

# Kennzahlen zur Identifizierung chromatographisch getrennter Komponenten\*

Von

E. Cremer und H. Nonn

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 21. April 1964)

Die Verzögerung einer Substanz in der chromatographischen Säule kann man sowohl durch die Betrachtung der Wanderung eines einzelnen Moleküls<sup>1</sup> als auch durch die Annahme der Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen der bewegten und der stationären Phase beschreiben. Es ist dabei gleichgültig, ob wir es mit einer flüssigen oder einer gasförmigen bewegten Phase<sup>2</sup> zu tun haben und ob die Verzögerung auf Adsorption, Lösung, Ionenaustausch oder Fällung<sup>3</sup> beruht. Die theoretische Behandlung und die resultierenden Formeln sind daher für die Flüssigkeitschromatographie (*LC*) und für die Gaschromatographie (*GC*) sehr ähnlich.

Als Mikromethode, bei der es möglich ist, die quantitative und qualitative Analyse in einem Arbeitsgang durchzuführen<sup>1, 4</sup>, hat sich besonders die Eluierungs-Gaschromatographie bewährt. Während die Genauigkeit der quantitativen Analyse von der Güte des Detektors abhängt, be-

---

\* Herrn Prof. Dr. *E. Hayek* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *E. Cremer*, Diskussionsbemerkung, Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Marburg 1950; *Z. Elektrochem.* **55**, 65 (1951); und *F. Prior*, *ibid.* S. 66.

<sup>2</sup> Vgl. *A. I. M. Keulemans*, übersetzt und bearbeitet von *E. Cremer*; Gas-Chromatographie, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1959.

<sup>3</sup> *E. Hayek*, *J. Chromatogr.* **2**, 334 (1959).

<sup>4</sup> *E. Cremer*, Vortrag auf der Internationalen Mikrochemischen Tagung, Graz 1950; *E. Cremer* und *R. Müller*, *Mikrochim. Acta* **36/37**, 553 (1961); *E. Cremer* und *R. Müller*, *Z. Elektrochem.* **55**, 217 (1951).

nötigt man für die Erkennung der Substanz, also für die qualitative Analyse, eine charakteristische Kennzahl, die von den variablen apparativen Gegebenheiten unabhängig ist. Bei der Aufstellung einer solchen Kennzahl zeigen sich nun Verschiedenheiten für die *LC* und für die *GC*. Bei der letzteren ist zwischen Durchbruchzeit  $t_X$  (Zeit zwischen Aufgabe der Substanz *X* und Anzeige im Detektor) und Verzögerungszeit  $\Delta t_X = t_X - t_0$  ( $t_0$  = Durchbruchzeit eines nicht verzögerten Moleküls) zu unterscheiden<sup>1, 5</sup>. Bei der *LC* ist dieser Unterschied zu vernachlässigen, da  $t_0 \ll t_X$ .

Nur  $\Delta t_X$  und die davon abgeleiteten Größen (z. B. das Verzögerungsvolumen) stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit den thermodynamischen Funktionen. Die Nichtbeachtung des Unterschiedes zwischen „Durchbruchvolumen“ ( $t_X \cdot$  Strömungsgeschwindigkeit) und „Verzögerungsvolumen“ ( $\Delta t_X \cdot$  Strömungsgeschwindigkeit) hat zu einigen Verwirrungen Anlaß gegeben, da beide Volumina im Englischen als „retention volume“ bezeichnet und im Deutschen als „Retentionsvolumen“ übersetzt wurden. Es sollte dieser Ausdruck nur synonym mit „Verzögerungsvolumen“ gebraucht werden. Bei der Berechnung dieses Volumens muß man bei der *GC* die viel höhere Kompressibilität des Gases gegenüber der Flüssigkeit berücksichtigen<sup>6</sup>. Auf diesen Sachverhalt soll bei der Besprechung der Retentionsvolumina noch näher eingegangen werden.

Der in der *LC* zunächst als Kennzahl benützte  $R_f$ -Wert<sup>7</sup>, der heute noch allgemein und mit gutem Erfolg beim Vergleich von Papierchromatogrammen verwendet wird<sup>8</sup>, ist als Kennwert für die *GC* nicht geeignet. Dies hat seinen Grund nicht nur in der Verschiedenheit der beiden Zeiten  $t_X$  und  $\Delta t_X$ , sondern auch in der Unsicherheit, mit der die  $t_0$ -Werte in der *GC* gemessen werden können. Es ist definitionsgemäß

$$R_f = \frac{t_0}{t_X} = \frac{t_0}{\Delta t_X + t_0}, \quad (1)$$

das heißt der  $R_f$ -Wert ist  $t_0$  proportional und die charakteristische Größe  $\Delta t_X$  tritt außerdem nur als additive Größe neben  $t_0$  auf.

