - 100 \cdot 8}{100}$$

wird durch Einsetzen entsprechender Ausdrücke aus Gleichung (6):

$$I_p^{RX} = I_u^{RX} + b(I_p^{Bzl} - I_u^{Bzl}) \quad (7a)$$

oder

$$I_p^{RX} = I_u^{RX} + b^{RX} \Delta I_p^{Bzl} \quad (7b)$$

Diese Gleichung wurde bereits früher⁶ für eine Näherung im Indexsystem benutzt. In ihr ist die Trennflüssigkeit durch *eine* Grösse, die Indextdifferenz von Benzol charakterisiert. Alle Substanzen, deren Retentionsverhalten durch Gleichung 5c beschrieben werden, lassen sich auch durch Gleichung (7b) berechnen. Der Vorteil von Gleichung (7b) liegt darin, dass im Gegensatz zu Gleichung (5c) nur eine Grösse zur Charakterisierung der Trennflüssigkeit notwendig ist. Hiermit wird der Nachteil erkauft, dass keine Retentionsverhältnisse berechnet werden können.

(2) Will man mit Gleichung (7b) Retentionsverhältnisse berechnen, so wird als zusätzliche Information das Retentionsverhältnis benachbarter Paraffine benötigt. Die Indextdifferenz dI zwischen den beiden Stoffen RX und RY auf der Trennsäule *p* errechnet sich zu

$$dI_p = I_p^{RX} - I_p^{RY} = I_u^{RX} - I_u^{RY} + (b^{RX} - b^{RY}) \Delta I_p^{Bzl} \quad (8)$$

TABELLE V

GEMESSENE UND BERECHNETE RETENTIONSVERHÄLTNISS E UND PROZENTUALER FEHLER DER BERECHNUNG FÜR EINIGE STOFFE AUF ALLEN UNTERSUCHTEN TRENNFLÜSSIGKEITEN

		Squalan	Siliconol DC 200	Apiezon L	Diäthylhexylsebacat	Celaneester No. 9	Diisododecylphthalat	Siliconol DC 71C
<u>2,2,4-Trimethylpentan</u>	gem.	0.46	0.50	0.44	0.46	0.45	0.46	0.43
<u>n-Octan</u>	ber.	0.44	0.49	0.43	0.44	0.45	0.46	0.46
	% Fehler	3.3	1.3	2.7	4.6	1.1	0.05	6.6
<u>Cyclohexan</u>	gem.	0.40	0.43	0.43	0.41	0.43	0.43	0.53
