

МАЙМУ ВЯЛИМЕТС, СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ C₅—C₁₀ НА ТВИНЕ 80

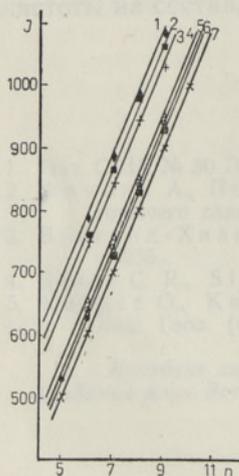
В настоящем сообщении, являющемся продолжением работы [1], приводятся элюционные характеристики — индексы удерживания (I) и удельные удерживаемые объемы (V_g) — при температурах 56,5 и 100 °C на твине 80 для некоторых n -алкенов, n -алкинов и цикланов C₅—C₁₀. Эти данные могут быть использованы для качественного определения указанных углеводородов в аналитической практике.

Работа проводилась на хроматографе фирмы «Shandon» с радиоактивным детектором. В качестве неадсорбирующегося вещества применялся водород, в качестве термостатирующих жидкостей — ацетон и вода. Использовалась колонка из меди длиной 2,9 м и внутренним диаметром 4 мм. Газом-носителем служил аргон со скоростью 50 мл/мин. Твин 80 наносили на хромосорб W (фракция 45—60 меш) в количестве 20% от веса последнего. Общий вес насадки в колонке составлял 13,92 г. Число теоретических тарелок колонки по n -октану при 56,5° составляло 1785. Газохроматографические показатели определялись по общеизвестным методам [2, 3].

Результаты, приведенные в табл. 1, являются средними значениями не менее трех параллельных определений. Из табл. 1 видно, что удельные удерживаемые объемы в области C₇—C₁₀ прямо пропорционально увеличиваются с удлинением углеродной цепи.

Линейные зависимости между логарифмом удельного удерживаемого объема ($\lg V_g$), а также индексом удерживания и числом атомов углерода в молекуле (рисунок), выражаемые общими формулами $\lg V_g = a + bn$ и $I = a_i + b_i \cdot n$, позволяют предсказать эти характеристики для других членов данного гомологического ряда. Значения констант a , b , a_i , b_i приведены в табл. 2.

При равном числе атомов углерода в молекуле наивысшими значениями V_g обладают n -алкины, наименьшими — n -алканы, а n -алкены занимают промежуточное положение.



Зависимость индексов удерживания от числа атомов углерода в молекуле для n -алканов, n -алкенов, n -алкинов.
 Обозначения кривых: 1 — алкины-2, 2 — алкины-1, 3 — алкины-3, 4 — цис-алкены-2, 5 — транс-алкены-2, 6 — цис-алкены-3, транс-алкены-3, алкены-1, 7 — n -алканы.

Таблица 1

Удельные удерживаемые объемы и индексы удерживания *n*-алканов, *n*-алкенов, *n*-алкинов и цикланов C₅—C₁₀ на твине 80

Углеводороды	56,5 °С		100 °С	
	V _g	Индекс удерживания	V _g	Индекс удерживания
1	2	3	4	5
<i>n</i> -Пентан	8,87	500	3,57	500
Пентен-1	10,38	521,57	4,51	529,23
Пентен-2	13,57	550,76	6,02	565,15
Пентин-1	32,36	651,67	12,11	659,62
Пентин-2	45,36	691,63	15,05	690,51
<i>n</i> -Гексан	21,07	600	7,96	600
Гексен-1	26,55	621,9	9,59	626,11
<i>транс</i> -Гексен-2	29,31	639,46	10,65	641,39
<i>цис</i> -Гексен-2	31,65	647,59	11,68	654,51
<i>транс</i> -Гексен-3	26,69	628,29	9,68	628,98
<i>цис</i> -Гексен-3	27,19	630,49	10,05	632,80
Гексин-1	76,47	751,97	23,32	756,92
Гексин-2	97,10	783,18	29,11	792,00
Гексин-3	78,02	756,86	22,36	750,04
<i>n</i> -Гептан	48,64	700	16,09	700
Гептен-1	59,47	722,8	18,76	725,11
<i>транс</i> -Гептен-2	72,38	747,82	21,29	740,20
<i>цис</i> -Гептен-2	71,05	748,99	23,00	755,14
<i>транс</i> -Гептен-3	60,61	726,49	18,70	725,55
<i>цис</i> -Гептен-3	61,13	728,40	19,38	731,60
Гептин-1	171,80	852,29	47,19	864,88
Гептин-2	220,46	883,55	55,12	890,11
Гептин-3	159,47	843,57	40,28	843,82
<i>n</i> -Октан	111,67	800	30,89	800
Октен-1			36,58	825,51
<i>транс</i> -Октен-2			39,99	839,88
<i>цис</i> -Октен-2			42,51	851,56
<i>транс</i> -Октен-3			36,65	824,75
<i>цис</i> -Октен-3			37,02	828,83
<i>транс</i> -Октен-4			35,71	819,36
<i>цис</i> -Октен-4			37,98	830,10
Октин-1			98,46	982,20
Октин-2			103,07	988,26
Октин-3			77,36	943,42
Октин-4			70,46	932,77
<i>n</i> -Нонан	252,13	900	58,76	900
Нонен-1			70,00	928,62
<i>транс</i> -Нонен-2			76,83	939,44
<i>цис</i> -Нонен-2			81,05	951,99
<i>транс</i> -Нонен-3			68,79	924,35
<i>цис</i> -Нонен-3			72,34	929,88
<i>транс</i> -Нонен-4			67,35	920,01
<i>цис</i> -Нонен-4			70,92	926,48
Нонин-1			164,29	1063,02
Нонин-2			192,71	1087,51
Нонин-3			134,64	1029,89
Нонин-4			133,95	1029,48
<i>n</i> -Декал			111,09	1000
Децин-1			288,95	1153,35
Децин-2			359,12	1183,65
Децин-3			270,71	1140,38
Децин-4			234,40	1125,84
Децин-5			244,95	1125,63
Ундекал			210,99	1100
Додекал			398,27	1200

