

Notes

CHROM. 4258

Der Einfluss der Molekülform auf die Temperaturabhängigkeit der Retentionsindizes isomerer Alkane

Die Retentionsindizes isomerer Alkane hängen, wenn auch nur in geringem Masse, von der Temperatur ab¹⁻⁴. Nachdem gezeigt werden konnte⁵, dass der Reten-

TABELLE I

AUF DIE LÄNGE EINER C-C-EINFACHBINDUNG a_1 BEZOGENE QUADRATISCHE MITTELWERTE DER RADIEN K_R^2 , EXPERIMENTELL BESTIMMTE $(\Delta I/10^\circ)_{ex}^4$ UND BERECHNETE $(\Delta I/10^\circ)_{th}$ TEMPERATURKOEFFIZIENTEN DER RETENTIONSINDIZES DER ISOMEREN ALKANE C₆ BIS C₉

Substanz	K_R^2	$(\Delta I/10^\circ)_{ex}$	$(\Delta I/10^\circ)_{th}$	Substanz	K_R^2	$(\Delta I/10^\circ)_{ex}$	$(\Delta I/10^\circ)_{th}$
Hexane				Nonane			
n-6	1.4132	0.00	0.00	n-9	2.3657	0.00	0.00
2-M-5	1.2510	0.12	0.18	2-M-8	2.2196	0.30	0.16
3-M-5	1.1965	0.50	0.24	3-M-8	2.1216	0.35	0.27
2,2-DM-4	1.0370	0.80	0.85	4-M-8	2.0724	0.30	0.32
2,3-DM-4	1.0895	1.00	0.58	3-Ä-7	1.9743	0.45	0.43
Heptane				4-Ä-7	1.9251	0.45	0.49
n-7	1.7271	0.00	0.00	2,2-DM-7	1.9768	0.45	0.43
2-M-6	1.5672	0.14	0.18	2,3-DM-7	1.9267	0.65	0.48
3-M-6	1.4865	0.35	0.27	2,4-DM-7	1.9264	0.20	0.48
3-Ä-5	1.4059	0.62	0.35	2,5-DM-7	1.9755	0.30	0.43
2,2-DM-5	1.3288	0.67	0.72	2,6-DM-7	2.0736	0.25	0.32
2,3-DM-5	1.3273	1.01	0.73	3,3-DM-7	1.8300	1.15	0.94
2,4-DM-5	1.4074	0.32	0.35	3,4-DM-7	1.8288	0.80	0.95
3,3-DM-5	1.2487	1.45	1.14	3,5-DM-7	1.8776	0.55	0.69
2,2,3-TM-4	1.1701	1.55	1.55	4,4-DM-7	1.7809	1.15	1.20
Octane				2-M-3-Ä-6	1.7796	1.05	1.20
n-8	2.0449	0.00	0.00	2-M-4-Ä-6	1.8284	0.55	0.95
2-M-7	1.8913	0.27	0.17	3-M-3-Ä-6	1.6833	1.75	1.70
3-M-7	1.7984	0.37	0.27	3-M-4-Ä-6	1.7308	1.55	1.46
4-M-7	1.7673	0.27	0.31	2,2,3-TM-6	1.6845	1.60	1.70
3-Ä-6	1.6744	0.37	0.41	2,2,4-TM-6	1.7330	1.35	1.45
2,2-DM-6	1.6464	0.59	0.48	2,2,5-TM-6	1.8308	0.65	0.94
2,3-DM-6	1.6142	0.72	0.65	2,3,3-TM-6	1.6357	1.85	1.95
2,4-DM-6	1.6449	0.53	0.49	2,3,4-TM-6	1.6833		1.70
2,5-DM-6	1.7377	0.30	0.34	2,3,5-TM-6	1.7808	0.85	1.20
3,3-DM-6	1.5230	1.30	1.12	2,4,4-TM-6	1.6842	1.60	1.70
3,4-DM-6	1.5525	1.12	0.97	3,3,4-TM-6	1.5870	2.20	2.20
2-M-3-Ä-5	1.5214	1.60	1.13	3,3-DÄ-5	1.5857	2.90	2.21
3-M-3-Ä-5	1.4306	1.99	1.60	2,2-DM-3-Ä-5	1.5866	2.10	2.21
2,2,3-TM-5	1.4010	1.66	1.75	2,3-DM-3-Ä-5	1.5382	2.70	2.46
2,2,4-TM-5	1.4931	1.18	1.27	2,4-DM-3-Ä-5	1.6342	1.80	1.96
2,3,3-TM-5	1.3698	2.14	1.92	2,2,3,3-TeM-5	1.4431	2.70	2.95
2,3,4-TM-5	1.4612	1.50	1.44	2,2,3,4-TeM-5	1.5391	2.25	2.45
2,2,3,3-TeM-4	1.2500	2.62	2.54	2,2,4,4-TeM-5	1.5885	1.90	2.20
				2,3,3,4-TeM-5	1.4906	2.65	2.71

tionsindex (unpolarer) isomerer Verbindungen eine Funktion des quadratischen Mittelwertes des Radius und der Dichte bzw. der Zahl der durch drei C-C-Bindungen getrennten Kohlenstoffatome ist, liegt es nahe zu untersuchen, ob auch der Temperaturkoeffizient der Retentionsindizes eine Funktion dieser Grössen ist.

