

CHROM. 14.603

RETENTIONSVERHALTEN DER HAUPTKOMPONENTEN DER LAVENDEL- UND LAVANDINÖLE AN VERSCHIEDENEN STATIONÄREN PHASEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SÄULENTEMPERATUR

R. BENECKE* und H. THIEME

Sektion Biowissenschaften der Karl-Marx-Universität Leipzig, Brüderstr. 34, 7010 Leipzig (D.D.R.)

und

Sz. NYIREDY

Institut für Pharmakognosie der Semmelweis Medizinischen Universität Budapest, Üllői út 26, 1085 Budapest (Ungarn)

(Eingegangen am 9. Dezember 1981)

SUMMARY

Effect of the column temperature on the retention behaviour of major components of lavender and lavandin oils on various stationary phases

For the gas chromatographic characterization of lavender and lavandin oils the retention indices of 17 major components were determined on OV-101, QF-1 and Carbowax 1500 columns at different column temperatures as well as during temperature programming. The difference in temperature dependence of the retention indices caused a change in the sequence of the peaks of some substances when the column temperature was varied. The magnitude of the temperature coefficient appeared to be correlated not only with the molecular structure but also with the interaction between the polarity of substance and stationary phase.

EINLEITUNG

Lavendel- und Lavandinöle sind in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich; wertbestimmende Komponente ist Linalylacetat. Beide Öle lassen sich auf Grund der unterschiedlichen Konzentrationen an Campher und 1,8-Cineol gaschromatographisch (GC) differenzieren¹.

Im Zusammenhang mit der Auswahl einer geeigneten stationären Phase für die GC-Bestimmung des Gehalts an Linalylacetat, Campher und 1,8-Cineol im officinellen Lavendelöl prüften wir unter Verwendung gepackter Trennsäulen eine Reihe von Trennflüssigkeiten unterschiedlicher Polarität, die z.T. auch in der Literatur zur Analyse von Lavendelöl vorgeschlagen werden¹. In der vorliegenden Arbeit soll über das Retentionsverhalten von 17 Hauptkomponenten vergleichsweise an OV-101, QF-1 und Carbowax 1500 berichtet werden. Aus den McReynolds-Konstanten² bzw. der Retentionspolarität³ dieser Phasen ist ersichtlich, dass sie einen weiten Polaritäts-

bereich überspannen. Zur Charakterisierung und Identifizierung der Substanzen wurden die Retentionsindices sowohl isotherm bei unterschiedlichen Säulentemperaturen als auch bei temperaturprogrammierter Arbeitsweise bestimmt, da sich letztere für die qualitative und quantitative Analyse der ätherischen Öle auf Grund der grossen Siedepunkts-, Polaritäts- und Konzentrationsbereiche ihrer Komponenten notwendig macht.

Die Beobachtung, dass einige Substanzpaare in Abhängigkeit von der Säulentemperatur in unterschiedlicher Weise voneinander getrennt wurden und es dabei z. T. zu einer Änderung ihrer Elutionsreihenfolge kam, sollte an Hand der Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices erklärt und für die Charakterisierung der Komponenten genutzt werden, was uns besonders für die Bestimmung des Camphers interessierte.

EXPERIMENTELLES

Die Untersuchungen erfolgten an einem Hochtemperatur-Gaschromatographen GC-HF-18.3 (VEB Chromatron, D.D.R.) bei folgenden Bedingungen: Säule, Rasotherm-Glas, 2 m × 3 mm I.D.; Füllung, Chromosorb W-AW-DMCS (80–100 mesh), imprägniert mit jeweils 10% stationärer Phase; Trägergas, Argon, optimale Strömungsgeschwindigkeit bei 30–40 ml/min; Detektor, Flammenionisationsdetektor.

Zur Bestimmung der Retentionsindices wurden Säulentemperatur und Probenmenge so gewählt, dass symmetrische Peaks mit angemessenen Retentionszeiten resultierten und letztere nicht von der Probenmenge beeinflusst wurden. Alle Arbeitsbedingungen wurden so weit wie möglich konstant gehalten. Die Messung der Retentionszeiten erfolgte manuell mit elektronischer Stoppuhr. Zur Ermittlung der Nettoretentionszeit wurde die Totzeit an Hand dreier aufeinanderfolgender *n*-Alkane errechnet⁴. Die Berechnung der Retentionsindices aus den Retentionszeiten erfolgte nach Kováts⁵. Die Reproduzierbarkeit betrug ± 2 –3 Indexeinheiten an den polaren Phasen und ± 1 Indexeinheit an OV-101. Die Retentionsindices für die temperaturprogrammierten Analysen wurden mit Hilfe der Retentionstemperaturen berechnet⁶. Der Messfehler wird auf ± 7 –10 Indexeinheiten geschätzt.

