

CHROM. 16,483

KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT VON RETENTIONS DATEN IN DER HOCHLEISTUNGS-FLUSSIGKEITSCROMATOGRAPHIE

INFRAROT-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN PROBE UND MOBILER PHASE

W. ECKNIG*, Z. STANKE und I. NEHLS

Zentralinstitut für physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin (D.D.R.)

SUMMARY

Concentration dependence of retention data in high-performance liquid chromatography. Infrared-spectroscopic investigations of the solute-mobile phase interaction

The association behaviour of urethanes and carbamates in pure 1,2-dichloroethane and different concentrations of the modifiers ethyl acetate, tetrahydrofuran and acetonitrile has been investigated by infrared spectroscopy. This behaviour has been compared with the concentration dependence of the k' values. It was found, that the solute molecules in the range of very low concentrations are non-associated. In this concentration range the k' values are independent of the sample size.

The range of constant k' values can be estimated by the strength of association between solute and modifier molecules.

Following the concentration dependence of the solute-modifier-association found by infrared spectroscopy, weakly associating solutes can be described by the Scott-Kucera model. However, for strongly associating systems the Snyder-Soczewinski model must be applied. Depending from the modifier concentration the inversion of the elution order must be taken into consideration as demonstrated by the analysis of a practical carbamate mixture.

EINLEITUNG

Auf Grund thermodynamischer Zusammenhänge sind chromatographische Retentionsdaten von der dosierten Probenmenge und der Zusammensetzung der mobilen Phase abhängig. Um im konzentrationsunabhängigen Bereich, d.h. im Bereich der linearen Sorptionsisotherme, zu arbeiten, ist es notwendig, diesen experimentell zu ermitteln.

In der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) wird die Konzentrationsabhängigkeit der als Retentionsgröße verwendeten Kapazitätsfaktoren (k') durch Eigenassoziation der Probenmoleküle untereinander und durch Bildung von

Assoziaten zwischen den Probenmolekülen und den Molekülen der mobilen Phase beeinflusst. Wird einer schwach polaren mobilen Phase eine stark polare Substanz (im folgenden Modifikator genannt; englisch modifier) zugesetzt, so ist das resultierende Elutionsvermögen entscheidend von der Modifikatorkonzentration abhängig.

Grundlegende experimentelle Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit von k' -Werten in der HPLC führten zu Modellvorstellungen über Retentionsmechanismen, die vor allem durch die Arbeiten von Snyder^{1,2} und Soczewinski³⁻⁵ sowie Scott und Kucera⁶ und Scott^{7,8} quantitativ beschrieben werden.

In der vorliegenden Arbeit wird das Retentionsverhalten einiger technisch interessanter Urethane und Carbamate in Abhängigkeit von der dosierten Probenmenge sowie von der Modifikatorkonzentration experimentell untersucht. Dabei werden Infrarot (IR)-spektroskopische Messungen am System Probe-mobile Phase in die Untersuchungen einbezogen, um Aussagen über den Einfluss des Assoziationsverhaltens von stark polaren Molekülen auf die chromatographische Retention zu erhalten.

Vergleichbare Untersuchungen an gaschromatographischen Systemen haben gezeigt, dass IR-spektroskopische⁹ sowie NMR-spektroskopische¹⁰ Messungen über die Konzentrationsabhängigkeit bzw. das Assoziationsverhalten zusätzliche Aussagen über den ablaufenden Retentionsmechanismus liefern und damit eine wichtige Voraussetzung für die Abschätzung von Retentionsdaten bilden. Ausführliche Untersuchungen über die Selektivität von Carbamaten in der HPLC wurden von Hirz¹¹ durchgeführt.

THEORETISCHER TEIL

Auf der Grundlage eines Verdrängungsmodells ("displacement model") beschreiben Snyder und Soczewinski die Konzentrationsabhängigkeit des k' -Wertes durch die Gleichung:

$$\log k' = \text{Konst.} - n \cdot \log C_{\text{Mod}} \quad (1)$$

Konst. = Konstante, abhängig von Probe und benutztem Phasensystem, $n = A_s/n_B$ = (relative Fläche der Probenmoleküle)/(relative Fläche der Modifikatormoleküle), C_{Mod} = Konzentration des Modifikators (mol/l).

Bei diesem Modell ist die Wechselwirkung der Moleküle von Probe und mobiler Phase mit der stationären Phase in die Betrachtung einbezogen. Es wird angenommen, dass die zu adsorbierenden Probenmoleküle während des Retentionsprozesses die adsorbierten Lösungsmittelmoleküle von der Oberfläche des Adsorbens verdrängen.

Demgegenüber wird nach dem Modell von Scott und Kucera (solvent-solute interaction model) angenommen, dass bei einer Modifikatorkonzentration von mehr als 2 g pro 100 ml mobiler Phase die Oberflächenaktivität des Kieselgels im chromatographischen Prozess konstant bleibt und die Retention der Probe nur noch von der Konzentration des Modifikators in der mobilen Phase abhängig ist:

$$\frac{1}{k'} = A + B \cdot C_{\text{Mod}} \quad (2)$$

A, B = Konstanten, C_{Mod} = Konzentration des Modifikators (g/100 ml). In der Praxis ist je nach dem spezifischen Problem sowohl das eine als auch das andere Modell gültig.

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die Annahme, dass insbesondere im Falle stark assoziierender **Proben**, wie Urethane, Carbamate und Amide, mittels einer IR-spektroskopischen Untersuchung **zusätzliche Aussagen über** den Einfluss der **Probe-Modifikator-Assoziation** auf die Retention gemacht werden können, die **unabhängig** von der Chromatographie erhalten wurden.

Im IR-Spektrum einer **Lösung** von Probe und Modifikator in einem schwach polaren Lösungsmittel können die **Banden** von assoziierten und **nicht** assoziierten Molekülen nebeneinander beobachtet werden, so dass **durch** IR-spektroskopische Konzentrationsmessungen im bulk-System der Anteil der mit dem Modifikator assoziierten Probenmoleküle $C_{\text{Ass-Mod}}$ bestimmt werden kann.

