

206. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen

Teil 1: Retentionsindices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone

von E. Kováts

(27. VIII. 58)

Bei der Analyse flüchtiger Gemische nimmt heute die Gas-Flüssig-Verteilungschromatographie in der von MARTIN & JAMES¹⁾ eingeführten Form eine hervorragende Stellung ein. Ein besonderer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Konzentration der am Kolonnenende austretenden Komponenten im Trägergas in einfacher Weise fortlaufend registriert werden kann. Das so erhaltene Eluogramm liefert charakteristische Grössen, die einerseits zur Identifikation (Retentionsvolumen), andererseits zur quantitativen Analyse (Fläche unter der Kurve) von Gemischkomponenten herangezogen werden können. Mit zunehmender Verbreitung der Gas-Chromatographie machte sich das Bedürfnis geltend, diese charakteristischen Grössen in eine leicht reproduzierbare Standardform zu bringen, die soweit als möglich vom Typus des verwendeten Gas-Chromatographen unabhängig ist. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, aus dem Retentionsvolumen basierend auf dem Kolonnenmodell von MARTIN & SYNGE²⁾ eine als Retentionsindex bezeichnete Grösse abzuleiten, die von apparativen Gegebenheiten unabhängig ist.

Innerhalb des erwähnten Kolonnenmodells wird die Wirkungsweise einer chromatographischen Kolonne derjenigen einer Gegenstromverteilung zwischen einer mobilen und einer stationären Phase in aneinandergereihten Verteilungszellen gleichgesetzt. Der Substanztransport von Zelle zu Zelle erfolgt durch die Bewegung der mobilen Phase. Jene im Modell enthaltenen Annahmen, die eine einfache mathematische Behandlung erlauben, sollen hier kurz zusammengefasst werden:

- a) Die aneinandergereihten Zellen sollen vollkommen identisch sein.
- b) Der Substanztransport von einer Zelle zur nächsten sei ausschliesslich durch den Fluss der mobilen Phase bedingt.
- c) Wird einer Zelle Substanz zugeführt, so soll sich diese – ihrem Verteilungskoeffizienten entsprechend – momentan zwischen den beiden Phasen verteilen.
- d) Die Durchmischung innerhalb einer jeden der beiden Phasen einer Zelle erfolge unendlich schnell.
- e) Der Verteilungskoeffizient sei unabhängig davon, wieviel Substanz sich in der Zelle befindet (Gesetz von HENRY für verdünnte Lösungen).
- f) Zu Beginn des Chromatogramm-Vorganges befinde sich die gesamte Substanzmenge in der nullten Zelle.

Die Resultate der unter diesen Annahmen durchgeführten modellmässigen Berechnung der Elution einer reinen Verbindung zeigen, dass die Konzentration der Verbindung im aus der Kolonne austretenden Trägergas, aufgetragen in Funktion des bis zum ent-

¹⁾ A. T. JAMES & A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* **50**, 679 (1952).

²⁾ A. J. P. MARTIN & R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* **35**, 1358 (1941).

sprechenden Moment durch die Kolonne geflossenen Gasvolumens, einer Poisson'schen Verteilungskurve folgt.

Fig. 1 stellt ein solches Eluogramm einer reinen Verbindung schematisch dar. Als Ordinate ist die Konzentration der Verbindung im Trägergas, so wie sie vom Detektor gemessen wird, als Abszisse das Trägergasvolumen³⁾ aufgetragen.

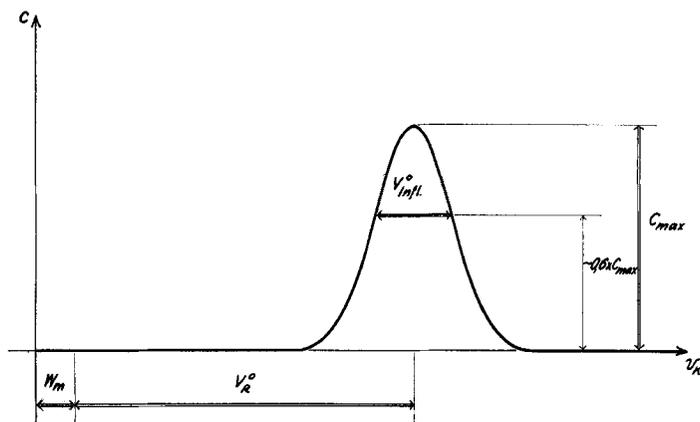


Fig. 1

Die Lage des Maximums, korrigiert um den Volumenanteil W_m , der in der Kolonne durch die mobile Phase besetzt wird, wird als Retentionsvolumen V_R^0 definiert⁴⁾. Hält man die Temperatur und die Art des verwendeten Lösungsmittels (stationäre Phase) konstant, so gilt im Rahmen des oben skizzierten Modells:

$$V_R^0 = W_m \cdot s/mK \quad (1)$$

Das Retentionsvolumen ist eine für die Substanz charakteristische Grösse und hängt nur von deren Verteilungskoeffizient $K = c_m/c_s$ ab, wenn ausser den bereits erwähnten Variablen (Temperatur und stationäre Phase) auch das Kolonnenvolumen W ⁵⁾ und der Volumenanteil m (s) der mobilen (stationären) Phase in der Kolonne konstant gehalten wird. Wie bereits erwähnt, ist es wünschenswert, aus dem Retentionsvolumen eine von den Variablen W , m und s möglichst unabhängige Grösse abzuleiten. Als solche wurden u. a. die folgenden vorgeschlagen:

- a) Das spezifische Retentionsvolumen (V_g)⁶⁾, definiert durch die Gleichung (2)

$$V_g = V_R^0 / \text{Menge stationäre Phase in g}, \quad (2)$$

³⁾ Das Volumen an Trägergas v_K soll bei einem mittleren Druck in der Kolonne p_K (siehe Fussnote ¹⁾ und Anhang, ³³⁾) und bei der Kolonnentemperatur T_K gemessen werden.

⁴⁾ D. H. DESTY, E. GLÜCKAUF, A. T. JAMES, A. I. M. KEULEMANS, A. J. P. MARTIN & C. S. G. PHILLIPS, in D. H. DESTY (edit.), Vapor Phase Chromatography, London (Butterworth Sci. Publ. 1957), Seite XI: «... retention values should be corrected for dead volume (by injection of a permanent gas) before these values are expressed to the internal standard.» Diese um W_m korrigierten Retentionsvolumina werden in dieser Arbeit einfach als Retentionsvolumina bezeichnet.

⁵⁾ Unter Kolonnenvolumen W soll das korrigierte Kolonnenvolumen $W = W' - W_I$ verstanden werden, wobei W' das Volumen der leeren Kolonne und W_I das durch den inaktiven Träger besetzte Volumen bedeuten. Siehe A. J. P. MARTIN & R. L. M. SYNGE²⁾. Die Volumenanteile m und s werden auf W bezogen, so dass $m + s = 1$.

