

CHROM. 5478

EMPIRISCHE KORREKTION DER PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN
RETENTIONSINDEXE VON KOHLENWASSERSTOFFEN AUF SQUALAN

N. DIMOV

Institut für Petrochemie, Sofia (Bulgarien)

UND

D. SCHOPOV

Institut für organische Chemie, BAW, Sofia (Bulgarien)

(Eingegangen am 2. Januar 1971; geänderte Fassung am 14. April 1971)

SUMMARY

Empirical correction of the physico-chemical retention indices of hydrocarbons on squalane

Peaks obtained by gas chromatography of an oil fraction of wide boiling range on squalane can be identified on the basis of corrected physico-chemical retention indices. A method is given for the calculation of the correction factors of these retention indices. The corrected physico-chemical retention indices and the retention indices after Kováts have been listed for 68 paraffinic, naphthenic and aromatic hydrocarbons.

EINFÜHRUNG

Aus den möglichen Varianten zur Identifizierung der Peaks in einem Chromatogramm, kann gegebenenfalls nur diejenige Methode praktische Bedeutung besitzen, die auf einem Gesetz beruht, das die Errechnung der Retention, bzw. der Trennung ermöglicht. Leider kann die Theorie der Gaschromatographie bis jetzt das notwendige Gesetz nicht geben. Aus den vorgeschlagenen verschiedenen empirischen und halbempirischen Methoden, die diese Lücke ausfüllen müssen, besitzt der Retentionsindex I nach Kováts^{1,2} den grössten Vorteil bei der Identifizierung der Peaks aus einem Chromatogramm. Das Interesse für diesen Index wächst in der letzten Zeit immer wieder, auf Grund des festgestellten Zusammenhangs zwischen I_{exp} und der Trennungstemperatur^{3,4}. Der Nachteil dieser Methode besteht in der Unmöglichkeit, die Trennung vor ihrer Realisierung vorherzusagen, d.h. mit dieser Methode ist es unmöglich die Zahl der Vorversuche zur Feststellung der geeignetsten Trennungstemperatur zu vermindern.

In einer früheren Arbeit⁵ wurde von uns gezeigt, dass mit Hilfe des Dampfdruckes der Kohlenwasserstoffe bei der Trennungstemperatur (p_t°) und ihres Molekularvolumens (V_{mol}) die relative Retention und daraus ihr theoretischer Retentionsindex errechnet werden kann. Da dieser Index nur p_t° und V_{mol} und keine chromatographischen Grössen enthält, wird er von uns weiterhin "physikalisch-chemischer Index" (PCI) genannt, im Gegensatz zu I nach Kováts. In derselben Arbeit wurde

gezeigt, dass zwischen PCI und I_{exp} verschiedener auf Squalan getrennten Kohlenwasserstoffe, eine Übereinstimmung existiert. Die beobachteten Unterschiede, die für einige Kohlenwasserstoffe bis zwölf I Einheiten betragen, sind immer negativ, d.h. PCI ist immer kleiner als I_{exp} . Die Konstante des Differenzzeichens deutet auf das Vorhandensein einer bestimmten Ursache hin, die unserer Meinung nach, auf die Struktur der Moleküle zurückzuführen ist, sowohl der Stoffe, die getrennt werden, als auch der flüssigen Phase, auf der die Trennung sich vollzieht und zwar abhängig von ihrer Geometrie, ihrem räumlichen Aufbau, Freiheitsgrad und freier Drehung der Atome aus ihrer Zusammensetzung u.a. Bei unserer Betrachtung einer konkreten Trennung auf Squalan wird die Aufmerksamkeit vorwiegend auf die Unterschiede zwischen den getrennten Molekülen gerichtet. Gegenwärtig sind wir nicht in der Lage, eine theoretisch begründete Grösse anzugeben, die die Unterschiede zwischen PCI und I_{exp} erklären kann, aber auf Grund der experimentellen Angaben schlagen wir eine Methode zu Errechnung des Korrektionsgliedes von PCI vor, die von der Geometrie des Moleküls abhängt. Mit dieser Methode werden die Unterschiede zwischen PCI_{kor} und I_{exp} in ihrer Grösse unbedeutend.

EXPERIMENTELLES

Die Bestimmung von I_{exp} wurde auf einer Kapillarsäule von 100 m Länge und 0.25 mm Durchmesser mit HETP ca. 1 mm, mit Squalan gefüllt, bei $70^\circ \pm 0.1^\circ$ durchgeführt. Die maximale Abweichung der I_{exp} ist ± 1 I.E. Die Grösse der Korrektion wurde als Mittelwert aller Unterschiede zwischen I_{exp} und PCI Kohlenwasserstoffe einer Klasse bestimmt.

