

BERECHNUNG VON FLÄCHENFAKTOREN FÜR DIE GASCHROMATOGRAPHIE MIT HILFE DER KINETISCHEN GASTHEORIE

R. MECKE UND K. ZIRKER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. (Deutschland)

(Eingegangen den 7. April 1961)

Mit der Einführung von leichten Trägergasen (wie Helium und Wasserstoff) in die Gaschromatographie glaubte man, bei Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors eine ideale quantitative Bestimmung erreicht zu haben, die keine Eichmessungen erfordert. So vertrat HAUSDORFF¹ die Ansicht, dass unter diesen Bedingungen die Flächen unter den Elutionsbanden auf dem Schreiber sich proportional der Teilchenzahl verhalten und für molare Mengen demnach gleich wären.

KEULEMANS² nahm an, dass bei den vorliegenden geringen Konzentrationen (Molenbruch i. allg. kleiner als 10^{-2}) für die Wärmeleitfähigkeit der Mischung λ_{12} die Mischungsregel (Gl. 1) erfüllt sein dürfte.

$$\lambda_{12} = \lambda_1(1 - x_2) + \lambda_2 x_2 \quad ((1))$$

wobei λ_1 die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases und λ_2 diejenige der reinen eluierten Substanz bedeutet; ihr Molenbruch ist x_2 . Durch einfache Umformung erhält man daraus

$$x_2 = \frac{\lambda_1 - \lambda_{12}}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad ((2))$$

Nach dieser Beziehung erhält man den richtigen Molenbruch, wenn man dem der Wärmeleitfähigkeit proportionalen Schreiberausschlag $(\lambda_1 - \lambda_{12})$ mit einem Faktor $1/(\lambda_1 - \lambda_2)$ versieht.

In einer grösseren Zahl von Arbeiten, u.a. von FREDERICKS UND BROOKS³, BROWNING UND WATTS⁴, DIMBAT, PORTER UND STROSS⁵, NUNEZ, ARMSTRONG UND COGSWELL⁶, vor allem von ROSIE UND GROB⁷, MESSNER, ROSIE UND ARGABRIGHT⁸, SCHOMBURG⁹ sowie GROB, MERCER, GRIBBEN UND WELLS¹⁰, wurde schliesslich rein empirisch festgestellt, dass bei vielen Stoffmischungen, vor allem von Kohlenwasserstoffen, die sog. Prozentflächen – die Flächen unter den Banden bezogen auf die Gesamtfläche – recht gut mit dem Gewichtsanteil übereinstimmen.

Sehr schön kann man diese empirischen Befunde aus Messungen von ROSIE UND GROB⁷ sowie von MESSNER, ROSIE UND ARGABRIGHT⁸ sehen. Tabelle I zeigt die von ihnen gefundenen relativen Flächen F_M für gleiche Molmengen verschiedener or-

gemischter Verbindungen. Bezugssubstanz ist Benzol, das jeweils als innerer Standard beigegeben wurde; für diese Substanz wurde die Bandenfläche/Mol gleich 1.00 gesetzt. Gemessen wurden die Werte zwischen 85 und 125°C mit Helium als Trägergas an einer Wertenteilungssäule (Dinonylphthalat auf Celit). Man findet vom Propan bis zum *n*-Nonan eine Verdünnung der relativen Molfläche auf mehr als das Doppelte, während die ebenfalls in Tabelle II enthaltenen massenrelativen Flächen F_G nur um wenige Prozentpunkte variieren. Tabelle II zeigt auch noch, dass die F_M -Werte angenähert dem

TABELLE II
RELATIVE BANDENFLÄCHEN
(bezogen auf Benzol = 1.00)
Messungen von ROSIE UND GROB⁷ sowie MESSNER, ROSIE UND ARGABRIGHT⁸

Substanz	M_i/M_B	F_M	F_G	Substanz	M_i/M_B	F_M	F_G
Ethan	0.56	0.65	1.06	Äthanol	0.59	0.72	1.22
<i>n</i> -Butan	0.74	0.85	1.14	<i>n</i> -Propanol	0.77	0.83	1.08
<i>n</i> -Pentan	0.92	1.05	1.14	Iso-propanol	0.77	0.85	1.10
<i>n</i> -Hexan	1.10	1.23	1.11	Aceton	0.75	0.86	1.15
<i>n</i> -Heptan	1.28	1.43	1.11	Äthylacetat	1.13	1.11	0.98
<i>n</i> -Octan	1.46	1.60	1.09				
<i>n</i> -Nonan	1.64	1.77	1.08				
Cyclohexan	1.08	1.14	1.06				
Ethoxybenzol	0.54	0.63	1.17	Diäthyläther	0.95	1.10	1.16
Isobutoxybenzol	0.72	0.82	1.14	Di- <i>n</i> -propyläther	1.31	1.31	1.00
Butan-1	0.72	0.81	1.12				
Butan-2	0.72	0.86	1.20				
Benzol	1.00	1.00	1.00				
Toluol	1.18	1.16	0.98				
Mesitylen	1.54	1.49	0.97				

F_M = Bandenfläche/Mol.

F_G = Bandenfläche/Gramm.

M_i/M_B = Molekulargewichtsverhältnis (relativ zu Benzol).