An jeder stationären Phase wurden die Retentionsindices für 3–4 unterschiedliche Temperaturen bestimmt. Die in den Tabellen I–III angegebenen Werte wurden aus drei bis fünf Bestimmungen gemittelt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Von den eingesetzten Trennflüssigkeiten unterschiedlicher Polarität erwies sich unter den gegebenen Arbeitsbedingungen nur QF-1 als geeignete Phase zur optimalen Trennung der für die Bewertung der Öle interessierenden Komponenten. Wie Fig. 1 zeigt, werden bei temperaturprogrammierter Arbeitsweise sowohl Linalylacetat und Campher von den Alkoholen Linalool, Lavandulol, Borneol usw. als auch 1,8-Cineol von den Terpenkohlenwasserstoffen gut getrennt. Polare Phasen, wie Carbowax 1500 und Carbowax 20M, führten dagegen weder zu einer vollständigen Trennung von Linalylacetat und Linalool noch zur Abtrennung des 1,8-Cineols von *cis*-Ocimen. Mit OV-101 und ähnlich apolaren Phasen (SE-30, DC-200) war zwar die Bestim-

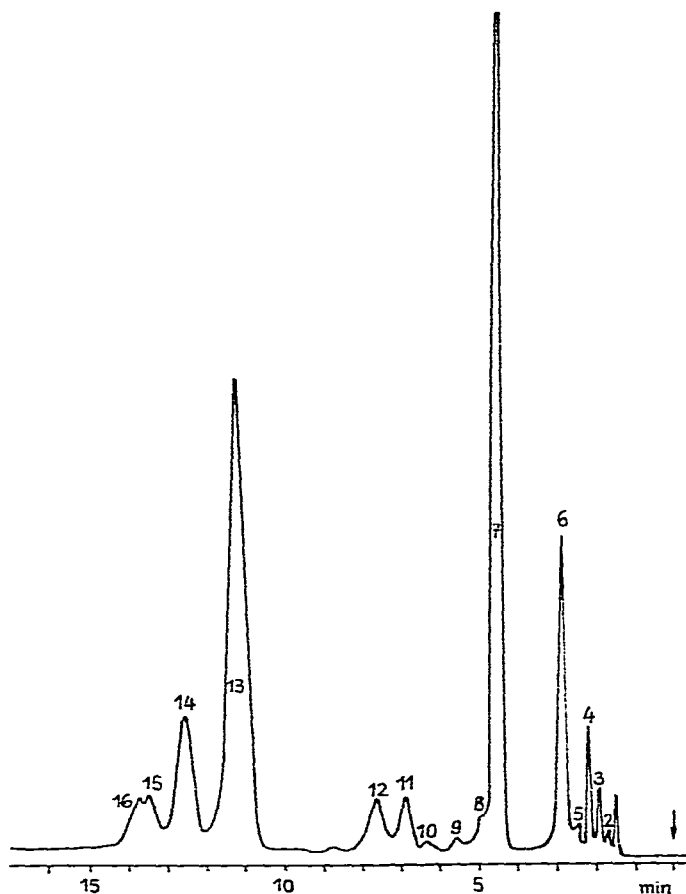


Fig. 1. Chromatogramm von Lavandinöl (Grosso) an QF-1. Temperatur: $T_0 = 90^\circ\text{C}$; Heizrate $1.5^\circ/\text{min}$; Argon: 40 ml/min; Papiervorschub: 1 cm/min. Peak Nr.: 1 = α -Pinen; 2 = Camphen; 3 = β -Pinen; 4 = Limonen, *cis*-Ocimen; 5 = *trans*-Ocimen, *p*-Cymen; 6 = 1,8-Cineol; 7 = Linalool; 8–10 = unbekannt; 11 = Lavandulol, Terpinenol-(4); 12 = Borneol, α -Terpineol; 13 = Linalylacetat; 14 = Campher; 15 = Lavandulylacetat; 16 = Caryophyllen.

mung von Linalylacetat und Campher möglich, jedoch keine Trennung des 1,8-Cineols von Limonen und *cis*-Ocimen.

In den Tabellen I–III werden 17 Komponenten durch ihre Retentionsindices bei verschiedenen Temperaturen und bei Temperaturprogrammierung vergleichsweise an QF-1 (mittelpolar), Carbowax 1500 (polar) und OV-101 (apolar) charakterisiert.

In Zusammenhang mit der Bestimmung des Camphers an QF-1 beobachteten wir, dass in Abhängigkeit von der Temperatur Campher, Caryophyllen und Lavandulylacetat in unterschiedlicher Weise voneinander getrennt werden (Fig. 2). Während bei 95°C eine Bestimmung des Camphers möglich ist, wird dieser bei 120°C zusammen mit Lavandulylacetat und bei 155°C zusammen mit Caryophyllen eluiert. Ein solcher Platzwechsel des Camphers in Bezug auf andere Komponenten in Ab-

TABELLE I
RETENTIONSINDICES DER KOMPONENTEN AN QF-1

Komponente	Retentionsindex (I)							I_{TGC}^*
	90°C	100°C	120°C	130°C	150°C	160°C	180°C	
α -Pinen	976	983	997	1004				975
Camphen	1010	1017	1031	1037				1009
β -Pinen	1041	1048	1063	1069				1038
Limonen	1072	1078	1089	1095				1075
cis-Ocimen	1075	1076	1078	1079				1075
trans-Ocimen	1104	1105	1107	1108				1107
p-Cymen	1109	1114	1124	1129				1107
1,8-Cineol	1130	1137	1150	1156				1134
Linalool			1239	1242	1248	1251		1228
Terpinenol-(4)			1350	1357	1368	1374		1335
Lavandulol			1351	1356	1365	1369		1335
Borneol			1376	1387	1407	1418		1364
α -Terpineol			1380	1386	1397	1403		1364
Linalylacetat					1452	1455	1461	1441
Lavandulylacetat					1506	1510	1517	1498
Campher					1540	1555	1586	1480!
Caryophyllen					1556	1567	1588	1519

* Retentionsindex bei Temperaturprogrammierung (I_{TGC}): $T_0 = 90^\circ\text{C}$; Heizrate $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$.

