

Da ^{210}Po heute in Gramm-Mengen zugänglich ist (1 Gramm = 4500 Curie α -Aktivität), ist der Größe von Po-Neutronenquellen keine Grenze gesetzt. Bei größeren Quellen macht sich jedoch die adiabatische Eigenerwärmung durch die Po- α -Strahlung unangenehm bemerkbar. 1 Curie ^{210}Po liefert 0,032 Watt bzw. 27,54 Kalorien/Std. Eine Po-Be-Quelle, die durch Aufdampfen von Po auf Ni-plattierte Be erhalten wurde und 25 Curie Po enthielt, erreichte im Vakuum eine Temperatur von ca. 150 °C¹⁸⁸). Angaben über die durch diesen Aufheizeffekt bedingte obere Größengrenze sind gegenwärtig noch nicht verfügbar.

Die starke Selbsterhitzung von ^{210}Po durch seine α -Strahlung läßt das Element zur Stromerzeugung geeignet erscheinen. An 2 Thermosäulen, die mit 57 bzw. 126 Curie ^{210}Po beladen waren, betrug die abzapfbare elektrische Energie etwa 0,1–0,2% der vom Po abgegebenen thermischen Energie¹⁴³.

VII. Handhabung von Polonium-Präparaten

Das National Bureau of Standards¹⁴⁴) betrachtet die in Tabelle 6 angegebenen Po-Mengen als maximal zulässig.

Da mithin 1 mg ^{210}Po etwa der 10-fachen Toleranzdosis entspricht, sind für das Arbeiten mit dem Element besondere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Zweckmäßigerverweise arbeitet man in Glovebox-Trakten, deren Abluft durch Cambridge-Absolutfilter oder durch Vokes Nr. 55 Absolutfilter gereinigt wird. Da Polonium durch Gummi-

¹⁴³) K. C. Jordan u. J. H. Birden, Report MLM-984, Juni 1954 (unklassifiziert).

¹⁴⁴) NBS-Handbook No. 52., Washington 1952.

	Maximal zul. Dauerkonz. in Luft [$\mu\text{c}/\text{ml Luft}$]	Maximal zul. Ganzkörperdosis [μc]	Maximal zul. Ganzkörperdosis [μg]
^{210}Po (lösliche Verbindungen)	2×10^{-10}	$4,4 \times 10^{-14}$	0,02
^{210}Po (Element u. unlösliche Verbindungen)	7×10^{-11}	$1,6 \times 10^{-14}$	0,007

Tabelle 6. Maximal zulässige Po-Mengen

handschuhe diffundiert, müssen die Gloveboxen mit Neopren-Handschuhen ausgerüstet sein, unter denen zusätzlich Handschuhe zu tragen sind. Besonders zu beachten ist, daß Polonium aus festen Präparaten herauszudiffundieren und so die gesamte Umgebung zu verunreinigen vermag, ein Effekt, der möglicherweise auf einen Rückstoß infolge der starken α -Aktivität, vielleicht auch auf eine echte Flüchtigkeit zurückzuführen ist. Es empfiehlt sich daher stets, Po-Präparate in geschlossenen Apparaten zu handhaben. Präparate für röntgenographische Untersuchungen müssen sorgfältig getrocknet (Knallgasentwicklung, Explosionsgefahr!) und möglichst rasch untersucht werden, da Kristallstrukturen unter dem Einfluß der α -Strahlung bald zusammenbrechen. Glasgefäße, in denen starke Po-Lösungen stehen, werden rasch zerstört, und es ist daher erforderlich, die Lösungen öfter umzufüllen. Gefäße, in denen sich wäßrige Po-Lösungen befinden, müssen eine Öffnung zum Druckausgleich haben, da die Lösungen ständig Knallgas entwickeln.

Eingegangen am 12. November 1958 [A 940]

Selektivität der flüssigen Phase bei der Gasverteilung-chromatographie und Wahl der Trägersubstanz

Von Priv.-Dozent Dr. ERNST BAYER

Institut für Organische Chemie der T.H. Karlsruhe

Verbindungen gleichen oder ähnlichen Siedepunktes lassen sich gaschromatographisch am besten mittels selektiver flüssiger Phasen auftrennen. Zur quantitativen Erfassung der Selektivität wird der Selektivitätskoeffizient definiert und dessen Werte für verschiedene in der Gaschromatographie gebräuchliche Phasen angegeben. Es werden für einige Trennprobleme in der organischen Chemie die selektivsten Phasen angegeben und allgemeinere Anhaltspunkte zur Selektivität erhalten. Als inerte Trägersubstanz für die flüssige Phase ist Kieselgur am besten geeignet.