Molekulargewichtsverhältnis M_i/M_B entsprechen. Aus Tabelle II lässt sich also entnehmen, dass die Annahme von HAUSDORFER nicht erfüllt ist. Auch die KEULEMANS'sche Korrektur ist ungenügend, da sie maximal nur 10% betragen kann.

Prinzipiell gilt für die Bandenfläche F_2 (unter der Voraussetzung, dass die Anzeige des Detektors proportional der Wärmefähigkeit ist):

$$F_2 \sim \int \lambda_{12} dt \quad (3)$$

λ_{12} = Mischungswärmefähigkeit von Trägergas 1 und Substanz 2.

Setzt man für sehr geringe Konzentrationen von 2 (Molenbruch $x_2 = 1 - x_1$) eine lineare Abhängigkeit von λ_{12} mit x_2 an, also:

$$\lambda_{12} = \left. \frac{\partial \lambda_{12}}{\partial x_2} \right|_{x_2 \rightarrow 0} x_2 = \left. \frac{\partial \lambda_{12}}{\partial x_1} \right|_{x_1 \rightarrow 1} x_2 \quad (4)$$

(dieser Konzentrationsbereich wird bei quantitativen gaschromatographischen Bestimmungen vorwiegend verwendet), so erhält man:

$$F_2 \sim \left. \frac{\partial \lambda_{12}}{\partial x_1} \right|_{x_1 \rightarrow 1} \int x_2 dt \quad (5)$$

Bei gleicher molarer Gesamtmenge (Grösse unter dem Integral) hängen also die relativen Bandenflächen verschiedener Substanzen nur von den Differentialquotienten der Mischungswärmeleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ab.

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{\left. \partial \lambda_{1A} / \partial x_1 \right|_{x_1 \rightarrow 1}}{\left. \partial \lambda_{1B} / \partial x_1 \right|_{x_1 \rightarrow 1}} = F_M \quad (6)$$

Mit den in Tabelle I gezeigten empirischen Befunden stimmt Gl. (6) dann überein, wenn die gegen die Konzentration Null extrapolierte Steigung der Mischungswärmeleitfähigkeit proportional dem Molgewicht der zugemischten Substanz ist, also die Beziehung

$$\left. \frac{\partial \lambda_{12}}{\partial x_1} \right|_{x_1 \rightarrow 1} \sim M_2 \quad \text{gilt.} \quad (7)$$

Dies bedeutet: Aus der Erfahrung muss entnommen werden, dass bei der Mischung von Helium und schwereren Kohlenwasserstoffen die Grenzgerade der Mischungswärmeleitfähigkeit nicht, wie bei idealen Mischungen nach Gl. (1) zu erwarten, die Steigung $\partial \lambda_{12} / \partial x_1 = \lambda_1 - \lambda_2$, sondern eine davon abweichende, dem Molgewicht M_2 proportionale Steigung aufweist (siehe Fig. 1).

Zur Klärung der Frage ist es nötig, aus der Theorie das Flächenverhältnis von Gl. (6) zu bestimmen.

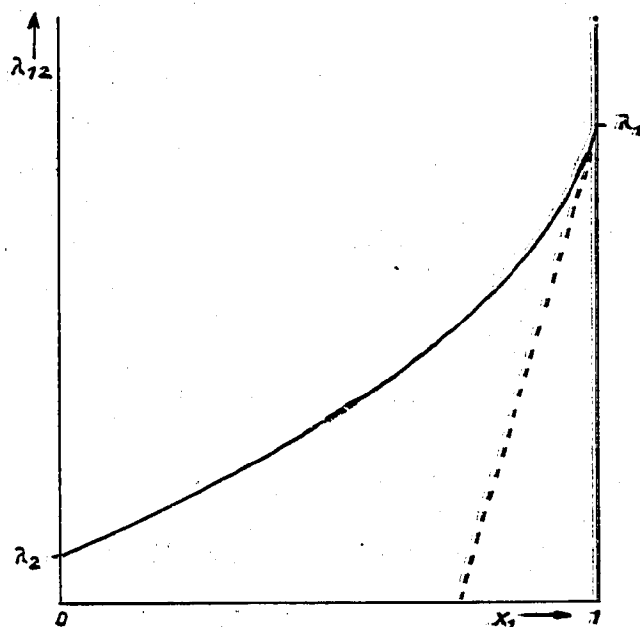


Fig. 1. Verlauf der Mischungswärmeleitfähigkeit (schematisch).

Für die Mischungswärmeleitfähigkeit mehratomiger Moleküle im Gaszustand gibt es keine strenge Theorie.

Eine exakte Theorie der Transporterscheinungen, zu denen neben der Wärmeleitfähigkeit noch Viskosität und Diffusion gehören, wurde für einatomige Gase von CHAPMAN UND ENSKOG (1917) entwickelt. Eine genaue Darstellung dieser Theorie ist im dem Buch von HIRSCHFELDER, CURTISS UND BIRD¹¹ enthalten, von dem die hier durchgeführte Rechnung ausgeht.

Im vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der CHAPMAN-ENSKOG-Theorie versucht, für die Mischungswärmeleitfähigkeit von Gasen sehr verschiedenen Molgewichts ($M_1/M_2 \leq 1/10$) die Steigung der Grenzgeraden näherungsweise zu ermitteln. Diese Näherung kann allerdings den Beitrag der innermolekularen Energie (Oszillation) und der Rotation bei den schweren Molekülen nicht berücksichtigen.