Im folgenden sollen verschiedene in der *GC* bisher vorgeschlagene Kennzahlen einander gegenübergestellt und ihre Eignung zur Verwendung für die Identifizierung einer Substanz geprüft werden.

<sup>5</sup> E. Cremer und L. Roselius, *Angew. Chemie* **70**, 42 (1958).

<sup>6</sup> A. T. James und A. J. P. Martin, *Biochem. J.* [London] **50**, 679 (1952); *Analyst* **77**, 915 (1952).

<sup>7</sup> R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin, *Biochem. J.* [London] **38**, 224 (1944).

<sup>8</sup> E. Hayek und I. Haring, *Mikrochim. Acta* **1962**, 211.

## 1. Energiegrößen als Kennzahlen

Auf Grund kinetischer Überlegungen wurde als erste gaschromatographische Kennzahl<sup>1</sup> die Energiegröße

$$\Delta \lambda = RT \ln \frac{\Delta t_X}{\Delta t_{St}} \quad (2)$$

vorgeschlagen, wobei  $\Delta t_{St}$  die Verzögerungszeit einer Standardsubstanz ( $St$ ) bedeutet. Im Gegensatz zum  $R_f$ -Wert ist  $\Delta t_{St}$  keine relative, sondern eine absolute Kennzahl (Energie/Mol). Als chromatographische Meßgröße enthält sie aber eine relative Kennzahl

$$\frac{\Delta t_X}{\Delta t_{St}} = r, \quad (3)$$

deren Bestimmung (namentlich wenn  $\Delta t_X \approx \Delta t_{St} \gg t_0$ ) mit verhältnismäßig geringen Fehlern belastet ist. Die Substanz  $X$  kann außerdem gleichzeitig mit der Standardsubstanz  $St$  durch die Säule geschickt werden. Es ist dann die Menge der stationären Phase, die Temperatur und die Strömungsgeschwindigkeit für beide Substanzen jeweils gleich, und es erübrigt sich die Umrechnung auf gleiche Bedingungen, insbesondere auch die Umrechnung auf einen mittleren Druck selbst bei starkem Druckabfall in der Säule.

Wenn der chromatographische Vorgang als Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen beschrieben wird, so ist  $\Delta \lambda$  die Differenz der freien Enthalpien des Verzögerungsvorganges für  $X$  und  $St$ . Wenn die freie Enthalpie  $\Delta G$  des Verzögerungsvorganges für die Standardsubstanz bekannt ist, so erhält man durch Addition von  $\Delta \lambda$  zu diesem Wert den der Substanz  $X$  entsprechenden  $\Delta G$ -Wert, d. h. also die Grundgröße, auf der die Verzögerung beruht. Da chromatographisch gemessene Größen mit gewissen Fehlern behaftet sein können, haben wir<sup>9</sup> vorgeschlagen, für die chromatographischen Kenngrößen besondere Symbole zu verwenden, und zwar für  $\Delta \lambda$  das Symbol  $l$  und für  $\Delta G$  das Symbol  $L$ . Es ist also definitionsgemäß

$$l \equiv RT \ln (t_X - t_0) - \ln (t_{St} - t_0) \quad (4)$$

und

$$L \equiv -(\Delta G_{St} + \Delta \lambda) \equiv L_{St} + l. \quad (5)$$

## 2. Das Retentionsvolumen

Das Retentionsvolumen wurde von *James* und *Martin*<sup>6</sup> als absolute Kenngröße in die  $GC$  eingeführt. Es ist dies das zur Ausspülung der Probe notwendige Trägergasvolumen. Auf die Gewichtseinheit stationärer

<sup>9</sup> E. Cremer und H. L. Gruber, J. Gas-Chromatogr. (1964), in Druck.

Phase bezogen, wird es als „spezifisches“ Retentionsvolumen mit dem Symbol  $V_g$  bezeichnet. Um eine möglichst einfache Beziehung zu den thermodynamischen Größen zu erhalten, benützen wir hier das auf die Säulentemperatur  $T$  bezogene Volumen:

$$V_g = \frac{\Delta t \cdot w_T}{m}. \quad (6)$$

Es bedeutet  $w_T$  die Strömungsgeschwindigkeit des Gases bei Säulentemperatur in  $\text{cm}^3/\text{sec}$ ,  $m$  das Gewicht (in g) stationärer Phase in der Säule.