⁶⁾ D. H. JAMES & C. S. G. PHILLIPS, J. chem. Soc. 1953, 1600.

b) Das relativ zu einem Standard gemessene Retentionsvolumen⁷⁾

$$V_{\text{Subst./St.}} = V_R^{\circ} (\text{Substanz}) / V_R^{\circ} (\text{Standard}), \quad (3)$$

c) und dessen Logarithmus⁸⁾

$$\log V_{\text{Subst./St.}} \quad (4)$$

Wird, wie im Falle b) und c) eine Standardverbindung verwendet, so müssen das Retentionsvolumen der Standardverbindung und dasjenige der Substanz unter den gleichen experimentellen Bedingungen (vor allem was Temperatur, stationäre Phase und Beschaffenheit der Kolonne betrifft) bestimmt werden. Wegen des grossen Temperaturintervalls (ca. -70° bis 300°), innerhalb dessen gas-chromatographische Untersuchungen ausgeführt werden, werden mehrere Standardverbindungen benötigt⁹⁾, da deren Retentionsvolumina nur in einem engen Temperaturintervall für vergleichende Messungen weder zu gross noch zu klein sind. Durch diese Verwendung mehrerer Standardverbindungen sind die auf ihnen basierenden charakteristischen Grössen mit dem Nachteil behaftet, dass die (relativ zu ihnen) bei verschiedenen Temperaturen oder an verschiedenen stationären Phasen bestimmten charakteristischen Grössen, als Folge der strukturellen Mannigfaltigkeit der verwendeten Standardverbindungen, miteinander nicht direkt vergleichbar sind.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass der Retentionsindex I, wie er durch die Gleichung (5) definiert wird:

$$I = 200 \frac{\log V_R^{\circ} (\text{Substanz}) - \log V_R^{\circ} (nP_z)}{\log V_R^{\circ} (nP_{z+2}) - \log V_R^{\circ} (nP_z)} + 100 \cdot z \quad (5)$$

$$V_R^{\circ} (nP_z) \leq V_R^{\circ} (\text{Substanz}) \leq V_R^{\circ} (nP_{z+2})$$

$$V_R^{\circ} = \text{Retentionsvolumen}$$

$$nP_z = n\text{-Paraffin mit } z \text{ C-Atomen}$$

$$z = \text{eine gerade Zahl}^{10)}$$

Temperatur und chromatographische Kolonne werden konstant gehalten

die zu Beginn erwähnten Forderungen weitgehend erfüllt und ausserdem eine nur sehr kleine und lineare Temperaturabhängigkeit aufweist.

Um die Bedeutung des Retentionsindex bildlich darzustellen¹¹⁾, wurde ein Eluogramm eines Gemisches, bestehend aus den n-Paraffinen gerader C-Anzahl (von Hexan bis Dodecan) und aus der zu charakterisierenden Substanz:

⁷⁾ A. T. JAMES & A. J. P. MARTIN, *Anal. Chemistry* **77**, 1915 (1952); A. T. JAMES, *Biochem. J.* **52**, 242 (1952); R. J. CVETANOVIC & K. O. KUTSCHKE in D. H. DESTY (edit.), *Vapor Phase Chromatography*, London (Butterworth Sci. Publ. 1957), Seite 8; J. R. LOTZ & CH. B. WILLINGHAM, *Anal. Chemistry* **28**, 495 (1956); u. a. m.

⁸⁾ D. H. DESTY & B. H. F. WHYMAN, *Anal. Chemistry* **29**, 320 (1957).

⁹⁾ Über die Art der verwendeten Standardverbindungen siehe ⁴⁾.

¹⁰⁾ Dadurch werden die n-Paraffine gerader C-Anzahl zur Standardreihe gewählt. Die physikalischen Eigenschaften der n-Paraffine zeigen in Funktion der C-Anzahl eine Oscillation zwischen n-Paraffinen gerader und solchen ungerader C-Anzahl. In der Reihe der n-Paraffine mit gerader bzw. ungerader C-Anzahl zeigt sich eine regelmässige Veränderung derselben Eigenschaften.

¹¹⁾ Dieses Beispiel zeigt eine der Methoden zur Ermittlung des Retentionsindex. Standardverbindungen und die zu charakterisierende Substanz müssen nicht im selben Versuch, jedoch bei der gleichen Temperatur und am selben Tag chromatographiert werden.

α -Pinen (Fig. 2a), auf eine logarithmische Abszisse übertragen (Fig. 2b), wobei der Stickstoffpeak als Koordinatenursprung der ursprünglichen Darstellung gewählt wurde.

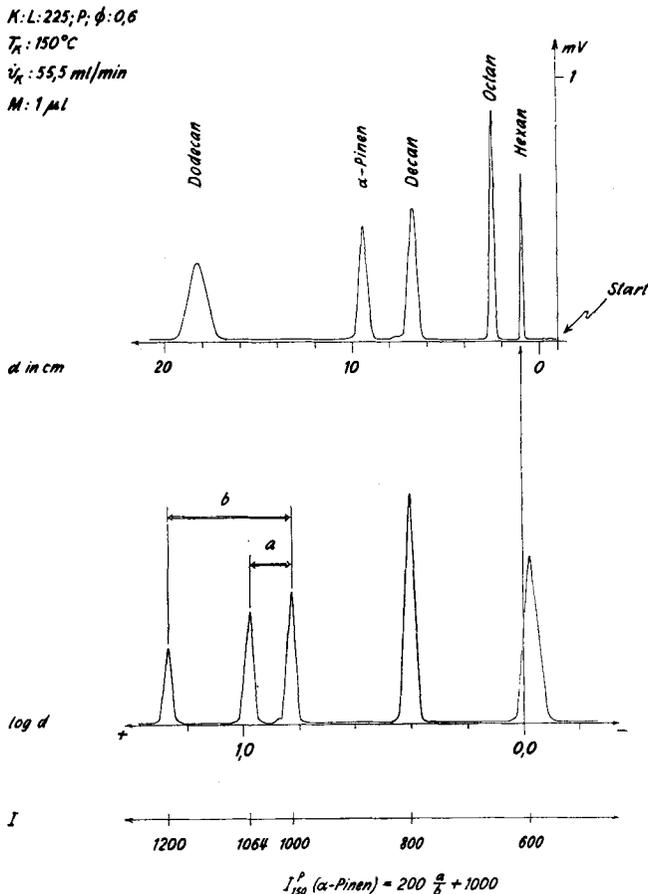


Fig. 2

Die Ermittlung des Retentionsindex einer Verbindung (in Fig. 2, z. B. α -Pinen) erfolgt durch eine einfache logarithmische Interpolation zwischen den Retentionsindices der beiden nächstliegenden n-Paraffine gerader C-Anzahl z, die für jede Temperatur als 100z definiert sind (Äthan = 200, Butan = 400, Hexan = 600 usw.). Das Beispiel der Fig. 2 zeigt einen weiteren Vorteil der Funktion I. Werden während einer längeren Zeitspanne die Temperatur der Kolonne und die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases konstant gehalten, so können die Retentionsindices chromatographierter Verbindungen mit Hilfe eines logarithmischen Maßstabes in kürzester Zeit ermittelt werden, vorausgesetzt, dass vorgängig ein Eich-Chromatogramm ausgeführt wurde.

Für höhere Anforderungen an die Genauigkeit von I, oder wenn die Geschwindigkeit des Trägergases von Chromatogramm zu Chromatogramm verschieden gewählt wurde, müssen die Retentionsindices natürlich über die Retentionsvolumina errechnet werden.