Die Wärmeleitfähigkeit eines reinen, einatomigen Gases beträgt nach der CHAPMAN-ENSKOG-Theorie:

$$\begin{aligned} \lambda_i &= \frac{75}{64} \frac{k}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{RT/M_i}}{d_i^2 \Omega_i^{(2,2)*}} \\ &= 1989.1 \cdot \frac{\sqrt{T/M_i}}{d_i^2 \Omega_i^{(2,2)*}} \cdot 10^{-7} \text{ cal/cm grad sec.} \end{aligned} \quad (8)$$

Dabei ist:

T = Temperatur (Grad Kelvin).

M_i = Molgewicht der Substanz i .

$\Omega_i^{(2,2)*}$ = $f(T_i^*)$ ist eine Schreibweise für Integrale, das Verhältnis des effektiven Streuquerschnitts eines Moleküls, für das das LENNARD-JONES'sche (6; 12)-Potential gilt (siehe Fig. 2), zu dem eines starren Moleküls. (Die Werte sind bei HIRSCHFELDER *et al.*¹¹ tabelliert.)

T_i^* = $(\frac{k}{\epsilon_i})T$ die reduzierte Temperatur.

ϵ_i = Parameter des LENNARD-JONES (6; 12)-Potentials, die maximale Anziehungsenergie.

d_i = charakteristische Länge des LENNARD-JONES (6; 12)-Potentials, die nur von der Art des Moleküls abhängt. Sie stellt die Entfernung der Teilchen dar, in der ihre potentielle Energie nach Durchlaufen des Potentialminimums Null wird (siehe Fig. 2).

$d_{i,T}^2 \Omega_i^{(2,2)*}$ stellt dabei den Streuquerschnitt des Moleküls dar. Für ein starres Molekül, wie es das SUTHERLAND'sche Potentialmodell (Fig. 3) vorsieht, wird dieser Streuquerschnitt temperaturabhängig. Hierfür gilt:

$$d_{i,T}^2 = d_{\infty}^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right) \quad (9)$$

mit d_{∞} = Durchmesser bei sehr hoher Temperatur,

C = SUTHERLAND'sche Konstante.

Demnach beträgt die Wärmeleitfähigkeit für starre Moleküle

$$\lambda_i = 1989.1 \frac{\sqrt{T/M_i}}{d_{i,T}^2} \cdot 10^{-7} \quad (10)$$

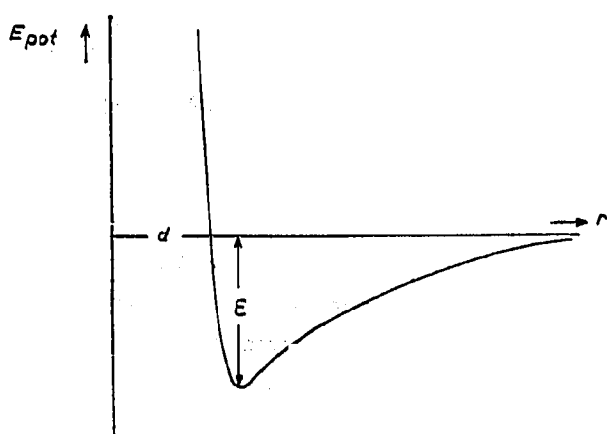


Fig. 2. Potentialansatz von LENNARD-JONES:
 $E_{pot} = 4\epsilon [(d/r)^{12} - (d/r)^6]$.

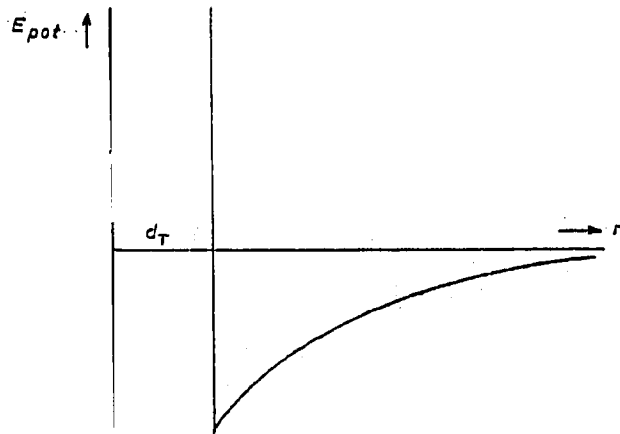


Fig. 3. Potentialansatz von SUTHERLAND.
 $r < d, E_{pot} = \infty. r > d, E_{pot} = -cr^{-a}$.

Um die Wärmeleitfähigkeit binärer Mischungen zu beschreiben, ist es praktisch, eine mittlere Wärmeleitfähigkeit $\bar{\lambda}_{12}$ folgendermassen zu definieren:

$$\bar{\lambda}_{12} = 1989.1 \frac{\sqrt{T(M_1 + M_2)/2M_1M_2}}{d_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}} \cdot 10^{-7} \quad (11)$$

(Für $M_1 = M_2$ geht Gl. (11) in Gl. (8) für ein reines einatomiges Gas über.) Gl. (11) stellt die Wärmeleitfähigkeit einer hypothetischen reinen Substanz vom Molgewicht $2M_1M_2/(M_1 + M_2)$ und den Wechselwirkungsparametern d_{12} und ϵ_{12} dar.