ERRECHNUNG DES KORREKTIONSGLIEDS FÜR PCI

Die Struktur der n -Paraffine wird als Standard angenommen. Die Verzweigung der normalen Kette mit einer Methylgruppe führt eine Korrektion mit positivem Zeichen in PCI ein, deren Grösse von der Verzweigungsstelle abhängt: PCI der 2-Methylparaffine wird mit +2 I.E. korrigiert, PCI der 3- oder 4-Methylparaffine, oder genauer gesagt der Paraffine mit einem Substituenten bei einem zentralen Kohlenstoffatom, wird mit +4 I.E. korrigiert. Der Beitrag der einzelnen Substituenten ist eine Additivgrösse und für 1-, 2-, 3- oder 4-substituiertes Paraffin wird die Korrektion als eine Summe der Korrekturen der einzelnen Substituenten erhalten. Im folgenden sind einige typische Beispiele angegeben, bei denen PCI für 50° errechnet wurde:

2-Methylpentan — $PCI = 568.5$. Ein Substituent an zweiter Stelle ergibt eine Korrektion von +2 I.E. $PCI_{kor} = 570.5$ und $I_{exp} = 569.7$.

3-Methylpentan — $PCI = 580$. Ein Substituent an dritter ((Zentral-))Stelle ergibt +4 I.E. $PCI_{kor} = 584$ und $I_{exp} = 584.5$.

2,3-Dimethylpentan — $PCI = 665.5$. Ein Substituent an zweiter und ein Substituent an dritter (Zentral-)Stelle ergeben insgesamt eine Korrektion von +6 I.E. $PCI_{kor} = 671.5$ und $I_{exp} = 671.9$.

2,3,4-Trimethylpentan — $PCI = 744$. Zwei Substituenten an zweiter Stelle (2- und 4-) und ein Substituent an dritter (Zentral-)Stelle ergeben eine Korrektion von +8 I.E. $PCI_{kor} = 752$ und $I_{exp} = 752.5$.

2,2,3,3-Tetramethylpentan — $PCI = 838.5$. Zwei Substituenten an zweiter und zwei Substituenten an dritter Stelle ergeben eine Korrektur von $+12$ I.E. $PCI_{kor} = 850.5$ und $I_{exp} = 852.7$.

Wenn der nächste Substituent sich bei einem entfernten Kohlenstoffatom befindet, z.B. 2,5-Dimethylparaffin, führt er keine Korrektur ein. Keine Korrekturen führt auch der fünfatomige Ring und die Verlängerung der seitlichen Methylgruppe mit Äthylradikal ein. Aber die Verlängerung der seitlichen Methyl- mit noch einer Methylgruppe ergibt eine Korrektur von $+2$ I.E., unabhängig von der Stellung der ursprünglichen Methylgruppe, die verlängert wird. Dieselbe Korrektur ergibt auch die Verlängerung des fünf- bis sechsatomigen Rings. Einige Beispiele davon:

2,4,4-Trimethylhexan — $PCI = 799$. Korrektur insgesamt $+10$ I.E. $PCI_{kor} = 809$ und $I_{exp} = 808.3$, aber

2,2,5-Trimethylhexan — $PCI = 774.5$ und hier ergibt sich die Korrektur nur von den Substituenten an zweiter Stelle, d.h. $+4$ I.E. $PCI_{kor} = 778.5$ und $I_{exp} = 776.7$.

Cyclopentan — $PCI = 566$, $PCI_{kor} = 566$ und $I_{exp} = 566.3$.

Cyclohexan — $PCI = 663$, $PCI_{kor} = 665$ und $I_{exp} = 663.8$.

3-Methylhexan — $PCI = 673$. Diese Struktur kann als *n*-Hexan betrachtet werden, an dritter Stelle mit einer Methylgruppe substituiert, was eine Korrektur von $+4$ I.E. gibt. Sie kann aber auch als 2-Methylbutan betrachtet werden, bei dem die seitliche Methylgruppe mit einer Äthylgruppe verlängert ist und auch hier beträgt die Korrektur $+4$ I.E., da die ursprüngliche Methylgruppe sich bei einem zentralen Kohlenstoffatom im Butan befindet. Schliesslich kann sie auch als 2-Methylpentan betrachtet werden, dessen Methylgruppe an zweiter Stelle mit einer Methylgruppe verlängert ist und hier beträgt die Gesamtkorrektur wieder $+4$ I.E. Das ergibt $PCI_{kor} = 677$ und $I_{exp} = 676.4$.