TABELLE II
RETENTIONSINDICES DER KOMPONENTEN AN CARBOWAX 1500

Komponente	Retentionsindex (I)							I_{TGC}^*
	120°C	130°C	140°C	150°C	160°C	170°C	180°C	
α -Pinen	1057	1065	1072	1079				1037
Camphen	1110	1117	1124	1131				1090
β -Pinen	1150	1158	1167	1175				1129
Limonen	1230	1236	1242	1249				1215
cis-Ocimen	1241	1242	1243	1245				1240
trans-Ocimen	1264	1265	1268	1270				1260
1,8-Cineol	1258	1266	1273	1281				1240!
p-Cymen	1299	1305	1311	1318				1287
Linalool				1564	1561	1557	1553	1574
Linalylacetat				1582	1582	1583	1582	1582
Campher				1593	1605	1617	1630	1555!
Lavandulylacetat				1632	1631	1630	1628	1635
Terpinenol-(4)				1643	1647	1651	1654	1635
Caryophyllen				1642	1655	1668	1681	1613!
Lavandulol				1709	1705	1702	1698	1712
α -Terpineol				1730	1734	1738	1741	1730
Borneol				1736	1744	1751	1758	1730

* Retentionsindex bei Temperaturprogrammierung (I_{TGC}): $T_0 = 90^\circ\text{C}$; Heizrate $4^\circ\text{C}/\text{min}$.

TABELLE III
RETENTIONSINDICES DER KOMPONENTEN AN OV-101

Komponente	Retentionsindex (<i>I</i>)					I_{TGC}^*
	130°C	140°C	150°C	160°C	170°C	
α -Pinen	952	956	960	965		941
Camphen	968	974	979	984		958
β -Pinen	993	999	1004	1009		982
<i>p</i> -Cymen	1026	1029	1032	1036		1017
<i>cis</i> -Ocimen	1027	1028	1029	1030		1026
Limonen	1036	1040	1045	1049		1026
1,8-Cineol	1039	1045	1050	1055		1026
<i>trans</i> -Ocimen	1040	1041	1042	1043		1037
Linalool		1092	1093	1095	1097	1087
Campher		1153	1159	1166	1173	1133
Lavandulol		1159	1161	1163	1165	1153
Borneol		1171	1178	1184	1191	1153
Terpinenol-(4)		1180	1186	1192	1197	1165
α -Terpineol		1190	1195	1201	1206	1177
Linalylacetat		1243	1244	1245	1246	1240
Lavandulylacetat		1273	1274	1275	1276	1271
Caryophyllen		1427	1434	1442	1449	1422

* Retentionsindex bei Temperaturprogrammierung (I_{TGC}): $T_0 = 100^\circ\text{C}$; Heizrate $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

hängigkeit von der Temperatur war uns bereits auf Chromatogrammen von Lavandinölen in einer Arbeit von Bruns⁷ aufgefallen. Auch bei Untersuchungen über das Retentionsverhalten von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen erwähnen Andersen und Falcone⁸ bei einigen dieser Verbindungen, u.a. Caryophyllen, einen Positionswechsel mit Temperaturänderung an Carbowax 20M. Peakverschiebungen infolge Änderung der Analysentemperatur sind dann zu beobachten, wenn die Temperaturabhängigkeit der Retentionsdaten zweier oder mehrerer Substanzen sehr unterschiedlich ist, d.h. im vorliegenden Fall von Campher und Caryophyllen im Vergleich zu Lavandulylacetat. Sie lassen sich praktisch zur Identifizierung bestimmter Peaks im Chromatogramm eines komplexen Gemisches benutzen^{9,10}.

Die Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices der untersuchten Substanzen, die in dem vermessenen Temperaturbereich bei allen drei Phasen linear verlief, ist in den Fig. 3–5 graphisch dargestellt. Aus den Darstellungen lässt sich die für das jeweilige Trennproblem geeignete Analysentemperatur abschätzen bzw. die zu erwartende Reihenfolge oder Coelution der Peaks bei einer bestimmten Säulentemperatur entnehmen. So wird nach Fig. 3 verständlich, dass bei temperaturprogrammierter Analyse des Lavendelöls ($T_0 = 90^\circ\text{C}$; Heizrate $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$) Campher vor Lavandulylacetat eluiert wird und die Peaks von *cis*-Ocimen und Limonen sowie von *trans*-Ocimen und *p*-Cymen zusammenfallen (vgl. Fig. 1, Tabelle I). Wie aus Fig. 3 hervorgeht, zeigen bei der Analyse an QF-1 auch andere Substanzpaare auf Grund des unterschiedlichen Anstiegs ihrer Geraden Überschneidungen, die jedoch ohne Bedeutung waren, da die Substanzen im Gemisch wegen ihrer sehr dicht aufeinanderfolgenden Retentionszeiten praktisch bei allen Temperaturen coeluiert wurden (z.B. α -Terpineol–Borneol, Terpinenol-(4)–Lavandulol).