Stationäre Phase und Selektivität

Die außerordentlich große Trennwirksamkeit von Säulen zur Gaschromatographie ist auf die leichte Herstellung von Säulen mit einer großen Anzahl theoretischer Böden und die Verwendung selektiver, stationärer Phasen zurückzuführen.

Neben der analytischen Anwendung ist der organisch arbeitende Chemiker besonders an der Benutzung der selektivierenden Eigenschaften der stationären flüssigen Phase bei Konstitutionsermittlungen interessiert. Denn selektive flüssige Phasen zeichnen sich dadurch aus, daß sich mit ihrer Hilfe Verbindungen gleichen oder nahezu gleichen Siedepunktes, aber verschiedenen chemischen Aufbaues, auf Grund ihrer verschiedenen Verteilungskoeffizienten auftrennen lassen. Durch Gaschromatographie einer flüchtigen Substanz unbekannter Konstitution an zwei oder mehr Trennsäulen unterschiedlicher Selektivität erhält man Aussagen über die Struktur der chemischen Verbindung. Solche Aussagen sind definitiv, wenn man über die Selektivität der jeweils verwendeten Säulenfüllungen genaue Angaben machen kann.

Keulemans und Kwantens¹⁾ haben diese Selektivität erkannt und deren theoretische Grundlagen diskutiert. In der Folgezeit sind eine große Anzahl solcher flüssiger Phasen beschrieben worden²⁾ und es fällt schwer, die für die Trennung bestimmter Substanzklassen am besten geeignete Phase auszusuchen.

Zur praktischen Ausnutzung dieser selektivierenden Eigenschaften wäre ein exakter, zahlenmäßiger Vergleich notwendig. Da die theoretische Behandlung der Lösungerscheinungen vorläufig noch nicht völlig geklärt erscheint, wird hier zunächst eine Definition und Angabe der Selektivität gegeben, welche sich aus den experimentell ermittelten Daten ableitet.

Besonders markant tritt die Selektivität einer stationären Flüssigkeit bei sich stark unterscheidenden Retentionsvolumina von Substanzen gleichen oder nahezu gleichen Siedepunktes in Erscheinung. Man kann demnach folgendes charakteristische Merkmal für die Selektivität definieren:

¹⁾ A. I. M. Keulemans u. A. Kwantens, Analyt. chim. Acta 13, 357 [1955].
²⁾ Vgl. z. B. Zusammenstellungen in A. I. M. Keulemans: Gaschromatographie, Verlag Chemie, Weinheim 1958, S. 189 und in E. Bayer: Gaschromatographie, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heldelberg 1958, S. 20.

Eine flüssige Phase ist dann selektiv, wenn an ihr der Unterschied zwischen den Retentionsvolumina zweier Substanzen gleichen oder nahezu gleichen Siedepunktes möglichst groß ist.

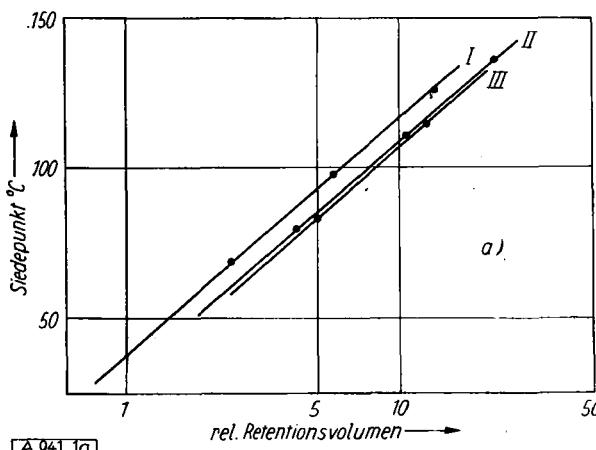
Substanzen gleichen Siedepunktes kommen erfahrungsgemäß nicht innerhalb einer homologen Reihe vor, sondern gehören verschiedenen homologen Reihen an. Das Problem einer selektiven Abtrennung wird somit auf eine selektive Trennung von Verbindungen aus verschiedenen homologen Reihen zurückgeführt. Innerhalb einer homologen Reihe tritt auch in der Praxis die Notwendigkeit einer selektiven Trennung nicht auf, da sich mit steigender Kohlenstoff-Zahl und steigendem Siedepunkt auch die Retentionsvolumina (Rückhaltevolumina, abgekürzt V_R) genügend ändern, so daß die im gaschromatographischen Laboratorium gebräuchlichen und leicht herzustellenden Säulen mit 500–1500 theoretischen Böden zur Trennung ausreichen.