Wenn die Moleküle von Probe und Modifikator stark assoziieren, ergibt sich das Assoziationsgleichgewicht



mit der Assoziationskonstanten K_{Ass}

$$K_{\text{Ass}} = \frac{C_{\text{Ass-Mod}}}{c_{\text{Mod}} \cdot C_{\text{Probe}}}$$

Bei konstant gehaltener Probenkonzentration ist die Konzentration der **Probe-Modifikator-Assoziate** $C_{\text{Ass-Mod}}$ der eingesetzten Modifikatorkonzentration proportional:

$$C_{\text{Ass-Mod}} \approx C_{\text{Mod}} \cdot K_{\text{Ass}} \quad (C_{\text{Probe}} = \text{konst.})$$

so dass in den Gleichungen 1 und 2 die Modifikatorkonzentration C_{Mod} durch die Konzentration der **Probe-Modifikator-Assoziate** substituiert werden kann. Man erhält die Gleichungen

$$\log k' = \text{Konst.} - n \cdot \log C_{\text{Ass-Mod}} \quad (3)$$

$$\frac{1}{k'} = A + B \cdot C_{\text{Ass-Mod}} \quad (4)$$

$C_{\text{Ass-Mod}}$ = Anteil der **Probe-Modifikator-Assoziate** an der gesamten **Probenkonzentration** in %

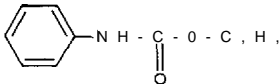
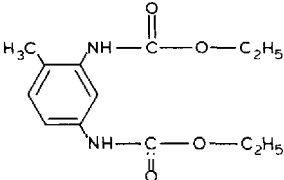
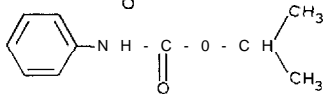
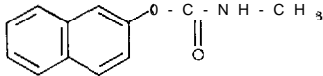
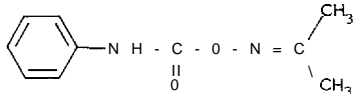
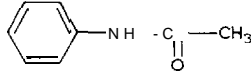
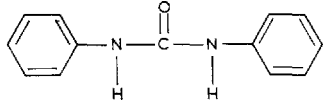
Diese gestatten, chromatographische und IR-spektroskopische Aussagen zu vergleichen und den Einfluss der **Proben-** bzw. Modifikatorkonzentration auf die Retention abzuschätzen. Gleichzeitig gestatten sie, die Gültigkeitsbereiche beider hier beschriebenen Modelle experimentell zu **prüfen** und gegeneinander abzugrenzen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Untersuchungen wurden an den in Tabelle I zusammengestellten **Urethanen**, Carbamaten sowie an Acetanilid **durchgeführt**. Als mobile Phase diente

TABELLE I

ZUSAMMENSTELLUNG DER UNTERSUCHTEN POLYAROMATISCHEN POLYETHYLUR-ETHANE, CARBAMAT-PESTIZIDE UND ACETANILID

Name	Strukturformel	Abkürzung
Phenylethylurethan		PEU
2,4-Toluylendiethylurethan		2,4-TDU
Propham		PROPH
Carbaryl		CARB
Proximpham		PROX
Acetanilid		ACET
Diphenylharnstoff		

1,2-Dichlorethan, dem Ethylacetat, Tetrahydrofuran bzw. Acetonitril zugesetzt wurden. Alle Lösungsmittel wurden destilliert oder über eine Aluminiumoxid-Säule gereinigt.

Der Einfluss der Assoziatbildung auf das chromatographische Verhalten wurde durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der k' -Werte ermittelt. Die Eigenassoziation der Probenmoleküle sowie die Assoziatbildung zwischen Probe und Modifikator wurden an Hand der Intensität der NH-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum der jeweiligen Probe quantitativ verfolgt¹².

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit dem Infrarot-Spektrometer SPECORD 75 IR (C. Zeiss Jena, D.D.R.) gemessen.

(a) Messung der **Eigenassoziation der Probenmoleküle** C_{Ass}^i/C_{Mono}^i . Die IR-Spektren von 0,005-1 M Lösungen von Acetanilid, Propham bzw. Phenylethylure-

than in 1,2-Dichlorethan bzw. Acetonitril wurden im Wellenzahlbereich 3600–3200 cm^{-1} aufgenommen (NaCl-Küvette, Schichtdicke 0.04–0.6 mm, Kompensation des Lösungsmittels) und aus der Intensität der NH-Absorption bei Wellenzahlen von 3406–3413 cm^{-1} für 1,2-Dichlorethan-Lösungen und 3340–3348 cm^{-1} für Acetonitril-Lösungen die Konzentration der Monomeren mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet. Die für die Berechnung notwendigen ϵ -Werte der Proben wurden im jeweiligen Lösungsmittel in separaten Messungen ermittelt. Gemäss

$$C_{\text{Ass}} = C_{\text{gesamt}} - C_{\text{Mono}}$$

wird die Konzentration der Assoziante C_{Ass} und danach das Verhältnis $C_{\text{Ass}}/C_{\text{Mono}}$ berechnet. Die Standardabweichung der Messung beträgt $\pm 18\%$.

(b) Messung der Probe-Modifikator-Assoziation $C_{\text{Ass-Mod}}$. Die chromatographischen Proben wurden in Konzentrationen von 0,05 mol/l in Gemischen aus 0–30 Vol.-% Tetrahydrofuran (THF) bzw. Ethylacetat (EA) als Modifikator und 1,2-Dichlorethan (1,2-DCE) gelöst. Bei dieser Konzentration wurde keine Eigenassoziation der Probenmoleküle im IR-Spektrum beobachtet. Von den Lösungen wurden im Wellenzahlbereich von 3600–3200 cm^{-1} die IR-Spektren aufgenommen.

Die Intensitäten folgender NH-Absorptionen werden bestimmt: bei 3407–3437 cm^{-1} für die in 1,2-DCE gelösten Proben (Ausnahme: Proximpham bei 3360 cm^{-1}), bei 3282–3368 cm^{-1} für die mit dem Modifikator assoziierten Proben.

Kompensiert wird mit einem Gemisch aus Modifikator und 1,2-DCE in entsprechender Konzentration. $C_{\text{Ass-Mod}}$ wird mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet, wobei die ϵ -Werte wie unter (a) ermittelt werden. Die Standardabweichung dieser Bestimmung beträgt $\pm 6\%$.

Bei Proximpham überlagern sich die NH-Banden der in 1,2-DCE gelösten Probe mit der des Probe-Modifikator-Assoziates. Durch Kompensation mit einer Lösung von Proximpham in 1,2-DCE ist es jedoch dennoch möglich, zuverlässige Intensitätswerte der NH-Bande zu erhalten. Die Standardabweichung dieser Bestimmung ist mit $\pm 16.5\%$ jedoch grösser als bei der Auswertung von isolierten NH-Banden.

HPLC

Die chromatographischen Messungen erfolgten mit dem Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographen 1084 B (Hewlett-Packard, U.S.A.) (Stahlsäule: 200 \times 4 mm; SiO_2 (5 μm); $v = 1$ ml/min).