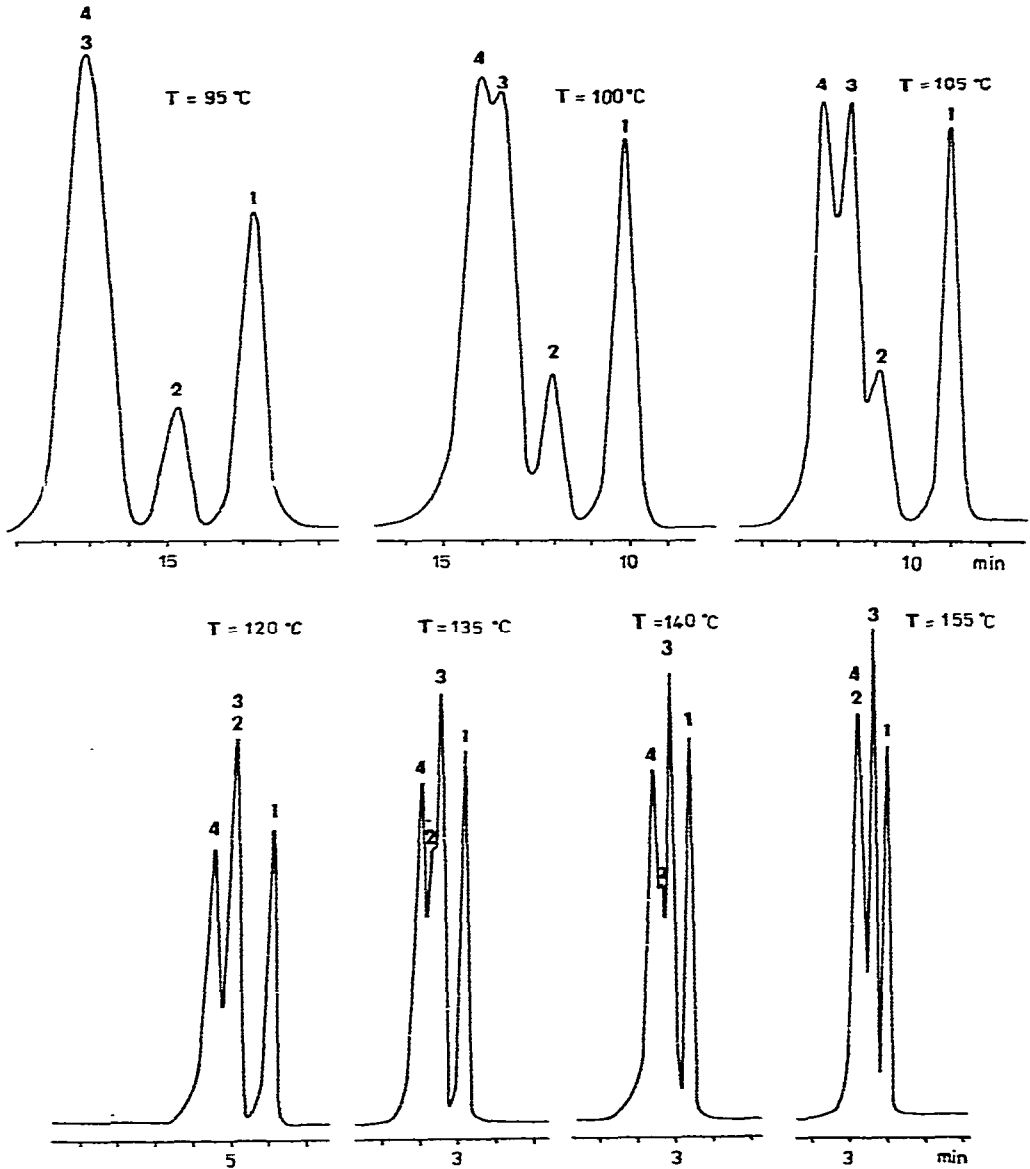


Fig. 2. Trennung von Linalylacetat (1), Campher (2), Lavandulyacetat (3) und Caryophyllen (4) an QF-1 in Abhängigkeit von der Säulentemperatur.

