

Л. КУДРЯВЦЕВА, С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящем сообщении приводятся некоторые данные о газохроматографических свойствах ряда кетонов, сложных и простых эфиров, спиртов, хлор- и бромпроизводных насыщенных углеводородов на твинах 80 и 20. Определялись три показателя:

1) значения относительных времен удерживания (τ_R) соединений по отношению к бензолу, время удерживания которого принималось за единицу;

2) индекс удерживания (I_i) [1], рассчитанный с помощью формул

$$I_i = I_n + a, \quad a = \frac{\lg \tau_i - \lg \tau_n}{\lg \tau_{n+1} - \lg \tau_n} 100,$$

где I_n — индекс парафина с n углеводородными атомами, принятый равным 100 n ,

τ_i — время удерживания исследуемого компонента i ,

τ_n — время удерживания парафина, содержащего n атомов углерода,

τ_{n+1} — время удерживания парафина, содержащего $n + 1$ атомов углерода, причем соблюдается условие

$$\tau_n < \tau_i < \tau_{n+1};$$

3) относительная молярная чувствительность (R_i), рассчитанная по формуле [2]

$$R_i = \frac{\Pi_i/x_i}{\Pi_6/x_6} 100,$$

где Π_i и Π_6 — площади пиков исследуемого компонента (i) и бензола (6) на хроматограмме, полученные умножением высоты пика на его ширину на уровне половины высоты,

x_i и x_6 — молярная концентрация в смеси компонента и бензола соответственно.

Вследствие отсутствия подобных систематических данных в литературе приведенные в настоящей статье данные могут быть использованы

для качественного (τ_R и I_i) и количественного (R_i) определения кислородных соединений и галогенопроизводных жирного ряда.

Газохроматографические показатели определялись при температурах 100, 150 и 180°С. Показатели τ_R и R_i рассчитывались на основании хроматограмм смесей компонент — бензол при весовом отношении последних $\sim 1:1$, индекс I вычислялся по результатам анализа трехкомпонентных смесей, состоящих из двух парафинов и исследуемого компонента в примерно равных весовых количествах.

Для определения показателей применялись четыре колонки с внутренним диаметром 4 мм. Жидкая фаза составляла 20% от веса наполнителя. Характеристика колонок приводится в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика газохроматографических колонок

№ колонки	Жидкая фаза	Твердый носитель с величиной зерен	Длина колонки, м	Число теоретических тарелок по бензолу при 100°
1 } 2* }	Твин 80	Хромосорб, 45—60 меш	3	1800
3	Твин 20			1202
4	Твин 80	Силоцель, 60—72 меш	6	1157 3894

* Меньшая эффективность колонки № 2 объясняется продолжительным использованием ее до проведения настоящей работы.

В качестве газа-носителя применялся гелий со скоростью 50 мл/мин. На колонке № 1 определялись показатели кетонов, сложных и простых эфиров; на колонке № 2 — показатели спиртов и галогенопроизводных. Данные, полученные с помощью этих колонок, иллюстрируют общие закономерности изменения газохроматографических показателей. Сделанные на основе этих закономерностей заключения подтверждаются данными, полученными для ряда соединений на колонках № 3 и 4. Сравнительные данные приведены в табл. 2, 3, 4.

Эти таблицы дают возможность проследить следующие закономерности в изменении значений показателей.

Относительные времена удерживания (τ_R) большинства исследованных соединений уменьшаются с ростом рабочей температуры. Абсолютная величина температурного измерения τ_R увеличивается с ростом температуры кипения соединения (с увеличением абсолютного значения τ_R). Лишь для некоторых легко кипящих соединений (табл. 2: № 1, 14, 18, 19, 48—51, 57—61) τ_R при изменении температуры от 100 до 150° и от 150 до 180° либо остается неизменной, либо несколько увеличивается.

Кетоны, сложные эфиры и галогенопроизводные, характеризующиеся близкими значениями температур кипения, имеют близкие значения τ_R , значительно превышающие τ_R соответствующих простых эфиров, в то время как относительные времена удерживания соответствующих спиртов превышают значения τ_R всех остальных исследованных соединений. Согласно значениям относительных времен удерживания соединения с близкими температурами кипения можно расположить в следующий ряд: спирты > кетоны, галогенопроизводные, сложные эфиры > простые эфиры.