Manche Autoren bevorzugen die Angabe des Volumens unter Normalbedingungen<sup>10</sup>. Dies ist dann notwendig, wenn man absolute Mengen vergleichen will, wie etwa bei der Berechnung der adsorbierten Menge (die ja vielfach in Normal- $\text{cm}^3$  angegeben wird) aus dem  $V_g$ -Wert<sup>11</sup>. *Janak*<sup>12</sup> hat vorgeschlagen, in diesem Falle den Buchstaben  $U$  zu verwenden.

$\Delta t$  ist aus dem Chromatogramm leicht zu ermitteln,  $m$  kann durch Wägung bestimmt werden. Einige Rechenarbeit erfordert die Bestimmung der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $w_T$ . Es muß hierzu die bei Zimmertemperatur ( $T'$ ) und Barometerdruck ( $p_B$ ) bemessene Geschwindigkeit  $w'$  auf Säulentemperatur und mittleren Säulendruck ( $\bar{p}$ ) umgerechnet werden. Wenn kein Druckabfall zwischen dem Ende der Säule (Druck =  $p_0$ ) und dem Austritt des Gases aus dem Strömungsmesser (Druck =  $p_B$ ) stattfindet, so ist  $p_0 = p_B$  und man gewinnt  $w_T$  aus  $w'$  nach der Gleichung

$$w_T = w' \cdot \frac{T}{T'} \cdot \frac{p_0}{\bar{p}}. \quad (7)$$

Der mittlere Druck ergibt sich durch Integration aus der *Poiseuilleschen* Gleichung, wenn  $p_i$  der Druck am Eingang der Säule und  $p_0$  der am Ausgang der Säule ist, zu

$$\bar{p} = p_0 \frac{2 \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^3 - 1}{3 \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^2 - 1} = p_0 \cdot f^*. \quad (8)$$

\* Der Faktor  $f$  wurde erstmals von *James* und *Martin*<sup>6</sup> berechnet. Er wird häufig auch in reziproker Schreibweise angegeben, d. h. so wie er in Gl. (9) als Faktor auftritt. In der referierenden Literatur sind öfters Verwechslungen zwischen  $f$  und  $1/f$  aufgetreten, u. a. auch bei *Cremer* und *Roselius*<sup>5</sup>, was wir hiermit berichtigen möchten.

<sup>10</sup> Vgl. *R. Kaiser*, Gaschromatographie, Bd. III, Tabellen. Bibliogr. Institut., Mannheim 1962.

<sup>11</sup> Vgl. *E. Cremer*, Mh. Chem. **92**, 112 (1961).

<sup>12</sup> *J. Janak* in: *D. H. Desty*, Vapour Phase Chromatography, Acad. Press, 1957, S. 235.

Aus (6), (7) und (8) erhält man

$$V_g = \frac{\Delta t}{m} \cdot \frac{T}{T'} \cdot \frac{1}{f} \cdot w' . \quad (9)$$

Zuweilen wird bei der Eichung des Strömungsmessers die Anzeige bereits auf  $0^\circ$  reduziert. Wenn außerdem der Strömungsmesser einen erheblichen Widerstand hat, ist der Druck am Ende des Strömungsmessers  $p_B \neq p_0$ . Unter Berücksichtigung dieser beiden Tatsachen lautet die Gl. (9a)

$$V_g = \frac{\Delta t}{m} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{p_B}{p_0} \cdot \frac{1}{f} \cdot w_{273} . \quad (9a)$$

Die Beziehung zwischen  $V_g$  und  $\Delta G$  wollen wir hier für die Flüssigkeits—Gas-Chromatographie (*LGC*) ableiten:

Es verhält sich die Verzögerungszeit  $\Delta t$  zur Zeit ( $t_s$ ) der Durchströmung der Säule durch das Trägergas wie die Substanzmengen in der kondensierten Phase ( $m_f$ ) und im Gasraum ( $m_{gas}$ ):

$$\Delta t = \frac{m_f}{m_{gas}} \cdot t_s . \quad (10)$$

Durch Multiplikation mit  $w_T$  und Einsetzen von  $t_s \cdot w_T = V_0$  erhält man, wenn man sich auf eine Säule mit 1 g Flüssigkeitsbelegung bezieht,

$$V_g = \frac{m_f}{m_{gas}} \cdot V_0 . \quad (11)$$

Man kann sich nun die Substanzmenge über die ganze Säulenlänge verteilt denken. Dabei ändert sich der Quotient  $m_f/m_{gas}$  nicht. Wenn  $v$  das Flüssigkeitsvolumen und  $V_0$  das Gasvolumen dieser Einheitssäule ist, so folgt, da  $c_f = m_f/v$  und  $c_{gas} = m_{gas}/V_0$ , aus (11):

$$V_g = \frac{c_f}{c_{gas}} \cdot \frac{v}{V_0} \cdot V_0 = k \cdot v , \quad (12)$$

