

CHROM. 4373

Zum Einfluss der stationären Phase auf die Retentionsindizes isomerer Alkane

Die Retentionsindizes isomerer Alkane hängen, wenn auch nur in geringem Masse, von der Natur der stationären Phase ab. Im folgenden soll diese Abhängigkeit als Funktion der molekularen Parameter der Alkane untersucht werden.

In einer früheren Mitteilung¹ konnte gezeigt werden, dass die Retentionsindizes isomerer Alkane an Squalan als stationäre Phase eine Funktion der Zahl n_3 der durch drei C-C-Einfachbindungen getrennten Kohlenstoffatome und des quadratischen Mittelwertes des Radius R eines Moleküls sind (s. Fig. 1 und Tabelle I).

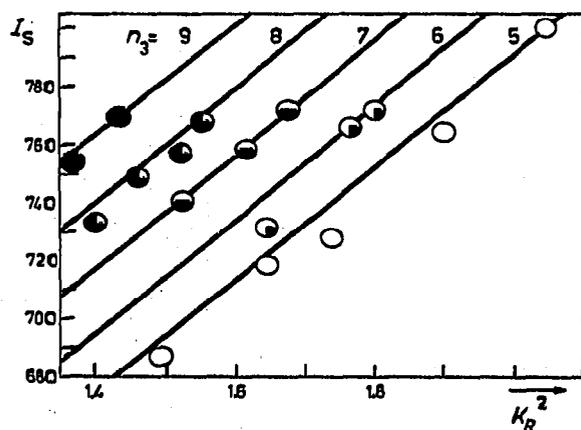


Fig. 1. Die Abhängigkeit der Retentionsindizes isomerer Octane an Squalan von n_3 und $K_R^2 = \bar{R}^2/a_1^2$. Die eingezeichneten Geraden entsprechen der Gl.(1).

Der quadratische Mittelwert des Radius ist dem mittleren Trägheitsmoment des Moleküls proportional und lässt sich für bestimmte Molekülmodelle einfach berechnen^{1,2}; die Werte für die Alkane C_6 bis C_8 sind in Tabelle I zusammengestellt. Für die Retentionsindizes isomerer Alkane an Squalan (S) gilt (s. Fig. 1):

$$I_S = 100n + A_S(n_3 - n_{3(0)}) + B_S(K_R^2 - K_{R(0)}^2) \quad (1)$$

Hierbei sind n die Zahl der Kohlenstoffatome des Alkans und $K_R^2 = \bar{R}^2/a_1^2$ der auf die Länge a_1 einer C-C-Einfachbindung bezogene quadratische Mittelwert des Radius. A_S und B_S sind empirisch zu bestimmende Konstanten, durch den Index 0 werden die Werte der entsprechenden unverzweigten Alkane gekennzeichnet.

Es zeigt sich, dass bei Benutzung anderer stationärer Phasen (P) ebenfalls der durch Gl.(1) gegebene Zusammenhang besteht; die Konstanten haben jedoch andere Werte:

$$I_P = 100n + A_P(n_3 - n_{3(0)}) + B_P(K_R^2 - K_{R(0)}^2) \quad (2)$$

Um den Einfluss der stationären Phase auf die Retentionsindizes besser erfassen zu können, ist es zweckmässig, die Differenz der Retentionsindizes ΔI für die beiden

TABELLE I

DIE AUF DIE LÄNGE EINER C-C-EINFACHBINDUNG BEZOGENEN QUADRATISCHEN MITTELWERTE DER RADII, DIE ZAHL DER DURCH DREI C-C-BINDUNGEN GETRENNTEN KOHLENSTOFFATOME, UND DIE RETENTIONSINDIZES DER ISOMEREN ALKANE C₆ BIS C₈ (BEI 25°)

Temperatur: 25°.