В рядах соединений одной природы изо соединения характеризуются

меньшим значением τ_R , чем соответствующие нормальные соединения. Кетоны с симметричным строением молекул обладают меньшим значением τ_R , чем их несимметричные изомеры, ацетаты характеризуются меньшим значением τ_R , чем их изомеры в ряду формиатов (имеющие также более высокую температуру кипения), и, наконец, τ_R хлоропроизводных значительно меньше τ_R соответствующих бромопроизводных.

Значения относительных времен удерживания в рядах кетонов, сложных и простых эфиров с ростом температур кипения соединений растут на твине 20 «быстрее», чем на твине 80, и тем «быстрее», чем выше рабочая температура. Если τ_R начальных членов рядов на твине 80 превышает τ_R на твине 20, то для более высококипящих членов наблюдается, как правило, обратная закономерность.

Значения относительных времен удерживания спиртов при 100° на твине 80 меньше, чем на твине 20. При более высоких рабочих температурах с ростом температуры кипения спиртов характер изменения τ_R на твине 80 и твине 20 обратен наблюдаемому в случае кетонов, сложных и простых эфиров.

Относительные времена удерживания галогенопроизводных, определенные на твине 80 при температурах 100 и 150°, выше соответствующих значений τ_R на твине 20, а для температуры 180° результат сравнения соответствующих значений τ_R бромопроизводных аналогичен результату сравнения для кетонов, сложных и простых эфиров.

Значения τ_R спиртов и галогенопроизводных на колонке № 4, несмотря на различную длину и другую твердую фазу, практически равны соответствующим значениям, полученным на колонке № 2.

Индекс удерживания (I_i) соединений, указывающий расположение их пиков на хроматограмме между пиками соответствующих парафинов, проясляет, в целом, такую же закономерность изменения, что и значения относительных времен удерживания. Однако в отличие от одинакового характера температурного изменения τ_R у всех исследованных соединений (уменьшение τ_R с ростом рабочей температуры), температурная производная индекса удерживания для всех соединений, кроме спиртов, имеет положительный знак, в то время как значение I_i спиртов уменьшается с ростом температуры.* Следует отметить также меньшее абсолютное значение этой производной у спиртов.

Значение относительной молярной чувствительности определялось лишь для оптимальных условий газохроматографического анализа (симметричные пики средней ширины) и для соединений высокой степени чистоты.

В табл. 4 приводятся результаты определения R_i при разных температурах на твинах 80 и 20. Для сравнения приводим также некоторые имеющиеся в литературе данные [4, 6].

Следует отметить, что данные, приводимые разными авторами, различаются между собой.** Значения R_i большинства соединений, полученные в настоящей работе и определенные в разных условиях (при разных температурах и на разных жидких фазах), также заметно отличаются как друг от друга, так и, в большинстве случаев, от данных литературы.

Меньшие колебания в значениях R соединения наблюдаются у спиртов и галогенопроизводных, вместе с тем они и ближе к данным литературы.

* Неподчинение указанному правилу, наблюдаемое в нескольких случаях, объясняется, на наш взгляд, погрешностью определения I_i .

