

АЙМЕ ПИЛЬТ, СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖЕ

2. НОРМАЛЬНЫЕ АЛКИНЫ C₆—C₁₁

В настоящей статье, которая является продолжением работы [1], обсуждаются вопросы газохроматографического разделения изомерных *n*-алкинов C₆—C₁₁, а также их смесей с *n*-алкенами C₆—C₁₁.

Условия работы приведены в табл. 1, методика, аппаратура и характеристика индивидуальных углеводородов, а также индексы их удерживания — в [2].

Результаты и их обсуждение

Хроматограммы смесей изомерных по положению тройной связи *n*-алкинов представлены на рис. 1, а разницы индексов удерживания (ΔI) и степени разделения (K) — в табл. 2.

Таблица 1

Условия работы и характеристика колонок на хроматографах «Пай» и «Хром-3»

| Показатели | «Пай» | | «Хром-3» | |
|--|-----------|-------------------|-----------|-------------------|
| | Колонка 1 | Колонка 2 | Колонка 3 | Колонка 4 |
| Длина колонки, м | 1,23 | 1,27 | 1,97 | 2,5 |
| Внутренний диаметр, мм | 3,5 | 3,3 | 2,2 | 3,3 |
| Материал | Стекло | Нержавеющая сталь | Медь | Нержавеющая сталь |
| Количество графитированной сажи в колонке, г | 6,02 | 5,90 | 4,87 | 12,38 |
| Общая поверхность адсорбента в колонке, м ² | 36,1 | 35,4 | 29,2 | 74,3 |
| Газ-носитель | Аргон | Гелий | Гелий | Гелий |
| Скорость газа-носителя, мл/мин | 30—40 | 32—45 | 11,2 | 17—20 |
| Число теоретических тарелок по нонану при 225° | 240 | 740 | 1622 | 1773 |

Из рис. 1 видно, что при данных условиях все изомерные *n*-алкины не разделяются. Одновременно элюируются гексин-3 и гексин-1, гептин-3 и гептин-1, октин-4 и октин-3, нонин-1 и нонин-2, децин-4 и децин-3, а также децин-1 и децин-2, ундецин-5 и ундецин-4, ундецин-1 и ундецин-2.

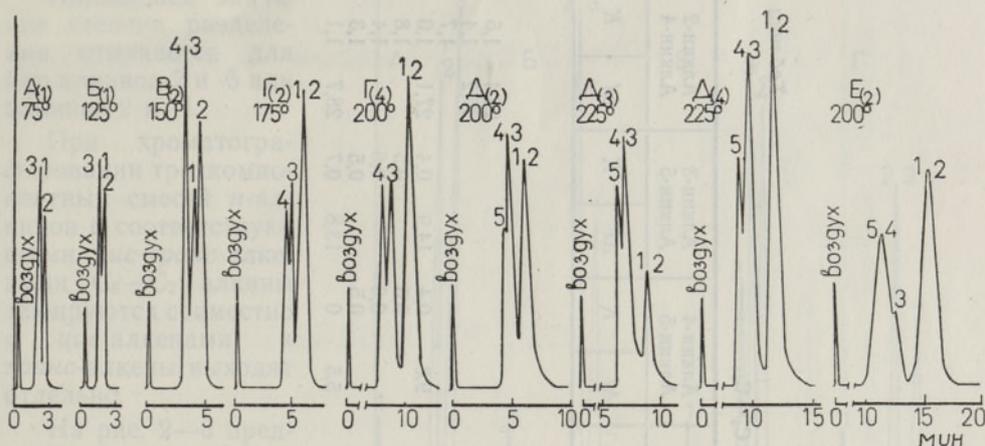


Рис. 1. Хроматограммы смеси *n*-алкинов на графитированной саже. $A_{(1)}$, — *n*-гексины, $B_{(1)}$ — *n*-гептины, $B_{(2)}$ — *n*-октины, $\Gamma_{(2)}$ и $\Gamma_{(4)}$ — *n*-нонины, $D_{(2)}$, $D_{(3)}$, $D_{(4)}$ — *n*-децины, $E_{(2)}$ — *n*-ундецины. Номера пиков соответствуют положению тройной связи в молекуле *n*-алкина. В скобках номер колонки (табл. 1).