Substanz	K_R^2	n_3	Retentionsindizes		
			I_{sq}	I_{OD-1}	I_{DMS}
<i>n</i> -6	1.4132	3	600	600	600
2M-5	1.2510	3	569.1	568.6	567
3M-5	1.1965	4	582.8	581.5	585
2,2M-4	1.0370	3	534.6	532.9	531
2,3M-4	1.0895	4	565.1	563.4	567
<i>n</i> -7	1.7271	4	700.0	700.0	700
2M-6	1.5672	4	666.1	665.5	664
3M-6	1.4865	5	675.3	673.9	677
3Ä-5	1.4059	6	684.4	684.6	691
2,2M-5	1.3288	4	624.2	622.9	620
2,3M-5	1.3273	6	669.1	666.9	675
2,4M-5	1.4074	4	629.2	628.0	624
3,3M-5	1.2487	6	655.3	642.3	660
2,2,3M-4	1.1701	6	635.9	632.7	640
<i>n</i> -8	2.0449	5	800.0	800.0	800
2M-7	1.8913	5	764.5	763.8	763
3M-7	1.7984	6	771.9	769.8	774
4M-7	1.7673	6	766.9	765.3	769
3Ä-6	1.6744	7	771.9	769.2	777
2,2M-6	1.6464	5	718.1	716.2	714
2,3M-6	1.6142	7	758.6	755.8	764
2,4M-6	1.6449	6	730.8	728.7	729
2,5M-6	1.7377	5	727.8	726.2	723
3,3M-6	1.5230	7	740.4	738.3	744
3,4M-6	1.5525	8	768.1	765.5	778
2M-3Ä-5	1.5214	8	757.6	755.1	767
3M-3Ä-5	1.4306	9	769.4	765.3	782
2,2,3M-5	1.4010	8	733.2	729.9	741
2,2,4M-5	1.4931	5	687.1	685.4	681
2,3,3M-5	1.3698	9	754.4	749.8	768
2,3,4M-5	1.4612	8	748.8	749	758

stationären Phasen S und P als Funktion von n_3 und K_R^2 zu untersuchen. Aus den Gl.(1) und (2) folgt:

$$\begin{aligned} \Delta I &= I_P - I_S = (A_P - A_S) (n_3 - n_{3(0)}) + (B_P - B_S) (K_R^2 - K_{R(0)}^2) \\ &= A_D (n_3 - n_{3(0)}) + B_D (K_R^2 - K_{R(0)}^2) \end{aligned} \quad (3)$$

Präzise Messungen der Retentionsindizes sämtlicher isomerer Alkane C₆ bis C₈ bzw. C₉ an verschiedenen stationären Phasen liegen von TOURRES³ an Squalan und von DIEDEREN⁴ an Octadecen-1 und Dimethylsulfolan vor (s. Tabelle I). Da die Retentionsindizes geringfügig von der Temperatur abhängen, wurden — um die Messungen beider Autoren vergleichen zu können — die Werte von TOURRES auf eine Temperatur von 25° extrapoliert.

In den Fig. 2 und 3 sind für die isomeren Octane und in Fig. 4 für die isomeren Hexane und Heptane die Differenzen der Retentionsindizes an den stationären Phasen Octadecen-1 und Squalan (Fig. 2) bzw. Dimethylsulfolan und Squalan (Fig. 3 und 4) als Funktion von K_R^2 — mit n_3 als Parameter — dargestellt. In allen Fällen ergibt sich der durch Gl.(3) beschriebene lineare Zusammenhang zwischen ΔI , n_3 und K_R^2 . Die Aufspaltung, d.h. die Konstante A_D , wird umso grösser, je grösser das Dipolmoment der stationären Phase ist. Analoge Untersuchungen⁵ über Flüssigkeitsgemische, die isomere Alkane enthalten, haben gezeigt, dass diese Aufspaltung auf die Induktionskräfte, deren Grösse durch das Dipolmoment der einen Phase und der — nur von n_3 und nicht von K_R^2 abhängenden — Polarisierbarkeit der isomeren Alkane bestimmt wird, zurückzuführen ist.