** Это справедливо и для R парафинов, которые здесь не приводятся (см. [3, 4]).

Таблица 2

**Относительные времена
удерживания некоторых соединений и галогенопроизводных**

Соединение	$t_{\text{кип}}$, °C	Колонки № 1 и 2			Колонка № 3			Колонка № 4		
		100°	150°	180°	100°	150°	180°	100°	150°	180°
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кетоны										
Ацетон	56,3	0,55	0,56	—	0,40	0,41	0,40			
Метилэтилкетон	79,5	1,00	0,75	—	0,76	0,73	0,72			
Метилпропилкетон	101,9	1,48	1,13	—	1,30	1,25	1,16			
Метилизобутилкетон	116,1	1,82	1,40	—	1,63	1,47	1,40			
Метилбутилкетон	127,2	2,76	2,02	—	2,58	2,06	2,02			
Метилизопентилкетон	143— 145,5	4,06	2,96	—	3,84	2,96	2,63			
Метилгексилкетон	173,5	9,85*	5,23	—	9,70*	6,36*	5,29*			
Метилгептилкетон	195,3	17,75	8,58	7,99	18,68*	10,73*	8,44*			
Диэтилкетон	101,7	1,44	1,18	—	1,32	1,22	1,16			
Этилпропилкетон	125	2,29	1,72	—	2,21	1,87	1,65			
Этилбутилкетон	146,5— 147	4,27	2,93	2,70	4,37	3,29	2,78			
Этилизопентилкетон	160	5,31	3,65	3,44	5,65	3,98	2,57			
Этилгептилкетон	203	28,3	11,9	11,54	29,79*	15,68*	11,59*			
Диизопропилкетон	125,3	1,76	1,41	—	1,67	1,55	1,55			
Ди- <i>n</i> -пропилкетон	144	3,58	2,61	—	3,53	2,81	2,63			
Ди- <i>n</i> -бутилкетон	102,3 (44,3 мм)	12,80	7,77	6,87	12,96	8,21	5,28			
Ди- <i>n</i> -пентилкетон	223	—	18,0	17,6	—	21,76*	15,61*			
Сложные эфиры										
Метилформиат	31,9	0,29	—	—	0,21	0,30	—			
Пропилформиат	81,3	0,83	0,83	—	0,82	0,74	0,73			
Бутилформиат	106,3	1,58	1,30	—	1,62	1,49	1,33			
Изоамилформиат	123,3	1,86	1,76	1,79	—	1,99	1,69			
Метилацетат	57,8	0,47	—	—	0,44	0,43	—			
Этилацетат	77,1	0,68	0,67	—	0,67	0,61	—			
Изопропилацетат	88,6	0,76	0,67	—	0,74	0,66	—			
Пропилацетат	101,8	1,23	1,00	—	1,22	1,14	—			
Изобутилацетат	118	1,56	1,33	—	1,64	1,43	—			
Бутилацетат	126,2	2,27	1,74	—	2,38	1,91	—			
Изоамилацетат	142	3,22	2,33	—	3,37	2,51	—			
Амилацетат	148	4,36	2,85	—	4,59	3,43	—			
Октилацетат	>171	26,60	11,95	11,40	—	15,75	—			
Эфиры										
Диэтиловый	34,6	0,14	—	—	0,10	—	—			
Метилпропиловый	38,9	0,17	—	—	0,10	—	—			
Этилаллиловый	67,6	0,36	—	—	0,32	0,28	—			
Диизоамиловый	~173	2,74	2,20	1,69	2,96	2,17	2,04			
Спирты										
Метилловый	64,7	0,52	0,45	—	0,63	0,56	—	0,56	0,53	0,51
Этиловый	78,37	0,72	0,60	—	0,85	0,71	0,64	0,75	0,68	0,60
Изопропиловый	82,5	0,73	0,59	—	0,84	0,66	0,56	0,77	0,68	0,64
Пропиловый	97,25	1,50	1,22	1,0	1,70	1,28	1,12	1,54	1,24	1,14
Изобутиловый	107,0	2,22	1,71	1,46	2,43	1,72	1,50	2,26	1,75	1,51
Бутиловый	117,5	3,20	2,33	1,63	3,48	2,35	1,98	—	2,36	2,01
Изоамиловый	132,05	5,14	3,52	2,71	5,29	3,46	2,88	—	3,46	2,94
Амиловый	137,8	6,81	4,38	3,39	6,89	4,27	3,35	—	4,39	3,52
Гексиловый	157,9	—	7,69	5,72	10,12	7,67	5,65	—	—	6,19

* Определены по *o*-ксилолу, затем рассчитаны по отношению к бензолу на основе t_R *o*-ксилола.