<u>n-Octan</u>	ber.	0.39	0.43	0.42	0.42	0.44	0.44	0.51
	% Fehler	1.4	0.47	2.6	2.7	1.9	2.4	4.8
<u>Phenylacetylen</u>	gem.	1.27	1.55	1.75	3.33	3.59	3.49	3.71
<u>n-Octan</u>	ber.	1.22	1.48	1.86	3.35	3.62	3.58	3.94
	% Fehler	3.8	4.6	6.2	0.60	0.88	2.7	6.2
<u>Difluortetrachloräthan</u>	gem.	0.41	0.55	0.45	0.58	0.60	0.61	0.70
<u>n-Octan</u>	ber.	0.40	0.50	0.47	0.61	0.65	0.67	0.71
	% Fehler	1.9	9.8	5.5	4.5	7.9	8.1	1.8
<u>Äthylbromid</u>	gem.	0.10	0.15	0.13	0.19	0.20	0.21	0.27
<u>n-Octan</u>	ber.	0.11	0.16	0.13	0.19	0.21	0.21	0.25
	% Fehler	2.8	2.4	1.4	0.14	0.76	0.46	6.1
<u>Dioxan</u>	gem.	0.32	0.51	0.43	0.74	0.86	0.86	1.17
<u>n-Octan</u>	ber.	0.33	0.47	0.46	0.74	0.84	0.89	1.12
	% Fehler	3.1	7.9	5.7	0.35	2.5	3.7	4.7
<u>Isopropylformiat</u>	gem.	0.11	0.20	0.12	0.25	0.27	0.28	0.34
<u>n-Octan</u>	ber.	0.11	0.18	0.13	0.24	0.27	0.30	0.34
	% Fehler	2.7	10.4	8.8	1.1	0.65	7.1	1.2
<u>Crotonaldehyd</u>	gem.	0.19	0.33	0.26	0.55	0.62	0.73	0.84
<u>n-Octan</u>	ber.	0.19	0.34	0.26	0.56	0.63	0.73	0.85
	% Fehler	3.8	1.9	0.60	1.1	1.9	1.2	1.0
<u>Acetonitril</u>	gem.	0.042	0.10	0.066	0.20	0.23	0.27	0.32
<u>n-Octan</u>	ber.	0.043	0.10	0.064	0.20	0.23	0.27	0.31
	% Fehler	1.8	2.5	3.1	2.5	2.9	2.5	4.1
<u>Allylalkohol</u>	gem.	0.078	0.18	0.11	0.37	0.42	0.38	0.34
<u>n-Octan</u>	ber.	0.076	0.17	0.12	0.38	0.41	0.37	0.34
	% Fehler	2.8	5.7	7.0	3.6	3.9	1.4	0.26
<u>tert.-Butanol</u>	gem.	0.080	0.15	0.098	0.26	0.29	0.26	0.24
<u>n-Octan</u>	ber.	0.077	0.15	0.11	0.24	0.25	0.25	0.25
	% Fehler	4.0	1.9	7.3	9.2	13.4	4.8	4.0
<u>Cyclopentanol</u>	gem.	0.54	0.89	0.80	1.99	2.19	2.03	2.00
<u>n-Octan</u>	ber.	0.54	0.86	0.84	2.04	2.14	2.03	1.96
	% Fehler	1.4	2.8	6.0	2.5	2.5	0.03	1.8