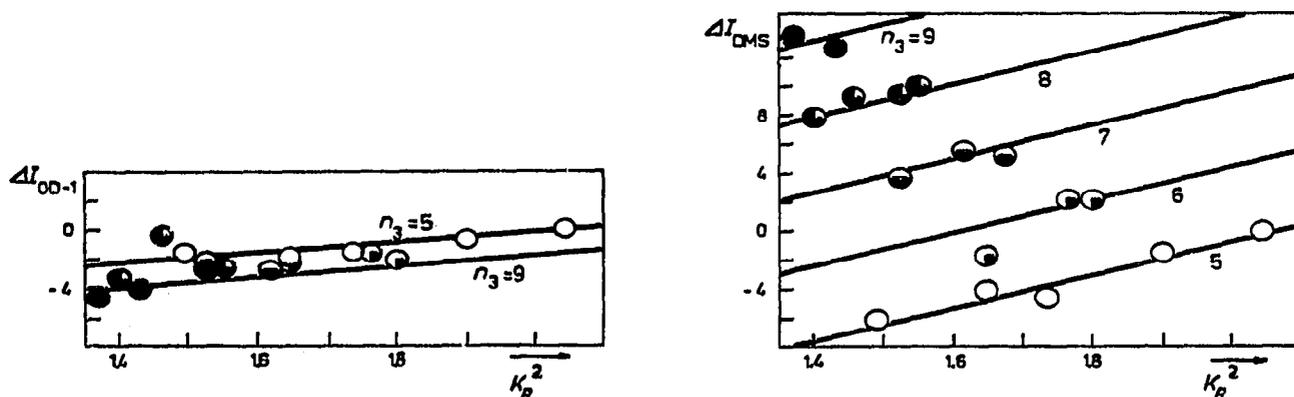


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Differenz der Retentionsindizes ΔI_{OD-1} der isomeren Octane an den stationären Phasen Octadecen-1 und Squalan von n_3 und K_R^2 . Die eingezeichneten Geraden entsprechen der Gl.(3).

Fig. 3. Die Abhängigkeit der Differenz der Retentionsindizes ΔI_{DMS} der isomeren Octane an den stationären Phasen Dimethylsulfolan und Squalan von n_3 und K_R^2 . Die eingezeichneten Geraden entsprechen der Gl.(3).

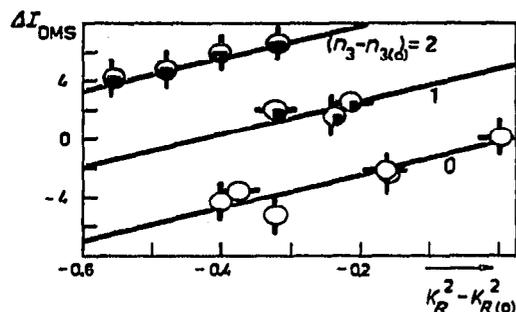


Fig. 4. Die Abhängigkeit der Differenz der Retentionsindizes ΔI_{DMS} der isomeren Hexane (—○—) und Heptane (○) an den stationären Phasen Dimethylsulfolan und Squalan von n_3 und K_R^2 . Die eingezeichneten Geraden entsprechen der Gl.(3).

Die Konstanten A_D und B_D haben für die isomeren Alkane C_6 bis C_8 folgende Werte:

	A_D	B_D
Octadecen-1-Squalan	-0.40	- 3.47
Dimethylsulfolan-Squalan	5.13	- 11.28

Aus den Gleichungssystemen (1) und (2) bzw. (1) und (3) kann man K_R^2 eliminieren:

$$I_P = 100n + a_P(n_3 - n_{3(0)}) + c_P(I_S - 100n) \quad (4)$$

bzw.

$$\Delta I = I_P - I_S = a(n_3 - n_{3(0)}) + \gamma(I_S - 100n) \quad (5)$$

Zwischen den Konstanten der Gln.(1-5) bestehen noch folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} a_P &= A_P - A_S \frac{B_P}{B_S} & c_P &= \frac{B_P}{B_S} \\ a &= A_D - A_S \frac{B_D}{B_S} & \gamma &= \frac{B_D}{B_S} \end{aligned} \quad (6)$$

Trägt man die an einer (stark polaren) Phase gemessenen Retentionsindizes isomerer Alkane als Funktion der an einer zweiten (unpolaren oder schwach polaren) Phase gemessenen Retentionsindizes (I_S - I_P -Diagramm) auf, so erhält man ein System paralleler Geraden, deren Abstände durch n_3 bestimmt werden. Das prinzipiell gleiche Ergebnis erhält man, wenn man ΔI als Funktion von I_S (oder I_P) aufträgt (s. Fig. 5).

Aus den an einer unpolaren (oder schwach polaren) und einer stark polaren stationären Phase gemessenen Retentionsindizes kann man in einem I_S - I_P -Diagramm unmittelbar die isomeren Alkane in Gruppen mit gleichen Werten von n_3 aufgliedern. Da, wie Fig. 1 am Beispiel der isomeren Octane zeigt, der Retentionsindex von isomeren Alkanen mit gleichen Werten von n_3 eine eindeutige Funktion von K_R^2 ist, ist es möglich, durch die Messung der Retentionsindizes an zwei stationären Phasen unterschiedlicher Polarität die isomeren Octane eindeutig zuzuordnen. Die quadratischen Mittelwerte der Radien höherer molekularer isomerer Alkane unterscheiden sich in einigen Fällen nur wenig, so dass dann nicht in allen Fällen eine eindeutige Zuordnung allein aus den Messungen der Retentionsindizes an zwei stationären Phasen möglich ist.