wobei  $k$  der Verteilungskoeffizient ist, der — ideale Bedingungen vorausgesetzt — in bekannter Weise von der Lösungsenthalpie  $\Delta G$  abhängt:

$$V_g = v \cdot e^{-\frac{\Delta G}{RT}} . \quad (13)$$

In der Chromatographie ist  $\Delta G$  meist negativ, der Exponent also positiv. Benützen wir den oben definierten  $L$ -Wert, so erhalten wir

$$V_g = v \cdot e^{\frac{L}{RT}} \quad (13a)$$

Diese Gleichung gibt die Möglichkeit, aus  $V_g$  direkt den  $L$ -Wert zu ermitteln. Für die *GLC* ist  $v$  der Kehrwert der Dichte der stationären Flüssigkeit, also  $\approx 1$ . Man kann mit Hilfe dieses Wertes auch Substanzen vergleichen, die nicht gleichzeitig und nicht mit derselben Strömungsgeschwindigkeit gemessen wurden. Will man Gl. (2) benutzen, so kann man statt des Quotienten der Zeiten den Quotienten der Retentionsvolumina einsetzen.

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint das Retentionsvolumen als eine geradezu ideale absolute Kenngröße. Leider reagiert sie aber sehr empfindlich auf experimentelle Fehler (z. B. in der Temperatur- und Druckbestimmung sowie auf Ungleichmäßigkeit in der Aufgabe) und auf die Heterogenität der Oberfläche [siehe auch<sup>9</sup>]. In Abb. 1a ist an einem Beispiel gezeigt, wie sehr die Messung dieses Wertes von den von den jeweiligen Autoren gewählten apparativen Bedingungen abhängen kann. Der  $V_g$ -Wert hat sich daher in der Praxis als Kenngröße nicht durchgesetzt.

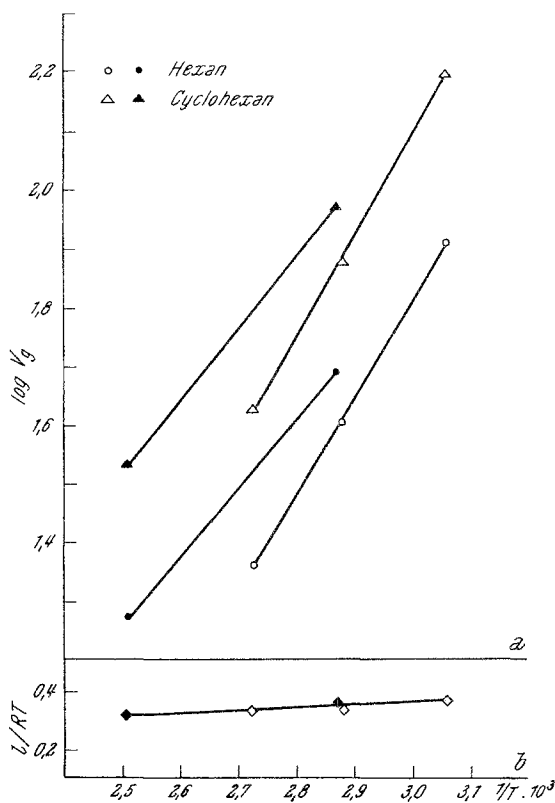


Abb. 1a und b

Abb. 1a.  $V_g$ -Werte in Abhängigkeit von  $1/T$  für Hexan und Cyclohexan an Dinonylphthalat  
 $\Delta$ ,  $\circ$  Messungen von Martire<sup>13</sup>  
 $\blacktriangle$ ,  $\bullet$  Eigene Messungen

Abb. 1b. Aus der Abb. 1a berechnete  $l$ -Werte im gleichen Meßbereich (Auftragung  $l/RT$  gegen  $1/T$ )  
 $\diamond$  Messungen von Martire<sup>13</sup>  
 $\blacklozenge$  Eigene Messungen

### 3. Dimensionslose Kennzahlen

Wie bereits erwähnt, enthält unsere Gl. (2) bereits eine relative Kennzahl, nämlich den Quotienten der Retentionszeiten, den wir in Übereinstimmung mit anderen Autoren<sup>12</sup> mit dem Symbol  $r$  bezeichnet haben [Gl. (3)]. Von Evans und Smith<sup>14</sup> wurde vorgeschlagen, den auf Nonan

<sup>13</sup> D. E. Martire, Gas Chromatography, p. 33 (ed. L. Fowler, 1963).