При выбранных нами условиях достигается только частичное разделение алкина-1 от алкина-2 для углеводов C_6 — C_8 , нонина-3 от нонина-4 и децина-4 от децина-5. Из рис. 1 $\Gamma_{(2)}$, $\Gamma_{(4)}$, $D_{(2)}$, $D_{(3)}$ и $D_{(4)}$ видно, что увеличение эффективности колонки сопровождается улучшением разделения последних двух пар. Полное их разделение, по-видимому, возможно на более эффективных колонках с графитированной сажей, например, капиллярных.

Хроматограммам смесей *n*-алкинов C_8 — C_{11} характерно разделение изомеров на две основные группы — выходящую первой, которая состоит из алкинов-3, -4 и -5, и следующую за ней группу, состоящую из алкинов-1 и -2. Из указанных групп в зависимости от числа атомов углерода в молекуле выделяются отдельные изомеры. В случае нонинов, децинов и ундецинов из первой группы выделяются соответственно нонин-4, децин-5 и ундецин-3. Во второй группе в этом случае элюируются совместно алкины-1 и -2. Разделению последних способствует уменьшение числа атомов углерода в молекуле ниже девяти. Октин-1 и гептин-1 частично отделяются от соответствующих алкинов-2, а гексин-1 почти полностью отделяется от гексина-2. Наилучшее разделение алкинов-3 и -4 отмечается для нонинов.

Из табл. 2 видно, что по мере увеличения степеней разделения (а также разницы индексов) пары изомерных по положению тройной связи *n*-алкинов располагаются в следующие ряды:

- гексины-1 и -3 (совместно) < гексины-2 и -3 < гексины-2 и 1;
- гептины-1 и -3 (совместно) < гептины-1 и -2 < гептины-2 и -3;
- октины-3 и -4 (совместно) < октины-1 и -2 < октины-1 и -3 < октины-2 и -3 < октины-2 и -4;
- нонины-1 и -2 (совместно) < нонины-3 и -4 < нонины-1 и -3 < нонины-2 и -3 < нонины-2 и -4;
- децины-1 и -2 (совместно) < децины-3 и -4 (совместно) < децины-4 и -5 < децины-3 и -5 < децины-1 и -3 < децины-2 и -3 < децины-2 и 4;
- ундецины-1 и -2 (совместно) < ундецины-5 и -4 (совместно) < ундецины-3 и -4 < ундецины-3 и -5 < ундецины-1 и -3 < ундецины-2 и -3 < ундецины-2 и -4.

