

CHROM. 12,729

## Note

### Zur Abhängigkeit des relativen molaren Response-Faktors isomerer Alkane von der Molekülform

KURT ALTENBURG

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Rudower Chaussee 5, DDR-1199 Berlin (D.D.R.)

(Eingegangen am 30. Januar 1980)

In vorangegangenen Mitteilungen war gezeigt worden, dass für isomere Alkane der Kovatssche Retentionsindex<sup>1,2</sup> und seine Temperaturabhängigkeit<sup>3</sup> Funktionen des quadratischen Mittelwertes des Radius<sup>4</sup> sind. Im folgenden soll dargestellt werden, dass auch der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessene "relative molare Response-Faktor" (RMR) eine eindeutige Funktion des quadratischen Mittelwertes des Radius ist.

Der RMR-Faktor vermittelt den Zusammenhang zwischen der molaren Konzentration einer Komponente  $i$  und der experimentell bestimmten Peakfläche des Gaschromatogramms. Er ist wie folgt definiert:

$$(\text{RMR})_i = \frac{\varphi_i/[V_i(\rho_i/M_i)]}{\varphi_0/[V_0(\rho_0/M_0)]} \cdot 100 \quad (1)$$

$\varphi$  ist die Peakfläche,  $V$  das Probenvolumen,  $M$  die (relative) Molekülmasse und  $\rho$  die Dichte (Lit. 5). Durch den Index  $i$  bzw. 0 wird die zu untersuchende Substanz bzw. eine Vergleichssubstanz, im allgemeinen Benzen, gekennzeichnet.

#### DER QUADRATISCHE MITTELWERT DES RADIUS EINES MOLEKÜLS

Der quadratische Mittelwert des Radius eines Moleküls ist wie folgt definiert<sup>4</sup>:

$$\overline{R^2} = \frac{1}{m} \sum_i m_i \overline{r_i^2} \quad \text{mit } m = \sum_i m_i \quad (2)$$

$m$  ist die Gesamtmasse des Moleküls,  $m_i$  die Masse des  $i$ -ten Atoms und  $r_i$  der Abstand dieses Atoms vom Schwerpunkt des Moleküls. Bei nichtstarrten Molekülen ist über alle möglichen Konformationen des Moleküls zu mitteln. Der quadratische Mittelwert des Radius ist proportional dem mittleren Trägheitsmoment eines Moleküls, er wird umso kleiner je kompakter ein Molekül gebaut ist. Ersetzt man ein Molekül näherungsweise durch gleichartige Bausteine, die die gleiche sterische Anordnung haben wie die Kohlenstoffatome des Alkanmoleküls, so kann man für bestimmte Molekülmodelle den quadratischen Mittelwert des Radius mittels ein-

facher Abzählverfahren berechnen<sup>4,6,7</sup>. Die für das Modell der frei drehbaren Valenzwinkelkette (freie Drehbarkeit um jede Einfachbindung unter Berücksichtigung des Tetraederwinkels) berechneten quadratischen Mittelwerte der auf die Länge einer C-C-Bindung  $a_1$  bezogenen Radien  $K^2 = \bar{R}^2/a_1^2$  der acyclischen isomeren Alkane  $C_5$

TABELLE I

DIE AUF DIE LÄNGE EINER C-C-BINDUNG  $a_1$  BEZOGENEN QUADRATISCHEN MITTELWERTE DER RADIIEN  $K^2 = \bar{R}^2/a_1^2$ , EXPERIMENTELL BESTIMMTE<sup>5</sup>  $(RMR)_{ex}$  UND MITTELS GLEICHUNG 5 BZW. 6 BERECHNETE  $(RMR)_{th}$  RELATIVEN MOLAREN RESPONSE-FAKTOREN DER ACYCLISCHEN ALKANE  $C_5$  BIS  $C_9$  UND DER DIMETHYL-CYCLOPENTANE