Die Wärmeleitfähigkeit einer binären Mischung einatomiger Gase kann nach HIRSCHFELDER *et al.*¹¹ folgendermassen geschrieben werden:

$$\lambda_{12} = \frac{X + Z}{Y} \quad (12)$$

$$X = \frac{x_1^2}{\lambda_1} + \frac{2x_1x_2}{\bar{\lambda}_{12}} + \frac{x_2^2}{\lambda_2}$$

$$Y = \frac{x_1^2}{\lambda_1} U^{(1)} + \frac{2x_1x_2}{\bar{\lambda}_{12}} U^{(Y)} + \frac{x_2^2}{\lambda_2} U^{(2)}$$

$$Z = x_1^2 U^{(1)} + 2x_1x_2 U^{(Z)} + x_2^2 U^{(2)}$$

$$U^{(1)} = \frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{2} \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1M_2}$$

$$U^{(2)} = \frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \frac{(M_2 - M_1)^2}{M_1M_2}$$

$$U^{(Y)} = \frac{1}{15} A_{12}^* \frac{(M_1 + M_2)^2 \bar{\lambda}_{12}^2}{M_1M_2 \lambda_1\lambda_2} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) - \frac{5}{32 A_{12}^*} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* - 5 \right) \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1M_2}$$

$$U^{(Z)} = \frac{4}{15} A_{12}^* \left[\frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1\lambda_2} - 1 \right] - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right)$$

$$A_{12}^* = \Omega_{12}^{(2,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*} = f(T^*)$$

$$B_{12}^* = 5\Omega_{12}^{(1,2)*} - 4\Omega_{12}^{(1,3)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*} = f(T^*)$$

Die Werte der $\Omega^{(m,n)*}$ -Integrale sind bei HIRSCHFELDER, CURTISS UND BIRD¹¹ tabelliert.

Durch Differentiation erhält man aus Gl. (12) die Steigung der Grenzgeraden bei der reinen Komponente 1 ($x_1 = 1$)

$$\left. \frac{\partial \lambda_{12}}{\partial x_1} \right|_{x_1=1} = \frac{2\lambda_1}{1+U(1)} \left[\frac{\lambda_1}{\bar{\lambda}_{12}} (1+U(Y)) - (1+U(Z)) \right] \quad (13)$$

und für das in Gl. (6) definierte Verhältnis F_A/F_B

$$\frac{F_A}{F_B} = \frac{\bar{\lambda}_{1B}}{\bar{\lambda}_{1A}} \cdot \frac{1+U(1B)}{1+U(1A)} \cdot \frac{\lambda_1(1+U(YA)) - \bar{\lambda}_{1A}(1+U(ZA))}{\lambda_1(1+U(YB)) - \bar{\lambda}_{1B}(1+U(ZB))} \quad (14)$$

Diese Gleichung lässt sich für die Mischung eines leichten mit schwereren Gasen noch ganz wesentlich vereinfachen.

Wählt man, wie in Tabelle I, Benzol als Bezugssubstanz, dann ist mit Helium als Trägergas das Molgewichtsverhältnis $M_B/M_1 = 19.5$; schon für $M_A/M_1 = 10$ wird dann in Gl. (14) das Produkt aus dem 2. und 3. Bruch = 1, mit einem Fehler $\leq 10\%$. Bei schwereren A-Molekülen wird der Fehler kleiner. Man erhält also mit guter Näherung ab dem Verhältnis $M_A/M_1 = 10$ für die relative Molfläche F_M^{ber} die Beziehung

$$F_M^{ber} = \frac{F_A}{F_B} = \frac{\bar{\lambda}_{1B}}{\bar{\lambda}_{1A}} \quad (14a)$$

Ersetzt man hier noch $\bar{\lambda}_{12}$ durch Gl. (11), so erhält man

$$F_M^{ber} = \sqrt{\frac{M_1 + M_B}{M_1 + M_A} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot \frac{d_{1A}^2 \Omega_{1A}^{(2,2)*}}{d_{1B}^2 \Omega_{1B}^{(2,2)*}}} \quad (15)$$

Im Bereich $M_B/M_1 = 20$ sowie für das Verhältnis M_A/M_B von 0.5 bis ∞ kann der Wurzelfaktor = 1.00 gesetzt werden (Fehler $\leq \pm 2\%$).

Da keine Messdaten vorhanden, erhält man die LENNARD-JONES-Parameter der Mischung durch empirische Mittelung, u. zw. den Stossdurchmesser d_{12} als arithmetisches Mittel und ϵ_{12} als geometrisches Mittel.

$$d_{12} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2) \quad \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad (16)$$

Unter Verwendung der SUTHERLAND'schen Beziehung (Gl. 9) ergibt sich dann

$$\begin{aligned} F_S &\equiv F_M^{ber} \Big|_{\text{SUTHERLAND}} \\ &= \frac{(d_1(T) + d_A(T))^2}{(d_1(T) + d_B(T))^2} \end{aligned} \quad (17)$$

mit dem LENNARD-JONES-Potential erhält man

$$\begin{aligned} F_{LJ} &\equiv F_M^{ber} \Big|_{\text{LENNARD-JONES}} \\ &= \frac{(d_1^0 + d_A^0)^2 \Omega_{1A}^{(2,2)*}}{(d_1^0 + d_B^0)^2 \Omega_{1B}^{(2,2)*}} \end{aligned} \quad (18)$$

wobei der LENNARD-JONES'sche Streudurchmesser mit d_i^0 bezeichnet wurde.