Таблица 2

Разницы индексов удерживания и степени разделения n -алкинов C_6-C_{11}

| Число атомов углерода в молекуле | Номер колонки (см. табл. 1) | Газ-носитель и его скорость, мл/мин | Температура колонки, °C | Алкин-2 | | Алкин-3 | | Алкин-4 | | Алкин-5 | | Алкин-6 | | Алкин-7 | | Алкин-8 | | Алкин-9 | | Алкин-10 | | Алкин-11 | | |
|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|-----|------------|---|------------|---|------------|---|------------|
| | | | | ΔI | K | ΔI | K | ΔI | K | ΔI | K | ΔI |
| 6 | 1 | Ar; 39,7 | 75 | 15,1 | 1,0 | 13,0 | 1,0 | -2,1 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | 1 | Ar; 31,4 | 125 | 7,9 | 0,6 | 15,5 | 0,6 | 7,6 | 0 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 8 | 2 | He; 45,5 | 150 | 9,8 | 0,6 | 24,0 | 1,5 | 14,3 | 0,9 | 1,3 | 0 | | | | | | | | | | | | | |
| 9 | 2 | He; 36,9 | 175 | 5,0 | 0 | 18,7 | 1,0 | 13,7 | 0,9 | 10,5 | 0,5 | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 4 | He; 18,1 | 200 | 0 | 0 | | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 0,7 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 2 | He; 38,6 | 200 | 2,6 | 0 | 22,0 | 1,0 | 19,5 | 1,0 | 5,0 | 0 | 9,8 | 0,4 | 14,9 | 0,4 | 27,1 | 1,0 | | | | | | | |
| 11 | 3 | He; 11,2 | 225 | 0 | 0 | | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 0 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4 | He; 18,1 | 200 | 0 | 0 | | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 0 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 4 | He; 17,5 | 225 | 0 | 0 | | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 0 | | | | | | | | | | | | | | |
| | 2 | He; 34,4 | 225 | 2,2 | 0 | 20,4 | 1,1 | 18,1 | 1,1 | 8,4 | 0 | 5,5 | 0 | 13,8 | 0,7 | 28,7 | 1,1 | | | | | | | |

0 — совпадают.

Наивысшее значение степени разделения отмечается для пар алкинов-2 и -5 или алкинов-2 и -4.

При хроматографировании трехкомпонентных смесей *n*-алкинов с соответствующими *цис-транс*-алкенами C_6-C_7 алкины элюируются совместно с *цис*-алкенами, а *транс*-алкены выходят отдельно.

На рис. 2—5 представлены хроматограммы трехкомпонентных смесей, состоящих из *n*-алкинов, *цис*- и *транс*-алкенов C_8-11 , идентичных по положению кратной связи и числу атомов углерода в молекуле. По качественному составу подобные смеси получают при синтезе *n*-алкенов путем гидрирования *n*-алкинов [3]. На этих рисунках приведены также хроматограммы двухкомпонентных смесей *n*-алкинов-1 с *n*-алкенами-1. Разницы индексов удерживания и степени разделения для пар *n*-алкин и *цис*-алкен ($\Delta I_{цис, ин}$ и $K_{ин, цис}$), *n*-алкин и *транс*-алкен ($\Delta I_{транс, ин}$ и $K_{ин, транс}$), *цис*-алкен и *транс*-алкен ($\Delta I_{транс, цис}$ и $K_{цис, транс}$) даны в табл. 3.

Из рис. 2 видно, что при хроматографировании трехкомпонентных смесей октана-2 и октана-4 с соответствующими октенами при 125° алкины не разделяются от *цис*-алкенов и на хроматограммах появляются два

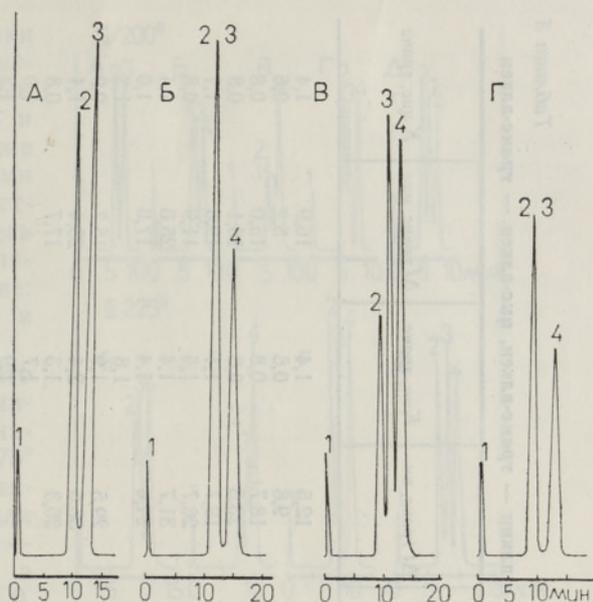


Рис. 2. Хроматограммы смеси *n*-октинов, *цис*- и *транс*-октинов на графитированной саже при 125°С на колонке 2 (табл. 1).