Verbindung	$K^2$	$(RMR)_{ex}$	$(RMR)_{th}$
<i>n</i> -Pentan	1.1048	106.8	107.8
2-Methylbutan	0.9511	104.5	103.1
2,2-Dimethylpropan	0.8000	97.6	98.5
<i>n</i> -Hexan	1.4132	122.6	124.3
2-Methylpentan	1.2510	120.4	119.4
3-Methylpentan	1.1965	118.8	117.7
2,2-Dimethylbutan	1.0370	112.9	112.8
2,3-Dimethylbutan	1.0895	114.8	114.4
<i>n</i> -Heptan	1.7271	139.4	140.9
2-Methylhexan	1.5672	136.7	136.1
3-Methylhexan	1.4865	134.1	133.6
3-Ethylpentan	1.4059	132.1	131.2
2,2-Dimethylpentan	1.3288	129.4	128.8
2,3-Dimethylpentan	1.3273	130.9	128.8
2,4-Dimethylpentan	1.4074	130.7	131.2
3,3-Dimethylpentan	1.2487	125.4	126.4
2,2,3-Trimethylbutan	1.1701	122.2	124.0
<i>n</i> -Oktan	2.0449	155.7	157.7
2-Methylheptan	1.8913	152.8	153.0
3-Methylheptan	1.7984	151.2	150.2
4-Methylheptan	1.7673	149.9	149.3
3-Ethylhexan	1.6744	148.3	146.4
2,2-Dimethylhexan	1.6464	146.2	145.6
2,3-Dimethylhexan	1.6142	146.2	144.6
2,4-Dimethylhexan	1.6449	146.4	144.5
2,5-Dimethylhexan	1.7377	147.6	148.4
3,3-Dimethylhexan	1.5230	141.4	141.8
3,4-Dimethylhexan	1.5525	143.5	142.7
2-Methyl-3-Ethylpentan	1.5214	141.9	141.8
3-Methyl-3-Ethylpentan	1.4306	137.6	139.0
2,2,3-Trimethylpentan	1.4010	137.5	138.1
2,2,4-Trimethylpentan	1.4931	141.5	140.9
2,3,3-Trimethylpentan	1.3698	135.1	137.1
2,3,4-Trimethylpentan	1.4612	138.6	139.9
Ethyl-cyclopentan	1.2929	127.7	126.6
1,1-Dimethylcyclopentan	1.1235	120.9	120.0
<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclopentan	1.1266	119.6	120.1
<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclopentan	1.1810	122.2	122.2
<i>cis</i> -1,3-Dimethylcyclopentan	1.2196	122.8	123.7
<i>trans</i> -1,3-Dimethylcyclopentan	1.2741	125.0	125.8

bis  $C_8$  und der Dimethylcyclopentane sind in Tabelle I zusammengestellt<sup>4,7</sup> (bei diesen Berechnungen wird der Ring als eben vorausgesetzt).

In einer Reihe von Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass zahlreiche physikalische Eigenschaften  $Y$  reiner isomerer Alkane und von Gemischen einfacher Funktionen von  $N$  (der Zahl der Kohlenstoffatome) und  $K^2$  sind<sup>8-13</sup>:

$$Y = Y(N; K^2) \quad (3)$$

Diese Beziehung kann man in eine Reihe entwickeln<sup>14</sup> und erhält schliesslich einen Ausdruck der Form

$$Y = A_0 + A_1N + A_2K^2 + A_{11}N^2 + A_{22}(K^2)^2 + A_{12}NK^2 + \dots \quad (4)$$

Die  $A_{ij}$  sind Konstante, die aus empirischen Daten mittels der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt werden können.

Einige Eigenschaften hängen noch von der "Platt-number"  $n_3$  ab; sie gibt an, wieviel Paare von C-Atomen existieren, die jeweils durch drei Bindungen voneinander getrennt sind. In diesem Falle sind in Gleichung 4 noch Terme der Form  $n_3$ ,  $n_3^2$ ,  $n_3N$ ,  $n_3K^2$  usw. zu berücksichtigen.

#### DIE ABHÄNGIGKEIT DES RMR-FAKTORS VOM QUADRATISCHEN MITTELWERT DES RADIUS

Systematische Messungen des RMR-Faktors isomerer Alkane sind in letzter Zeit von Carson und Lege<sup>5</sup> durchgeführt worden. In Tabelle I sind diese Daten zusammengestellt. Die Autoren<sup>5</sup> haben jeweils zwei unabhängige Bestimmungen des RMR-Faktors durchgeführt. Die Tabelle I enthält die auf eine Stelle nach dem Komma gerundeten Mittelwerte. In Fig. 1 und 2 sind diese Werte für die isomeren Heptane und Octane und als Beispiel für Cyclo-Alkane, für die Dimethylcyclo-