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Гептиловый	176,15	—	13,84	10,03	—	12,82	9,80	—	—	10,24
Октиловый	195,15	—	22,10	16,66	—	22,18	14,36	—	—	17,50
Нониловый	213	—	—	30,28	—	35,51	21,74	—	—	—
Изодециловый				—	—	—	36,90	—	—	—
Галогенопроизводные										
Бромэтан	38,4	0,30	—	—	0,26	—	—	0,31	0,37	0,41
Бромизопропан	59,35	0,41	—	—	0,40	—	—	0,42	0,47	0,52
Бромпропан	70,9	0,61	0,68	0,68	0,60	—	—	0,61	0,66	0,70
Бромизобутан	91,5	0,89	0,93	0,94	0,86	0,87	0,86	0,90	0,95	0,92
Бромбутан	101,6	1,21	1,21	1,12	1,14	1,00	1,00	1,21	1,17	1,15
Бромизопентан	120,6	1,76	1,66	1,52	1,63	1,51	1,44	1,77	1,62	1,54
Бромгексан	156,5	4,92	3,78	3,03	4,68	3,41	3,30	—	3,73	3,26
Бромгептан	178,8	9,93	6,67	4,97	8,41	5,60	5,43	—	—	5,41
Бромоктан	202— 203	—	11,71	8,15	—	9,59	8,61	—	—	—
Хлоризопропан	34,9	0,20	—	—	0,17	—	—	0,20	0,23	0,29
Хлорпропан	46,6	0,29	—	—	0,29	—	—	0,29	0,34	0,39
Хлоризобутан	68,9	0,42	—	—	0,41	—	—	0,44	0,47	0,52
Хлорбутан	77,9	0,58	0,62	0,61	0,57	0,57	—	0,60	0,61	0,66
Хлоризопентан	98,9	0,88	0,92	0,85	0,83	0,81	—	0,89	0,88	0,89
Хлорпентан	108,2	1,22	1,12	1,00	1,13	0,91	—	1,22	1,14	1,13
Хлоргексан	134,5	2,50	2,02	1,75	2,20	1,86	—	—	2,07	1,91

Таблица 3

Значения индексов удерживания некоторых кислородных соединений и галогенопроизводных

Соединение	$t_{кип}'$ °C	Колонка № 1 и 2			Колонка № 3			Колонка № 4		
		100°	150°	180°	100°	150°	180°	100°	150°	180°
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кетоны										
Ацетон	56,3	772	779	—						
Метилэтилкетон	79,5	849	870	—						
Метилпропилкетон	101,9	928	947	—						
Метилизобутилкетон	116,1	961	978	—						
Метилбутилкетон	127,2	1028	1029	—						
Метилизоамилкетон	143— 145,5	1083	1089	—						
Метилгексилкетон	173,5	1224	1221	1252						
Метилгептилкетон	195,3	—	—	1351						
Диэтилкетон	101,7	924	900	—						
Этилпропилкетон	125	1000	1016	—						
Этилбутилкетон	146,5 —147	1100	1117	1121						
Этилизопентилкетон	160	1141	1154	1167						
Этилгептилкетон	203	—	1462	1425						
Диизопропилкетон	125,3	969	983	—						
Ди- <i>n</i> -пропилкетон	144	1079	1100	1100						
Ди- <i>n</i> -бутилкетон	102,3 (44,3 мл)	—	1283	1300						
Ди- <i>n</i> -пентилкетон	223	—	1475	1491						
Метилформиат	31,9	700	—	—						
Пропилформиат	81,3	859	873	—						
Бутилформиат	106,8	949	968	—						
Изоамилформиат	123,3	1020	1028	1035						
Метилацетат	57,8	768	—	—						
Этилацетат	77,1	828	—	—						
Изопропилацетат	88,6	843	843	—						
Пропилацетат	101,8	922	927	—						
Изобутилацетат	118	930	966	—						