<sup>14</sup> M. B. Evans und F. Smith, J. Chromatogr. 5, 300 (1961).

bezogenen  $r$ -Wert als Kennzahl zu nehmen. Für wesentlich niedriger siedende Stoffe sind andere Standards zu empfehlen. Wir verwendeten z. B. ursprünglich als Standardsubstanz für Gase  $\text{CO}_2^1$ . Für höher siedende Stoffe sind entsprechend schwerer flüchtige Standards bereits in Verwendung. Kovats<sup>15</sup> empfiehlt z. B. alle geradzahigen Paraffine. Er definiert als Retentionsindex  $I$  eine von der Temperatur unabhängige dimensionslose Kennzahl, die als grundlegende Beziehung die Gl. (2) enthält, die unter Benützung dekadischer Logarithmen und der  $V_g$ -Werte an Stelle der  $\Delta t$ -Werte lautet:

$$l = 2,3 RT (\log V_{g(x)} - \log V_{g(st)}). \quad (14)$$

Man erhält hieraus eine dimensionslose Größe, indem man  $V_{g(x)}$  zwischen zwei Standardsubstanzen  $St_n$  und  $St_{n+1}$  mit den Retentionsvolumen  $V_{g(n)}$  und  $V_{g(n+1)}$  eingabelt und dann den Ausdruck (14) durch den entsprechenden zu  $St_n$  und  $St_{n+1}$  gehörenden  $l$ -Wert dividiert. Man erhält so

$$l_{\text{rel}} = \frac{\log V_{g(x)} - \log V_{g(n)}}{\log V_{g(n+1)} - \log V_{g(n)}}, \quad (15)$$

also einen Relativwert für diejenige Stufe im Chromatogramm, die zwischen  $St_n$  und  $St_{n+1}$  liegt. Hierbei kürzt sich der Faktor  $2,3 RT$  heraus.

Durch das Addieren der Zahl  $n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) zu  $l_{\text{rel}}$  läßt sich eine kontinuierliche Stufenleiter erhalten. Als Standardsubstanzen wählte Kovats die geradzahigen Paraffine  $P_{2n}$  und  $P_{2n+2}$ . Addiert man statt  $n$  nunmehr  $2n$ , so muß man, da ja nun die einzelnen Stufen doppelt so hoch sind,  $l_{\text{rel}}$  auch mit 2 multiplizieren. Wird der ganze Ausdruck noch mit 100 multipliziert, so lautet die Definitionsgleichung

$$I \equiv 200 \frac{\log V_{g(x)} - \log V_{g(2n)}}{\log V_{g(2n+2)} - \log V_{g(2n)}} + 100 (2n). \quad (16)$$

Die Indexskala beginnt dann mit Äthan = 200. Es wird für jedes Paraffin mit  $2n$ -Kohlenstoffatomen der  $I$ -Wert mit  $200n$  festgelegt. Es ist dabei gleichgültig, wie groß die  $\Delta G$ -Werte sind und an welcher stationären Phase gemessen wurde.

#### 4. Beziehungen zwischen den einzelnen Kenngrößen

In den vorangehenden Abschnitten wurden fünf Kenngrößen definiert:

$$l, L, V_g, r \text{ und } I.$$

<sup>15</sup> E. Kovats, Helv. Chim. Acta **41**, 1915 (1958); **42**, 2709 (1959).