Die LENNARD-JONES-(6;12)-Parameter wurden für eine grosse Zahl von Substanzen durch HIRSCHFELDER, CURTISS UND BIRD¹¹ aus Viskositätsdaten berechnet und sind in ihrem Buch tabelliert. Die $\Omega_{12}^{(2,2)*}$ unterscheiden sich dabei allerdings auch nur um wenige Prozente.

In Tabelle II sind die von ROSIE UND GROB⁷, MESSNER, ROSIE UND ARGABRIGHT⁸, SCHOMBURG⁹, sowie GROB, MERCER, GRIBBEN UND WELLS¹⁰ empirisch gefundenen und die nach den beiden Potentialansätzen mit Gl. (17) und (18) näherungsweise errechneten Flächenfaktoren zusammengestellt. Die berechneten Werte gelten für 100°C und sind (wie die gemessenen) auf Benzol = 1.00 bezogen. Die aus Viskositätsdaten errechneten SUTHERLAND'schen Stossdurchmesser wurden aus LANDOLT-BÖRNSTEIN¹² entnommen, die LENNARD-JONES-Parameter aus dem Buch von HIRSCHFELDER, CURTISS UND BIRD¹¹.

Die Übereinstimmung der gemessenen und errechneten Werte ist recht ordentlich. Die Abweichungen sind im Geltungsbereich von Gl. (14a) durchweg kleiner als 6% und liegen in derselben Grössenordnung wie die Unterschiede der Faktoren, die von verschiedenen Autoren ermittelt wurden.

MESSNER, ROSIE UND ARGABRIGHT⁸ stellten fest, dass die gefundenen Flächenfaktoren zwischen 30° und 160°C konstant sind. Dies stimmt auch mit den vorliegenden Berechnungen überein. Beim LENNARD-JONES-Ansatz ändert sich nur die Grösse $\Omega_{12}^{(2,2)*}$. Das Verhältnis dieser Stossintegrale liegt bei 100°C sehr nahe 1 und ändert sich sehr wenig in Abhängigkeit von der Temperatur. Beim SUTHERLAND-Ansatz lässt sich mit Gl. (9) leicht zeigen, dass für das Verhältnis der Flächenfaktoren bei verschiedenen Temperaturen folgendes gilt:

$$\frac{F_S(T_1)}{F_S(T_2)} = \frac{(T_1 + C_{1A})(T_2 + C_{1B})}{(T_1 + C_{1B})(T_2 + C_{1A})} \quad (19)$$

Die C_{1i} weichen nur wenig voneinander ab, so dass der Wert von Gl. (19) kaum von 1 verschieden ist. Unterscheiden sich z.B. die SUTHERLAND'schen Konstanten C bei 250 um ± 50 , so kann bei 100°C die Temperatur um $\pm 100^\circ$ schwanken, ohne dass sich das Gesamtverhältnis um mehr als 2% ändert.

In Tabelle II finden sich auch die gemessenen und berechneten Flächenfaktoren von Substanzen, bei denen die Vernachlässigungen von Gl. (14a) nicht mehr erfüllt sind. Doch selbst hier sind die Abweichungen nicht zu gross und betragen z.B. beim Methan nur 22%.

Tabelle II enthält ferner noch Werte, F_b , die mit einem Wirkungsdurchmesser berechnet wurden, der aus dem Kovolumen b der van der Waals'schen Zustandsgleichung erhalten worden war (Werte aus LANDOLT-BÖRNSTEIN¹²). Bei schwereren Molekülen stimmen auch diese berechneten Quotienten gut mit den gemessenen überein.

Es bleibt noch zu erörtern, warum die der mittleren Streufläche \bar{a}_{12}^2 proportionalen Flächenfaktoren F_{1i} der Kohlenwasserstoffe näherungsweise auch linear mit dem Molgewicht verlaufen. Schon MEYER (1899)¹³ hatte aus den ihm damals bekannten Daten geschlossen, dass der sich aus der inneren Reibung ergebende Streuquer-

TABELLE II
GEMESSENE UND BERECHNETE FLÄCHENFAKTOREN
(bezogen auf Benzol = 1.00)