Im Rahmen des MARTIN'schen Modells gehen die Retentionsindices einer Verbindung ihrer freien Verdampfungsenthalpie aus der betreffenden stationären Phase parallel. Sie werden an einem willkürlichen Standard-Maßstab, nämlich dem der freien Verdampfungsenthalpie der n-Paraffine gemessen. Die freien Verdampfungsenthalpien zeigen innerhalb eines recht weiten Temperaturbereichs einen linearen Temperaturgang, was ihre Inter- und Extrapolation auf beliebige Temperaturen erleichtert. Die gleiche Eigenschaft zeigen auch die Retentionsindices, so dass die bei zwei Temperaturen ausgeführte Bestimmung des Retentionsindex einer Verbindung eindeutig ihr gas-chromatographisches Verhalten an der betreffenden stationären Phase festlegt.

Fig. 3 zeigt den Vergleich einiger gas-chromatographischer Charakteristika der als Standardreihe gewählten n-Paraffine (von Butan bis Dodecan) für zwei stationäre Phasen: A: Apiezon-L: Celite = 40:60, P: Emulphor-O: Celite = 40:60¹²⁾.

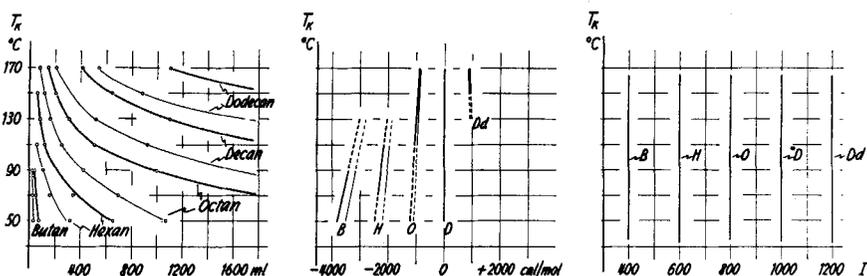


Fig. 3

Retentionsvolumen

Differenz der freien Verdampfungsenthalpien:

Retentionsindex

$$\Delta G_X - \Delta G_{\text{Decan}} = \Delta G_{X/\text{Decan}}$$

der n-Paraffine mit gerader C-Anzahl von Butan bis Dodecan, in Abhängigkeit der Temperatur. (Die dünn ausgezogene Linie zeigt die Verhältnisse an der polaren stationären Phase (P).)

Der Retentionsindex ist zunächst eine Funktion folgender Variablen:

$$I = I(\text{Substanz; Temperatur; Stat. Phase}). \tag{6}$$

Im folgenden soll an einigen Beispielen gezeigt werden, dass

a) die Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices sehr klein und linear ist, und

b) durch Vergleich der an verschiedenen stationären Phasen bestimmten Retentionsindices einer Verbindung unbekannter Konstitution bedingte Aussagen über ihre Struktur gemacht werden können.

¹²⁾ Für eine nähere Beschreibung der stationären Phase siehe Abschnitt 1.

1. Experimentelle Resultate

Die folgende Zusammenstellung enthält die Retentionsindices einiger Verbindungen.

An jeder stationären Phase wurden die Retentionsindices bei drei äquidistanten Temperaturen bestimmt ($\Delta T = 20^\circ$). An die experimentellen Punkte wurde durch eine einfache Ausgleichsrechnung eine Gerade angeglichen¹³⁾. Der Fehler einer Einzelmessung lässt sich an der 95%-Sicherheitsschwelle auf ca. ± 3 I-Einheiten abschätzen, d. h. dass der Fehler des Mittelwertes der drei Messungen ca. 2 und der Fehler des Temperaturganges ($10 \partial I / \partial T$) ca. 1 I-Einheit beträgt. Bei einer Extrapolation über 100° steigt der Fehler auf ca. 8 I-Einheiten an. Die beiden folgenden stationären Phasen wurden als Standard gewählt:

A: Apiezon-L: Celite = 40:60 Gewichtsverhältnis

P: Emulphor-O: Celite = 40:60 Gewichtsverhältnis

Emulphor-O ist ein Polyäthylenglykol (Polymerisationsgrad ca. 40), einseitig veräthert mit Octadecylalkohol. Über die Apparatur soll in einer späteren Arbeit berichtet werden. Als eigentliche Kolonnen wurden Pyrex-Glasrohre von ca. 220 cm Länge und 0,6 cm lichter Weite verwendet. Als Trägergas diente Helium. Der Detektor ist eine Wärmeleitfähigkeitszelle der Firma Gow-Mac Co (Madison, N.J.).

Alle Retentionsindices wurden auf eine gemeinsame Temperatur extrapoliert. Als Standard-Temperatur wurde 130° gewählt, erstens weil sie etwa die Mitte des von uns bearbeiteten Temperaturbereiches darstellt und dadurch der Fehler der Extrapolation auf ein Minimum reduziert wird, zweitens weil sie in der Nähe von runden KELVIN-Graden liegt (400° K). Ausserdem sind die Retentionsindices in der Tab. meistens für eine zweite Temperatur (70 bzw. 190° C) angegeben, namentlich bei jenen Verbindungen, die sich bei dieser zweiten Temperatur gut chromatographieren lassen. Der Temperaturgang des Retentionsindex ist für 10° aufgeführt (Änderung des Retentionsindex bei einem Temperaturanstieg von 10° : $10 (\partial I / \partial T)$). Die letzte Spalte der Zusammenstellung zeigt die Unterschiede im Retentionsindex bei 130° , wie sie durch Beziehung (7) definiert sind, sowie deren Temperaturgang, wiederum pro 10° Temperaturdifferenz.

$$\Delta I_{130} = I_{130}^P - I_{130}^A \quad (7)$$

2. Diskussion der Resultate

21. *Zusammenhang zwischen Siedepunkt und I_{130}^A* . Die auf 130° extra- bzw. interpolierten Retentionsindices (bestimmt für die apolare stationäre Phase) sind in Fig. 4 gegen die Siedetemperaturen t_s der betreffenden Verbindungen graphisch aufgetragen¹⁴⁾.

Eine Betrachtung dieser Resultate zeigt, dass für die Retentionsindices I_{130}^A ¹⁵⁾ Beziehungen angegeben werden können, die der TROUTON'schen Regel äquivalent sind¹⁶⁾. Mit Hilfe der Gleichungen (8a, 8b und 8c) können für gewisse Substanzgruppen in Kenntnis der Siedetemperatur der Verbindungen (bei 760 Torr) die zu erwartenden Retentionsindices geschätzt werden.

¹³⁾ Betr. die Ausgleichsrechnung siehe Anhang, 33/3.

¹⁴⁾ Zu dieser graphischen Darstellung wurden um einer grösseren Übersicht willen auch Daten herangezogen, die in dieser Arbeit noch nicht tabelliert sind.

¹⁵⁾ Es scheint, dass die hier abgeleiteten Beziehungen (8) und (9) für andere apolare stationäre Phasen ihre Gültigkeit beibehalten. Die Retentionsindices I_{78}^A , die auf Grund der experimentellen Daten der Arbeit von D. H. DESY & B. H. F. WHYMAN⁹⁾ errechnet wurden (Apolare Kolonne: Hexatriacontan) stimmen mit unseren Resultaten befriedigend überein.

¹⁶⁾ Konstanz der Verdampfungsentropie bei der Siedetemperatur.