Als Totzeit t_0 wurde die Retentionszeit des n-Hexans verwendet. Die Untersuchungen zur Eigenassoziation erfolgten mit Lösungen steigender Konzentration bei gleichem Dosiervolumen von 10 μl . Es wurden Modifikatorkonzentrationen von 0–30 Vol.-% untersucht, wobei maximal 10 μg dosiert wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

(a) Eigenassoziation der Probe und Retention

In Fig. 1 sind die mit steigender Probenmenge gemessenen k' -Werte gegen die Probenkonzentration in der mobilen Phase graphisch aufgetragen und mit der im vergleichbaren Konzentrationsbereich IR-spektroskopisch gemessenen Eigenasso-

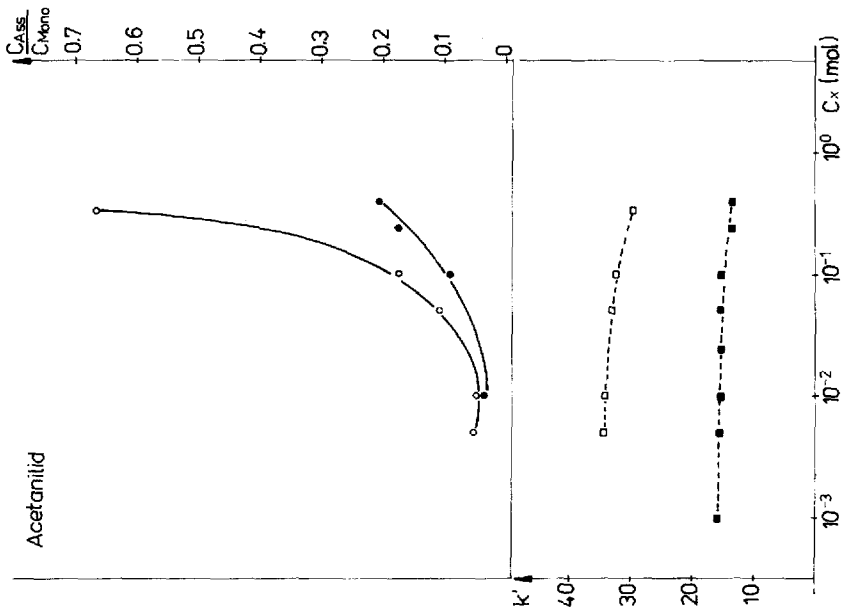


Fig. 1.

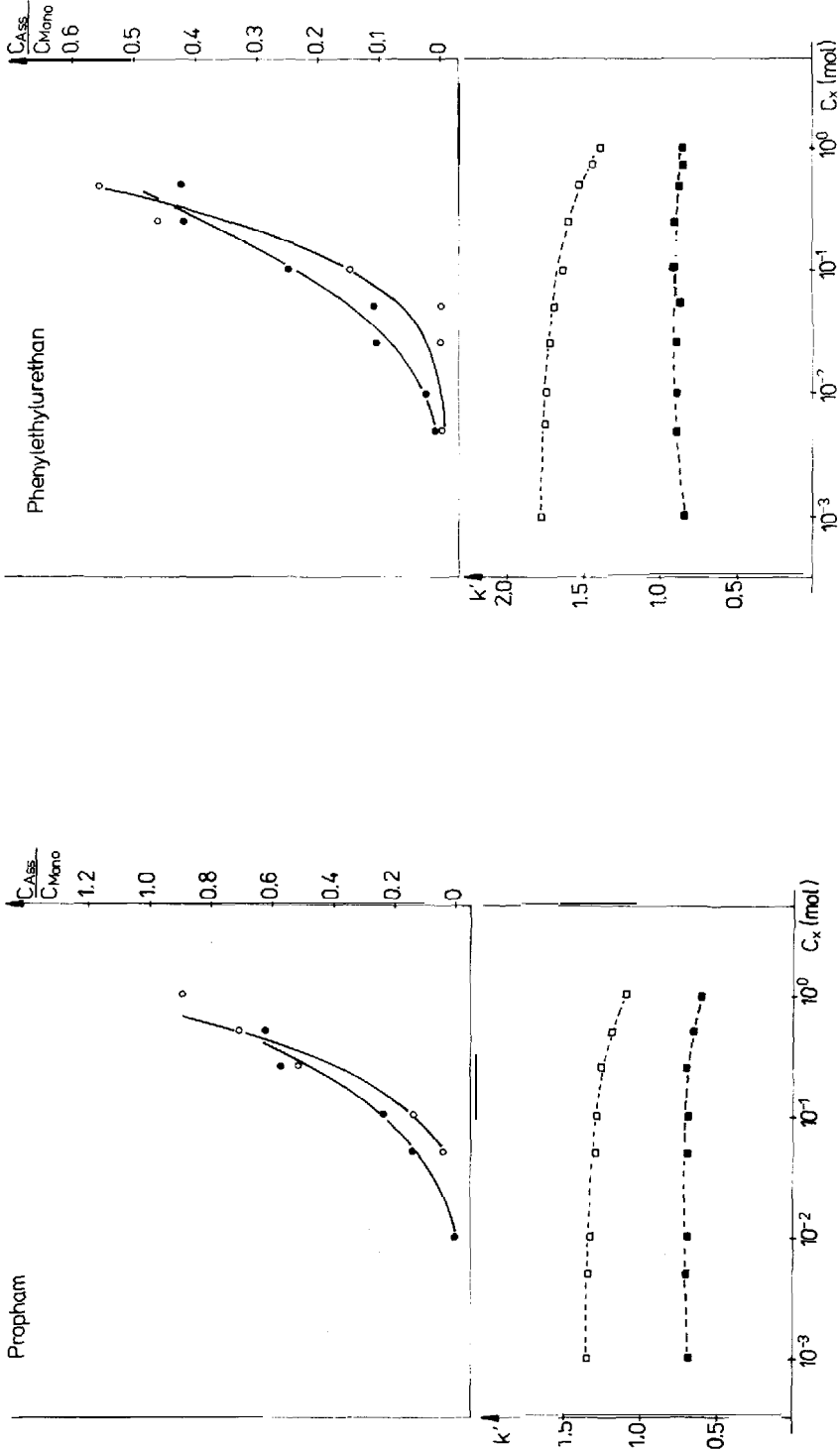


Fig. 1. Einfluss der Eigenassoziation auf den Kapazitätsfaktor. IR-Lösungsmittel: 1,2-Dichlorethan, O; Acetonitril, ●. Mobile Phasen: 1,2-Dichlorethan, □; 0,5 mol/l Acetonitril in 1,2-Dichlorethan, ■.