Um nun die allein interessierende Selektivität für Substanzen gleichen Siedepunktes aus verschiedenen homologen Reihen quantitativ zu erfassen, definieren wir den Selektivitätskoeffizienten σ , welcher das Verhältnis der Retentionsvolumina gleichsiedender Substanzen angibt. Da nun in der Praxis meist nicht zwei Substanzen gleichen Siedepunktes zur Verfügung stehen, werden die zur Ermittlung des Selektivitätskoeffizienten bei identischem

Siedepunkt benötigten Retentionsvolumina durch Interpolieren bestimmt. Man trägt hierzu die für je 3 bis 4 Substanzen aus einer homologen Reihe gemessenen relativen, auf eine Standardsubstanz bezogenen V_R -Werte in einem log V_R -Siedepunkts-Diagramm auf, wie es Abb. 1a und b veranschaulicht. Aus der Kurvenschar werden die Retentionswerte bei verschiedenen Temperaturen, z. B. 50 °C, 100 °C und 150 °C, entnommen und daraus die Selektivitätskoeffizienten σ durch Division der Retentionsvolumina gebildet. In den meisten Fällen verlaufen die Kurven parallel, so daß der Selektivitätskoeffizient im gesamten Temperaturbereich konstant bleibt. Je mehr die so erhaltenen

Trennung	Stationäre Flüssigkeiten						
	Paraffin-öl	Silikonöl DC 550	Athyl-hexyl-sebacat	Poly-äthylen-glykol	Trikre-sylophos-phat	Diphe-nylform-amid	β,β' -Bis-(Propio-nitril)-äther
n-Paraffine/Methylparaffine	1,0	1,0	1,0	1,2	1,1	1,1	1,0
n-Olefine/n-Paraffine	1,0	1,2	1,2	1,2	1,3	1,5	1,9
Methylolefine/n-Paraffine	1,0	1,2	1,2	1,2	1,4	—	2,3
Cyclohexane/n-Paraffine	1,2	1,3	1,2	1,3	1,4	1,7	1,8
Cycloolefine/n-Paraffine	1,3	1,5	1,4	1,6	2,0	2,5	3,9
Diolefine/n-Paraffine	—	1,3	1,4	1,3	1,5	2,0	3,3
Alkylbenzole/n-Paraffine	1,2	1,8	1,8	2,4	3,4	5,4	16,1

Tabelle 1. Beispiel der Tabellierung von Selektivitätskoeffizienten einiger flüssiger Phasen zur Trennung der n-Paraffine von anderen Kohlenwasserstoffen



[A 941.1a]

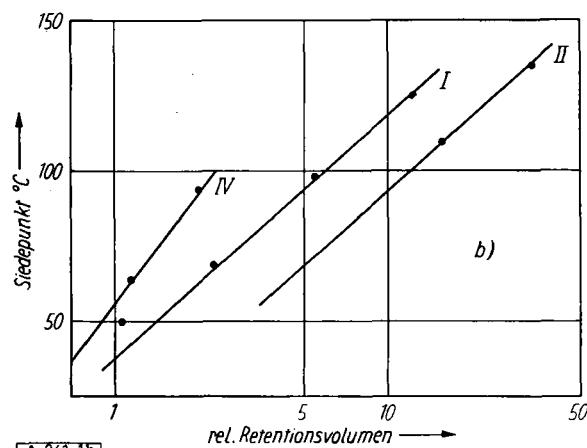


Abb. 1. Siedepunkts- $\log V_R^{\text{rel}}$ -Diagramme zur Ermittlung der Selektivitätskoeffizienten. Stationäre Flüssigkeiten: Hexatriakontan (a) und Polyäthylenoxyd Lubrol MO (b) (Retentionsvolumina sind auf n-Pentan bezogen.) I n-Paraffine, II Aromaten, III Cycloparaffine, IV Olefine