Substanz	I ^A bei °C:				I ^P bei °C:					
	Temperatur- Bereich	70	130	190	Temperatur- Bereich	70	130	190		
			$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$		$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$		
Äthylchlorid	30-70	432	427	-0,6	50-90	572	581	+1,4	153	+2,0
1-Chlorpropan	50-90	535	535	0,0	50-90	670	680	+1,7	145	+1,7
1-Chlorbutan	50-90	641	654	+2,1	70-110	769	778	+1,6	125	-0,5
1-Chlorpenta	110-150	756	754	+1,4	130-170		884	+1,5	130	+0,1
1-Chlorhexan	110-150		855	+2,4	130-170		984	+2,3	130	-0,1
2-Chlorpropan	50-90	488	490	+0,4	50-90	615	627	+2,1	137	+1,7
2-Chlorbutan	50-90	599	609	+1,6	50-90	718	734	+2,7	125	+1,1
2-Methyl-1-chlorpropan	70-110	603	619	+2,7	50-130	725	741	+2,7	122	+0,1
2-Methyl-2-chlorpropan	50-90	530	533	+0,5	50-110	639	651	+2,1	118	+1,6
Methylenchlorid	50-90	513	511	-0,4	70-110	792	784	-1,4	273	-1,0
Chloroform	50-90	613	622	+1,5	70-110	884	879	-0,9	257	-2,4
Tetrachlorkohlenstoff	50-110	671	691	+3,4	70-110	792	806	+2,3	114	-1,0
Methylbromid	50-90	429	429	0,0	50-90	597	611	+2,1	182	+2,1
Äthylbromid	50-90	522	530	+1,4	50-90	676	692	+2,6	162	+1,3
1-Brompropan	70-110	627	640	+2,0	50-90	769	790	+3,5	150	+1,5
1-Brombutan	70-110	732	743	+1,9	90-130	859	885	+4,2	141	+2,3
1-Brompenta	110-150		848	+3,4	130-170		988	+2,6	141	-0,8
1-Bromhexan	130-170		951	+2,2	130-170		1086	+3,9	135	+1,7
2-Brompropan	70-110	583	582	-0,2	50-110	715	732	+2,9	150	+3,1
2-Brombutan	70-110	692	703	+1,9	90-130	815	839	+4,0	136	+2,1
2-Methyl-1-brompropan	110-150	699	711	+2,1	90-150	822	845	+3,9	134	+1,8
2-Methyl-2-brompropan	70-110	619	632	+2,3	90-130	738	756	+3,0	124	+0,7
Methanol	30-70	315	255	-10,0	70-110	746	716	-5,0	461	+5,0
Äthanol	50-90	400	372	-4,6	70-110	790	761	-4,8	390	-0,2

Substanz	I ^A bei °C:				I ^P bei °C:				$10 \frac{\partial \Delta I}{\partial T}$	
	Temperatur-Bereich		130	190	Temperatur-Bereich		130	190		
	70	130	190	$10 \frac{\partial I^A}{\partial T}$	70	130	190	$10 \frac{\partial I^P}{\partial T}$		
Propanol-(1)	50-90	512	499	-2,0	890	865	962	-4,2	365	-2,1
Butanol-(1)	70-110	618	615	-0,5		973	1075	-1,8	358	-1,4
Pentanol-(1)	150-190		721	-0,4	719	1087	1183	-2,0	366	-1,7
Hexanol-(1)	150-190		823	+0,4	825	1191	1289	-1,4	367	-1,7
Heptanol-(1)	150-190		926	+1,1	932	1293	1390	-0,8	368	-1,9
Octanol-(1)	150-190		1026	+1,6	1035	1397	1492	-1,1	371	-2,6
Nonanol-(1)	150-190		1124	+2,3	1138	1497	1592	-0,8	373	-3,1
Decanol-(1)	150-190		1223	+3,2	1242	1598	1592	-1,0	375	-4,2
Propanol-(2)	50-110	450	428	-3,7		766		-4,7	338	-1,5
Butanol-(2)	50-110	563	553	-1,7	794	871		-2,8	318	-1,1
2-Methylpropanol-(1)	90-150	581	575	-1,0	888	929		-5,5	354	-4,5
2-Methylpropanol-(2)	70-130	488	472	-2,6		758		-3,9	286	-1,3
Acetaldehyd	50-90	343	332	-1,9	781	758		0,0	267	+1,9
Propanal	50-90	455	451	-0,6	598	598		+1,0	245	+1,6
Butanal	50-90	553	555	+0,2	693	697		+1,7	234	+1,4
Pentanal	150-190		663	+2,3	782	788		+4,7	208	+2,5
Hexanal	150-190		772	+0,3	871	899		+2,9	216	+2,6
Heptanal	150-190		870	+1,3		987	1004	+3,5	219	+2,2
Octanal	150-190		971	+1,6		1089	1110	+3,3	221	+1,8
Nonanal	150-190		1069	+1,8		1192	1212	+3,2	224	+1,4
Decanal	150-190		1167	+2,3		1293	1312	+3,0	227	+0,7
Aceton	50-90	439	428	-1,8	701	702		+0,1	274	+2,0
Methyläthylketon	50-90	549	548	-0,1	791	796		+1,2	248	+1,3
i-Butyraldehyd	50-90	520	518	-0,4	727	735		+2,3	217	+2,3

$I_{130}^A \approx 4,37 (t_S + 70)$ Gesättigte (ungesättigte) und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren Chlor- und Bromderivate (8a)

$I_{130}^A \approx 4,82 (t_S + 32)$ n-Aldehyde (8b)

$I_{130}^A \approx 5,30 t_S$ Aromatische und aliphatische Alkohole (8c)