In Tabelle IV wird die Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices durch die Temperaturkoeffizienten, angegeben als Indexdifferenz bei Erhöhung der Säulentemperatur um 10°C ($\hat{\epsilon} I/10^{\circ}\text{C}$), für alle Komponenten an den drei stationären Phasen verglichen. Die Substanzen werden nach ihrer chemischen Polarität in zwei Gruppen unterteilt (apolare und polare Komponenten). Zum Vergleich sind ihre ΔI -Werte angegeben, die die GC-Polarität^{5,11-14} dieser Verbindungen ausdrücken und

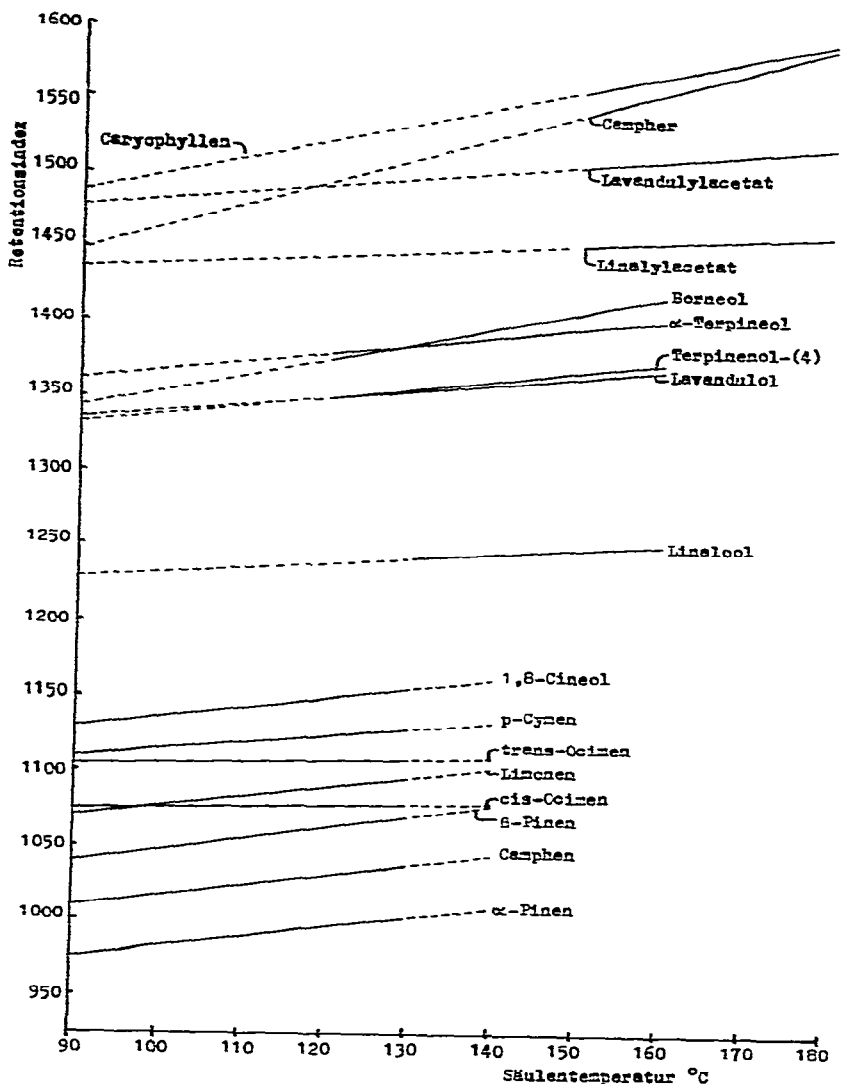


Fig. 3. Retentionsindices an QF-1, aufgetragen gegen die Säulentemperatur (—, Temperaturbereich, in welchem die Werte bestimmt wurden).

hier als Differenz zwischen den an Carbowax 1500 und OV-101 bei 150°C gemessenen Retentionsindices definiert sind. Bei Betrachtung der Gruppe A lässt sich feststellen, dass die Temperaturkoeffizienten aller apolaren Komponenten mit steigender Polarität der Trennphase grösser werden. Diesbezüglich vergleichbare Ergebnisse finden wir auch bei Luisetti und Yunes¹⁴ sowie Andersen und Falcone⁸ für eine Reihe von Mono- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffen. Die mittelpolaren bis polaren Substanzen der Gruppe B dagegen zeigen ihre maximalen Werte an der mittelpolaren QF-1-Phase. Bezüglich der niedrigsten Werte verhalten sich die Verbindungen dieser