А — 1 — воздух, 2 — октин-1, 3 — октен-1; Б — 1 — воздух, 2 — октин-2, 3 — *цис*-октен-2, 4 — *транс*-октен-2; В — 1 — воздух, 2 — октин-3, 3 — *цис*-октен-3, 4 — *транс*-октен-3; Г — 1 — воздух, 2 — октин-4, 3 — *цис*-октен-4; 4 — *транс*-октен-4.

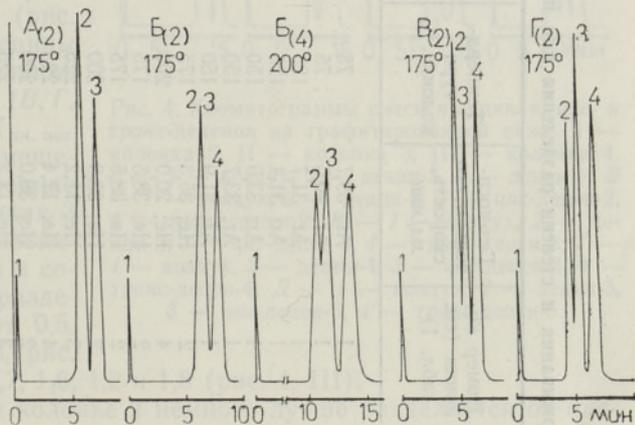


Рис. 3. Хроматограммы смеси *n*-нонинов, *цис*- и *транс*-ноненов на графитированной саже.

А₍₂₎ — 1 — воздух, 2 — нонин-1, 3 — нонен-1; Б₍₂₎, Б₍₄₎ — 1 — воздух, 2 — нонин-2, 3 — *цис*-нонен-2, 4 — *транс*-нонен-2; В₍₂₎ — 1 — воздух, 2 — нонин-3, 3 — *цис*-нонен-3, 4 — *транс*-нонен-3; Г₍₂₎ — 1 — воздух, 2 — нонин-4, 3 — *цис*-нонен-4, 4 — *транс*-нонен-4.

В скобках номер колонки (табл. 1).

появляются два

Таблица 3

Разницы индексов удерживания и степени разделения для пар *n*-алкин — *цис*-алкен, *n*-алкин — *транс*-алкен, *цис*-алкен — *транс*-алкен