tenen Selektivitätskoeffizienten von 1 abweichen, desto selektiver ist eine Phase. Wir haben aus eigenen Untersuchungen und aus den auswertbaren, in der Literatur verzeichneten Retentionsvolumina die Selektivitätskoeffizienten der gebräuchlichsten flüssigen Phasen berechnet und tabelliert³⁾. In Tabelle 1 sind als Beispiel die Selektivitätskoeffizienten für die Trennung der n-Paraffine von anderen Kohlenwasserstoffen aufgeführt. Es ist nicht möglich, in diesem Rahmen alle von uns berechneten Selektivitätskoeffizienten darzustellen. Deshalb sind in Tabelle 2 lediglich die zur Trennung verschiedener homologer Reihen ermittelten, selektivsten Phasen verzeichnet.

Aus Tabelle 2 kann entnommen werden, daß zur selektiven Trennung von Kohlenwasserstoffen stark polare Flüssigkeiten benutzt werden müssen. Unter diesen Substanzen nimmt der Propionitrilläther (β,β' -Dinitrilo-diäthyläther), dessen Selektivität von Tenney⁴⁾ erkannt worden ist, eine zentrale Stellung ein. Am Beispiel der Trennung aromatischer von aliphatischen Kohlenwasserstoffen sollen diese durch exakte rechnerische Behandlung der Selektivität erhaltenen, überraschenden Befunde eingehender erläutert werden.

Bisher ist man bei der Suche nach selektiven Phasen zur Gaschromatographie zumeist von dem Prinzip ausgegangen, daß „similia similibus solvuntur“. Entsprechend dieser Regel haben Keulemans und Kwantes¹⁾ sowie James und Martin⁵⁾ zur Abtrennung aromatischer von aliphatischen Kohlenwasserstoffen flüssige Phasen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen empfohlen, z. B. Pikrinsäure/Fluoren oder p-Phenyl-diphenylmethan. Pikrinsäure/Fluoren bzw. p-Phenyl-diphenylmethan weisen nun Selektivitätskoeffizienten von 2,3 bzw. 1,2 auf und werden somit bei weitem von Propionitrilläther übertrroffen, für den ein mittlerer

³⁾ E. Bayer: Gaschromatographie, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Hidelberg 1958.

⁴⁾ H. M. Tenney, Analytic. Chem. 30, 2 [1958].

⁵⁾ A. T. James u. A. J. P. Martin, J. appl. Chem. 6, 105 [1956].

Tabelle 2. Selektive stationäre Flüssigkeiten zur gaschromatographischen Trennung organischer Verbindungen*)
a) Kohlenwasserstoffe

Trennung	Stationäre Flüssigkeit	σ	Grenz-Temp. °C	Stationäre Flüssigkeit	σ	Grenz-Temp. °C
n-Paraffine/i-Paraffine	Polyglykole	1,2	250 °C	Zeolith (Molekularsiebe)	—	—
Cycloparaffine/Paraffine	Bis(β-propionitril)-äther	2,0	70 °C	Dialkylformamid	1,9	50 °C
Olefine/Paraffine	Bis(β-propionitril)-äther	1,9–4,6	70 °C	Dimethylsulfolan **)	2,3	35 °C
Diene/Paraffine	Bis(β-propionitril)-äther	3,3–3,8	70 °C	Diphenylformamid	2,0–3,6	50 °C
Acetylene/alphat. Kohlenwasserstoffe	Bis(β-propionitril)-äther	1,9–3,6	70 °C	—	—	—
Aromaten/Alphaten	Bis(β-propionitril)-äther	4,2–19,0	70 °C	Trikresylphosphat	1,3–2,8	150 °C
Cycloparaffine/Olefine	Polystyrolyd	1,2	150 °C	Sulfonsäuren	1,3	200 °C
Cycloolefine/bzw. Cycloparaffine	Bis(β-propionitril)-äther	1,9–2,2	70 °C	Polystyrolyd	1,6–2,0	150 °C
Diene/andere Kohlenwasserstoffe (Ausnahme Cycloolefine)	Bis(β-propionitril)-äther	1,6–2,3	70 °C	Äthylhexylsebacat	1,1–1,4	150 °C
Methylolefine/n-Olefine	Bis(β-propionitril)-äther	1,1	70 °C	Sulfonsäuren	1,1	200 °C
Cyclohexane/Cyclopentane	Trikresylphosphat	1,2	150 °C	Bis(β-propionitril)-äther	1,1	70 °C
Diene/Cycloolefine	Polystyrolyd	1,6	150 °C	Athylhexylsebacat	1,3	150 °C
Aromaten/Acetylene	Polystyrolyd	2,6	150 °C	—	—	—