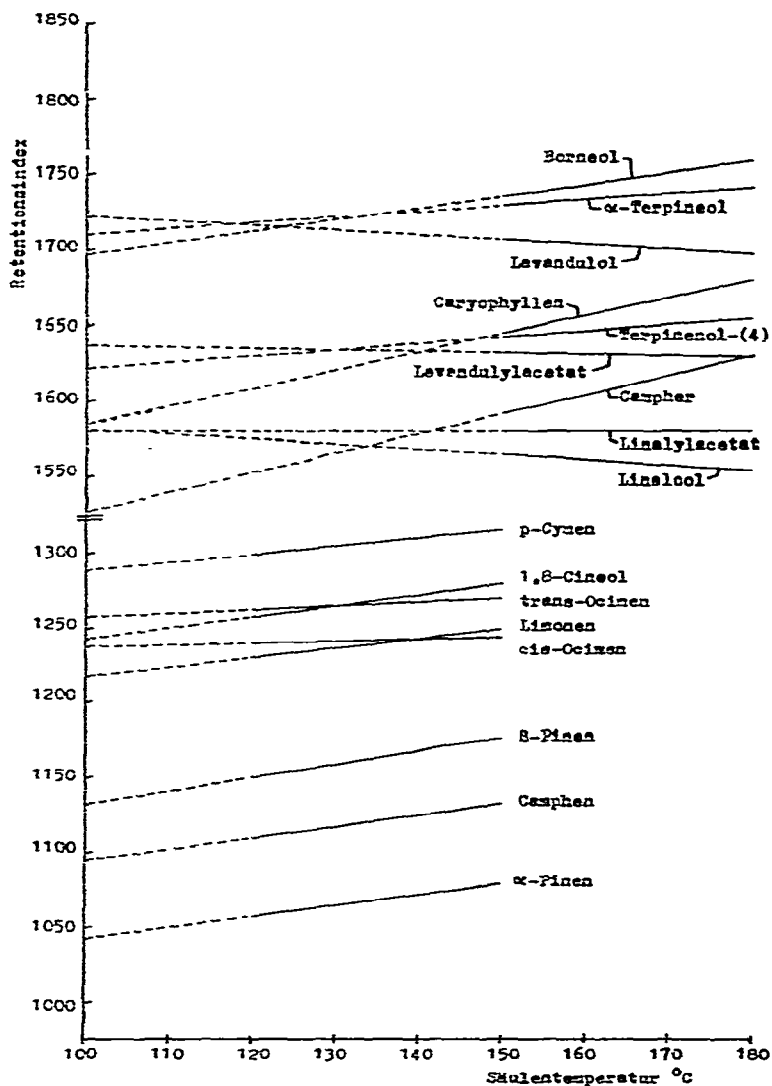


Fig. 4. Retentionsindices an Carbowax 1500, aufgetragen gegen die Säulentemperatur (—, Temperaturbereich, in welchem die Werte bestimmt wurden).

Gruppe nicht einheitlich; z.B. wurden diese für Borneol und Campher an OV-101, für α -Terpineol und Terpinenol-(4) dagegen an Carbowax 1500 gefunden.

Breckler und Betts¹⁵, die eine Reihe von Komponenten ätherischer Öle an Hand ihrer relativen Retentionszeiten und deren Änderung mit der Temperatur charakterisieren und klassifizieren, vermuten, dass die Temperaturabhängigkeit der Retentionsdaten in Beziehung zur Polaritätsgleichheit zwischen Substanz und stationärer Phase steht. Andererseits wird von verschiedenen Autoren^{9,10,16-18} die Grösse des Temperaturkoeffizienten aus der Struktur der Verbindung hergeleitet, d.h. als Funktion der Molekülabbmessungen und unabhängig von der Polarität betrachtet.

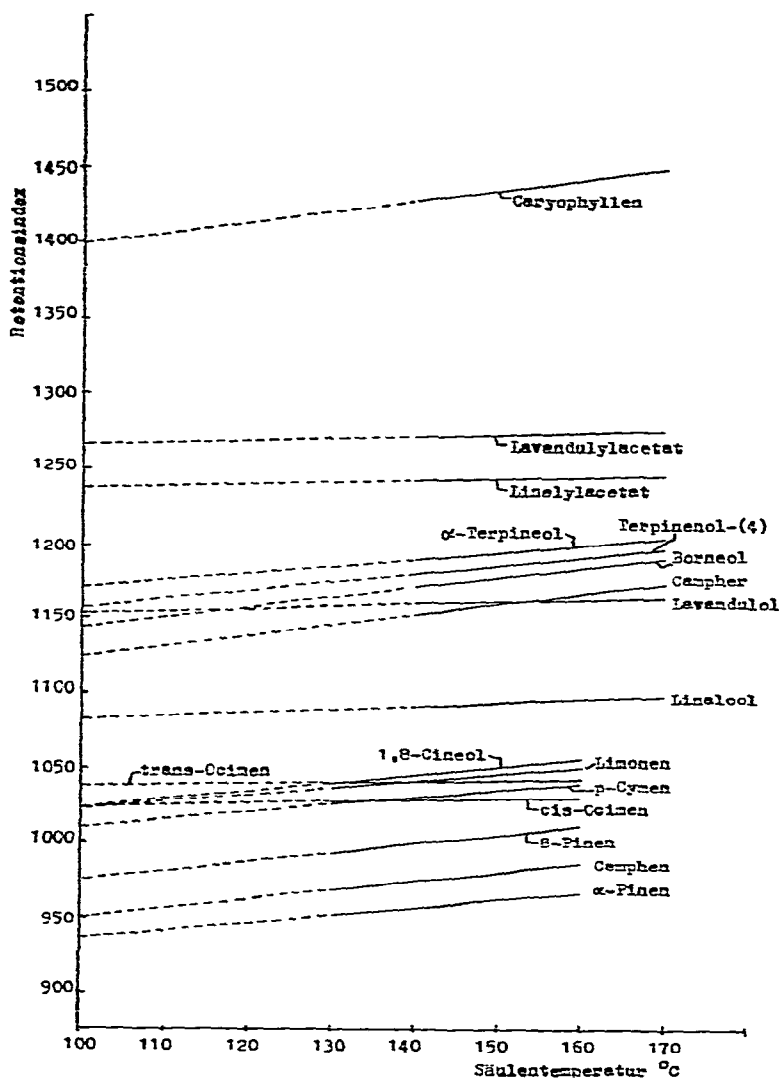


Fig. 5. Retentionsindices an OV-101, aufgetragen gegen die Säulentemperatur (—, Temperaturbereich, in welchem die Werte bestimmt wurden).