| Число атомов углерода в молекуле | Положение кратной связи в молекуле | Номер колонки (см. табл. 1) | Газ-носитель и его скорость, мл/мин | Температура колонки, °C | $\Delta I_{цис, ин}$ | $K_{ин, цис}$ | $\Delta I_{транс, ин}$ | $K_{ин, транс}$ | $\Delta I_{транс, цис}$ | $K_{цис, транс}$ |
|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|----------------------|---------------|------------------------|-----------------|-------------------------|------------------|
| 6 | 2 | 1 | Ar; 39,7 | 75 | -4,4 | 0 | 12,5 | 1,4 | 16,9 | 1,4 |
| | 3 | 1 | Ar; 40,5 | 75 | 4,6 | 0 | 9,8 | 0,6 | 5,2 | 0,6 |
| | 2 | 1 | Ar; 31,7 | 125 | 3,7 | 0 | 18,7 | 0,8 | 15,0 | 0,8 |
| 7 | 3 | 1 | Ar; 31,4 | 125 | 7,4 | 0 | 23,5 | 0,8 | 16,1 | 0,8 |
| | 2 | 1 | Ar; 33,0 | 150 | 0,4 | 0 | 19,7 | 1,1 | 19,3 | 1,1 |
| | 3 | 1 | Ar; 33,7 | 150 | 14,9 | 1,0 | 26,7 | 1,6 | 11,9 | 0,8 |
| 8 | 4 | 1 | Ar; 31,9 | 150 | 6,7 | 0 | 31,7 | 1,4 | 25,0 | 1,4 |
| | 2 | 2 | He; 35,3 | 175 | 7,0 | 0 | 24,0 | 1,4 | 17,0 | 1,0 |
| | 2 | 4 | He; 20,0 | 200 | | 0,7 | | 1,8 | | 1,3 |
| 9 | 3 | 2 | He; 38,5 | 175 | 13,8 | 0,9 | 29,5 | 1,9 | 15,7 | 0,9 |
| | 4 | 2 | He; 38,5 | 175 | 15,2 | 1,0 | 38,6 | 2,4 | 23,4 | 1,4 |
| | 2 | 2 | He; 38,9 | 200 | 8,6 | 0* | 26,3 | 1,3 | 17,7 | 0,8 |
| 10 | 2 | 3 | He; 11,2 | 225 | | 0,5 | | 1,7 | | 1,0 |
| | 2 | 4 | He; 17,4 | 225 | | 0,7 | | 1,9 | | 1,2 |
| | 3 | 2 | He; 38,0 | 200 | 19,3 | 0,9 | 32,5 | 1,7 | 13,2 | 0,6 |
| 11 | 3 | 3 | He; 11,2 | 225 | | 1,6 | | 2,6 | | 0,9 |
| | 3 | 4 | He; 17,4 | 225 | | 1,6 | | 2,5 | | 0,9 |
| | 4 | 2 | He; 39,3 | 200 | 13,7 | 0,7 | 40,1 | 2,1 | 26,4 | 1,5 |
| 12 | 4 | 3 | He; 11,2 | 225 | | 1,2 | | 3,1 | | 1,8 |
| | 4 | 4 | He; 17,4 | 225 | | 1,2 | | 3,0 | | 1,9 |
| | 5 | 2 | He; 39,3 | 200 | 24,0 | 1,3 | 43,6 | 2,2 | 19,5 | 1,0 |
| 13 | 5 | 3 | He; 11,2 | 225 | | 1,8 | | 3,0 | | 1,2 |
| | 5 | 4 | He; 17,4 | 225 | | 1,8 | | 3,1 | | 1,3 |
| | 2 | 2 | He; 32,1 | 225 | 11,8 | 0,5 | 26,2 | 1,3 | 14,4 | 0,7 |
| 14 | 3 | 2 | He; 32,1 | 225 | 21,7 | 1,0 | 32,1 | 1,6 | 10,5 | 0,6 |
| | 4 | 2 | He; 31,8 | 225 | 19,8 | 1,0 | 41,6 | 2,2 | 21,8 | 1,2 |
| | 5 | 2 | He; 31,8 | 225 | 22,7 | 1,2 | 43,9 | 2,4 | 21,2 | 1,2 |

0 — совпадают.

* Децин-2 выходит в виде плеча на пике *цис*-децена-2.

пика вместо трех. Первые пики соответствуют октину-2 и *цис*-октену-2 (которые выходят совместно, рис. 2Б) и октину-4 и *цис*-октену-4 (которые также совпадают, рис. 2Г). За ними следуют отдельно соответствующие *транс*-изомеры. Смесь октина-3 с октенами-3 разделяется на три составляющие: $K_{ин, цис} = 1,0$, $K_{ин, транс} = 1,6$ и $K_{цис, транс} = 0,8$.

Из рис. 3В₍₂₎, Г₍₂₎ видно, что трехкомпонентные смеси нонин-3 и -4 с *цис-транс*-ноненами-3 и -4 на колонке 2 при 175° разделяются на три компонента. Степени разделения для изомеров-3 соответственно — $K_{ин, цис} = 0,9$, $K_{транс, ин} = 1,9$, а изомеров-4 — $K_{ин, цис} = 1,0$, $K_{транс, ин} = 2,4$. Из колонки 2 (рис. 3Б₍₂₎) при 175° нонин-2 выходит совместно с *цис*-ноненом-2. На колонке 4 (рис. 3Б₍₄₎) частичное разделение нонина-2 от *цис*-нонена-2 достигается при 200°.