<i>Fluoro-Silicon QF 1</i>	<i>Polypropylen glykol</i>	<i>Acetyltributylcitrat</i>	<i>Triäthylphosphat</i>	<i>Polyphenyläther</i>	<i>Marlophen 87</i>	<i>Polypropylen sebacat</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>Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther</i>	<i>1,2,3-Tris-2-cyanäthoxypropan</i>
0.62	0.45	0.48	0.44	0.43	0.44	0.47	0.46	0.49	0.52	0.48	0.48	0.44	0.58	0.61
0.60	0.45	0.46	0.47	0.46	0.45	0.45	0.47	0.48	0.55	0.46	0.47	0.49	0.56	0.56
2.7	1.0	3.4	6.1	6.7	1.6	3.7	3.8	2.8	7.1	3.2	3.4	10.5	3.2	8.1
0.52	0.48	0.45	0.52	0.63	0.56	0.57	0.61	0.69	0.74	0.74	0.79	0.80	1.05	1.15
0.52	0.47	0.49	0.54	0.61	0.54	0.58	0.59	0.68	0.71	0.75	0.76	0.85	1.07	1.16
0.30	1.6	8.5	3.1	2.2	4.3	1.9	4.1	2.4	5.6	0.93	4.9	6.2	2.2	1.4
2.93	5.33	6.34	8.30	6.81	9.22	9.36	13.80	14.15	11.83	25.69	25.88	27.00	42.05	52.85
2.79	5.13	6.24	7.85	6.67	9.91	9.57	13.43	14.33	12.89	25.75	25.89	24.67	42.29	52.98
5.1	4.0	1.5	5.8	2.2	7.4	2.2	2.7	1.4	9.0	0.26	0.07	9.4	0.55	0.26
0.84	0.80	0.86	0.97	0.86	0.95	0.99	1.14	1.31	1.18	1.67	1.64	1.76	2.12	2.41
0.80	0.76	0.83	0.89	0.84	1.00	1.00	1.12	1.33	1.31	1.62	1.62	1.71	2.15	2.41
5.8	5.6	4.1	8.7	2.6	4.8	0.63	2.2	1.6	11.0	3.6	0.72	3.1	1.4	0.32
0.36	0.27	0.30	0.40	0.36	0.41	0.44	0.54	0.70	0.86	0.91	0.88	1.03	1.88	2.50
0.37	0.27	0.31	0.38	0.36	0.42	0.43	0.54	0.69	0.82	0.88	0.90	1.08	1.99	2.44
2.8	2.6	2.3	3.4	0.03	1.4	2.9	1.4	1.3	4.7	2.7	2.4	4.1	6.1	2.4
1.56	1.20	1.51	2.01	2.24	2.26	2.33	2.99	5.13	4.88	5.00	5.14	7.13	17.26	25.37
1.56	1.18	1.48	2.19	2.15	2.33	2.34	2.72	4.92	5.16	5.08	5.36	7.10	17.49	24.62
0.07	1.3	1.9	9.4	3.9	3.2	0.28	9.8	4.1	5.8	1.7	4.3	0.51	1.4	3.0
0.76	0.40	0.50	0.57	0.52	0.65	0.65	0.81	1.24	1.47	1.38	1.42	1.72	4.34	5.48
0.73	0.37	0.47	0.62	0.52	0.65	0.64	0.83	1.25	1.64	1.35	1.43	1.75	4.14	5.30
3.8	6.5	6.5	8.1	0.65	0.65	2.6	1.6	0.93	11.9	1.7	0.18	1.7	4.8	3.5
1.98	0.90	1.28	2.01	1.56	1.86	1.82	2.52	4.00	5.22	4.42	4.50	5.79	16.68	22.94
1.94	0.90	1.29	1.81	1.48	1.90	1.81	2.46	4.04	5.52	4.31	4.64	5.66	17.25	23.13
2.2	0.49	1.5	10.6	5.7	2.4	0.58	2.2	1.0	5.7	2.5	3.2	2.3	3.4	0.86
0.93	0.40	0.59	0.84	0.53	1.00	0.89	1.58	2.40	3.69	3.64	3.66	4.19	14.47	21.15
0.92	0.39	0.60	0.82	0.53	1.00	0.90	1.56	2.41	3.65	3.49	3.73	4.32	15.02	20.89
0.81	2.9	1.4	2.9	0.78	0.37	0.58	1.3	0.26	1.2	4.2	2.0	3.2	3.8	0.82
0.45	0.96	0.87	1.30	0.60	1.91	1.46	2.83	3.52	3.24	5.54	5.86	6.27	13.08	19.53
0.45	0.90	0.89	1.28	0.61	2.02	1.50	2.85	3.50	3.37	5.66	5.58	6.28	12.75	19.32
0.07	7.0	2.7	1.3	1.4	6.0	2.4	0.81	0.67	3.9	2.3	5.0	0.28	2.6	1.1
0.41	0.41	0.50	0.60	0.35	0.67	0.74	0.99	1.60	1.41	1.55	1.64	2.02	4.11	5.78
0.43	0.44	0.46	0.62	0.38	0.81	0.67	0.98	1.45	1.51	1.65	1.66	2.05	3.93	5.51
4.6	7.6	9.7	2.8	8.4	21.2	11.2	0.56	10.3	6.8	6.4	1.2	1.6	4.6	4.9
1.95	3.98	3.90	6.09	3.60	7.83	6.41	10.52	14.03	11.30	17.18	18.12	20.22	35.12	51.12
1.96	3.92	4.14	5.89	3.51	8.31	6.43	9.90	13.61	11.32	17.73	17.75	19.60	35.89	52.16
0.37	1.4	6.1	3.4	2.5	6.0	1.8	6.3	3.1	0.16	3.2	2.0	3.2	2.1	2.0