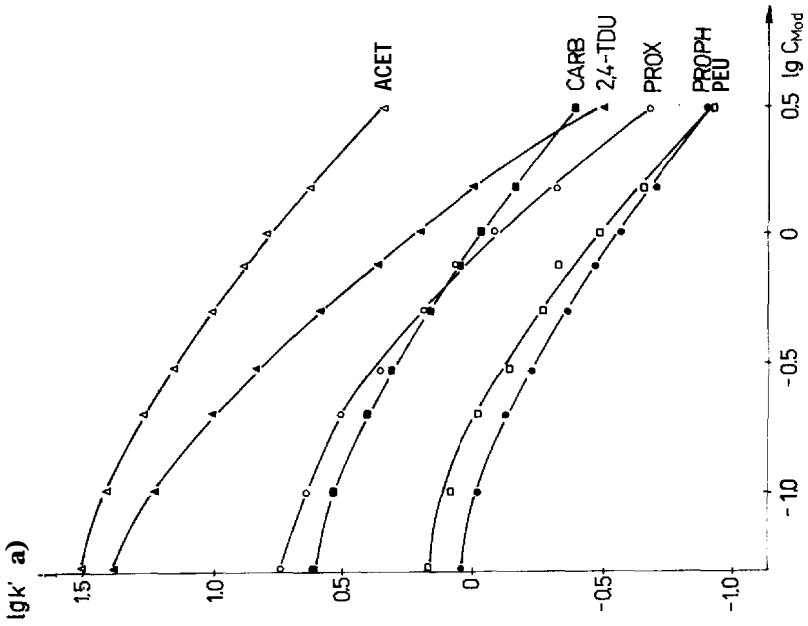
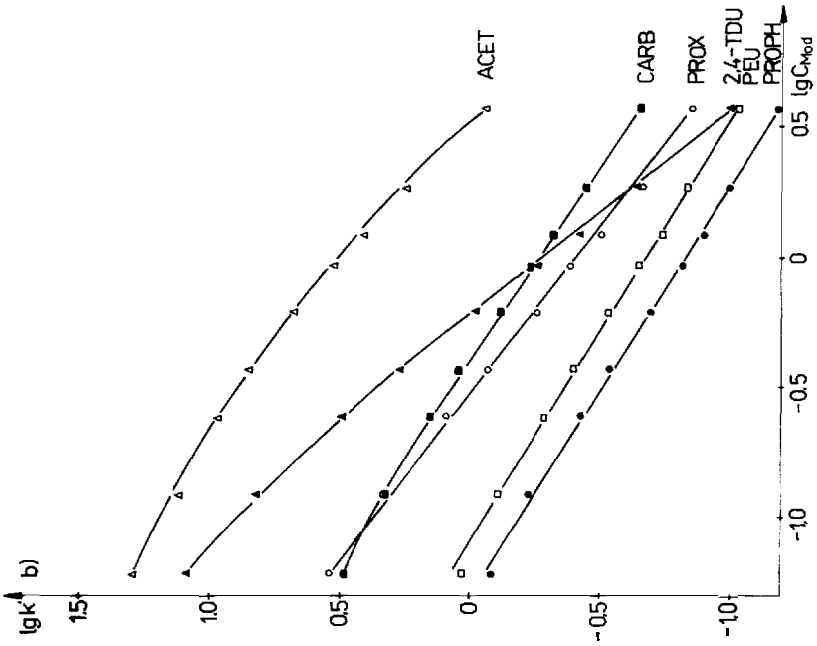


Fig. 2.

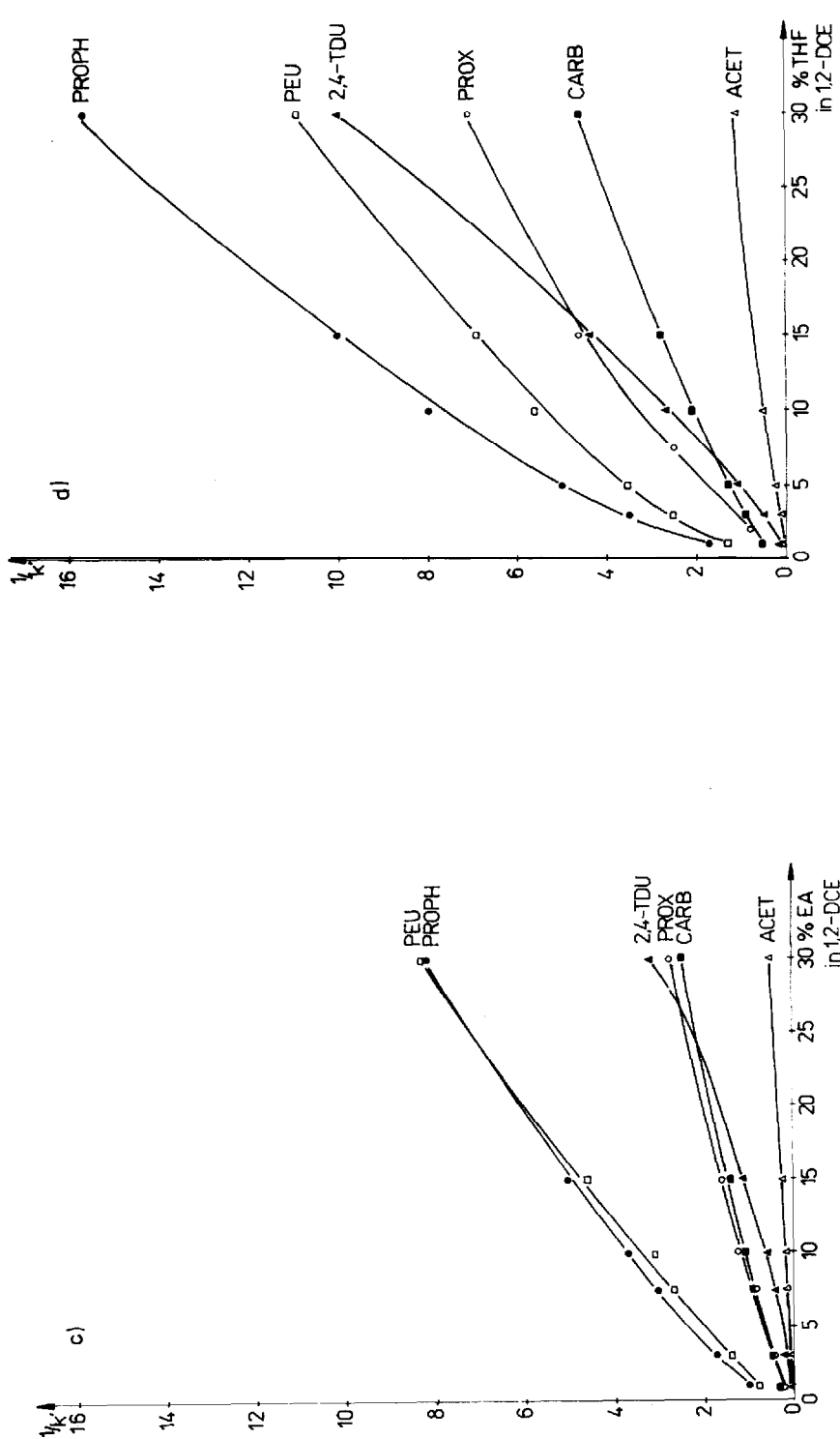


Fig. 2. Abhängigkeit des Kapazitätsfaktors von der Modifikatorkonzentration in 1,2-Dichlorethan. (a) und (b) Snyder-Soczewinski-Modell (Gleichung 1); (c) und (d) Scott-Kucera-Modell (Gleichung 2); (a) und (c) Ethylacetat, (b) und (d) Tetrahydrofuran.