Die Substituenten im Ring können als Substituenten bei zentralem Kohlenstoffatom aus gerader Kette betrachtet werden, d.h. die Korrektur beträgt $+4$ I.E. Der benachbarte Substituent führt $+2$ I.E. ein. Ein entfernter Substituent führt keine Korrektur ein, wenn er in *cis*-Stellung ist. *trans*-Stellung eines entfernten Substituenten ergibt eine Korrektur von zusätzlich $+5$ I.E. Die Verlängerung und die Verzweigung der seitlichen Ringkette werden als Fälle eines paraffinischen Kohlenwasserstoffs betrachtet. Diese Regeln werden an einigen Beispielen gezeigt:

n-Propylcyclopentan — $PCI = 827$. Einschliessen des fünfatomigen Ringes und Verlängerung des Methylsubstituenten im Ring mit einer Äthylgruppe ergeben keine Korrektur, aber ein Substituent im Ring ergibt $+4$ I.E. Auf diese Weise wird $PCI_{kor} = 831$ und $I_{exp} = 830.3$.

Isopropylcyclopentan — $PCI = 803.5$. Ein Substituent in diesem Ring ergibt $+4$ I.E., seine Verlängerung mit einer Methylgruppe noch $+2$ I.E., die Verzweigung an zweiter Stelle führt auch $+2$ I.E. ein, oder insgesamt $+8$ I.E. $PCI_{kor} = 811.5$ und $I_{exp} = 812.2$.

Äthylcyclohexan — $PCI = 827$. Zur Erweiterung des Ringes $+2$ I.E., für einen Substituenten zum Ring $+4$ I.E. und für seine Verlängerung mit einer Methylgruppe $+2$ I.E., insgesamt $+8$ I.E. $PCI_{kor} = 835$ und $I_{exp} = 834.3$.

1-*trans*-3-Dimethylcyclohexan — $PCI = 796.5$. Zur Erweiterung des Ringes $+2$ I.E., für einen Substituenten zum Ring $+4$ I.E., einen zweiten Substituenten, entfernt, aber in *trans*-Position $+5$ I.E., insgesamt 11 I.E. $PCI_{kor} = 807.5$ und $I_{exp} = 805.5$.

TABELLE I

No.	Kohlenwasserstoff	PCI_{kor}	I_{exp}
1	Cyclopentan	566	566.3
2	2,2-Dimethylbutan	537.5	537
3	2,3-Dimethylbutan	568.5	567.4
4	2-Methylpentan	570.5	569.7
5	3-Methylpentan	584	584.5
6	Benzol	644	639.7
7	Methylcyclopentan	630.5	628.6
8	Cyclohexan	665	663.8
9	2,2-Dimethylpentan	626	625.8
10	2,4-Dimethylpentan	630	629.8
11	2,2,3-Trimethylbutan	641	640.2
12	3,3-Dimethylpentan	657	659.1
13	2-Methylhexan	665.5	666.9
14	1,1-Dimethylcyclopentan	674	674
15	2,3-Dimethylpentan	671.5	671.9
16	3-Methylhexan	677	676.4
17	1-cis-3-Dimethylcyclopentan	685.5	683.5
18	1-trans-3-Dimethylcyclopentan	687.5	687.5
19	3-Äthylpentan	687	686.3
20	1-trans-2-Dimethylcyclopentan	689	689.8
21	1-cis-2-Dimethylcyclopentan	720.5	721.6
22	Methylcyclohexan	723.5	726.6
23	2,2-Dimethylhexan	719	719.7
24	1,1,3-Trimethylcyclopentan	723	724
25	2,5-Dimethylhexan	729	728.5
26	Äthylcyclopentan	735.5	734.4
27	2,4-Dimethylhexan	734.5	732.1
28	2,2,3-Trimethylpentan	736	737.3
29	1-trans-2-cis-4-Trimethyl- cyclopentan	738.5	741.3
30	3,3-Dimethylhexan	745	743.7
31	2,3,4-Trimethylpentan	752	752.5
32	1,1,2-Trimethylcyclopentan	749	749
33	2,3,3-Trimethylpentan	756.5	759.6
34	2,3-Dimethylhexan	761	760.3
35	2-Methyl-3-äthylpentan	762.5	761.5
36	2-Methylheptan	766	764.8
37	4-Methylheptan	769	767
38	3,4-Dimethylhexan	772	770.8
39	1-cis-2-trans-4-Trimethyl- cyclopentan	774	773.6
40	3-Methyl-3-äthylpentan	771.5	774.1
41	3-Äthylhexan	775	772.2
42	3-Methylheptan	774	772.2
43	1-trans-4-Dimethylcyclohexan	782	785
44	1-cis-4-Dimethylcyclohexan	801	805.5
45	1-trans-3-Dimethylcyclohexan	807.5	805.5
46	1-cis-3-Dimethylcyclohexan	781.5	785
47	1-trans-2-Dimethylcyclohexan	799.5	802
48	1-cis-2-Dimethylcyclohexan	826	830
49	1,1-Dimethylcyclohexan	783.5	786
50	2,2,4-Trimethylpentan	689.5	690.3
51	Äthylcyclohexan	835	834.3
52	Isopropylcyclopentan	811.5	812.2
53	n-Propylcyclopentan	831	830.3
54	1-Methyl-cis-2-äthylcyclopentan	818.5	821.1
55	1-Methyl-1-äthylcyclopentan	792	793
56	2,2,4,4-Tetramethylpentan	770	773