Fasst man in einem I_S - I_P -Diagramm Verbindungen zusammen, die jeweils die gleiche Anzahl primärer, sekundärer usw. Kohlenstoffatome enthalten, so liegen

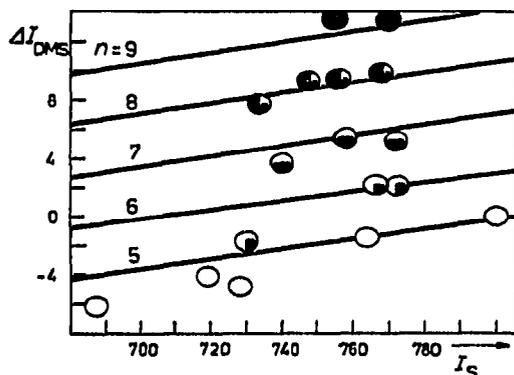


Fig. 5. Die Abhängigkeit der Differenz der Retentionsindizes ΔI_{DMS} der isomeren Octane an den stationären Phasen Dimethylsulfolan und Squalan vom Retentionsindex an Squalan.

diese Punkte, wie WALRAVEN *et al.*⁶ gezeigt haben, auf dachziegelartig angeordneten parallelen Geraden. Man kann dieses Verhalten verstehen, wenn man berücksichtigt, dass die von WALRAVEN u.a. eingeführte Code (C_{WLK}) eindeutig von den Parametern n_3 und K_R^2 abhängt. In Fig. 6 sind jeweils isomere Octane mit gleicher Anzahl

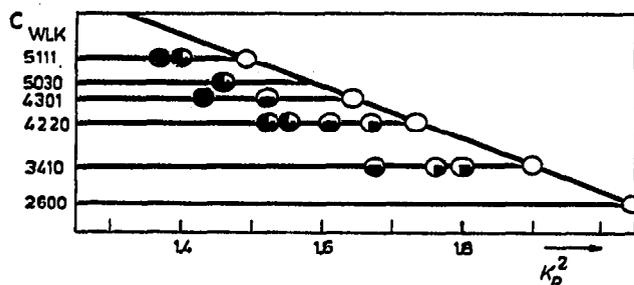


Fig. 6. Die Abhängigkeit der Code (C_{WLK}) von n_3 und K_R^2 . In der Code geben die Ziffern jeweils die Zahl der primären, sekundären usw. Kohlenstoffatome an.

primärer, sekundärer usw. Kohlenstoffatome, also Verbindungen, die die gleiche Code (C_{WLK}) haben, zusammengefasst und als Funktion von K_R^2 aufgetragen. Die (willkürliche) Ordinatoreinteilung wurde so gewählt, dass die Werte von C_{WLK} für Verbindungen mit $n_3 - n_{3(0)} = 0$ eine lineare Funktion von K_R^2 sind. Wie Fig. 6 zeigt, lässt sich C_{WLK} in erster Näherung in der Form

$$C_{WLK} = C_{WLK(0)} + A_C(n_3 - n_{3(0)}) + B_C(K_R^2 - K_{R(0)}^2) \quad (7)$$

darstellen, wobei $C_{WLK(0)}$, A_C und B_C empirisch zu bestimmende Konstanten sind. Es ist damit möglich, aus dem Gleichungssystem (1), (2) und (7) die Parameter n_3 und K_R^2 zu eliminieren. Man erhält damit in Analogie zu den obigen Gleichungen

$$I_P = I_{P(0)} + \gamma_C(I_S - 100n) + \lambda_C C_{WLK} \quad (8)$$

$I_{P(0)}$, γ_C und λ_C sind wiederum empirisch zu bestimmende Konstanten. Dies ist der analytische Ausdruck für die von WALRAVEN u.a. (s. oben) experimentell gefundenen Zusammenhänge.

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

K. ALTENBURG

- 1 K. ALTENBURG, *Gas-Chromatographie* 1968, Akademie-Verlag, Berlin, 1968, S. 1.
- 2 K. ALTENBURG, *Kolloid-Z.*, 178 (1961) 112; *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 189 (1963) 144; *Z. Chem.*, 2 (1962) 328.
- 3 D. A. TOURRES, *J. Chromatog.*, 30 (1967) 357.
- 4 J. M. DIEDEREN, *Graduation Report*, Technische Hochschule, Eindhoven, 1965 (zitiert nach Lit. 6).
- 5 K. ALTENBURG, Vortrag Tagung *Mischungen von Nichteletrolyten und zwischenmolekulare Kräfte*, Rostock, Sept. 1969; *Chem. Ges. D.D.R., Mitteilungsbl.*, 16 (1969) 149.
- 6 J. J. WALRAVEN, A. W. LADON UND A. I. M. KEULEMANS, *Chromatographia*, 1 (1968) 195.

Eingegangen am 2. September 1969