b) sauerstoff-haltige Verbindungen

Trennung	Stationäre Flüssigkeit	σ	Grenz-Temp. °C	Stationäre Flüssigkeit	σ	Grenz-Temp. °C
Alkohole/Ather	Paraffinöl bzw. -wachs	0,3	250 °C	Bis(β-propionitril)-äther	1,4–6,0	70 °C
Ester/Alkohole	Paraffinöl bzw. -wachs	2,3–3,7	250 °C	Sillkonöl	1,7–2,8	100 °C
Alkohole/Acetale	Bis(β-propionitril)-äther	1,4–2,2	70 °C	—	—	—
Ketone/Alkohole	Paraffinöl bzw. -wachs	1,9–2,3	250 °C	Sillkonöl	1,7–2,4	160 °C
Prim. Alkohole/sek. bzw. tert. Alkohole	Bis(β-propionitril)-äther	1,4–1,5	70 °C	Trikresyl-phosphat	1,3	160 °C
Aldehyde/Alkohole	Paraffinöl bzw. -wachs	1,3–3,4	250 °C	Sillkonöl	1,7–2,7	160 °C
Sek. Alkohole/tert. Alkohole	Paraffinöl bzw. -wachs	0,7	250 °C	Bis(β-propionitril)-äther	1,2	70 °C
Ketone/Ester	Bis(β-propionitril)-äther	1,5	70 °C	Paraffinöl bzw. -wachs	0,8	250 °C
Aldehyde/Ester	Bis(β-propionitril)-äther	1,2	70 °C	Trikresyl-phosphat	1,2	160 °C
Ester bzw. Aldehyde/Ather	Bis(β-propionitril)-äther	5,5–5,8	70 °C	Polyepichlorhydrin	2,5–2,7	—
Ketone/Ather bzw. Acetale	Bis(β-propionitril)-äther	3,2–8,0	70 °C	Polyepichlorhydrin	2,5–2,7	—
Acetale/Ather sowie Aldehyde/Acetale	Bis(β-propionitril)-äther	2,1–2,6	70 °C	Polyepichlorhydrin	1,6–1,8	—
Ester/Acetale	Bis(β-propionitril)-äther	2,2	70 °C	Polyepichlorhydrin	1,6	—
Essigerster/Amelsensäureester	Sillkonöl	1,1	160 °C	—	—	—
Aldehyde/Ketone	Paraffinöl bzw. -wachs	1,2	250 °C	Bis(β-propionitril)-äther	0,7	—

*) Je 20 g der Flüssigkeiten werden auf 80 g Kieselgur oder Schamottermehl aufgebracht. Die Bestimmung der V_R -Werte von 3 bis 5 Substanzen aus jeder homologen Reihe wird an 2 m langen Säulen (0,8 cm Durchmesser) in einem Gaschromatographen mit Luftthermostat (Hersteller Fa. Rubarth, Hannover, Ikarusallee) unter Verwendung einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle d. Fa. Siemens, Karlsruhe, ausgeführt. Stationäre Flüssigkeiten zur Gaschromatographie beabsichtigt die Fa. Merck, Darmstadt, in den Handel zu bringen.

**) Dimethylsulfolan ist die in der Gaschromatographie eingebürgerte Bezeichnung für 3,4-Dimethyl-tetrahydrothiopen-S-dioxyd.