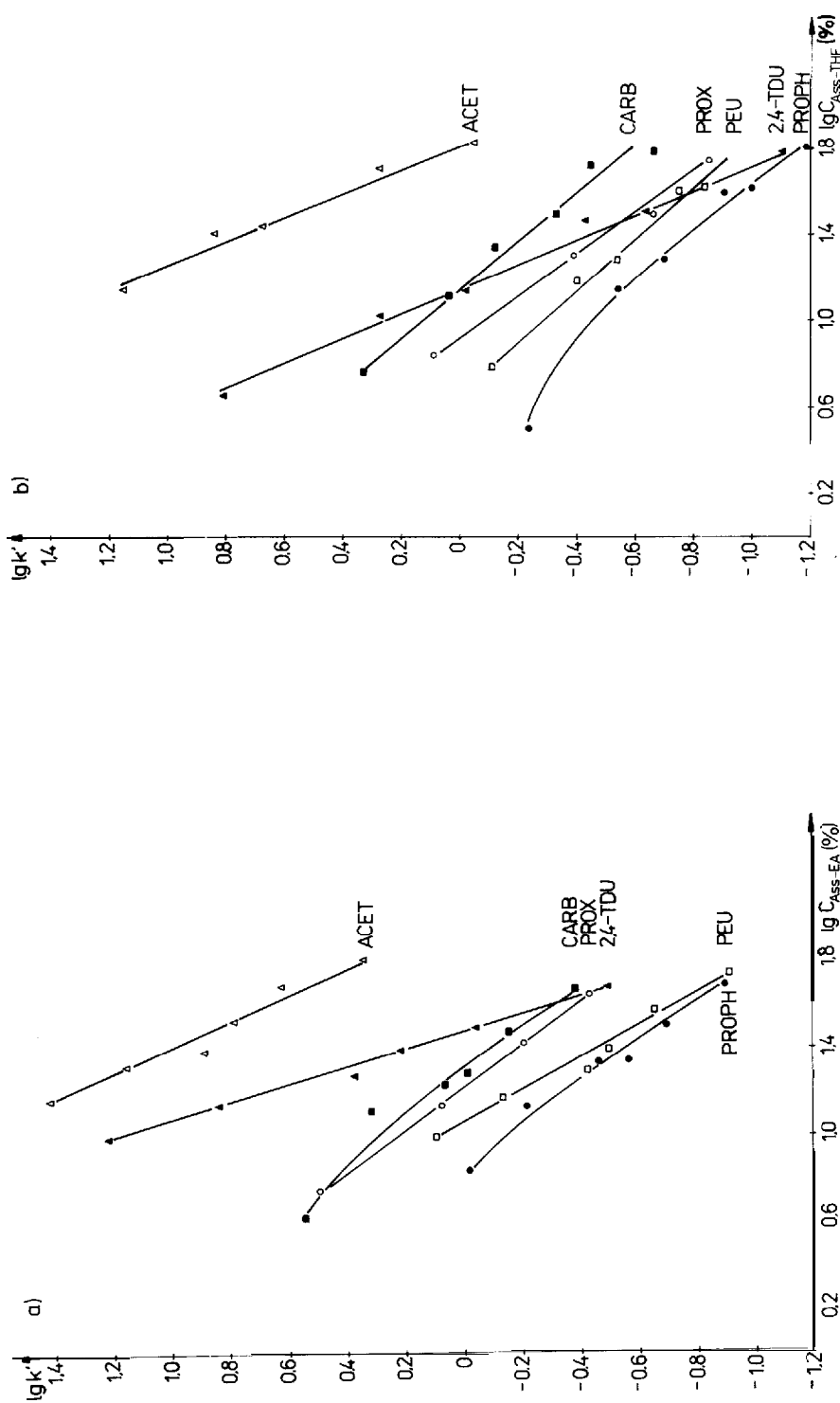


Fig. 3.