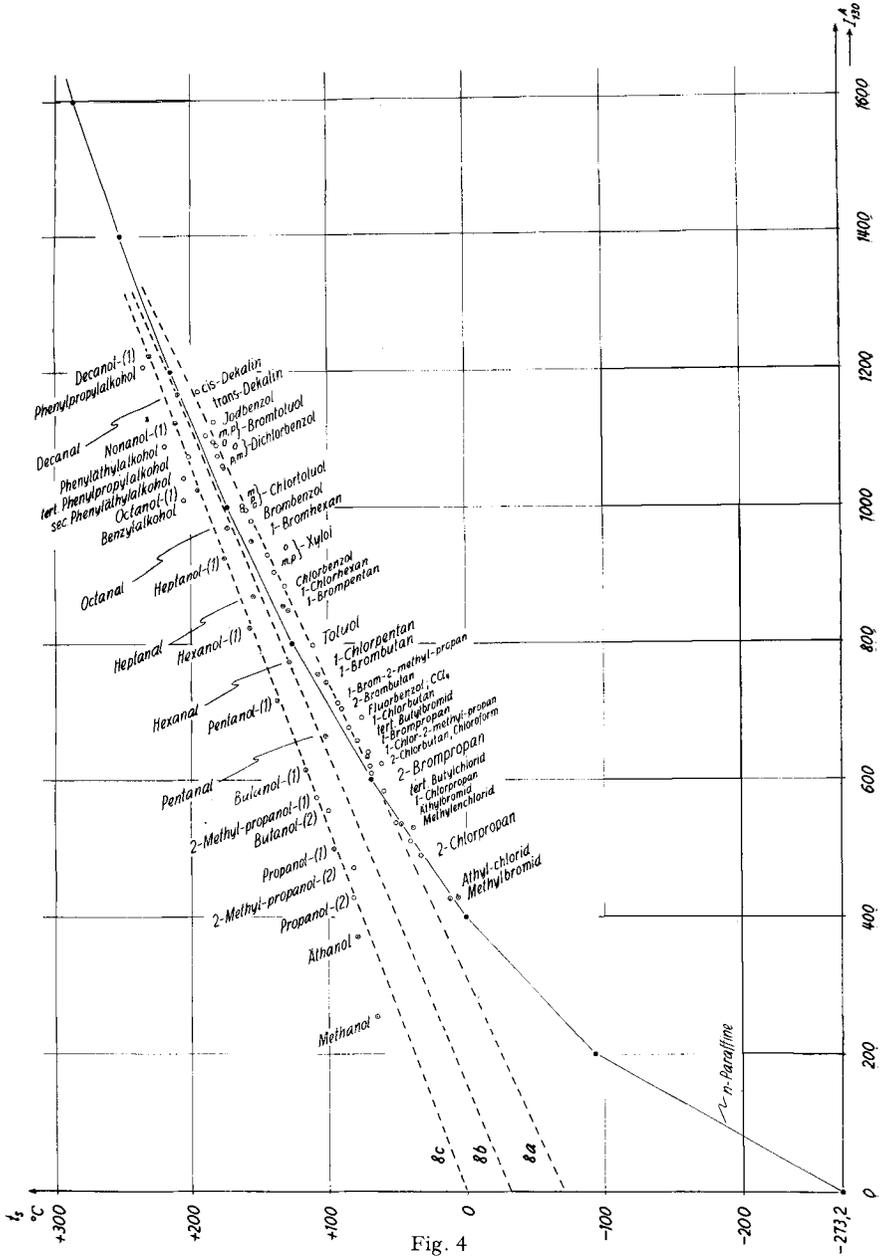


Fig. 4
Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und Retentionsindex

Handelt es sich um zwei isomere Verbindungen, für die der Unterschied im Siedepunkt (δt_s) bekannt ist, so kann der zu erwartende Unterschied im Retentionsindex mittels der Beziehung (9) geschätzt werden.

$$\delta I^A \approx 5 \delta t_s. \quad (9)$$

22. *Diskussion der ΔI_{130} -Werte.* Wie bereits erwähnt, gehen die Retentionsindices im Rahmen des MARTIN'schen Modells den freien Verdampfungsenthalpien parallel. Demzufolge sind die ΔI_{130} -Werte ein Mass für jene Energieänderung, die auftritt, wenn ein Mol der betreffenden Verbindung bei 130° aus der apolaren stationären Phase Apiezon-L in die polare stationäre Phase Emulphor-O übergeführt wird.

Eine Molekel wird u. a. durch Dispersionskräfte in einem Lösungsmittel zurückgehalten. Für die folgende Diskussion wollen wir die stark vereinfachende Annahme treffen, dass diese Kräfte in beiden Lösungsmitteln (stationären Phasen) gleich sind¹⁷⁾. Trifft diese Annahme zu, so beruht der Unterschied bei der Lösung einer Verbindung in der einen oder anderen stationären Phase auf Differenzen in der Polarität und Reaktionsfähigkeit, so dass versucht werden könnte, die ΔI_{130} -Werte auf folgende Gesichtspunkte hin zu untersuchen:

1. Polare Eigenschaften: Anziehung zwischen permanenten und induzierten Dipolen (und höheren Polen) und den permanenten und induzierten Polen des polaren Lösungsmittels.

2. Chemische Bindung zwischen Substanz und polarer Phase: Wasserstoff-Brücke¹⁸⁾.

3. Sterische Effekte, welche die unter 1. und 2. genannten Kräfte beeinflussen können.

Die Effekte 1 und 2 bewirken beim erwähnten Substanztransport einen Verlust an freier Enthalpie (gemessen durch ΔI_{130}), der durch sterische Einflüsse vermindert werden kann.

22/1. Unser erstes Ziel war, zu untersuchen, ob bei der Einführung eines einwertigen Substituenten in eine Verbindung das Dipolmoment oder die Polarisierbarkeit des Derivates die grössere Rolle spiele. Zu diesem Zweck wurden die Retentionsindices zweier Verbindungsklassen bestimmt: Die der Chloride und der Bromide gesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Dipolmomente dieser Verbindungen sind nahezu gleich, hingegen ist ihre zusätzliche Polarisierbarkeit – gemessen durch die Atomrefraktion des Substituenten¹⁹⁾²⁰⁾ – sehr verschieden. Für den folgenden Vergleich soll die Atomrefraktion des Substituenten um den Betrag der Atomrefraktion des substituierten Wasser-

¹⁷⁾ Die Zahl und auch weitgehend die räumliche Anordnung der Elektronen in gleichlangen Abschnitten der Polyäthylenglykol-Kette oder der n-Paraffin-Kette sind identisch.

¹⁸⁾ Weiterhin Komplexbildung, wie davon z. B. an stationären Phasen mit Silbernitrat-Zusatz (Komplexbildung zwischen Ag^{\oplus} und Doppelbindung) Gebrauch gemacht wird.

¹⁹⁾ F. EISENLOHR, Spektrochemie organischer Verbindungen, Enke, Stuttgart 1912.

²⁰⁾ Eine Zusammenstellung der Dipolmomente der meisten hier besprochenen Verbindungen findet sich in: C. K. INGOLD, Structure and Mechanism in Organic Chemistry (Cornell University Press, Ithaca N. Y. 1953), Seite 94 ff.

behalten wird, vor allem wegen der Unterschiede in der sterischen Abschirmung des positiven Endes des C-X bzw. C=Y-Dipoles²¹⁾.

22/4. Der Einfluss der sterischen Hinderung in den aufgeführten Verbindungsklassen wurde am Beispiel isomerer Propan- und Butan-Derivate untersucht. Die folgende Zusammenstellung zeigt den Vergleich dieser Isomeren mit dem entsprechenden primären n-Paraffin-Derivat, indem folgende Grösse gebildet wird:

$$\delta = \Delta I_{130} (\text{Isomer}) - \Delta I_{130} (\text{prim. n-Paraffinderivat})$$

Die eingeklammerten Werte bedeuten die Dipolmomente der Verbindungen in D-Einheiten.

X	Chlor	Brom	Hydroxy		
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -X	0 (2,15)	0 (2,19)	0 (1,66)	CH ₃ -CH ₂ -CHO	0 (2,54)
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	-8 (2,15)	0 (2,19)	-27 (1,66)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	+29 (2,85)
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -X	0 (2,10)	0 (2,13)	0 (1,69)	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CHO	0 (2,57)
$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	0 (2,12)	-5	-40 (1,65)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	+14 (2,8)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X} \end{array}$	-3 (2,04)	-7	-4 (1,70)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHO} \end{array}$	-17 (2,58)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{X} \end{array}$	-7 (2,13)	-17	-72 (1,66)	-	-
ΔI_{130} (Absolute Grösse der normalen primären Derivate in der Reihe der höheren Homologen)	130	140	370		220

Dieser Vergleich würde den Effekt der sterischen Hinderung zeigen, falls die Dipolmomente aller Isomeren in einer Verbindungsklasse gleich wären. Dies trifft in der Reihe der Chloride, Bromide und Alkohole zu, nicht aber bei der zweiwertigen Sauerstoff-Funktion. Das Dipolmoment der Ketone liegt höher als das der Aldehyde²²⁾.