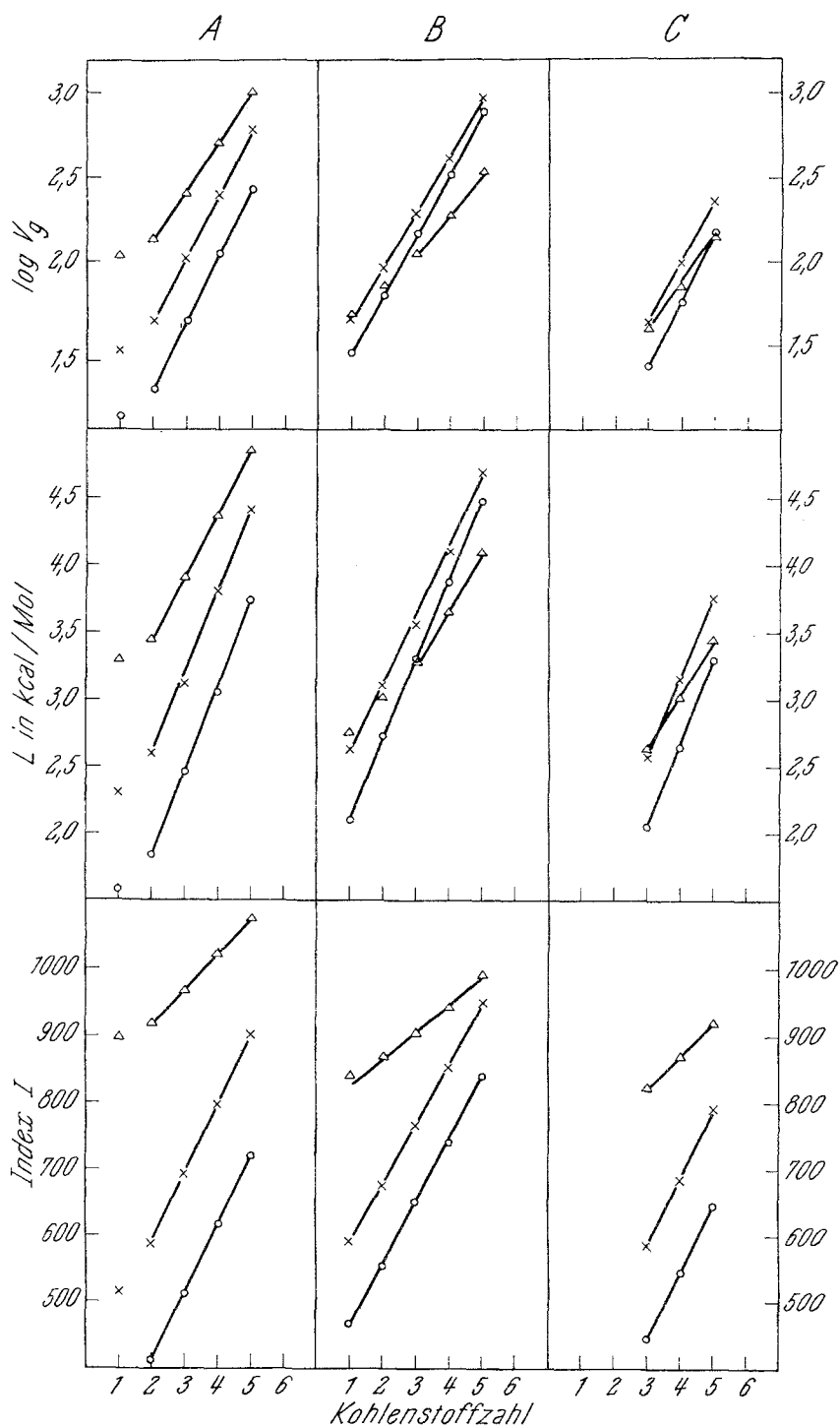


Abb. 2.  $V_g$ ,  $L$ - und  $I$ -Werte für *A* Alkohole, *B* Äthylester der Carbonsäuren, *C* Aldehyde auf den stationären Phasen Squalan (○), DNP (×), Carbowax 1500 (△) bei 75°C in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl



Hiervon sind  $l$ ,  $L$  und  $V_g$  dimensionsbehaftete „absolute“ Größen.  $r$  und  $I$  sind reine Zahlen. Die Größen hängen in folgender Weise zusammen:

$$l = RT \ln r \quad (17)$$

$$L = L_{St} + l \quad (18)$$

$$V_g = v e^{L/RT} \quad (19)$$

Aus (16), (18) und (19) erhält man:

$$I = 200 \frac{l(x)}{l_{(2n+2)}} + 200 n. \quad (20)$$

Man benötigt also nur wenige Meßdaten, um alle Kennzahlen berechnen zu können. Bezieht man die Messungen auf Standardsubstanzen, deren  $L$ -Werte und deren Retentionsvolumina bereits bekannt sind, so muß der Experimentator für eine neue Substanz nur zwei Werte liefern, nämlich die Temperatur  $T$  und den Retentionsquotienten  $r$ . Es können dann für die betreffenden Substanzen die weiteren vier Kenngrößen leicht berechnet werden.

### 5. Experimentelle Ergebnisse

Zur Ausführung der Messungen wurde ein Gaschromatograph der Fa. Perkin Elmer, Typ 116 E, ausgerüstet mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle und Philips-Kompensograph, verwendet. Die Trennsäulen stellten wir selbst her. Zu diesem Zweck wurde silanisierendes Chromosorb (80/100 mesh) mit jeweils 20% Squalan, Dinonylphthalat (*DNP*) und Carbowax 1500 (*CW 1500*) als stationäre Phasen belegt.