На колонке 2 децин-2 при 200° весьма незначительно разделяется от *цис*-децена-2 (рис. 4, IБ). Остальные *n*-децины удовлетворительно разделяются от *цис*-деценов (рис. 4, IВ, Г, Д). Степени разделения $K_{ин, цис}$ составляют по мере перемещения кратной связи к середине 0, 0,9, 0,7 и 1,3. На колонках 3 и 4 при 225° разделение указанных изомеров улучшается и соответствующие степени разделения $K_{ин, цис}$ составляют 0,5, 1,6, 1,2 и 1,8 (колонка 3, рис. 4, II), а на колонке 4 — 0,7, 1,6, 1,2 и 1,8 (рис. 4, III).

Ундецин-2 при 225° на колонке 2 немного лучше разделяется от *цис*-ундецена-2 (рис. 5Б), чем децин-2 от *цис*-децена-2. Остальные ундецины почти полностью разделяются от *цис*-ундеценов (рис. 5В, Г, Д). Значения $K_{ин, цис}$ соответственно равняются 0,5, 1,0, 1,0, 1,2.

Транс-алкены во всех случаях появляются в виде отдельных пиков.

Таким образом, смеси *n*-алкинов с *цис*-алкенами разделяются на составляющие, кроме смесей изомеров-2 углеводородов C₆—C₈, изомеров-3 углеводородов C₆—C₇ и октина-4 с *цис*-октеном-4. Более полное разделение достигается для изомеров-3 в случае углеводородов C₈, для изомеров-4 в случае углеводородов C₉ и изомеров-5 в случае углеводородов C₁₀ и C₁₁.

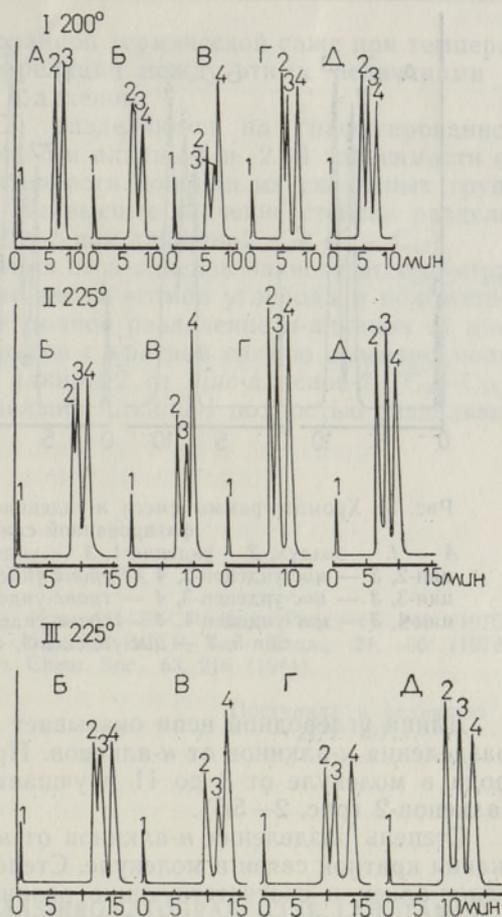


Рис. 4. Хроматограммы смеси *n*-децинов, *цис*- и *транс*-деценов на графитированной саже. I — колонка 2, II — колонка 3, III — колонка 4. А — 1 — воздух, 2 — децин-1, 3 — децен-1; Б — 1 — воздух, 2 — децин-2, 3 — *цис*-децен-2, 4 — *транс*-децен-2; В — 1 — воздух, 2 — децин-3, 3 — *цис*-децен-3, 4 — *транс*-децен-3; Г — 1 — воздух, 2 — децин-4, 3 — *цис*-децен-4, 4 — *транс*-децен-4; Д — 1 — воздух, 2 — децин-5, 3 — *цис*-децен-5, 4 — *транс*-децен-5.