²¹⁾ In dieser Diskussion wurde angenommen, dass die polare stationäre Phase nur Äther-Gruppen enthält. Die Äthylenglykol-Kette ist aber nur einseitig veräthert, so dass eine OH-Gruppe frei bleibt. Wegen der niedrigen Konzentration wird die Wirkung dieser Gruppierung in den meisten Fällen vernachlässigbar sein, jedoch könnte die mit dieser Gruppierung gebildete Wasserstoffbrücke im Falle der Aldehyde auch eine zusätzliche Retention bewirken.

²²⁾ Der Autor dankt Herrn Dr. T. GÄUMANN für die kritische Auswahl der Dipolmomente. Die Dipolmomente der Halogenide wurden in der Gas-Phase bestimmt, die der Alkohole, Aldehyde und Ketone wurden in Benzol gemessen.

3. Anhang

Alle folgenden Ableitungen des Anhangs stützen sich auf die Gültigkeit der Beziehung

$$V_R^0 = W_m \cdot s/m \cdot K \quad (1)$$

(Über die Annahmen, die zur Herleitung dieser Beziehung herangezogen wurden, siehe Einleitung.)

31. *Thermodynamische Beziehungen.* Wird das Retentionsvolumen $V_R^0(X)$ der Substanz X relativ zu dem einer Standardsubstanz gemessen, so folgt aus der Beziehung (1):

$$V_{X/St.} = V_R^0(X)/V_R^0(St.) = K(St.)/K(X) \quad (11)$$

Für eine chemische oder physikalische Reaktion gilt andererseits:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (12)$$

Erweitert man die Formel (11) wie folgt:

$$RT \ln V_{X/St.} = RT \ln K(St.) - RT \ln K(X) \quad (13)$$

so ergibt sich durch Vergleich von (12) mit (13):

$$\Delta G(X) - \Delta G(St.) = RT \ln V_{X/St.} = \Delta G_{X/St.} \quad (14)$$

$\Delta G_{X/St.}$ bedeutet die molare freie Verdampfungsenthalpie der Substanz X für den Übergang: gelöster Zustand \rightarrow Gasphase, vermindert um die molare freie Verdampfungsenthalpie der Standardsubstanz.

32. *Experimentelle Ermittlung von $\Delta G_{X/St.}$* Für die freie Enthalpie gilt allgemein

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (15)$$

Trifft nun für unseren Fall die Annahme zu, dass $\Delta H(X)$ und $\Delta H(St.)$ sowie $\Delta S(X)$ und $\Delta S(St.)$ temperaturunabhängig sind, so bedingt dies, dass der Temperaturgang von $\Delta G_{X/St.}$ linear ist. Diese Tatsache wurde von zahlreichen Autoren mit experimentellen Daten belegt²³⁾.

Will man die freie Verdampfungsenthalpie der n-Paraffine relativ zu Decan experimentell ermitteln, so kann folgendermassen vorgegangen werden:

a) Die freie Verdampfungsenthalpie des Octans – relativ zum Decan – wird bei mehreren Temperaturen bestimmt und an die experimentellen Punkte eine Gerade angeglichen. Diese Gerade definiert $\Delta G_{Octan/Decan}$ über den ganzen Temperaturbereich.

b) Die freie Verdampfungsenthalpie des Hexans relativ zum Octan wird analog erhalten und durch die einfache Beziehung (16)

$$\Delta G_{Hexan/Octan} + \Delta G_{Octan/Decan} = \Delta G_{Hexan/Decan} \quad (16)$$

auf den primären Standard zurückgeführt.

c) Die freie Verdampfungsenthalpie des Butans wird dann über $\Delta G_{Hexan/Decan}$ ermittelt.

Die folgende Tab. zeigt die auf diese Weise erhaltenen Differenzen der freien Verdampfungsenthalpien der als Standardreihe definierten n-Paraffine mit gerader C-Anzahl von Butan bis Dodecan (graphische Darstellung siehe Fig. 3) für 130°.

Als Vergleich wurden in der letzten Reihe die bei 25° gemessenen Differenzen der Verdampfungsenthalpien relativ zu jener des Decans aufgeführt²⁴⁾.

²³⁾ Vgl. z. B. A. I. M. KEULEMANS, Gas Chromatography, Reinhold Publishing Corp., New York 1957.

²⁴⁾ NATL. BUREAU OF STANDARDS, Selected Values of Properties of Hydrocarbons, API Res. Proj. 44.

		Butan	Hexan	Octan	Decan	Dodecan	
A	$\Delta G_{nP/Decan}^A$	-3050	-2050	-1010	0	+990	cal/mol
	Inkr.	1000	1040	1010	990		cal/mol
	$\frac{\delta \Delta G_{nP/Decan}^A}{\partial T}$	+2,17	+1,18	+0,60	0	-0,60	cal/mol °C
P	$\Delta G_{nP/Decan}^P$	-2800	-1880	-930	0	+890	cal/mol
	Inkr.	920	950	930	890		cal/mol
	$\frac{\delta \Delta G_{nP/Decan}^P}{\partial T}$	+1,97	+0,95	+0,43	0	-0,37	cal/mol °C
	$\Delta H_{V(25^\circ)}$	-7085	-4708	-2357	0	+2369	cal/mol
	Inkr.	2377	2351	2357	2369		cal/mol

Aus diesen Daten geht hervor, dass bei 130° an der apolaren Kolonne

$$100 \text{ I-Einh. : } 500 \text{ cal.} \quad (17a)$$

und an der polaren Kolonne

$$100 \text{ I-Einh. : } 460 \text{ cal.} \quad (17b)$$

entsprechen, weil das Inkrement im Retentionsindex für ein Standardpaar 200 beträgt.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Grössen (Beziehung 17a und 17b) beträgt ca. -3,0 cal/10° an der apolaren und -2,2 cal/10° an der polaren Kolonne.

33. Berechnung von V_R^o aus experimentellen Daten.

T_K = Temperatur der Kolonne [°K]

T_S = Temperatur des Strömungsmessers [°K] $T_K/T_S = f_T$

Δp = Druckabfall in der Kolonne [Torr]

p_E = Druck am Kolonnenende [Torr]

$p_A = p_E + \Delta p$ Druck am Kolonnenanfang [Torr] $p = \frac{p_A}{p_E}; \frac{3p^3 - p}{2p^3 - 1} = f_D$ ²⁶⁾

Eichfaktor des Strömungsmessers [cm²/min] f_S

Papiergeschwindigkeit des Schreibers [min/cm] f_P

Höhe der Ölsäule des Strömungsmessers [cm] H

Distanz, gemessen am Chromatogramm [cm] d

$$V_R^o = f_T f_D f_S f_P H d - W_m.$$

33/1. *Ermittlung von W_m .* Das Volumen der mobilen Phase in der Kolonne (dead volume) wurde ermittelt, indem an der betreffenden Kolonne Stickstoff chromatographiert wurde. Aus der Distanz d_{N_2} berechnet sich W_m entsprechend:

$$W_m = f_T f_D f_S f_P H d_{N_2}.$$

Ist der Stickstoff in der betreffenden stationären Phase unlöslich, so ist $K(N_2) = \infty$, und damit das unkorrigierte Retentionsvolumen des Stickstoffes gleich W_m (Gleichung (1)). Trifft diese Annahme zu, so sollte das auf diese Weise ermittelte Kolonnenvolumen nicht von der Temperatur abhängen²⁶⁾. Die folgende Varianzanalyse zeigt, dass an unseren Kolonnen diese Annahme innerhalb des experimentellen Fehlers weitgehend erfüllt ist.