Selektivitätskoeffizient von $\sigma = 16,1$ berechnet wird. In der Praxis bedingt dieser hohe Wert, daß bei der Gaschromatographie am Säulen mit Propionitriläther Dekan ($K_p = 175$ °C) vor Benzol ($K_p = 80$ °C) von der Chromatographiesäule eluiert wird. Die wirksamsten Trennungen bei Kohlenwasserstoffen sind demgemäß nicht nur mit den Phasen zu erzielen, die mit einer der zu trennenden Verbindungen die größte Ähnlichkeit aufweisen, sondern mit den stark polaren Phasen. Der Satz „Ähnliches löst Ähnliches“ wäre deshalb in Anwendung auf die Gaschromatographie zu erweitern in „aber Gegensätzliches selektiviert“.

Daß ein solches Prinzip allgemeinere Gültigkeit besitzt, zeigen auch die Selektivitätskoeffizienten für die Trennungen sauerstoff-haltiger organischer Verbindungen (Tab. 2). So sind zur selektiven Trennung der polaren Alkohole von anderen sauerstoff-haltigen Verbindungen in fünf von sechs in Tab. 2b angeführten Beispielen unpolare stationäre Phasen, wie z. B. Paraffine, am besten geeignet. Diese Befunde sind überraschend, da bisher allgemein Paraffine nicht bei polaren Verbindungen angewandt worden sind.

Die in der Gaschromatographie wohl am häufigsten benutzten Sebacate bzw. Phthalate sind nach diesen Untersuchungen nicht durch ausgeprägte Selektivitätseigenschaften gekennzeichnet. Die starke Temperaturabhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten dieser Phasen bei Tren-

nungen polarer Moleküle (vgl. Abb. 2) mit einem Selektivitätsminimum ($\sigma \approx 1$) bei 100–115 °C läßt im übrigen die Verwendung dieser Phasen nicht ratsam erscheinen. Denn bei der Auswahl von Phasen sollte berücksichtigt werden, daß eine etwa gleichbleibende Selektivität in möglichst weitem Temperaturbereich gewährleistet ist. Dadurch werden zu ähnlichen Trennungen nicht mehrere Phasen für verschiedene Temperaturbereiche notwendig.

Aus Tab. 2 kann entnommen werden, daß für die verschiedenen Trennprobleme und für die Unterscheidung von organischen Verbindungen aus verschiedenen homologen Reihen eine Anzahl selektiver Phasen zur Verfügung stehen. Neben der Anwendungsmöglichkeit sind auch die maximalen Arbeitstemperaturen angegeben. Die hier genannten selektiven Phasen stellen sicher nicht eine endgültige Auswahl dar. Besonders bei der Gaschromatographie bei höheren Temperaturen werden noch Erweiterungen notwendig werden. In diesem Zusammenhang sei auf die Möglichkeit hingewiesen, durch Zusatz von Metallsalzen zur stationären Flüssigkeit komplexbildende Substanzen zurückzuhalten. So lassen sich Olefine mit Silbernitrat enthaltenden Phasen abtrennen⁶), während nach E. Bayer⁷)

⁶⁾ B. W. Bradford, D. Harvey u. D. E. Chalkley, J. Inst. Petroleum 41, 80 [1955].

⁷⁾ E. Bayer in D. H. Desty: Gaschromatography, Butterworths Scientific Publ., London 1958.

durch Zusätze von Kobalt- und Nickelsalzen Aminosäureester selektiv trennbar sind.