1	2	3	4	5
Циклопентан	22,42	607,43	9,25	621,33
Метилциклопентан	35,47	658,79	13,76	680,91
Этилциклопентан	85,09	767,63	27,45	782,41
1-Пропилциклопентан			51,60	880,25
1-Бутилциклопентан			96,32	977,01
1-Пентилциклопентан			177,08	1073,28
Циклогексан	50,29	704,02		
Метилциклогексан	78,75	758,04		
Этилциклогексан	95,01	870,22		

Удерживание *n*-алкинов зависит от положения тройной связи в молекуле и увеличивается по мере перемещения последней из положения 3 в положение 2. Алкины-1 выходят после алкинов-3, но до алкинов-2.

Таблица 2

Значения констант a , b , a_i , b_i

Углеводороды	a	b	a_i	b_i
<i>n</i> -Алканы	-0,7401	0,2785	0,00	100,00
Алкены-1	-0,7442	0,2880	20,39	100,79
<i>транс</i> -Алкены-3	-0,7207	0,2847	36,93	98,53
<i>цис</i> -Алкены-3	-0,7102	0,2853	39,43	98,85
<i>транс</i> -Алкены-2	-0,6756	0,2849	44,86	99,38
<i>цис</i> -Алкены-2	-0,6014	0,2791	61,65	98,89
Алкины-3	-0,2710	0,2690	168,11	96,67
Алкины-1	-0,2906	0,2786	162,42	100,12
Алкины-2	-0,1894	0,2749	199,31	98,58

Удерживание *n*-алкенов определяется их геометрической конфигурацией, а также положением двойной связи в молекуле. Как и в случае *n*-алкинов, элюционные характеристики *n*-алкенов увеличиваются по мере удаления кратной связи от центра углеродной цепи. Значения V_g и I *цис*-изомеров выше по сравнению с *транс*-изомерами при одинаковом положении двойной связи в молекуле. Наивысшими значениями V_g и I обладают *цис*-алкены-2, а наименьшими — *транс*-алкены-3, а *n*-алкены-1 совпадают с *транс*-алкенами-3.

По увеличению элюционных характеристик вышеуказанные ненасыщенные углеводороды при равном числе атомов углерода могут быть расположены в следующий ряд: *n*-алкан, алкен-1 и *транс*-алкен-3, *цис*-алкен-3, *транс*-алкен-2, *цис*-алкен-2, алкин-3, алкин-1, алкин-2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен Ю., Кудрявцева Л., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 13, 234 (1964).
2. Успехи газовой хроматографии, ред. Вигдергауз М. С., вып. 2, Казань, 1970.
3. Кудрявцева Л., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ. матем. и техн. н., 15, 113 (1966).

MAIMU VALIMETS, SILVIA RANG, O. EISEN

MÖNEDE SÜSIVESINIKE GAASIKROMATOGRAAFILISED NÄITAJAD, MÄÄRATUD TWEEN 80 ABIL

Tween 80 abil määrati *n*-alkeenide, -alküünide ja tsüklaanide C₅...C₁₀ retentsiooniindeksid ning eriväljumismahud temperatuuridel 56,5 ja 100° C. Selgus, et *n*-alkeenide ja -alküünide retentsiooniindeksid suurenevad järjekorras 1-alkeen — *trans*-3-alkeen — *cis*-3-alkeen — *trans*-2-alkeen — *cis*-2-alkeen — 3-alküün — 1-alküün — 2-alküün.

Esitatakse võrrandid, mis võimaldavad määrata retentsiooniindeksite ja eriväljumismahude olenevust süsinikuaatomite arvust molekulis.

MAIMU VALIMETS, SILVIA RANG, O. EISEN

GAS CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF SOME HYDROCARBONS C₅—C₁₀ ON TWEEN 80

The retention indexes of some *n*-alkenes, *n*-alkynes and cyclanes C₅—C₁₀ have been determined on tween 80 at temperatures 56.5 and 100° C.

The retention indexes of *n*-alkenes and alkynes increase in the following order: alkene-1 and *trans*-3-alkene, *cis*-3-alkene, *trans*-2-alkene, *cis*-2-alkene, 3-alkyne, 1-alkyne, 2-alkyne. Variations of retention indexes with the number of carbon atoms have been investigated.