²⁶⁾ Dieser Korrekturfaktor f_D ist verschieden, wenn sich der Strömungsmesser am Kolonnenanfang ($f_D = 3/2 (p^3 - p) / (p^3 - 1)$) oder am Ende der Kolonne ($f_D = 3/2 (p^2 - 1) / (p^3 - 1)$) befindet.

²⁶⁾ Wenn man die thermische Ausdehnung der Kolonnenfüllung und der Kolonne ausser Betracht lässt.

W_m bei verschiedenen Temperaturen. Kolonne: Pyrex-Glasrohr von 200 cm Länge und 0,6 cm lichter Weite. Mittelwerte von 4 Bestimmungen in ml.

Stat. Ph. \ T	50	70	90	110	130	150	170 °C	Mittelwert
A	42,8	41,1	42,2	41,9	42,3	41,7	42,1	42,0
P	40,8	41,2	40,6	41,5	40,9	40,5	42,1	41,1

Varianzanalyse

Str. Quelle	SQ	φ	DQ	Signifikanz
Stat. Phase (Glasrohr)	1,55	1	1,55	
Temperatur ₁	3,01	1	0,14	–
T × Stat. Ph.	2,05	6	0,34	–
Rest	2,87	5	0,57	

Aus der Varianzanalyse ist ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit der so ermittelten W_m -Werte nicht signifikant ist. Andererseits kann der Fehler einer Einzelmessung auf 2,6 ml (an der 95%-Sicherheits-Schwelle) abgeschätzt werden.

33/2. *Strömungsmesser*. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases (Helium) wurde am Kolonneneingang gemessen, indem an einer ca. 10 cm langen, mit kleinen Glas-kugeln gefüllten Kolonne ($\varnothing = 0,6$ cm) der Druckabfall mit Hilfe eines Ölmanometers bestimmt wurde²⁷⁾²⁸⁾. Die Kolonne wurde mit Eis/Wasser thermostatiert.

Für einen infinitesimalen Teil der Kolonne gilt²⁹⁾:

$$-dp = k \dot{v} \eta dx, \tag{20}$$

d. h. der Druckabfall ist proportional der Gasgeschwindigkeit (\dot{v}), der Viskosität des Gases (η) und dem Weg (dx).

Wird eine solche Kolonne als Strömungsmesser gebraucht, so ist $\Delta p \ll p_A \approx p_E$, so dass man Beziehung (20) wie folgt schreiben darf:

$$\Delta p \approx k L \eta \dot{v}. \tag{21}$$

Aus Beziehung (21) ist ersichtlich, dass ein Strömungsmesser die bei einem Druck p_E herrschende Strömungsgeschwindigkeit messen wird, da bei einem idealen Gas die Viskosität keine Funktion des Druckes ist. Für ein vorgegebenes Gas und eine gegebene Kolonne ist $k \eta L = 1/f_S$ eine Konstante, so dass die Beziehung zwischen Öldruck und Strömungsgeschwindigkeit \dot{v} linear ist. Für die Eichung benötigt man somit bei einem beliebigen Druck einen einzigen Eichpunkt für die Ermittlung von f_S . Wegen der Temperatur-Abhängigkeit der Viskosität muss die Kolonne thermostatiert werden.

33/3. *Ausgleichsrechnung an drei äquidistanten Punkten*. Der Retentionsindex wurde für jede Substanz bei mindestens drei Temperaturen T_1' , T_2' und T_3' bestimmt. Diese Temperaturen T' wichen im allgemeinen von den gewünschten Temperaturen T um einen kleinen Betrag ab. T wurde so gewählt, dass $T_3 - T_2 = T_2 - T_1 = \Delta T$. Wird in diesem Falle eine Ausgleichsrechnung ausgeführt, so ist:

$$\frac{\partial I}{\partial T} = \frac{I(T_3') - I(T_1')}{T_3' - T_1'}. \tag{22}$$

²⁷⁾ E. GRAF, Dissertation ETH, Zürich 1955; «Scotch-light»-Kugeln: MINNESOTA MINING CORP., Mesh-Fraktion 50-100.

²⁸⁾ Als Manometerflüssigkeit diente Tetraäthylenglykol-di-n-butyläther.

²⁹⁾ Vgl. A. T. JAMES & A. J. P. MARTIN¹⁾.

Mit Hilfe des Temperaturganges ($\partial I/\partial T$) wurden die experimentell erhaltenen I-Werte korrigiert, wenn die vorgewählte Temperatur nicht genau der eingestellten Temperatur entsprach (z. B. $T_2' = 149,5^\circ$ statt $T_2 = 150,0^\circ$. Korrektur in diesem Falle = $+0,5 \cdot \partial I/\partial T$). Mit Hilfe dieser korrigierten I-Werte gilt für den ausgeglichenen Retentionsindex bei der mittleren Temperatur:

$$\overline{I(T_2)} = \frac{I(T_1) + I(T_2) + I(T_3)}{3}. \quad (23)$$

34. *Zusammenhang zwischen der Trennbarkeit von Substanzen und ihrem Retentionsindex.* Diese Frage kann folgendermassen formuliert werden: Wie weit müssen die Retentionsindices bei gegebener Plattenzahl (Zellenzahl) N auseinanderliegen, damit die Distanz der beiden Maxima – so wie man sie bei der Chromatographie jeder der zwei reinen Komponenten für sich erhalten würde – eine Inflexionsbreite ($= 2\sigma$, zweimal die Streuung der POISSONschen Verteilungskurve) betrage. Fig. 5 soll die hier als Trennung definierte Bedingung zweier solcher Komponenten für drei Mischungsverhältnisse (1:10, 1:2 und 1:1) illustrieren. Es wird die Annahme getroffen, dass die Plattenzahl N von der Art der Substanz und – bei einer gegebenen Temperatur – vom Retentionsindex unabhängig ist.