TABELLE VI

STOFFKONSTANTEN UND MITTLERE FEHLER DER DAMIT BERECHNETEN RETENTIONSVERHÄLTNISSE FÜR DIE IN TABELLE V AUFGEFÜHRTE SUBSTANZEN

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	\bar{F} (%)
2,2,4-Trimethylpentan	-0.324	-0.096	-0.094	0.046	0.321	-0.154	5.6
Cyclohexan	-0.531	0.545	-0.086	-0.079	-0.004	0.017	4.3
Phenylacetylen	0.875	1.219	0.601	-0.094	-0.850	0.202	5.4
Difluortetrachloräthan	-0.432	0.199	0.328	-0.111	-0.289	0.156	6.4
Äthylbromid	-0.747	0.568	0.100	0.008	0.108	-0.039	3.6
Dioxan	0.267	0.598	-0.147	0.017	0.430	0.347	5.0
Isopropylformiat	-0.382	0.062	0.118	0.012	0.588	0.026	6.3
Crotonaldehyd	0.281	0.110	0.189	-0.069	0.771	0.092	4.1
Acetonitril	-0.384	0.031	0.732	-0.075	0.412	-0.030	2.9
Allylalkohol	0.432	0.256	0.231	0.921	-0.376	0.063	4.3
tert.-Butanol	-0.133	-0.204	-0.009	0.633	0.207	0.134	9.6
Cyclopentanol	1.164	0.268	0.137	0.620	-0.308	0.349	4.0

Durch Multiplikation mit dem Logarithmus des Retentionsverhältnisses benachbarter Paraffine erhält man

$$\log \left(\frac{t'_{RX}}{t'_{RY}} \right)_p = \frac{dI_p^{RX/RY}}{100} \log \left(\frac{t'_{n+1}}{t'_n} \right)_p$$

$$\log \left(\frac{t'_{RX}}{t'_{RY}} \right)_p = \log \left(\frac{t'_{n+1}}{t'_n} \right)_p \cdot \frac{1}{100} [(I_n^{RX} - I_n^{RY}) + (b^{RX} - b^{RY}) \Delta I_p^{Bz1}] \quad (9)$$

In dieser Gleichung ist die Trennflüssigkeit wieder durch zwei Daten charakterisiert.

Zur Berechnung von Retentionsverhältnissen muss die stationäre Flüssigkeit bei unserer Betrachtungsweise im einfachsten Falle durch zwei Größen:

$$\log \left(\frac{t'_{n+1}}{t'_n} \right)_p \quad \text{und} \quad \log \left(\frac{t'_{Bz1}}{t'_n} \right)_p$$

oder

$$\log \left(\frac{t'_{n+1}}{t'_n} \right)_p \quad \text{und} \quad \Delta I_p^{Bz1}$$

festgelegt sein. Für eine genauere Charakterisierung müssen weitere Daten in Form von logarithmischen Retentionsverhältnissen oder Indexdifferenzen ausgewählter Stoffe hinzugefügt werden, so dass z.B. sechs charakteristische Größen zur Berechnung von Indexdifferenzen notwendig sind.

Zur Berechnung von Retentionsverhältnissen stehen damit zwei Methoden zur Verfügung. Bei der ersten, entsprechend Gleichung (5d) ist die Trennflüssigkeit durch mehrere logarithmische Retentionsverhältnisse charakterisiert. Die zweite Methode beruht auf der Charakterisierung von Trennflüssigkeiten durch Indexdifferenzen, wobei als weitere charakteristische Grösse der Logarithmus des Retentionsverhältnisses benachbarter Paraffine hinzukommt.

$$\log \left(\frac{t'_{RX}}{t'_n} \right)_p = \log \left(\frac{t'_{n+1}}{t'_n} \right)_p \left[\frac{I_n^{RX} - 100n}{100} + a^{RX} \Delta I_p^B + b^{RX} \Delta I_p^M + \dots + e \Delta I_p^P \right] \quad (9a)$$

VERGLEICH DER CHARAKTERISIERUNG DURCH RETENTIONSVERHÄLTNISSSE MIT DER DURCH INDEXDIFFERENZEN

Die beiden zur Berechnung von Retentionsverhältnissen beschriebenen Methoden führen zu gleichen Ergebnissen, wenn die charakteristischen Retentionsverhältnisse mit der gleichen Genauigkeit gemessen werden können, wie die charakteristischen Indexdifferenzen und wenn das Retentionsverhältnis benachbarter Paraffine eine von der C-Zahl der Paraffine unabhängige Grösse ist.