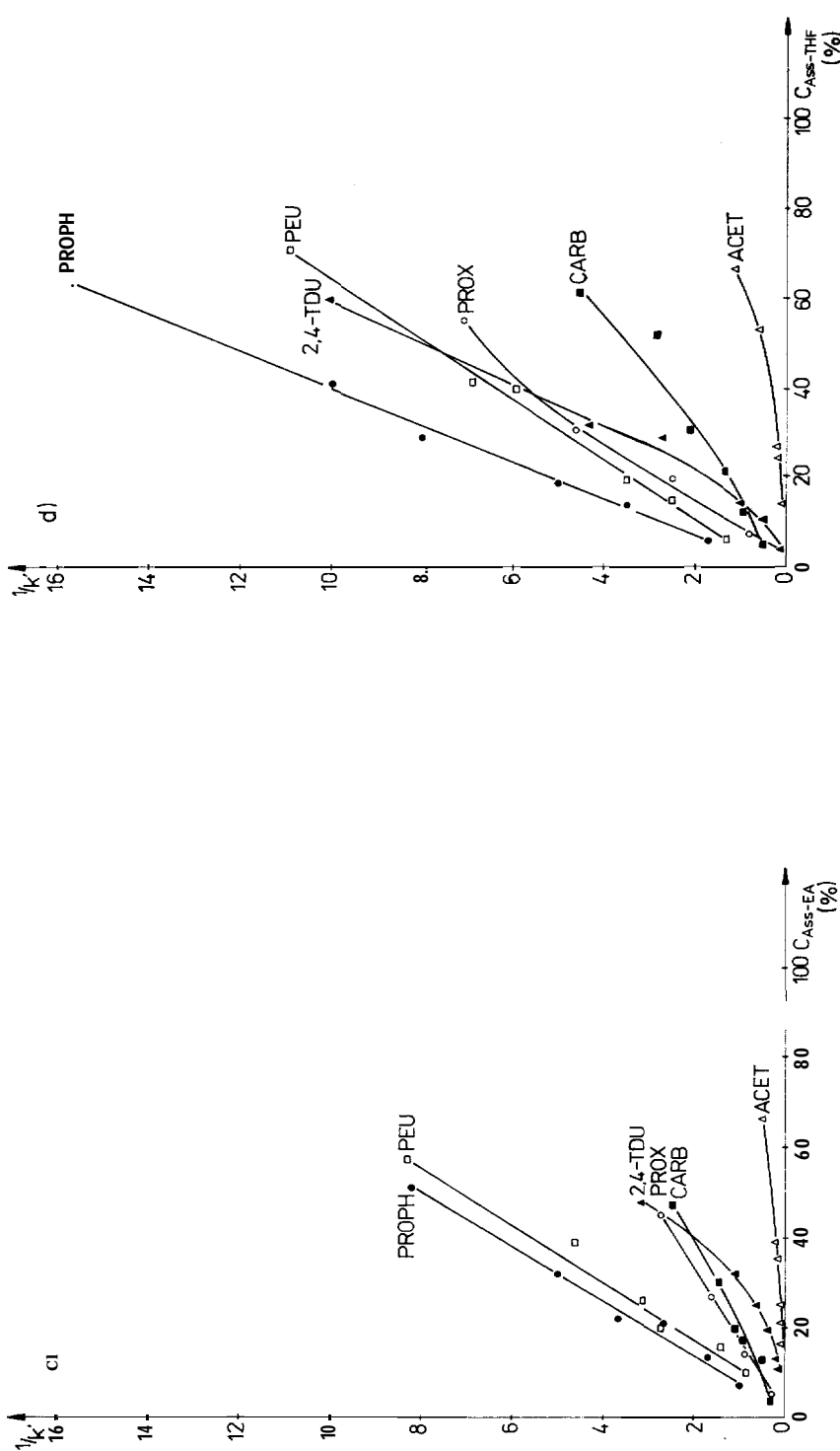


Fig. 3. Einfluss der Probe-Modifikator-Assoziation auf den Kapazitätsfaktor in Abhängigkeit von der Modifikatorkonzentration in 1,2-Dichlorethan. (a) und (b) nach Gleichung 3; (c) und (d) nach Gleichung 4; (a) und (c) Ethylacetat; (b) und (d) Tetrahydrofuran.

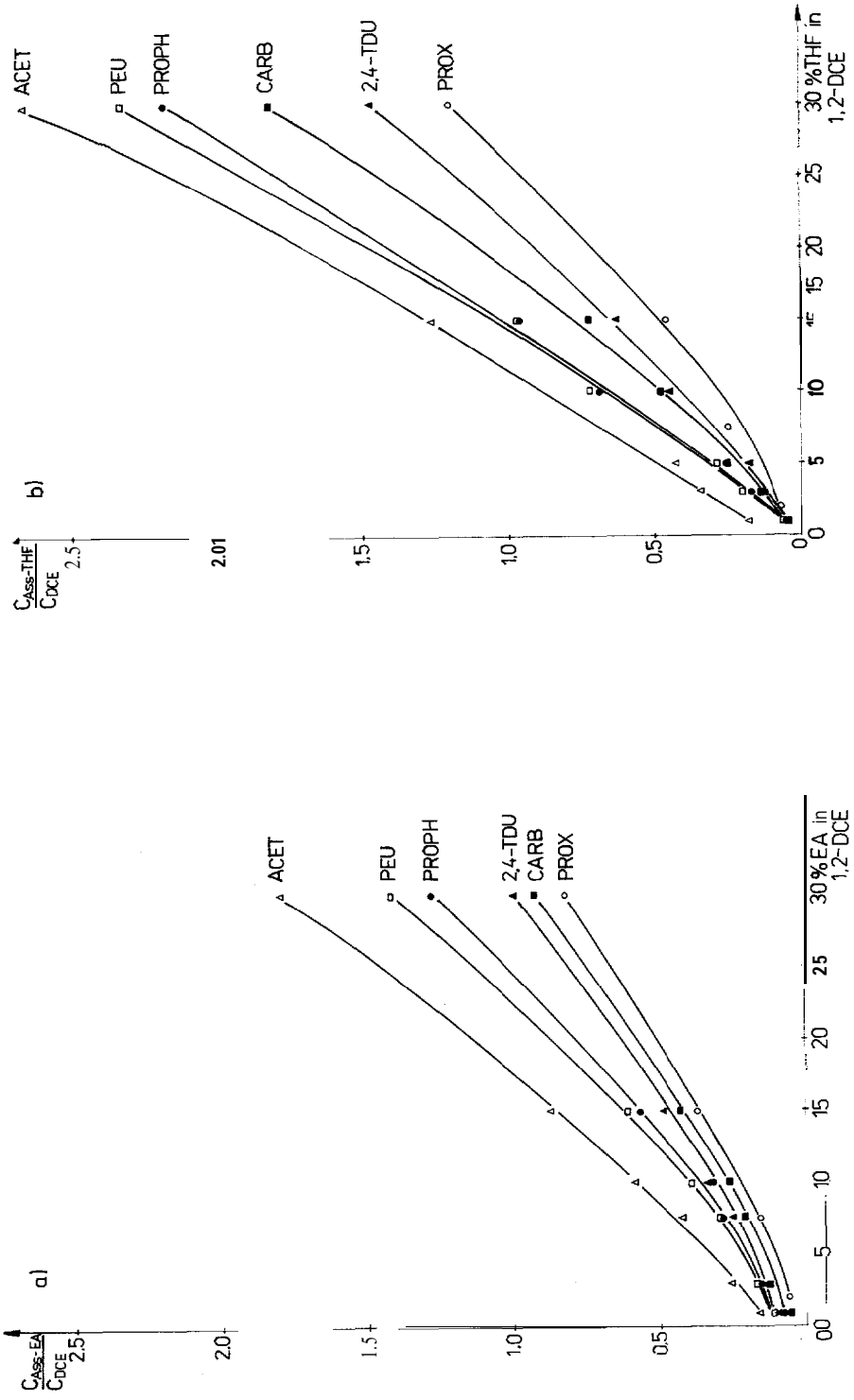


Fig. 4. Abhängigkeit der Probe-Modifikator-Assoziation von der Modifikatorkonzentration in 1,2-Dichlorethan. (a) Ethylacetat; (b) Tetrahydrofuran.

ziation von Acetanilid, Propham und Phenylethylurethan verglichen. Als mobile Phase bzw. als IR-spektroskopisches Lösungsmittel wurde jeweils entweder reines 1,2-DCE oder 1,2-DCE mit 0.5 mol/l (2.6 Vol.-%) Acetonitril verwendet.