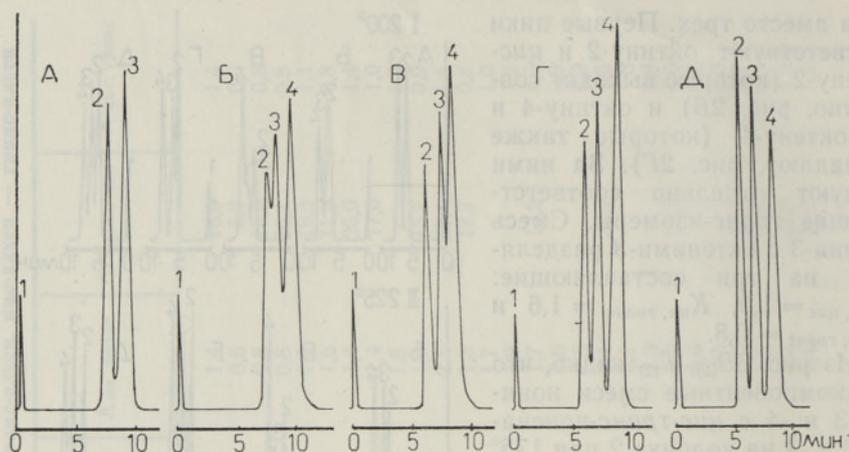


Рис. 5. Хроматограммы смеси *n*-ундецинов, *цис*- и *транс*-ундеценов на графитированной саже при 225°. А — 1 — воздух, 2 — ундецин-1, 3 — ундецен-1; Б — 1 — воздух, 2 — ундецин-2, 3 — *цис*-ундецен-2, 4 — *транс*-ундецен-2; В — 1 — воздух, 2 — ундецин-3, 3 — *цис*-ундецен-3, 4 — *транс*-ундецен-3; Г — 1 — воздух, 2 — ундецин-4, 3 — *цис*-ундецен-4, 4 — *транс*-ундецен-4; Д — 1 — воздух, 2 — ундецин-5, 3 — *цис*-ундецен-5, 4 — *транс*-ундецен-5.

Длина углеродной цепи оказывает определенное влияние на степень разделения *n*-алкинов от *n*-алкенов. При увеличении числа атомов углерода в молекуле от 8 до 11 улучшается разделение алкинов-2 от *цис*-алкенов-2 (рис. 2—5Б).

Степень разделения *n*-алкинов от *n*-алкенов зависит также от положения кратной связи в молекуле. Степени разделения для пар *n*-алкин—*транс*-алкен и соответствующие разницы индексов удерживания почти прямо пропорционально увеличиваются с перемещением кратной связи к центру цепи (из положения 2 в положение 5, табл. 3). Зависимость степеней разделения для пар *n*-алкин—*цис*-алкен ($K_{\text{цис, ин}}$) и разницы индексов удерживания ($\Delta I_{\text{ин, цис}}$) от положения кратной связи более сложна. Эти величины увеличиваются при перемещении кратной связи из положения 2 в положение 3, затем они уменьшаются при перемещении кратной связи из положения 3 в положение 4. Дальнейшему перемещению кратной связи из положения 4 в положение 5 соответствует увеличение $K_{\text{ин, цис}}$ и $\Delta I_{\text{цис, ин}}$. Наивысшими значениями $K_{\text{ин, цис}}$, $K_{\text{ин, транс}}$, $\Delta I_{\text{цис, ин}}$, $\Delta I_{\text{транс, ин}}$ обладают изомеры с кратной связью в положении 5 (эти изомеры хорошо разделяются), а наименьшими — изомеры с кратной связью в положении 2 для углеводородов C_{10} — C_{11} .