Retentionsverhältnisse verschiedener Stoffe auf unterschiedlichen Trennflüssigkeiten, die sich alle auf ein *n*-Paraffin (hier z.B. *n*-Octan) beziehen, sind mit einem grösseren Fehler behaftet, als Retentionsverhältnisse, die sich auf das nächst niedriger gelegene *n*-Paraffin beziehen. So beträgt z.B. das Retentionsverhältnis von Aceton gegenüber *n*-Octan auf Squalan 0.055, auf Triscyanäthoxypropan 7.40. Derartig stark von 1 abweichende Retentionsverhältnisse sind nur schwer mit hoher Genauigkeit zu messen. Zur Berechnung der Retentionsindices wird dagegen das Retentionsverhältnis des Acetons auf Squalan gegenüber *n*-Butan und auf Triscyanäthoxypropan gegenüber *n*-Dodecan gemessen. Beide Retentionsverhältnisse liegen dicht bei 1 und sind deshalb weniger empfindlich gegenüber geringfügigen Änderungen der Messbedingungen während der Messung, wie auch gegenüber dem absoluten Messfehler der Retentionszeit.

Während die genauere Messbarkeit für eine Charakterisierung durch Indexdifferenzen spricht, führt die fehlende Konstanz der Retentionsverhältnisse benachbarter Paraffine zu Fehlern, wenn man versucht, aus Indexdifferenzen zweier Stoffe mit Hilfe des Retentionsverhältnisses benachbarter Paraffine Retentionsverhältnisse zu berechnen. Diese Fehler treten auf, wenn die berechneten Retentionsverhältnisse stark von 1 abweichen und in einem C-Zahl-Bereich liegen, der sich erheblich von der C-Zahl der benutzten *n*-Paraffine unterscheidet.

In Tabelle VII sind Retentionsverhältnisse und ihre Fehler bei der Berechnung aus dem gemessenen Retentionsindex nach

$$\log r = (I^{\text{R.X}} - 800) \cdot \frac{1}{2} \log (t'_{\text{Dodecan}}/t'_{\text{Octan}})$$

angegeben. Es zeigt sich, dass die grössten Fehler bei Retentionsverhältnissen, die sehr stark von 1 abweichen, auftreten. Da für die Praxis nur die Kenntnis von Retentionsverhältnissen im Bereich um 1 von Bedeutung ist, wird eine Charakterisierung von Trennflüssigkeiten durch Indexdifferenzen zusammen mit dem Retentionsverhältnis aufeinanderfolgender Paraffine den praktischen Anforderungen besser entsprechen, als die Charakterisierung durch Retentionsverhältnisse.

DAS RETENTIONSVERHÄLTNIS BENACHBARTER *n*-PARAFFINE

Das Retentionsverhältnis von *n*-Nonan zu *n*-Octan lässt sich aus der Indexdifferenz von Benzol oder von Methyläthylketon oder aus den fünf Indexdifferenzen der ausgewählten Stoffe mit folgenden mittleren Fehlern berechnen:

$$\log \left(\frac{t'_{\text{Nonan}}}{t'_{\text{Octan}}} \right)_p = 0.327 - \frac{0.02467}{100} \Delta I_p^{\text{Benzol}}; \bar{F} = \pm 4.1\% \quad (10)$$

TABELLE VII

BERECHNUNG VON RETENTIONSVERHÄLTNISSEN AUS DEM RETENTIONSINDEX UND DEM LOGARITHMUS DES RETENTIONSVERHÄLTNISSSES VON DECAN ZU OCTAN