Das Absinken der IR-spektroskopisch erhaltenen Konzentrationsverhältnisse $C_{\text{Ass}}/C_{\text{Mono}}$ bis gegen 0 zeigt, dass die Probenmoleküle im Bereich hoher Verdünnung praktisch vollständig entassoziieren ($C_{\text{Ass}}/C_{\text{Mono}} \rightarrow 0$). Für die chromatographische Praxis ist wichtig, dass in diesem Bereich, der einer Dosierung von Probenmengen zwischen 1.4–67.6 μg für Acetanilid, 1.8–89.5 μg für Propham und 1.7–82.5 μg für Phenylethylurethan entspricht, die k' -Werte unabhängig von der Probenkonzentration sind.

Zunehmende Eigenassoziation der Probe, die IR-spektroskopisch durch das steigende $C_{\text{Ass}}/C_{\text{Mono}}$ -Verhältnis nachweisbar ist, führt zur Verkürzung der Retentionszeiten. Durch das polare Acetonitril wird die Eigenassoziatbildung der Probenmoleküle infolge Konkurrenzassoziation erwartungsgemäss starker zurückgedrängt als durch das schwach polare 1,2-DCE, so dass der konzentrationsunabhängige Bereich der k' -Werte entsprechend grosser wird.

(b) Probe-Modifikator-Assoziation und Retentionsmodell

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der k' -Werte von der Modifikatorkonzentration gemäss den Gleichungen 1 und 2 graphisch dargestellt. In Fig. 3 sind die Retentionsdaten mit den IR-spektroskopisch bestimmten Konzentrationen der Probe-Modifikator-Assoziate gemäss Gleichung 3 and 4 korreliert. Der ähnliche Verlauf der in Fig. 2 und 3 einander entsprechenden Kurven zeigt, dass das Elutionsverhalten der untersuchten stark polaren NH-Verbindungen wesentlich durch die Probe-Modifikator-Assoziation bestimmt wird.

Eine eindeutige Entscheidung für die Gültigkeit des einen oder anderen Modells wird jedoch nicht ersichtlich. Nach den IR-spektroskopischen Ergebnissen wird z.B. das stark assoziierende Acetanilid besser gemäss Gleichung 3 durch das Snyder-Soczewinski-Modell wiedergegeben, während für das schwächer assoziierende Propham gemäss Gleichung 4 eine bessere Linearität nach dem Scott-Kucera-Modell gefunden wird. Dabei ist interessant, dass vor allem die in Ethylacetat IR-spektroskopisch gefundenen Assoziatkonzentrationen $C_{\text{Ass-EA}}$ das Snyder-Soczewinski-Modell besser erfüllen als die Gesamtkonzentration C_{Mod} (Fig. 2a und 3a).

Auffallend sind die grossen k' -Werte des Acetanilids, das sowohl mit EA als auch mit THF sehr stark assoziiert. Hier wird der Einfluss der stationären Phase auf die Retention sichtbar, denn naturgemäss können die stark assoziierenden Probenmoleküle, wie Acetanilid, die Moleküle der mobilen Phase schneller von der Kieselgeloberfläche verdrängen als schwächer assoziierende Probenmoleküle, so dass dann die Probenmoleküle selbst ungehindert mit dem Kieselgel in Assoziationswechselwirkung treten können. Dies spricht für eine bevorzugte Gültigkeit des Snyder-Soczewinski-Modells in den hier untersuchten stark polaren Systemen.

(c) Modifikatorkonzentration und Analysenergebnisse

In Fig. 4a und b sind die IR-spektroskopisch gefundenen Konzentrationen der Probe-Modifikator-Assoziate in Abhängigkeit vom Modifikatorgehalt graphisch dargestellt. In Übereinstimmung mit den Donorzahlen (DN) nach Gutmann¹³ wird die in THF ($DN = 21$) beobachtete stärkere Probe-Modifikator-Assoziation durch

die im Vergleich zum EA ($DN = 17$) stärkere NH...O-Assoziation verursacht. THF ist demnach ein stärkeres Elutionsmittel für Amide, Urethane und Carbamate, wie die in Fig. 5 gegenübergestellten Chromatogramme bestätigen.