Substanz	FM^1	FM^2	FM^3	FM^{10}	FLJ	FS	F_b
Methan	—	0.36	—	—	0.61	0.44	0.68
Äthan	—	0.51	—	—	0.75	0.61	0.78
Propan	—	0.65	—	—	0.90	0.78	0.88
<i>n</i> -Butan	0.85	—	—	—	0.93	0.89	1.02
<i>n</i> -Pentan	1.05	—	—	—	1.11	1.03	1.10
<i>n</i> -Hexan	1.23	—	1.15	—	1.16	1.16	1.20
<i>n</i> -Heptan	1.43	—	1.40	—	—	1.36	1.44
<i>n</i> -Octan	1.60	—	1.56	—	1.59	1.51	(1.39)
<i>n</i> -Nonan	1.77	—	1.69	—	1.88	1.67	—
Isobutan	0.82	—	—	—	0.99	0.89	0.99
2,2,3-Trimethylbutan	1.29	—	—	—	—	1.27	—
Äthylen	—	0.48	—	—	0.69	0.56	0.75
Propylen	—	0.63	—	—	—	0.72	0.87
Iso-butylen	—	0.82	—	—	—	0.84	—
Buten-1	—	0.81	—	—	—	0.86	—
Buten-2	—	0.86	—	—	—	0.87	—
Cyclohexan	1.14	—	1.08	—	1.18	1.10	1.09
Benzol	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Toluol	1.16	—	1.15	—	—	1.15	1.11
Mesitylen	1.49	—	—	—	—	1.42	—
Methanol	—	0.55	0.36	0.37	0.62	0.59	0.80
Äthanol	—	0.72	—	0.61	0.79	0.74	0.88
<i>n</i> -Propanol	—	0.83	—	0.83	—	0.89	0.95
Isopropanol	—	0.85	—	0.86	—	0.88	0.93
Diäthyläther	—	1.10	—	—	—	0.89	1.07
Di-iso-propyläther	—	1.30	—	—	—	1.20	—
Di- <i>n</i> -propyläther	—	1.31	—	—	—	1.27	—
Aceton	—	0.86	0.72	—	—	0.89	—
Methylacetat	—	—	0.92	—	—	0.92	0.97
Äthylacetat	—	1.11	1.04	—	—	1.02	1.09
Tetrachlorkohlenstoff	—	—	1.16	—	—	1.06	1.04
Schwefelkohlenstoff	—	—	0.86	—	0.80	0.80	0.89
Argon	—	0.44	—	—	0.54	0.38	0.61
Stickstoff	—	0.42	—	—	0.56	0.40	0.65
Sauerstoff	—	0.40	—	—	0.52	0.38	0.61
Kohlendioxyd	—	0.48	—	—	0.65	0.50	0.67
Kohlenmonoxyd	—	0.42	—	—	0.55	0.40	0.66
Wasser	—	0.21	—	—	—	0.50	0.60

FLJ = Flächenfaktoren mit LENNARD-JONES-Parametern.

FS = Flächenfaktoren mit SUTHERLAND-Streudurchmessern.

F_b = Flächenfaktoren mit Streudurchmessern aus dem van der Waals'schen Kovolumen.

schnitt bei organischen Molekülen durch Summation von Atomgruppenbeiträgen erhalten werden kann, wie für das Molekülvolumen schon bekannt war. Fig. 4 zeigt als Beispiel bei n -Paraffinen (Methan bis Nonan) die Abhängigkeit von d^2 vom Molegewicht, der Summe der Atomgruppenmassen. Hätten diese Moleküle Kugel- oder Würfelform, dann müssten die Querschnitte zur Potenz $3/2$ additiv sein. Additivität

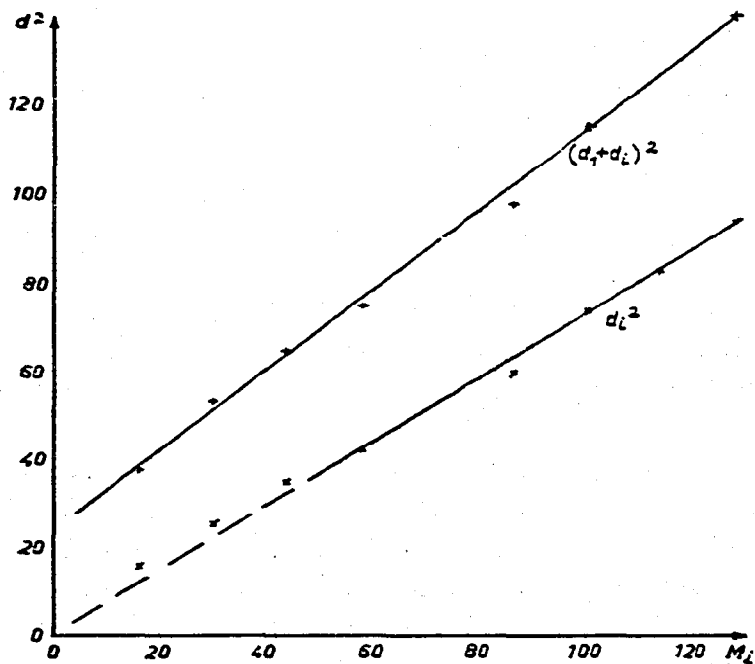


Fig. 4. Streuquerschnitt von n -Paraffinen (in Abhängigkeit vom Molegewicht).

zur 2. Potenz tritt hingegen auf, wenn man sehr flache Scheibchen oder sehr lange Stäbchen vorliegen hat. Ist nämlich die Dicke eines Moleküls sehr klein gegen eine oder beide Querdimensionen (Stäbchen bzw. Scheibchen), dann ist der mittlere Querschnitt des Moleküls in erster Näherung proportional dem mittleren Längsschnitt des Stäbchens bzw. der mittleren Fläche des Scheibchens.