	Squalan			Carbowax 20 M			Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther		
	IRX-800 (gemessen)	$r \left(\frac{RX}{Octan} \right)$ (berechnet)	Fehler (r) (berechnet) (% rel.)	IRX-800 (gemessen)	$r \left(\frac{RX}{Octan} \right)$ (berechnet)	Fehler (r) (berechnet) (% rel.)	IRX-800 (gemessen)	$r \left(\frac{RX}{Octan} \right)$ (berechnet)	Fehler (r) (berechnet) (% rel.)
2-Äthylhexen-1	-20	0.86	+ 0.1	47	1.35	+0.7	98	1.61	+ 2.1
Styrol	74	1.74	- 1.1	475	14.77	+1.8	718	32.52	- 9.6
Phenylacetylen	52	1.28	- 1.2	570	25.30	+1.5	793	46.79	-11.1
Aceton	-378	0.06	+ 8.3	24	1.15	+0.5	349	5.43	- 5.4
Propionaldehyd	-363	0.07	+11.3	- 2	0.99	<0.1	278	3.85	- 4.1
Acetonitril	-407	0.05	+13.3	225	3.58	+1.7	565	15.49	- 7.0
Nitroäthan	-246	0.16	+ 2.6	368	8.05	+2.0	732	34.8	- 5.3
Thiophen	57	1.53	- 0.1	170	2.62	+1.4	288	4.04	- 4.2
Methyljodid	-284	0.12	+ 4.5	33	1.21	+0.8	170	2.28	- 2.4
Difluortetrachloräthan	-119	0.41	+ 0.9	88	1.65	+1.7	160	2.17	- 2.4
Isopropanol	-369	0.06	+ 8.3	221	1.79	+1.8	327	4.88	- 5.0
Allylalkohol	-333	0.08	+ 6.0	103	5.41	+2.2	544	13.99	- 7.0

$$\log \left(\frac{t'_{\text{Nonan}}}{t'_{\text{Octan}}} \right)_p = 0.327 - \frac{0.01829}{100} \Delta I_p^{\text{Mäk}}; \bar{F} = \pm 3.4\% \quad (10a)$$

$$\log \left(\frac{t'_{\text{Nonan}}}{t'_{\text{Octan}}} \right)_p = 0.327 - \left(-\frac{0.01994}{100} \Delta I_p^{\text{Bzl}} - \frac{0.0339}{100} \Delta I_p^{\text{Äthanol}} - \frac{0.01652}{100} \Delta I_p^{\text{Mäk}} + \frac{0.0292}{100} \Delta I_p^{\text{Nitrom.}} + \frac{0.03582}{100} \Delta I_p^{\text{Pyridin}} \right); \bar{F} = 3.1\% \quad (10b)$$

TABELLE VIII

AUS DEN INDEXDIFFERENZEN BERECHNETE UND GEMESSENE RETENTIONSVERHÄLTNISSE DER PARAFFINE UND AUS DEM RETENTIONSVERHÄLTNIS DER PARAFFINE BERECHNETE UND GEMESSENE RETENTIONSINDICES VON BENZOL

	$v = t'_{\text{Nonan}}/t'_{\text{Octan}}$			I_{Benzol}		
	Gemessen	Berechnet	Fehler (%)	Gemessen	Berechnet	Fehler (ΔI)
Squalan	2.11	2.11	0	649	649	0
Siliconöl DC 200	1.93	2.08	7.9	811	664	147
Apiezon L	2.10	2.05	1.3	667	681	14
Diäthylhexylsebacat	2.09	2.03	2.8	676	722	46
Celanesester No. 9	2.05	2.01	1.6	714	732	18
Diisodecylphthalat	2.03	1.97	2.8	730	732	2
Siliconöl DC 710	1.97	1.92	2.3	777	754	23
Fluoro Silicon QF 1	1.79	1.82	1.8	937	758	179
Ucon 550x	1.95	2.02	3.6	791	763	28
Acetyltributylcitrat	2.00	1.94	2.8	754	785	31
Polyphenyläther	1.98	1.94	2.0	770	823	53
Trikresylphosphat	1.93	1.91	1.1	810	824	14
Marlophen 87	1.95	1.91	2.5	790	827	37
Polypropylensebacat	1.19	1.90	0.5	829	842	13
Marlophen 814	1.91	1.87	2.0	831	871	20
Neopentylglykolsuccinat	1.76	1.76	0.4	962	917	45
Silicon Fluid-Nitril						
XF 1150	1.75	1.77	1.3	980	935	45
Carbowax 20 M	1.76	1.78	4.9	962	967	5
Carbowax 4000	1.78	1.77	0.6	950	971	21
Reoplex 400	1.69	1.73	2.3	1038	1005	33
Äthylenglykol-bis-cyan- äthyläther	1.62	1.62	0.2	1101	1168	67
1,2,3-Tris-2-cyan- äthoxypropan	1.59	1.59	0.5	1133	1249	116