TABELLE I (Fortsetzung)

No.	Kohlenwasserstoff	PCI_{kor}	I_{exp}
57	2,2,5-Trimethylhexan	778.5	776.7
58	2,4,4-Trimethylhexan	809	808.3
59	2,2,3,4-Tetramethylpentan	815.5	820.1
60	2,2,3,3-Tetramethylpentan	850.5	852.7
61	2,3,3,4-Tetramethylpentan	856	858.9
62	2-Methyloctan	864	864.7
63	3,3-Diäthylpentan	875	877.5
64	Toluol	746	746.8
65	Äthylbenzol	834	834
66	<i>p</i> -Xylol	846	850
67	<i>m</i> -Xylol	849.5	852.3
68	<i>o</i> -Xylol	870	870.7

Die Überführung der räumlichen Lage der Paraffin- und Naphthenmoleküle in einer flächenartigen Stellung von C=C und besonders der aromatischen Kohlenwasserstoffe, führt eine negative Korrektur ein. Ihre Grösse wird in einer folgenden Mitteilung behandelt. Insbesondere für Benzol beträgt sie -40 I.E. Ein oder zwei Methylsubstituenten im aromatischen Ring üben einen geringen Einfluss auf die relative Retention aus und ihr Beitrag ist in erster Annäherung ein und derselbe $+5$ I.E. In der Tabelle I sind die korrigierten PCI und I_{exp} für 68 Kohlenwasserstoffe angegeben, die im Temperaturbereich von 40 bis 150° siedend. I_{exp} sind aus Lit. 3 und 6 genommen. Die Werte der bei 70° fehlenden Indexe wurden von uns experimentell bestimmt.

ERGEBNISSE

Aus den Angaben der Tabelle I ist ersichtlich, dass der korrigierte PCI sich sehr gut I_{exp} nähert. Von den unter 100° siedenden Kohlenwasserstoffen haben nur vier Verbindungen einen grösseren Unterschied als 2 I.E. zwischen PCI_{kor} und dem Retentionsindex nach Kováts. Mit der Erhöhung des Siedepunktes der analysierten Kohlenwasserstoffe werden die Unterschiede im allgemeinen etwas grösser, aber sie betragen wieder *ca.* 2 I.E.; nur sieben aus den unter 150° siedenden Kohlenwasserstoffen zeigen Unterschiede, die grösser als 3 I.E. sind, aber keiner ist grösser als 5 I.E. Ausserdem sind die angegebenen I_{exp} vorwiegend aus Arbeit⁶ gewählt. In einigen neueren Arbeiten, z.B. Lit. 7, findet man neue Werte für I einiger Naphthene; im Vergleich zu diesen Angaben, besitzen PCI_{kor} noch nähere Werte. So ergeben z.B. die Unterschiede zwischen PCI_{kor} und I für Cyclohexan o und für Methylcyclohexan 1.5 I.E. Vorausgesetzt, dass zwischen den experimentellen Retentionsindizes nach Kováts, in verschiedenen Laboratorien bestimmt, Unterschiede vorkommen können, die für die Naphthene und die aromatischen Kohlenwasserstoffe grösser als 2 I.E. sein werden^{6,8}, und dass die Unterschiede zwischen I_{exp} und I , berechnet nach ALTENBURG⁹, noch grösser sind, ist die beobachtete Übereinstimmung zwischen PCI_{kor} und I_{exp} einerseits ein guter Beweis für die Zuverlässigkeit der Errechnungsmethode von PCI_{kor} und andererseits würde diese Übereinstimmung die Verwendung von PCI_{kor} zum Voraussagen des Verhaltens der Kohlenwasserstoffe in ihrer Trennung auf Squalan bei verschiedenen Temperaturen ermöglichen.

LITERATUR

- 1 E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 206.
- 2 A. WEHRLI UND E. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- 3 D. A. TOURRES, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 357.
- 4 O. WÍČAROVA, J. NOVÁK UND J. JANÁK, *J. Chromatogr.*, 51 (1970) 3.
- 5 N. DIMOV UND D. SHOPOV, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 170.
- 6 R. HIVELY UND R. HINTON, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 203.
- 7 G. D. MITRA UND N. C. SAHA, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 95.
- 8 L. S. ETTRE, *J. Chromatogr.*, 24 (1966) 335.
- 9 K. ALTENBURG, in H. G. STRUPPE (Herausgeber), *Gas Chromatographie 1968*, Akademie-Verlag, Berlin.

J. Chromatogr., 63 (1971) 223-228