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Бутилацетат	126,2	1014	1022	1028						
Изоамилацетат	142	1065	1076	1100						
Амилацетат	148	1110	1124	1165						
Октилацетат	>171	—	—	1418						
Эфиры										
Диэтиловый	34,6	600	—	—						
Метилпропиловый	38,9	619	—	—						
Этилаллиловый	67,6	736	—	—						
Дизоамиловый	~173	1052	1055	1053						
Спирты										
Метилловый	64,7	771	761	—	830	841	—	804	783	773
Этиловый	78,37	810	790	—	864	858	841	843	815	799
Изопропиловый	82,5	810	790	—	864	858	841	843	815	799
Пропиловый	97,25	908	910	897	963	961	885	—	917	902
Изобутиловый	107,0	962	962	958	1015	1011	1009	—	974	957
Бутиловый	117,5	1014	1012	1008	1069	1067	1056	—	1025	1008
Изоамиловый	132,05	1078	1076	1074	1132	1133	1126	—	1090	1076
Амиловый	137,8	—	1117	1114	1173	1171	1165	—	1128	1114
Гексилловый	157,85	—	1215	1219	—	1272	1270	—	—	—
Гептиловый	176,15	—	1320	1319	—	1376	1374	—	—	—
Октиловый	195,15	—	1424	1421	—	1478	—	—	—	—
Галогенопроизводные										
Бромэтан	38,4	699	—	—	718	751	760	713	710	724
Бромизопропан	59,35	738	—	—	754	784	791	753	750	763
Бромпропан	70,9	788	800	806	807	841	846	808	803	815
Бромизобутан	91,5	839	862	894	857	892	876	863	856	863
Бромбутан	101,6	881	911	925	901	930	882	—	896	908
Бромизопентан	120,6	933	963	979	949	984	1000	—	950	964
Бромгексан	155,5	1077	1102	1116	1093	1134	1140	—	1094	1115
Бромгептан	178,8	—	1201	1217	1191	1234	1245	—	—	—
Бромоктан	202—	—	1303	1316	—	1332	1343	—	—	—
	203									
Хлоризопропан	34,9	650	651	—	652	708	—	650	641	657
Хлорпропан	46,6	696	704	—	711	751	—	705	695	716
Хлоризобутан	68,9	745	748	—	755	780	—	761	747	765
Хлорбутан	77,9	785	788	818	798	817	—	805	795	808
Хлоризопентан	98,9	842	853	880	854	872	—	862	856	865
Хлорпентаг	108,2	886	901	910	898	910	—	—	890	908
Хлоргексан	134,5	985	998	1010	995	1022	—	—	999	1008

Таблица 4

Относительная молярная чувствительность

Соединение	Колонка № 1			Колонка № 2			Колонка № 3			Колонка № 4			Данные литературы	
	100°	150°	180°	100°	150°	180°	100°	150°	180°	100°	150°	180°	[4]	[6]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Кетоны														
Ацетон	81,5	—	—				73	75	—				86**	65
Метилэтилкетон	—	80	—				89	93	—				98	80
Метилпропилкетон	116	124	—				115	112	112					97
Метилизобутилкетон	123	125	—				132	140	—					116
Метилбутилкетон	129	135	—				117	124	135					118