Auf die n -Paraffine trifft in grober Näherung das Stäbchenmodell zu; die Aromaten haben eher scheibchenförmige Gestalt. Für Glieder einer homologen Reihe mit n Methylen-Gruppen, also $A-(CH_2)_n$ gilt nach dem oben Gesagten

$$d^2 = d_A^2 + n d_{CH_2}^2 = k(A + n M_{CH_2}) \quad (20)$$

wobei $d_{CH_2}^2$ den Anteil einer CH_2 -Gruppe am Längsschnitt der stäbchenförmigen n -Methylenkette bedeutet. Für die Steigung dieser Kurve ergibt sich

$$\frac{\Delta d^2}{\Delta M} = \frac{d^2(n+1) - d^2(n)}{M_{CH_2}} = \frac{d_{CH_2}^2}{M_{CH_2}} = \text{konst.} \quad (21)$$

In homologen Reihen ist also die Streufläche vom Molegewicht linear abhängig. Bei n -Paraffinen, wo $d_A^2 \approx 0$, geht diese Gerade durch den Nullpunkt, bei anderen homologen Reihen hängt der auf $M = 0$ extrapolierte Wert von der Art des A -Gliedes ab.

Was hier aber eigentlich interessiert, ist die Abhängigkeit der mittleren Streufläche \bar{d}_i^2 aus Gl. (17) vom Molekulgewicht M_i . Bei einer homologen Reihe, für die

$$\bar{d}_i^2 = kM_i + A' \quad (22)$$

erhält man

$$(\bar{d}_i + \bar{d}_1)^2 = kM_i + 2\bar{d}_1 \sqrt{kM_i + A'} + A'' = \bar{d}_i^2. \quad (23)$$

In Fig. 2 ist diese Abhängigkeit für *n*-Paraffine in Mischung mit Helium aufgezeichnet. Für die Steigung der Kurve erhält man aus Gl. (23)

$$\frac{\partial \bar{d}_i^2}{\partial M_i} = k \left(1 + \frac{\bar{d}_1}{\sqrt{kM_i + A'}} \right) \approx k. \quad (24)$$

Bei $k = 0.73$ (aus Fig. 2) und $\bar{d}_{\text{He}} = 2.15$ ändert sich die Steigung vom *n*-Pentam ($M = 72.2$) bis *n*-Nonan ($M = 128.3$) nur um 6.3%, d.h. bei grösserem Molekulgewicht wird die Kurve annähernd linear; starke Abweichungen treten hingegen bei kleinen Molekulgewichten auf. Dies stimmt auch mit den Messungen von MESSNER, ROSIE UND ARGABRIGHT⁸ überein.

Zusammenfassend kann man zur Abhängigkeit der Flächenfaktoren vom Molekulgewicht sagen: bei Gliedern homologer Reihen und nicht zu kleinen Molekülgrössen (ab $M \approx 60$ in Mischung mit Helium) wachsen die Flächenfaktoren in recht guter Näherung linear mit der Molmasse. Die Faktoren isomerer Moleküle differenzieren entsprechend der Art des Anfangsgliedes ihrer Reihe, wobei die Abweichungen meist nur wenige Prozente betragen.

Die Regel der Proportionalität von Flächenfaktoren und Molekulgewicht ist bei Molekülen mit Fremdatomen stark abweichender Masse (z.B. Halogenkohlenwasserstoffe im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen) nicht mehr gültig. SCHOMBURG¹⁰ fand bei Tetrachlorkohlenstoff eine sehr starke Abweichung von der Gewichtsprozentregel, was nach der hier abgeleiteten Streuflächenbeziehung zu erwarten ist. Der nach Gl. (17) berechnete Wert weicht nur wenig vom gemessenen ab (Tabelle II).

Bei der Ableitung von Gl. (14) werden auch die grossen organischen Moleküle im Grenzfall der unendlichen Verdünnung als praktisch einatomig behandelt. Die einatomigen Gase können nur durch ihre Translationsfreiheitsgrade Energie übertragen. Bei den mehratomigen ist dies prinzipiell noch durch die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade möglich, d.h. durch nichtelastische Stösse. Der genaue Ausdruck für die Wärmeleitfähigkeit mehratomiger Gase hängt deswegen von der Übergangswahrscheinlichkeit für die Energieübertragung zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden ab.

EUCKEN¹¹ führte ein Korrekturglied für den Beitrag der inneren Freiheitsgrade von der Grösse $\left(\frac{4}{15} \frac{C_p}{R} + \frac{3}{5} \right)$ ein. Diese Korrektur ist gültig, wenn die Übergangsgeschwindigkeit gross ist, d.h., wenn sich die Energie sofort über die verschiedenen Freiheitsgrade entsprechend dem Temperaturgleichgewicht verteilt.

Für die Translations- und Rotationsenergie ist die Übergangswahrscheinlichkeit

von der gleichen Grössenordnung, für die Schwingungsfreiheitsgrade hingegen wesentlich kleiner, so dass sich das Gleichgewicht in der Wärmeleitfähigkeitszelle nicht einstellen kann. Eine EUCKEN-Korrektur nach

$$F_M = \frac{\bar{\lambda}_{1B} \left(\frac{4}{15} \frac{\bar{C}_{vB1}}{R} + \frac{3}{5} \right)}{\bar{\lambda}_{1A} \left(\frac{4}{15} \frac{\bar{C}_{vA1}}{R} + \frac{3}{5} \right)} \quad (25)$$

würde deshalb auch die Werte der Flächenfaktoren verfälschen.