Двухкомпонентные смеси *n*-алкин-1 и *n*-алкен-1 C_6 — C_{11} полностью разделяются, как это видно и из рис. 2—5А. Степени разделения для этих соединений составляют: C_6 — 1,4 (75°), C_7 — 1,3 (125°), C_8 — 1,3 (125°), C_9 — 1,2 (175°), C_{10} — 1,1 (200°), C_{11} — 1,1 (225°).

Выводы

1. Приведены степени разделения и разницы индексов удерживания для изомеров по положению тройной связи *n*-алкинов C_6 — C_{11} , а также для пар *n*-алкин — *цис*-алкен, *n*-алкин — *транс*-алкен и *цис*-алкен — *транс*-алкен с равным числом атомов углерода и одинаковым положе-

нием кратной связи на графитированной термической саже при температурах 75—225°. Установлены корреляции между этими величинами и структурой молекул *n*-алкинов и *n*-алкенов.

2. Изомеры *n*-алкинов C₈—C₁₁ разделяются на графитированной саже на две группы: алкины-3, -4, -5 и алкины-1 и -2. В зависимости от длины углеродной цепи и эффективности колонки из указанных групп выделяются отдельные изомеры. Наивысшее значение степени разделения отмечается для пар алкинов-2 и -5 или алкинов-2 и -4 (C₉—C₁₁).

3. Степени разделения *n*-алкинов от *n*-алкенов зависит от геометрической конфигурации *n*-алкена, от числа атомов углерода и положения кратной связи в молекуле. Более полное разделение *n*-алкинов от *цис*-алкенов отмечается для пар изомеров с кратной связью в центре молекулы. Хуже всего разделяются алкины-2 от *цис*-алкенов-2 (C₉—C₁₁). *транс*-Алкены всегда выходят отдельно. Алкины-1 полностью разделяются от алкенов-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Пильт А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 19, 211 (1970).
2. Пильт А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 30 (1972).
3. Campbell K. N., Eby L. T., J. Am. Chem. Soc., 63, 216 (1941).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
27/V 1971

AIME PILT, SILVIA RANG, O. EISEN

KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKE GAASIKROMATOGRAAFILINE LAHUTAMINE GRAFIIDITUD TAHMAL

2. *n*-alküünid C₈...C₁₁

Grafiiditud tahma abil määrati ühesuguse kordse sideme asendi ning süsinikuaatomite arvuga *n*-alküünide ja *cis*-, *trans*-alkeenide C₈...C₁₁ eraldusastmed ja retentsiooniindeksite erinevused. Uuriti nende gaasikromatograafiliste näitajate sõltuvust molekulkaalust, molekuli geomeetriast ja kordse sideme asendist molekulis.

n-alküünidest C₉...C₁₁ lahutuvad kõige paremini isomeerid, mille kolmiksideme asend on 2 ja 5 (või 2 ja 4). *n*-alküünide ja *cis*-alkeenide paaridest lahutuvad paremini isomeerid, millel kordne side asub molekuli keskel (asendis 4 või 5). Kõige halvemini lahutuvad 2-alküünid *cis*-2-alkeenidest.

AIME PILT, SILVIA RANG, O. EISEN

GAS CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS ON GRAPHITIZED CARBON BLACK

2. *n*-Alkynes C₈—C₁₁

Separation factors and differences in retention indexes for isomeric *n*-alkynes and for pairs of *n*-alkyne — *cis*-alkene and *n*-alkyne — *trans*-alkene on graphitized thermal carbon black have been determined. Variations of these data with molecular mass, geometric isomerism and multiple bond position are given. Pairs of *n*-alkynes C₉—C₁₁ with triple bond in the positions 2 and 5 (or 2 and 4) are separated best. The highest resolution for pairs of *n*-alkyne — *cis*-alkene is achieved for isomers with multiple bond in the centre of molecule (in positions 4 or 5), the lowest resolution values show pairs of *n*-alkynes-2 with *cis*-2-alkenes.