Umgekehrt jedoch ist eine Berechnung von Indexdifferenzen oder von Retentionsindices aus dem Retentionsverhältnis aufeinanderfolgender Paraffine nur mit beträchtlichen Fehlern möglich. In der Tabelle VIII sind die nach Gleichung (10b) berechneten Retentionsverhältnisse den gemessenen gegenübergestellt. Ausserdem wurden die gemessenen Indexdifferenzen mit den nach der Gleichung

$$I_p^{\text{Benzol}} = 649 - 3.86 \left[\log \left(\frac{t'_{\text{Nonan}}}{t'_{\text{Octan}}} \right)_p - 0.327 \right]$$

berechneten Werten aufgeführt. In dieser Gleichung ist 649 der Retentionsindex von Benzol auf Squalan, 0.327 der Logarithmus des Retentionsverhältnisses von Nonan

zu Decan auf der gleichen Trennflüssigkeit und -3.86 ein Umrechnungsfaktor, ermittelt nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Während eine Berechnung der Retentionsverhältnisse von Paraffinen aus Indexdifferenzen mit guter Genauigkeit möglich ist, ist eine Berechnung von Retentionsindices mit erheblichen Fehlern behaftet. Einem maximalen Fehler von 8% bei den Paraffinen steht ein solcher von 179 Indexeinheiten, entsprechend ca. 60% für Benzol gegenüber.

MESSUNGEN UND BERECHNUNGEN

Die experimentellen Daten für die durchgeführten Rechnungen wurden bei 100° unter den in der vorangegangenen Arbeit² beschriebenen Bedingungen ermittelt. Ausser den in dieser Arbeit angegebenen Substanzen wurde die Retention weiterer Kohlenwasserstoffe und Karbonsäureester gemessen und berücksichtigt. Für die Berechnung der Retentionsverhältnisse standen die Retentionszeiten von 77 Stoffen auf 22 Trennflüssigkeiten zur Verfügung. Alle Retentionszeiten wurden auf *n*-Octan bezogen, da *n*-Octan auf allen Trennsäulen einen gut messbaren Wert im Bereich der untersuchten Stoffe ergab.

Die Berechnung der für die gelösten Substanzen charakteristischen Polaritätsfaktoren wurde mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine vom Typ IBM 360 durchgeführt. Die sechs Polaritätsfaktoren ergeben sich durch Lösung folgender sechs Gleichungen. Sollen nur zwei Faktoren bestimmt werden, so genügt die Lösung der beiden eingerahmten Gleichungen, entsprechend etwa vier Gleichungen für vier Faktoren:

$\Sigma M_x = a\Sigma x^2 + b\Sigma yx$	$+ c\Sigma zx + d\Sigma uz$	$+ e\Sigma vz + f\Sigma wz$
$\Sigma M_y = a\Sigma xy + b\Sigma y^2$	$+ c\Sigma zy + d\Sigma uy$	$+ e\Sigma vy + f\Sigma wy$
$\Sigma M_z = a\Sigma xz + b\Sigma yz + c\Sigma z^2$	$+ d\Sigma uz$	$+ e\Sigma vz + f\Sigma wz$
$\Sigma M_u = a\Sigma xu + b\Sigma yu + c\Sigma zu$	$+ d\Sigma u^2$	$+ e\Sigma vu + f\Sigma wu$
$\Sigma M_v = a\Sigma xv + b\Sigma yv + c\Sigma zv$	$+ d\Sigma uv$	$+ e\Sigma v^2 + f\Sigma wv$
$\Sigma M_w = a\Sigma xw + b\Sigma yw + c\Sigma zw$	$+ d\Sigma uw$	$+ e\Sigma vw + f\Sigma w^2$