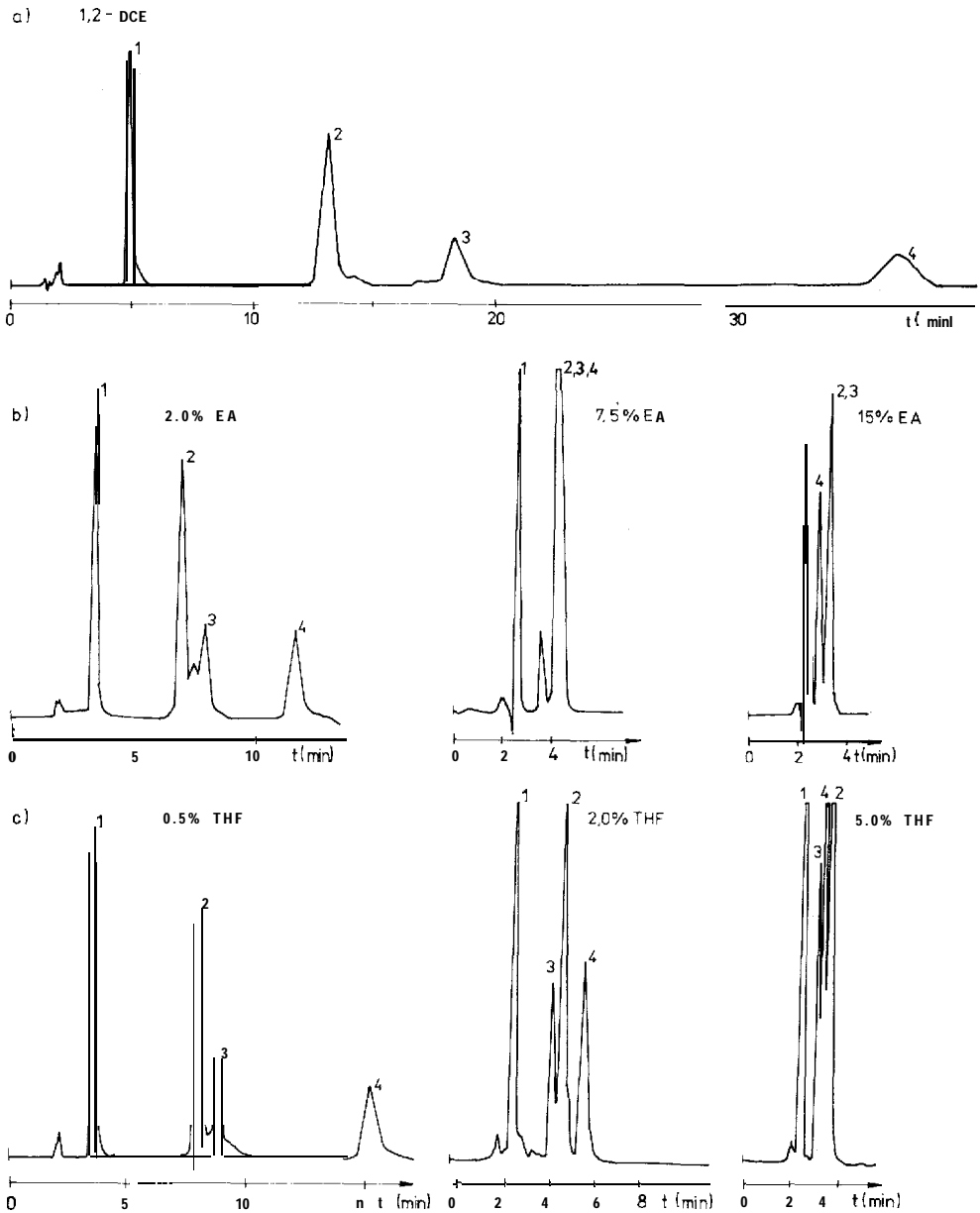


Fig. 5. Einfluss der Modifikatorkonzentration auf die Elutionsreihenfolge einiger Carbamat-Pestizide an SiO_2 . Mobile Phasen: (a) 1,2-Dichlorethan (1,2-DCE); (b) 2, 7,5 und 15% Ethylacetat in 1,2-DCE; (c) 0,5, 2 und 5% Tetrahydrofuran in 1,2-DCE. Proben: 1 = Propham, 2 = Carbaryl, 3 = Proximpham, 4 = Diphenylharnstoff.

Für die analytische Praxis ist jedoch vor allem das unterschiedliche Assoziationsverhalten verschiedener Proben in ein und derselben mobilen Phase wichtig, da für Proben vergleichbarer Polarität eine stärkere Assoziation mit dem Modifikator (Fig. 4) zu kürzeren Retentionszeiten führen sollte. So wird in EA wie in THF das Protham erwartungsgemäss am schnellsten eluiert, gefolgt von Carbaryl und Proxipham (Fig. 5). Der Diphenylharnstoff mit zwei NH-Gruppen hat bei niedrigen Modifikatorkonzentrationen die erwarteten hohen k' -Werte, entsprechend dem in Abschnitt (b) beschriebenen Assoziations- und Elutionsverhalten des Acetanilids. Bei steigender Modifikatorkonzentration führt die Solvation der stark assoziierenden Probenmoleküle zur Behinderung der direkten Wechselwirkung mit dem Kieselgel, so dass eine zunehmend schnellere Elution die Folge ist. Bei 15% EA bzw. 5% THF wird die Wechselwirkung der Probe mit der stationären Phase schliesslich so stark vermindert, dass der Diphenylharnstoff -in Umkehrung der Elutionsreihenfolge— sogar schneller eluiert wird als das Carbaryl.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

IR-spektroskopische Konzentrationsmessungen geben Hinweise über den Konzentrationsbereich, in dem die Probenmoleküle entassoziiert sind. Daraus lässt sich der Bereich des konstanten k' -Wertes ableiten. Der konzentrationsunabhängige Bereich ist umso grösser, je stärker die Assoziation zwischen Probe- und Modifikatormolekülen ist.

Die IR-spektroskopisch gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Probe-Modifikator-Assoziation deutet darauf hin, dass das Retentionsverhalten der hier untersuchten stark assoziierenden polaren Amide bei niedrigen Modifikatorkonzentrationen durch das Snyder-Soczewinski-Modell beschrieben wird, da dies den Stoffaustausch mit der stationären Phase berücksichtigt.

Beachtenswert ist die bei höheren Modifikatorkonzentrationen gefundene Umkehrung der Elutionsreihenfolge. Sie ist zu erwarten, wenn die Probenmoleküle vom Modifikator so stark solvatisiert werden, dass starke Wechselwirkungen mit der stationären Phase behindert sind. Substanzen, bei denen derartige Anomalien erwartet werden müssen, werden bereits durch IR-spektroskopische Messungen ihres Assoziationsverhaltens am bulk-System signalisiert. Offensichtlich sind es vor allem stark assoziierende Species eines Gemisches, wie z.B. Acetanilid und Diphenylharnstoff. Die gefundene Umkehrung der Elutionsreihenfolge ist für die chromatographische Analytik von Carbamatgemischen von praktischer Bedeutung.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Assoziationsverhalten von Urethanen und Carbamaten in reinem 1,2-Dichlorethan sowie bei verschiedenen Gehalten an Ethylacetat, Tetrahydrofuran und Acetonitril wurde IR-spektroskopisch untersucht. Die spektroskopisch bestimmten Assoziatorkonzentrationen wurden mit der Konzentrationsabhängigkeit der k' -Werte verglichen und gefunden, dass die Probenmoleküle im Bereich konzentrationsunabhängiger k' -Werte vollständig entassoziiert sind. Die Grösse des Bereiches mit konstanten k' -Werten ist umso grösser, je stärker die Assoziation zwischen Probe- und Modifikatormolekülen ist.

Die IR-spektroskopisch gemessene Konzentrationsabhängigkeit der Probe-Modifikator-Assoziation lässt erkennen, dass schwach assoziierende Proben durch das Scott-Kucera-Modell beschrieben werden, während für die stärker assoziierenden Systeme das Snyder-Soczewinski-Modell gültig ist.

Die Abhängigkeit der Retention von der Modifikator-Konzentration, die bis zur Umkehrung der Elutionsreihenfolge führen kann, wird am Beispiel eines praktischen Carbamat-Gemisches demonstriert.

DANK

Für das Überlassen von Substanzen danken wir dem VEB Fahlberg-List Magdeburg und dem VEB Berlin-Chemie.

LITERATUR

- 1 L. R. Snyder, *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 2 L. R. Snyder und H. Poppe, *J. Chromatogr.*, 184 (1980) 363.
- 3 E. Soczewinski, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 179.
- 4 E. Soczewinski und W. Golkiewicz, *Chromatographia*, 4 (1971) 501.
- 5 E. Soczewinski und J. Jusiak, *Chromatographia*, 14 (1981) 23.
- 6 R. P. W. Scott und P. Kucera, *J. Chromatogr.*, 112 (1975) 425.
- 7 R. P. W. Scott, *J. Chromatogr.*, 122 (1976) 35.
- 8 R. P. W. Scott, *J. Chromatogr. Sci.*, 18 (1980) 297.
- 9 W. Ecknig, Th. Kleinert, G. V. Filonenko und A. N. Korol, *Chromatographia*, 14 (1981) 567.
- 10 D. E. Martire, *Anal. Chem.*, 48 (1976) 399.
- 11 R. Hirz, *Dissertation*, Universität Wien, 1982.
- 12 L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1958.
- 13 C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, S. 19.