Säule:	Kupferrohr		
Säulendimensionen:	3 m, 4 mm $\Phi$		
Trägermaterial:	Chromosorb W (silanisiert), 80/100 mesh		
Oberfläche des Trägermaterials:	1,4 m <sup>2</sup> /g (nach dynamischer <i>BET</i> -Methode)		
Trägergas:	Wasserstoff		
Stationäre Phasen:	Squalan	<i>DNP</i>	<i>CW 1500</i>
Gewicht der stationären Phase:	2,6 g	3,04 g	2,64 g
in %:	20	20	20
Vordruck:	1 atü	1 atü	1 atü
Trägergasgeschwindigkeit bei 75°C, ml/sec:	1,165	0,830	0,938
Trägergasgeschwindigkeit bei 125°C, ml/sec:	1,062	0,782	0,898

Mit Ausnahme des Butans wurden die Proben flüssig mit einer Hamilton-Spritze aufgegeben. Die Probenmengen lagen bei ca. 0,05  $\mu$ l je Komponente. Beim Butan wurden ca. 3  $\mu$ l gasförmig auf die Säule gebracht.

Tabelle 1

Stationäre Phase: Squalan  
Säulentemperatur: 125°C

Substanz	$r$	$l$ [kcal/Mol]	$L$ [kcal/Mol]	$V_g$ [ccm]	$I$
n-Hexan (Standard)	1,000	$\pm 0$	2,68	36,5	600
Methanol	0,153	- 1,48	1,20	5,6	348
Äthanol	0,233	- 1,15	1,53	8,53	405
Butan	0,226	- 1,17	1,51	8,28	400
Propionaldehyd	0,333	- 0,87	1,81	12,17	452
Ameisensäureäthylester	0,400	- 0,72	1,96	14,6	478
Propanol	0,500	- 0,55	2,13	18,25	507
Butyraldehyd	0,667	- 0,32	2,36	24,3	545
Essigsäureäthylester	0,720	- 0,26	2,42	26,6	558
Butanol	1,011	+ 0,01	2,69	37,0	601
Propionsäureäthylester	1,366	+ 0,25	2,93	50,0	646
Valeraldehyd	1,400	+ 0,26	2,94	51,2	650
Benzol	1,455	+ 0,29	2,98	53,2	655
Cyclohexan	1,689	+ 0,41	3,09	61,7	676
n-Heptan	1,965	+ 0,53	3,21	71,9	699
Pentanol	2,090	+ 0,58	3,26	71,4	698
Buttersäureäthylester	2,507	+ 0,72	3,40	93,8	738
n-Oktan	3,930	+ 1,08	3,76	143,6	800
Valeriansäureäthylester	5,155	+ 1,29	3,97	188,5	840

Tabelle 2

Stationäre Phase: Dinonylphthalat  
Säulentemperatur: 125°C

Substanz	$r$	$l$ [kcal/Mol]	$L$ [kcal/Mol]	$V_g$ [ccm]	$I$
n-Hexan (Standard)	1,000	$\pm 0$	2,29	18,75	600
n-Butan	0,245	- 1,11	1,18	4,60	400
Methanol	0,593	- 0,41	1,88	11,15	526
Äthanol	0,808	- 0,17	2,12	15,15	570
Propionaldehyd	0,902	- 0,08	2,21	16,58	582
Ameisensäureäthylester	0,945	- 0,05	2,24	17,73	592
Essigsäureäthylester	1,609	+ 0,38	2,67	32,0	679
Propanol	1,671	+ 0,40	2,69	31,4	676
Butyraldehyd	1,775	+ 0,45	2,74	32,7	682
Cyclohexan	1,821	+ 0,47	2,76	34,2	688
n-Heptan	1,858	+ 0,53	2,82	36,7	699
Benzol	2,615	+ 0,76	3,05	49,1	741
Propionsäureäthylester	2,903	+ 0,84	3,13	54,3	760
Butanol	3,439	+ 0,97	3,26	64,5	782
Valeraldehyd	3,661	+ 1,02	3,31	67,3	788
n-Octan	3,890	+ 1,07	3,36	73,0	800
Buttersäureäthylester	5,285	+ 1,31	3,60	99,3	848
Valeriansäureäthylester	10,40	+ 1,84	4,13	195,0	947

Tabelle 3

Stationäre Phase: Carbowax 1500  
Säulentemperatur: 125° C

Substanz	$r$	$l$ [kcal/Mol]	$L$ [kcal/Mol]	$V_g$ [ccm]	$I$
n-Hexan (Standard)	1,000	$\pm 0$	1,22	4,25	600
n-Heptan	1,76	+ 0,45	1,92	7,48	702
Cyclohexan	2,57	+ 0,74	1,99	10,27	767
n-Octan	3,04	+ 0,88	2,02	12,92	800
Propionaldehyd	4,20	+ 1,13	2,35	17,85	831
Ameisensäureäthylester	4,64	+ 1,21	2,43	19,72	841
Essigsäureäthylester	6,56	+ 1,48	2,70	26,9	870
Butyraldehyd	6,80	+ 1,51	2,73	28,9	877
Methanol	8,36	+ 1,67	2,89	35,5	897
Benzol	8,90	+ 1,72	2,12	37,7	903
Propionsäureäthylester	9,36	+ 1,76	2,98	39,8	908
Äthanol	9,72	+ 1,79	3,01	41,3	911
Valeraldehyd	11,9	+ 1,95	3,17	50,7	931
Buttersäureäthylester	14,2	+ 2,09	3,31	60,6	948
Propanol	16,5	+ 2,21	3,43	70,2	962
Valeriansäureäthylester	23,9	+ 2,50	3,72	101,8	998
Butanol	25,9	+ 2,56	3,78	123,5	1016
Pentanol	51,0	+ 3,10	4,32	217,0	1070