In diesen Gleichungen sind a, b, c, d, e, f die gesuchten Stoffkonstanten für den Stoff mit dem logarithmischen Retentionsverhältnis M_p auf der Trennflüssigkeit mit den charakteristischen Grössen:

$$x = \log (t'_{\text{Decan}}/t'_{\text{O}})$$

$$y = \log (t'_{\text{Benzol}}/t'_{\text{O}})$$

$$z = \log (t'_{\text{Nitromethan}}/t'_{\text{O}})$$

$$u = \log (t'_{\text{Äthanol}}/t'_{\text{O}})$$

$$v = \log (t'_{\text{Methyläthylketon}}/t'_{\text{O}})$$

$$w = \log (t'_{\text{Pyridin}}/t'_{\text{O}})$$

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Da eine Charakterisierung von Trennflüssigkeiten durch Indexdifferenzen auch die Berechnung von Retentionsverhältnissen benachbarter Paraffine ermöglicht, ist sie der Charakterisierung durch mehrere Retentionsverhältnisse überlegen. Beide

Methoden stellen bei Verwendung von nur fünf bzw. sechs charakteristischen Grössen eine praktisch brauchbare Näherung dar. Für exakte Berechnungen der Retention aller Stoffe auf allen Trennflüssigkeiten mit Fehlern unter 1% werden noch weitere ausgewählte Stoffe zur Charakterisierung von Trennflüssigkeiten herangezogen werden müssen. Bei den hier untersuchten Stoffen zeigen *cis*-Perhydroindan, Essigsäure-*tert.*-butylester und *tert.*-Butanol ein Retentionsverhalten, das keine volle Parallelität mit den ausgewählten Standardsubstanzen aufweist.

Eine Einbeziehung dieser drei Stoffe in die Standardsubstanzen zur Charakterisierung der Trennflüssigkeiten würde sehr wahrscheinlich den mittleren Fehler für die anderen Substanzen weiter senken. Aus der Struktur von Essigsäure-*tert.*-butylester und *tert.*-Butanol lässt sich ableiten, dass sterische Effekte durch gesonderte Faktoren berücksichtigt werden müssen, wenn die Retention mit hoher Genauigkeit berechnet werden soll.

Die Haupteigenschaften von Trennflüssigkeiten werden durch die fünf ausgewählten Indexdifferenzen gut beschrieben. Es bleibt die Frage zu klären, ob die Effekte, die durch besondere sterische Verhältnisse zu Fehlern in der Berechnung der Retention führen, aus den fünf Indexdifferenzen abgeleitet werden können oder durch weitere charakteristische Grössen berücksichtigt werden müssen.

DANK

Der Autor möchte auch an dieser Stelle Herrn Dr. LANGERS für seine freundliche und entgegenkommende Hilfe durch die Ausführung der Rechnungen mit dem Computer danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Retentionsverhältnisse von 77 Stoffen auf 22 Trennflüssigkeiten lassen sich mit einem mittleren Fehler von 6% berechnen, wenn die Trennflüssigkeiten durch sechs Retentionsverhältnisse von ausgewählten Stoffen (Decan, Benzol, Äthanol, Nitromethan, Methyläthylketon, Pyridin) gegenüber *n*-Octan charakterisiert werden. Im Vergleich dazu sind bei einer Charakterisierung durch Indexdifferenzen nur fünf Daten notwendig, aus denen sich auch die Retentionsverhältnisse benachbarter Paraffine und damit die Retentionsverhältnisse der anderen Stoffe berechnen lassen.

Beide Methoden zur Charakterisierung von Trennflüssigkeiten sind gut erfüllte Näherungen, die für eine exakte Berechnung der Retention mit zusätzlichen Daten ergänzt werden müssen.

LITERATUR

- 1 E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 2 L. ROHRSCHEIDER, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 6.
- 3 L. S. ETTRE UND K. BILLEB, *J. Chromatog.*, 30 (1967) 1.
- 4 E. CREMER, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 364.
- 5 L. ROHRSCHEIDER, *Chromatographia*, 1 (1968) 108.
- 6 L. ROHRSCHEIDER, *J. Gas Chromatog.*, 6 (1968) 5.
- 7 L. ROHRSCHEIDER, *Z. Anal. Chem.*, 236 (1968) 149.
- 8 E. KOVÁTS, *Chimia*, im Druck.