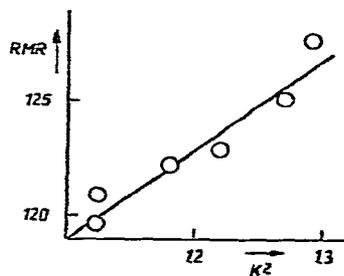
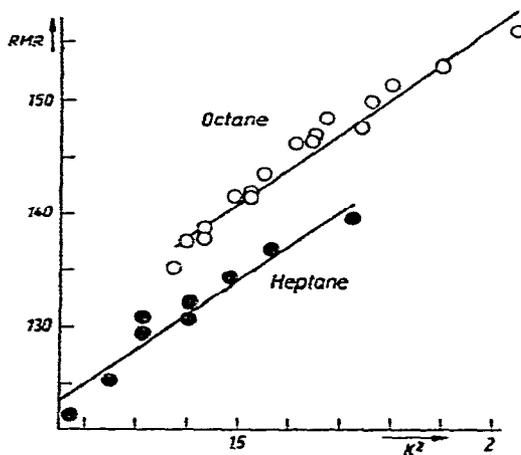


Fig. 1. Abhängigkeit des RMR-Faktors der isomeren Heptane ● und Octane ○ von  $K^2$ .

Fig. 2. Abhängigkeit des RMR-Faktors der isomeren Dimethylcyclopentane von  $K^2$ .

pentane als Funktion von  $K^2$  dargestellt. Innerhalb der Reihen der isomeren Verbindungen besteht weitgehend ein linearer Zusammenhang. Zur analytischen Darstellung (s. Gleichung 4) genügt es, die linearen Terme dieser Gleichung zu berücksichtigen. Eine Ausgleichsrechnung ergibt für die acyclischen isomeren Alkane  $C_5$  bis  $C_8$ :

$$(\text{RMR})_{C_5 \dots C_8} = 38.73 + 7.08 N + 30.49 K^2 \quad (5)$$

Für die Dimethylcyclopentane erhält man entsprechend

$$(\text{RMR})_{\text{Dimethylcyclopentane}} = 76.13 + 39.00 K^2 \quad (6)$$

Die Standardabweichung beträgt bei den isomeren Alkanen  $C_5$  bis  $C_8$  1.2 Einheiten und bei den Dimethylcyclopentanen 0.9 Einheiten. Sie liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Unsicherheit der experimentellen Ergebnisse.

Auch für andere Reihen der Cycloalkane ergeben sich lineare Zusammenhänge zwischen RMR und  $K^2$ ; die Neigung der Geraden ist jedoch für die Reihen unterschiedlich. Eine signifikante Abhängigkeit der Eigenschaften von der "Platt-number"  $n_3$  konnte in keinem Falle festgestellt werden. Die mittels Gleichungen 5 und 6 berechneten RMR-Werte sind in Tabelle I den experimentellen Daten gegenübergestellt.

#### ZUR DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Der RMR Faktor hängt von der unterschiedlichen Differenz der Wärmeleitfähigkeit Substanz-Trägergas ab. Die Wärmeleitfähigkeit ihrerseits wird massgeblich durch die zwischenmolekulare Wechselwirkung bestimmt. Die Untersuchung der Abhängigkeit anderer Eigenschaften von quadratischen Mittelwert des Radius haben gezeigt<sup>8-13</sup>, dass diese Abhängigkeit im wesentlichen durch die unterschiedliche zwischenmolekulare Wechselwirkung der verschiedenen Isomeren bedingt ist.

#### LITERATUR

- 1 K. Altenburg, in H. G. Struppe (Herausgeber), *Gas Chromatographie Berlin*, Academic-Verlag, Berlin, 1968, S. 1.
- 2 K. Altenburg, *J. Chromatogr.*, 45 (1969) 306.
- 3 K. Altenburg, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 167.
- 4 K. Altenburg, *Kolloid-Z.*, 178 (1961) 112.
- 5 J. W. Carsoa und G. Lege, *J. Chromatogr. Sci.*, 16 (1978) 507.
- 6 K. Altenburg, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 260 (1979) 981.
- 7 K. Altenburg, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 228 (1965) 120; desgl., 230 (1965) 13; desgl., 231 (1966) 77.
- 8 K. Altenburg, *Proc. 1st Int. Conf. Calorimetry and Thermodynamics*, Warsaw, 1969, p. 575; und frühere Arbeiten.
- 9 H. Richter, *Chem.-Ztg.*, 95 (1971) 916.
- 10 H. Bauer, *VDI-Forschungsbericht 556*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1973, p. 1.
- 11 E. Kuss, *DGMK-Forschungsbericht 4510*, Deutsche gesellschaft für Mineralöl wissenschaft und Kohlechemie e.V., Hamburg, 1976, p. 1.
- 12 D. Richon, D. Patterson und G. Turrell, *Chem. Phys.*, 16 (1976) 61.
- 13 P. Tancredi, P. Bothorel, P. De St. Romain und D. Patterson, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. II*, 73 (1977) 15, 29.
- 14 K. Altenburg, *Chem. Techn.*, im Druck.