Der quadratische Mittelwert des Radius R eines Moleküls ist durch folgende Beziehung definiert:

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{r}_i^2 \quad (1)$$

Hierbei sind N die Zahl der (gleichen) Atome bzw. Atomgruppen und r_i der Abstand des i -ten Atoms bzw. der i -ten Atomgruppe von Schwerpunkt des Moleküls. Der mit $2/3 M$ ($M \triangleq$ Molekulargewicht) multiplizierte Wert von \bar{R}^2 entspricht dem mittleren Trägheitsmoment eines Moleküls. Den grössten Radius haben jeweils die n -Alkane; der Radius wird umso kleiner, je kompakter ein Molekül gebaut ist. Unter Benutzung des Modelles der "frei drehbaren Valenzwinkelkette" kann man die quadratischen

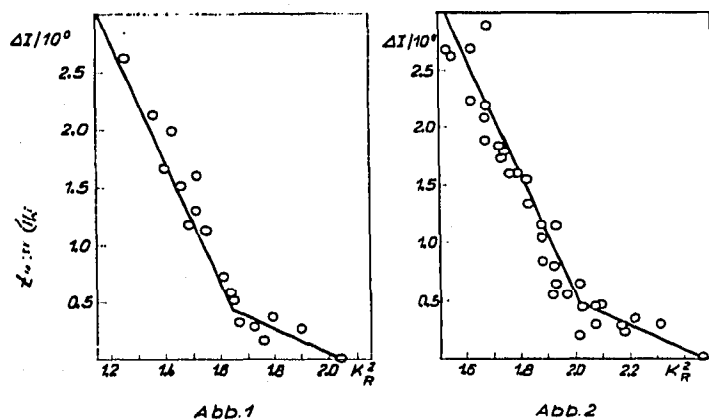


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten der Retentionsindizes der isomeren Octane vom quadratischen Mittelwert des Radius.

Fig. 2. Die Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten der Retentionsindizes der isomeren Nonane vom quadratischen Mittelwert des Radius.

Mittelwerte der Radien einfach berechnen⁶. Die auf die Länge einer C-C-Einfachbindung a_1 bezogenen quadratischen Mittelwerte der Radien $\bar{R}^2/a_1^2 = K_R^2$ der isomeren Alkane C_6 bis C_9 sind in Tabelle I zusammengestellt.

Trägt man die von TOURRES⁴ an Squalan bestimmten Temperaturkoeffizienten der Retentionsindizes als Funktion des quadratischen Mittelwertes des Radius bzw. von K_R^2 auf, so erhält man den in Fig. 1 für die Octane und in Fig. 2 für die Nonane dargestellten Zusammenhang*.

Diese Abhängigkeit lässt sich für die isomeren Alkane C_6 bis C_9 durch folgende Beziehung näherungsweise darstellen:

$$\Delta I/10^0 = 5.2(0.85 K_{R0}^2 - K_R^2) \quad \text{für } K_R^2 < 0.81 K_{R0}^2 \quad (2)$$

* Es sei erwähnt, dass POLLMANN⁷ für die Druckabhängigkeit der Viskosität isomerer Hexane und Heptane vom quadratischen Mittelwert des Radius⁶ einen ganz ähnlichen Kurvenverlauf erhält. Siehe auch Lit. 8.

und

$$\Delta I/I_0^0 = 1.1(K_{R_0^2} - K_R^2) \quad \text{für } K_R^2 > 0.81 K_{R_0^2} \quad (3)$$

$K_{R_0^2}$ ist jeweils der Wert des isomeren *n*-Alkans.

Die mit Gleichung (2) und (3) berechneten Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle I den experimentellen Werten gegenübergestellt.

Zentralinstitut für Physikalische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
1199 Berlin-Adlershof (D.D.R.)

K. ALTENBURG

- 1 B. P. BLAUSTEIN, C. ZAHN UND G. PANTAGES, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 104.
- 2 J. BRICTEUX UND G. DUYCKAERTS, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 221.
- 3 L. S. ETTRE UND K. BILLEB, *J. Chromatog.*, 30 (1967) 1.
- 4 D. A. TOURRES, *J. Chromatog.*, 30 (1967) 357.
- 5 K. ALTENBURG, in H. G. STRUPPE (Herausgeber), *Gas-Chromatographie Berlin*, Akademie-Verlag, Berlin, 1968, S. 1.
- 6 K. ALTENBURG, *Kolloid-Z.*, 178 (1961) 112; *Z. Polymere*, 189 (1963) 144.
- 7 J. POLLMANN, *Dissertation*, T.H. Hannover, 1966.
- 8 E. KUSS, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 70 (1966) 1015.

Eingegangen am 13. Juni 1969

J. Chromatog., 44 (1969) 167-169