Ein Zusammenhang zwischen Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices und dem "quadratischen Mittelwert des Molekülradius", der von Altenburg¹⁸ als Mass zur Charakterisierung der Grösse und Form bestimmter Moleküle (verzweigte Alkane, Alkylbenzene) formuliert wird, kann jedoch für die von uns untersuchten Verbindungen nicht diskutiert werden, da eine solche Berechnung bei vorliegenden Strukturen nicht anwendbar ist. Auch mit anderen topologischen Indices zur Charakterisierung von Molekülform und -grösse, wie Wiener Zahl¹⁹ und Konnektivitätsindex^{20,21}, die zur Berechnung von Retentionsdaten benutzt werden²², ergeben sich

TABELLE IV
TEMPERATURKOEFFIZIENTEN DER RETENTIONSINDICES



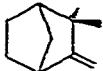
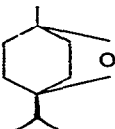

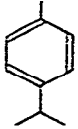
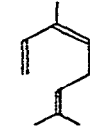
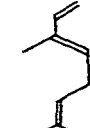
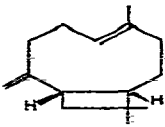
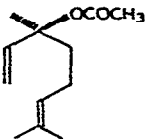
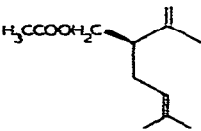
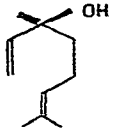
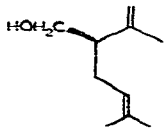
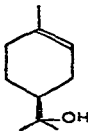
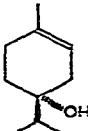
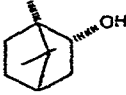
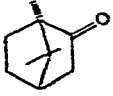
Komponente	Struktur	ΔI^*	$\partial I_i / 10^\circ C$		
			OV-101	QF-1	Carbowax 1500
<i>A. Apolare Komponenten</i>					
α -Pinen		119	+4.3	+ 7.0	+ 7.3
β -Pinen		171	+5.3	+ 7.0	+ 8.3
Camphen		152	+5.3	+ 6.8	+ 7.0
1,8-Cineol		231	+5.3	+ 6.5	+ 7.7
Limonen		204	+4.3	+ 5.8	+ 6.3
<i>p</i> -Cymen		286	+3.3	+ 5.0	+ 6.3
<i>cis</i> -Ocimen		216	+1.0	+ 1.0	+ 1.3
<i>trans</i> -Ocimen		228	+1.0	+ 1.0	+ 2.0
Caryophyllen		208	+7.3	+10.7	+13.0

TABELLE IV (Fortsetzung)

Komponente	Struktur	ΔI^*	$\partial I/10^\circ\text{C}$		
			OV-101	QF-1	Carbowax 1500
B. Polare Komponenten					
Linalylacetat		338	+1.0	+ 3.0	0
Lavandulylacetat		358	+1.0	+ 3.7	- 1.0
Linalool		471	+1.7	+ 3.0	- 3.7
Lavandulol		548	+2.0	+ 4.5	- 3.7
α -Terpineol		535	+5.3	+ 5.8	+ 3.7
Terpinenol-(4)		457	+5.7	+ 6.0	+ 3.7
Borneol		558	+6.7	+10.5	+ 7.3
Campher		434	+6.7	+15.3	+12.3

* $\Delta I = I^{\text{PEG}} - I^{\text{OV-101}}$ bei 150°C .

an Hand unserer wenigen Verbindungen und der ungenügend präzisen Werte keine Korrelationen zur Grösse des Temperaturkoeffizienten.

Sicherlich lässt sich weder mit einfachen molekülgeometrischen Parametern noch an Hand polarer Wechselwirkungen allein die Kompliziertheit des Zusammenhangs von Retentionsverhalten und Temperatur erklären. Dennoch werden in Tabelle IV Beziehungen zwischen Temperaturkoeffizient und Struktur der Verbindungen ersichtlich. In der Gruppe A beispielsweise zeigten die apolaren mono- und bicyclischen Monoterpene an allen drei stationären Phasen wenig unterschiedliche Werte. Auffallend niedrig waren die Werte der beiden offenkettigen Monoterpene *cis*- und *trans*-Ocimen. Vergleichsweise zu allen Monoterpenen dieser Gruppe wies der Sesquiterpenkohlenwasserstoff Caryophyllen besonders an QF-1 und Carbowax 1500 signifikant höhere Werte auf. Ohne Ausnahme zeigten alle Komponenten dieser Gruppe mit Anstieg der Temperatur eine Vergrösserung der Retentionsindices, was wiederum vergleichbar mit dem Retentionsverhalten der von Andersen und Falcone⁸ untersuchten apolaren Sesquiterpenkohlenwasserstoffen ist.