In Tabelle II fällt ein Gang in den Abweichungen auf: der Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem F -Wert ist allg. bei Substanzen mit kleinerem Molgewicht als Benzol positiv, bei grösserem Molgewicht hingegen negativ. Rein qualitativ wäre das folgendermassen erklärbar: Die Beziehung Gl. (14a) ist der Ableitung nach nur ein Grenzgesetz für unendliche Verdünnung. Bei endlichen x_1 -Werten wird der Differentialquotient der Mischungswärmeleitfähigkeit kleiner, wie man aus Fig. 11 ersieht; die Grösse des Differentialquotienten ist dann von der mittleren Konzentration in der Elutionsbande abhängig. Bei gleichen Mengen ist jedoch diese mittlere Konzentration für Substanzen, die eine kleinere Retentionszeit—und allg. ein geringeres Molgewicht—besitzen, grösser als bei den später eluierten. So wäre es verständlich, dass die gemessenen Flächenfaktoren für Substanzen geringeren Molgewichts als der Standard zu niedrig, bei grösserem zu hoch ausfallen. Ein sicherer Vergleich von gemessenen und berechneten Werten ist nur möglich, wenn die Flächenfaktoren auf die Konzentration Null extrapoliert sind.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass Gl. (17) die Möglichkeit bietet, aus gaschromatographischen Messungen einen Näherungswert für den Stossdurchmesser einer Substanz zu erhalten.

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Grösse der relativen Bandenflächen, die bei der Gaschromatographie unter Verwendung von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren empirisch gefunden wurden, sich durch das Grenzverhalten der Wärmeleitfähigkeit erklären lässt. Dies wurde als Näherung mit Hilfe der CHAPMAN-ENSKOG-Theorie für einatomige Gase durchgerechnet.

ZUSAMMENFASSUNG

Quantitative gaschromatographische Bestimmungen von Kohlenwasserstoffen können bei Verwendung eines sehr leichten Trägergases und eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bekanntlich in der Art näherungsweise ausgeführt werden, dass man die sog. Prozentflächen den Gewichtsprozenten gleichsetzt. Diese empirisch gefundene Gesetzmässigkeit wird in der vorliegenden Arbeit durch die Theorie bestätigt. Das Grenzverhalten der Mischungswärmeleitfähigkeit von sehr leichten mit schweren Gasen (Molgewichtsverhältnis 1/10) wurde mit Hilfe der CHAPMAN-ENSKOG-Theorie für einatomige Gase berechnet; es ergab sich eine Proportionalität mit dem mittleren

Wirkungscrosschnitt der Moleküle σ_{12}^2 . Aus dem Verhältnis der mittleren Wirkungscrosschnitte erhält man Korrekturfaktoren für die quantitative Gaschromatographie, die mit gemessenen Werten recht ordentlich übereinstimmen.

SUMMARY

Using a very light carrier gas and a thermal conductivity detector semi-quantitative gas-chromatographic determinations may be carried out by assuming the so-called percent areas to be equal to the weight percentages. In the present publication this empirical rule is confirmed theoretically. The limiting value of the thermal conductivity for a mixture of very light and heavy gases (ratio of molecular weights 1 to ∞) was calculated by the CHAPMAN-ENSKOG-theory for monatomic gases; this limiting value was found to be proportional to the mean value of the collision cross-section. Correction factors for quantitative gas-chromatographic determinations can thus be obtained. Reasonable agreement with experimental values was observed.

LITERATUR

- 11 HIL. HIL. HAUSSDORFER, in ID. HIL. DESSAU, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths, London, 1959, S. 379.
- 22 AL. H. WIL. KNECHTMANN, *Gas Chromatography*, Reinhold Publ. Co., New York, 1957.
- 33 H. WIL. FREDERICKS UND H. R. BROOKS, *Ann. Chem.*, 28 (1956) 297.
- 44 H. C. BROWNING UND J. O. WAITES, *Ann. Chem.*, 29 (1957) 24.
- 55 WIL. DUBERT, P. H. POIRIER UND H. H. SCHROB, *Ann. Chem.*, 28 (1956) 290.
- 66 H. H. NITWIZ, W. HIL. ARMSTRONG UND H. W. COGSWELL, *Ann. Chem.*, 29 (1957) 1164.
- 77 ID. WIL. ROHRE UND R. L. GROB, *Ann. Chem.*, 29 (1957) 1263.
- 88 AL. H. WILHNER, ID. WIL. ROHRE UND P. A. ARGABRIGHT, *Ann. Chem.*, 31 (1959) 230.
- 99 G. SICHENBURG, *Z. anall. Chem.*, 164 (1958) 147.
- 100 H. L. GROB, ID. WÄRCHER, H. GRIBBEN UND J. WILLS, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 545.
- 111 J. O. HIRSCHFELDER, C. H. CURTIS UND R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954, §§ 8, 22 und Tab. I-A, I-III.
- 122 L. ANDRÉ-BOURSCHEIN, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 6. Aufl., Bd. II, 1. Teil, S. 370 ff.
- 133 O. H. WILHNER, *Mathematische Theorie der Gase*, Verlag Maschke und Berendt, Breslau, 1899, S. 303.
- 144 AL. FETTER, *Physik. Z.*, 14 (1913) 324.