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Метилизоамил-кетон	136	153	—				127	126	—					
Метилгексил-кетон	175*	186*	—				164*	177*	158*				147	161
Метилгептил-кетон	200	203*	—				173*	177*	177*					182
Диэтилкетон	111	116	—				103	102	—				110	98
Этилпропилкетон	131	148	—				107	122	—					
Этилбутилкетон	134	173	—				134	151	156					
Этилизопентил-кетон	143	189	—				156	169	148					
Этилгептилкетон	247	201*	—				193*	194*	168*					
Дннзопропилкетон	128	121	—				125	138	143					
Дн-н-пропилкетон	130	142	—				133	120	140					
Дн-н-бутилкетон	146	176	—				148	149	145					
Дн-н-пентилкетон	—	211*	—				—	185*	188*					
Сложные эфиры														
Метилформиат	73	—	—											70
Пропилформиат	105	105	—											114
Бутилформиат	118	135	—											135
Изоамилформиат	134	147	—											
Метилацетат	86	—	—											
Этилацетат	107	120	—										111	119
Изопропилацетат	119	139	—										121	133
Пропилацетат	122	—	—										123	133
Изобутилацетат	126	128	—											
Бутилацетат	138	141	—										135	156
Изоамилацетат	142	159	—										145	179
Амилацетат	183	172	—										146	
Октилацетат	—	—	151											
Эфиры														
Диэтиловый	90	—	—										110	82
Метилпропиловый	99	—	—											
Этиллалиловый	102	—	—											
Дизоамиловый	152	124	—											
Спирты														
Метилловый				50	51	—	53	—	—	48	46	53	55	63
Этиловый				65	72	—	72	—	—	71	72	71	72	82
Изопропиловый				84	91	—	87	92	—	80	79	85	85	
Пропиловый				88	88	—	92	93	—	84	84	83	83	95
Изобутиловый				103	103	—	—	100	—	—	96	96		
Бутиловый				—	90	96	—	105	107	—	95	98	95	108
Изоамиловый				—	—	114	—	118	112	—	107	111	107	121
Амиловый				—	—	115	—	114	126	—	—	121		
Гексиловый				—	119	117	—	129	117*	—	—	125*	118	134
Гептиловый				—	132*	125*	—	139*	119	—	—		135	147
Галогенопроизводные														
Бромэтан				80	—	—	73	—	—	85	82	68		
Бромизопропан				103	—	—	98	—	—	94	89	90		
Бромпропан				92	92	—	91	—	—	91	91	90		
Бромизобутан				103	108	—	108	—	—	111	110	111		
Бромбутан				110	115	113	114	—	—	116	114	112		
Бромизопентан				135	135	—	126	124	127	144	143	149		
Бромгексан				132	141	—	—	124	130	—	131	120		
Бромгептан				—	168	—	—	—	—	—	—	—		
Бромоктан				—	171	—	—	—	—	—	—	—		

* Рассчитано по результатам анализа смеси компонент—*o*-ксилол и пересчитано по отношению к бензолу с учетом *o*-ксилола по бензолу.

** Согласно [3] — 72.

При исследовании возможности разделения углеводов на твинах мы уже отмечали универсальный характер этих жидких фаз [5]. Данные настоящей работы свидетельствуют о возможности их применения и для анализа кислородных соединений и галогенопроизводных. Отсюда следует, что твины как жидкие фазы могут быть использованы для газохроматографического анализа сложных смесей, состоящих из компонентов различной природы, например, азеотропных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ettore L. S., Anal. Chem., **36**, No. 8, 31A (1964).
2. Messner A. E., Rosie D. M., Argabright P. A., Anal. Chem., **31**, No. 2, 230 (1959).
3. Schomburg G., Z. Analyt. Chem., **164**, No. 1, 147 (1958).
4. Rosie D. M., Grob R. L., Analyt. Chem., **29**, No. 9, 1263 (1957).
5. Эйзен Ю., Кудрявцева Л., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 3, 234 (1964).
6. Андреев Л. В., Афанасьев М. И., Чаброва О. Г., Вигдергаус М. С., Усп. химии, **34**, № 5, 920 (1965).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/VIII 1965

L. KUDRIJAVTSEVA, S. RANG, O. EISEN

**MÖNINGATE HAPNIKUÜHENDITE NING HALOGEENDERIVAATIDE
GAASIKROMATOGRAAFILISED NÄITAJAD**

Temperatuuridel 100, 150 ja 180°C määrati mitmete ketoonide, estrite, eetrite, alkoholid ning küllastunud süsivesinike broom- ja klooriderivaatide suhtelised väljumisajad, retentsiooni indeksid ning suhteline molaarne tundlikkus benseeni suhtes. Statsioonarsete vedelfaasidena kasutati tweene 80 ja 20.

L. KUDRIJAWZEWA, S. RANG, O. EISEN

**GASCHROMATOGRAPHISCHE EIGENSCHAFTEN DER SAUERSTOFF-
VERBINDUNGEN UND HALOGENERIVATE DER KOHLENWASSERSTOFFE**

Es wurden gaschromatographische relative Retentionszeiten, relative molarische Empfindlichkeit und Retentionsindexe von Sauerstoffverbindungen und Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe bestimmt. Als flüssige Phase dienten Tween 80 und Tween 20.