Ähnliche Zusammenhänge zwischen Struktur und Temperaturverhalten liessen sich bei den polaren Substanzen finden, z.B. zeigten α -Terpineol und Terpinenol-(4), sowie Linalool und Lavandulol nahezu identische Temperaturkoeffizienten. Auch in dieser Gruppe lagen die Werte der acyclischen Verbindungen relativ niedrig und waren an OV-101 grössenordnungsmässig mit denen von *cis*- und *trans*-Ocimen vergleichbar. Auffällig war, dass an Carbowax 1500 sowohl Linalool und Lavandulol als auch deren weniger polare Ester negative Temperaturkoeffizienten aufwiesen, was bei Vergleich mit der Literatur^{5,11,13} insbesondere für Alkohole an polaren Trennphasen charakteristisch zu sein scheint. An OV-101 und QF-1 dagegen waren die Werte wie die aller übrigen untersuchten Verbindungen positiv. Die Temperaturkoeffizienten von Campher und Borneol unterschieden sich an der apolaren Phase OV-101 nur unwesentlich von denen der monocyclischen Terpenalkohole (Terpinenol-(4), α -Terpineol) und liessen sich auch mit denen der strukturell ähnlichen unpolaren Verbindungen (z.B. β -Pinen, Camphen) vergleichen. Nicht aus der Struktur erklärbar sind dagegen die grossen Werte für Campher an den polaren Trennflüssigkeiten, insbesondere an QF-1, im Vergleich zu denen strukturell ähnlicher apolarer Verbindungen (z.B. Camphen). Auch die Unterschiede zwischen Borneol und Campher an diesen Phasen lassen sich nicht aus dem Molekülbau herleiten, so dass man annehmen muss, dass hier neben Molekülgrösse und -form Wechselwirkungskräfte zwischen Polarität von Substanz und stationärer Phase und damit die Selektivität der Trennflüssigkeit Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices nehmen.

DANK

Frau C. Lehmann danken wir für ihre Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG

Zur gaschromatographischen Charakterisierung von Lavendel- und Lavandinölen wurden für 17 Hauptkomponenten vergleichsweise an OV-101, QF-1 und Car-

bowax 1500 mit gepackten Säulen die Retentionsindices bei verschiedenen Säulentemperaturen sowie bei Temperaturprogrammierung bestimmt. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Retentionsindices führt bei einigen Substanzen mit der Änderung der Säulentemperatur zu einer Vertauschung ihrer Elutionsreihenfolge. Die Grösse des Temperaturkoeffizienten scheint in Zusammenhang sowohl mit der Molekülstruktur als auch der Wechselwirkung zwischen Polarität von Substanz und stationärer Phase zu stehen.

LITERATUR

- 1 R. Benecke, H. Thieme und J. Brotka, *Zentralbl. Pharm.. Pharmakother. Laboratoriumsdiagn.*, 120 (1981) 245.
- 2 W. O. McReynolds, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 685.
- 3 G. Tarján, Á. Kiss, G. Kocsis, S. Mészáros und J. M. Takács, *J. Chromatogr.*, 119 (1976) 327.
- 4 R. Kaiser, *Chromatographia*, 2 (1969) 219.
- 5 E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 41 (1958) 1915.
- 6 H. van den Dool und P. Dec. Kratz, *J. Chromatogr.*, 11 (1963) 463.
- 7 K. Bruns, *Seifen, Öle, Fette, Wachse*, 105 (1979) 291.
- 8 N. H. Andersen und M. S. Falcone, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 52.
- 9 N. C. Saha und G. D. Mitra, *Technology (Sindri, India)*, 5 (1968) 212.
- 10 L. S. Ettre, *Chromatographia*, 7 (1974) 141.
- 11 A. Wehrli und E. Kováts, *Helv. Chim. Acta*, 42 (1959) 2709.
- 12 R. ter Heide, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 236 (1968) 215.
- 13 R. ter Heide, *J. Chromatogr.*, 129 (1976) 143.
- 14 R. U. Luisetti und R. A. Yunes, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 624.
- 15 P. N. Breckler und T. J. Betts, *J. Chromatogr.*, 53 (1970) 163.
- 16 D. A. Tourres, *J. Chromatogr.*, 30 (1967) 357.
- 17 R. A. Hively und R. E. Hinton, *J. Gas Chromatogr.*, 6 (1968) 203.
- 18 K. Altenburg, in H. G. Struppe (Herausgeber), *Gas-Chromatographie 1968*, Akademie-Verlag, Berlin, 1968, S. 1.
- 19 H. Wiener, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 17.
- 20 M. Randić, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6609.
- 21 K. Altenburg, *Z. Phys. Chem.*, 260 (1980) 389.
- 22 D. Bonchev, Ov. Mekenjahn, G. Protič und N. Trinajstić, *J. Chromatogr.*, 176 (1979) 149.