In den Tab. 1—3 sind für die Standardsubstanzen Butan, Hexan und Octan alle Kenngrößen angeführt, die für dazwischenliegende Alkohole, Aldehyde und Ester gemessenen Retentionsquotienten eingesetzt und die dazugehörige Meßtemperatur angegeben. Die übrigen Werte wurden berechnet.

Wir haben uns in den Tabellen auf die Meßtemperatur  $T = 125^\circ\text{C}$  beschränkt. Meßresultate bei einer zweiten Temperatur ( $75^\circ\text{C}$ ) sind aus Abb. 2 zu entnehmen. Hier sind gegenübergestellt die Werte  $V_g$ ,  $L$  und  $I$ . Die geringste Temperaturabhängigkeit zeigt der Kovats-Index  $I$ . Dies rührt daher, daß für die Standardsubstanz definitionsgemäß die  $I$ -Werte bei allen Temperaturen gleich sind, die Temperaturunabhängigkeit des Index also sozusagen aus der Definition stammt.

Abb. 3 zeigt drei am selben System von verschiedenen Autoren gemessene  $I$ -Werte. Wir haben hier fast dieselbe Unreproduzierbarkeit, wie wir sie in Abb. 1a auch für die  $V_g$ -Werte fanden. Der Unterschied bei den Meßreihen der Abb. 3 könnte teilweise durch Verwendung verschiedener Träger-substanzen für die stationäre Phase verursacht sein (vgl. <sup>9</sup>). Während die  $V_g$ -Werte und die  $I$ -Werte bei Vergleich von Messungen verschiedener Autoren starke Schwankungen zeigen, stimmen die  $l$ -Werte (Abb. 1b) sehr befriedigend überein. Dieselbe Genauigkeit ergibt sich somit auch für den  $L$ -Wert, vorausgesetzt, daß der für den Standard benützte  $L_{st}$ -Wert genügend genau bekannt ist.  $l$  und  $L$  verlangen außerdem weniger Rechenarbeit als  $V_g$  und  $I$ . Mit Hilfe des  $L$ -Wertes läßt sich z. B. die günstigste Arbeitstemperatur für eine Trennung berechnen, während  $I$  darüber keine Auskunft gibt.

Für eine Tabellierung von Meßresultaten ist  $r$  der geeignetste Wert, da er die Grundgröße darstellt, aus der alle anderen Größen berechnet werden können.

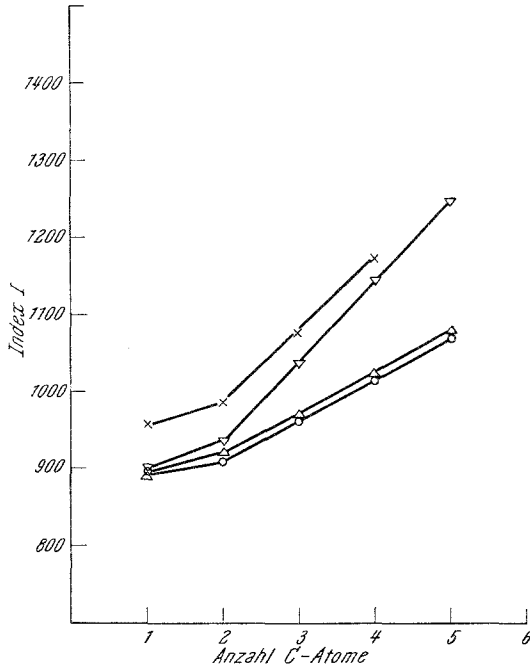


Abb. 3.  $I$ -Werte für Alkohole an Carbowax 1500;  $\times$  Messungen von Kovats<sup>16</sup> (100°C),  $\nabla$  Landault<sup>16</sup> (130°C) und eigene Messungen  $\Delta$ ,  $\circ$  125°C

Herrn Dr. *H. L. Gruber* danken wir für wertvolle Diskussionen, dem Petroleum Research Fond für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>16</sup> *C. L. Landault* und *G. Guichon*, *J. Chromatogr.* **13**, 327 (1964).