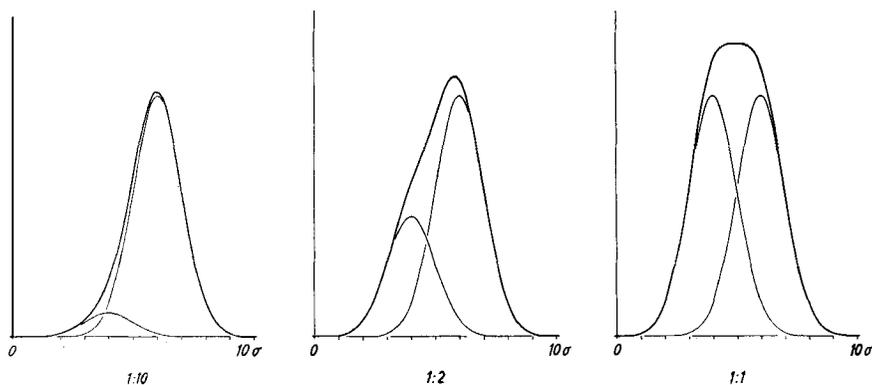


Fig. 5

Für den skizzierten Fall gilt im Rahmen des Modells von MARTIN & SYNGE für das unkorrigierte Retentionsvolumen $V_R^o(1)^*$ und für das der Inflexionsbreite (2σ) äquivalente Inflexionsvolumen $V_{\text{Infl.}}^o(1)$ der Substanz 1:

$$V_R^o(1)^* = W_m + W_m \frac{s}{m K(1)}, \quad (24)$$

$$V_{\text{Infl.}}^o(1) = \frac{2}{\sqrt{N}} \left(W_m + \frac{s}{m K(1)} \right). \quad (25)$$

Demzufolge setzen wir für die Substanz 2, welche einen grösseren Retentionsindex als Substanz 1 haben soll:

$$V_R^o(2)^* = V_R^o(1)^* + V_{\text{Infl.}}^o(1) = W_m + W_m \frac{s}{m K(1)} + \frac{2}{\sqrt{N}} \left(W_m + W_m \frac{s}{m K(1)} \right). \quad (26)$$

Für die korrigierten Retentionsvolumina der beiden Substanzen gilt:

$$V_R^o(1) = W_m \frac{s}{m K(1)}, \quad (27)$$

$$V_R^o(2) = W_m \frac{s}{m K(1)} + \frac{2}{\sqrt{N}} \left(W_m + W_m \frac{s}{m K(1)} \right) = V_R^o(1) + \frac{2 V_R^o(1)}{\sqrt{N}} \left(\frac{W_m}{V_R^o(1)} + 1 \right). \quad (28)$$

Im Rahmen unserer Standardmethode wollen wir beide Substanzen, da ihre Retentionsvolumina nahe beieinander liegen, mit Hilfe des gleichen Paraffinpaars standardisieren. Wir setzen

$$\log V_R^o(nP_{z+2}) - \log V_R^o(nP_z) = \delta_z. \quad (29)$$

Dann sind die Retentionsindices der beiden Substanzen:

$$I(1) = \frac{200}{\delta_z} [\log V_R^o(1) - \log V_R^o(nP_z)] + 100 z, \quad (30a)$$

$$I(2) = \frac{200}{\delta_z} \left\{ \left[1 + \frac{2}{\sqrt{N}} \left(1 + \frac{W_m}{V_R^o(1)} \right) \right] \log V_R^o(1) - \log V_R^o(nP_z) \right\} + 100 z, \quad (30b)$$

und der Unterschied im Retentionsindex:

$$I(2) - I(1) = \frac{200}{\delta_z} \log \left[1 + \frac{2}{\sqrt{N}} \left(\frac{W_m}{V_R^o(1)} + 1 \right) \right]. \quad (31)$$

Praktisch gilt, da N stets gross ist, die Ungleichung (32):

$$\frac{2}{\sqrt{N}} \left(\frac{W_m}{V_R^o(1)} + 1 \right) \ll 1. \quad (32)$$

In diesem Fall stellt Beziehung (33) eine gute Annäherung an die Gleichung (31) dar:

$$I(2) - I(1) \approx \frac{200}{\delta_z} \cdot 0,4343 \cdot \frac{2}{\sqrt{N}} \left(1 + \frac{W_m}{V_R^o(1)} \right). \quad (33)$$

Schliesslich wollen wir setzen:

$$f_K = T_K \frac{\delta_z}{200} \cdot \frac{1}{0,4343} \cdot \frac{1}{2} = 0,005757 T_K \delta_z, \quad (34)$$

wobei T_K die Temperatur der Kolonne in $^{\circ}K$ bedeutet; f_K ändert sich mit der Temperatur nur wenig und linear, so dass die Berechnung dieses Kolonnenfaktors bei zwei beliebigen Temperaturen ihn für den ganzen Temperaturbereich definiert. Es erweist sich, dass δ_z -Werte mit beliebigem z voneinander sehr wenig abweichen (besonders wenn $z > 6$), so dass bereits die Ermittlung des Kolonnenfaktors mittels eines beliebigen Standardpaars die betreffende Kolonne gut charakterisiert. Deshalb lautet unsere Annäherungsgleichung abschliessend:

$$\delta I^{(2\sigma)} = \frac{T_K}{f_K} \frac{1}{\sqrt{N}} \left(1 + \frac{W_m}{V_R^o} \right). \quad (35)$$

Als praktisches Beispiel sei unsere apolare Kolonne betrachtet (Länge 225 cm, lichte Weite 0,6 cm). Die mittlere Plattenzahl an dieser Kolonne be-

trug ca. 1200. Der Kolonnenfaktor f_K beträgt bei 150° $f_K = 1,207$ und bei 190° $f_K = 1,075$. Aus diesen Daten entnehmen wir, dass

$$f_K(130) = 1,273 \text{ und } \partial f_K / \partial T = 0,0033.$$

Bei der betreffenden Temperatur sollen unsere Substanzen ein im Vergleich zu W_m hohes Retentionsvolumen haben, so dass $W_m/V_R^0 \ll 1$ und damit vernachlässigbar ist. Dann errechnen sich die zur Trennung nötigen Unterschiede der Retentionsindices für 100° und 200° :

$$\delta I^{(2\sigma)} \text{ (bei } 100^\circ \text{ C)} \approx 8 \text{ und } \delta I^{(2\sigma)} \text{ (bei } 200^\circ \text{ C)} \approx 13.$$

Anwendung unserer Näherungsgleichung (9) zeigt, dass für die Trennung zweier Isomeren an der apolaren Kolonne diese Werte einen Unterschied im Sdp. von

$$\delta t_s^{(2\sigma)} \approx 1,6 \text{ und } \delta t_s^{(2\sigma)} \approx 2,6^\circ$$

bedingen. Es ist zu bemerken, dass dies unter der Annahme berechnet wurde, dass die Plattenzahl N bei verschiedenen Temperaturen konstant bleibt. In Wirklichkeit nimmt aber die Plattenzahl mit steigender Temperatur etwas zu, so dass dadurch die Unterschiede in $\delta t_s^{(2\sigma)}$ etwas kompensiert werden.

Der Autor dankt der Firma FIRMENICH in Genf für die Unterstützung dieser Arbeit, weiterhin den Herren M. BÁLINT-NAGY, E. BAUMANN und A. WEHRLI für die Ausführung und Auswertung von Messungen.

SUMMARY

For the characterization of organic substances in gas chromatography a number termed «*retention index*» is proposed. A simple relation exists between the retention index of a compound on a non-polar stationary phase and its boiling point.

The advantages of the retention index are: (a) its dependence on temperature is small and linear; (b) it is independent of the column constants and of the type of chromatographic apparatus used; (c) it provides information about the chemical nature of substances under examination.

To achieve a defined separation of two compounds on any given chromatographic column, a minimum difference in their retention indices is required. An equation (35) is given relating this minimum difference to the temperature of the column.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