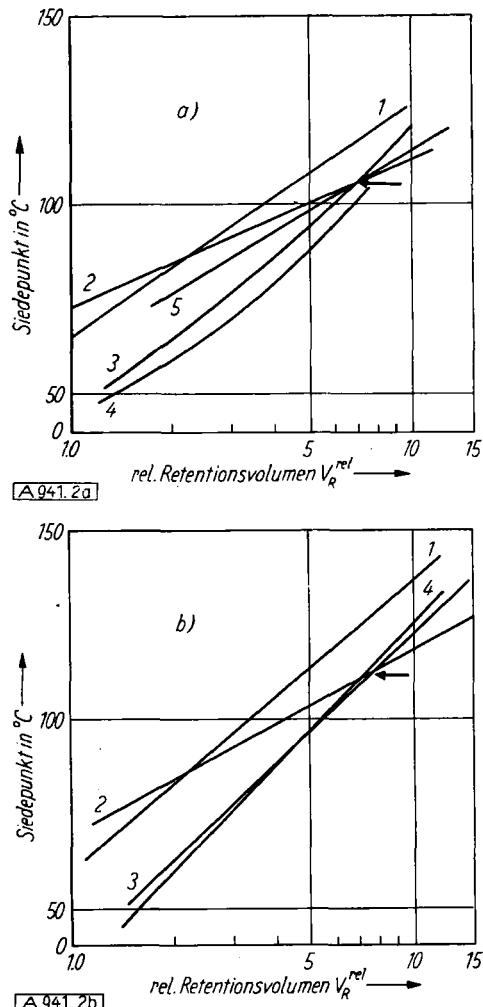


Abb. 2. Siedepunkts- $\log V_R^{\text{rel}}$ -Diagramme (stationäre Flüssigkeiten: Äthylhexylsebacat (a) und Dinonylphthalat (b)). Die Selektivitätsminima sind durch Pfeile gekennzeichnet. I prim. Alkohole, II sek. Alkohole, III Ketone, IV Aldehyde, V tert. Alkohole (Bezugssubstanz: n-Pentan)

Durch die Anwendung des hier vorgeschlagenen Verfahrens verschiedener stationärer Phasen mittels des Selektivitätskoeffizienten ist es möglich, die für ein Trennproblem am besten geeignete Phase auszusuchen. Nur durch solche exakten Zahlenvergleiche kann das in der Literatur zu beobachtende Anwachsen der Zahl stationärer Phasen vernünftig gelenkt werden.

Die inerte Trägersubstanz

Als inerte Trägersubstanz für die flüssige Phase sind hauptsächlich Kieselgur und Schamottemehl (z. B. Sterchamol der Sterchamol-Werke, Dortmund) im Gebrauch. Kieselgur ist von James und Martin⁸, Schamottemehl von Keulemans und Kwantes⁹) eingeführt worden. Außerdem wurde Glasmehl empfohlen^{10, 11}), dessen Eignung allerdings nur an wenigen Beispielen nachgewiesen worden ist.

Desty, Godfrey und Harbourn¹²) haben sowohl Schamottemehl als auch Kieselgur in eingehenden Untersuchungen vergleichend studiert und sind zu dem Schluß gekommen, daß beide Substanzen für die Gaschromatographie gleich

⁸⁾ A. T. James u. A. J. P. Martin, Biochemic. J. 50, 679 [1952].
⁹⁾ A. I. M. Keulemans u. A. Kwantes, Proc. 4th World Petr. Congr. Section VB, Paper 4, Colombo Publ. Rom 1955.

¹⁰⁾ A. B. Callear u. R. J. Cvetanović, Canad. J. Chem. 33, 1256 [1955].
¹¹⁾ B. Littlewood in D. H. Desty, Gaschromatography, Butterworths Scientific Publ., London 1958, preprint, S. 208.

¹²⁾ D. H. Desty, F. M. Godfrey u. L. L. A. Harbourn in D. H. Desty, ebenda S. 111.

gut geeignet sind. Da Desty und Mitarb.¹²) nur Kohlenwasserstoffe trennten, blieb die Frage offen, ob nicht eines der beiden Trägermaterialien bei polaren, organischen Verbindungen eine größere Adsorptionskraft durch den dünnen Flüssigkeitsfilm der flüssigen Phase ausübt. Solche Adsorptionskräfte sind unerwünscht, da sie zu einer unsymmetrischen, langsam auslaufenden Elution der Substanzen von den Säulen führen („Schwanzbildung“).

Gemeinsam mit Reuther, Born und Kupfer^{7, 13-14}) ist schon früher nachgewiesen worden, daß eine solche „Schwanzbildung“ bei Trennung von Aminosäureestern und höheren Alkoholen bei Verwendung von Schamottemehl als Trägersubstanz auftritt. Wir haben diese Adsorptionskräfte durch Zugabe von Alkalosalzen von Fettsäuren zur flüssigen Phase vermindert und hierdurch symmetrische Elutionskurven erhalten.

Diese Zusätze sind jedoch nicht notwendig, wenn Kieselgur als Trägersubstanz benutzt wird. Denn diese Substanz verhält sich inert und ist damit wohl am besten geeignet. In Abb. 3 ist die Trennung eines Geranienöls bei Verwendung von Schamottemehl, Schamottemehl und Lithiumcapronat sowie Kieselgur gegenübergestellt. Kieselgur ist danach Schamottemehl vorzuziehen. Bei der Trennung von

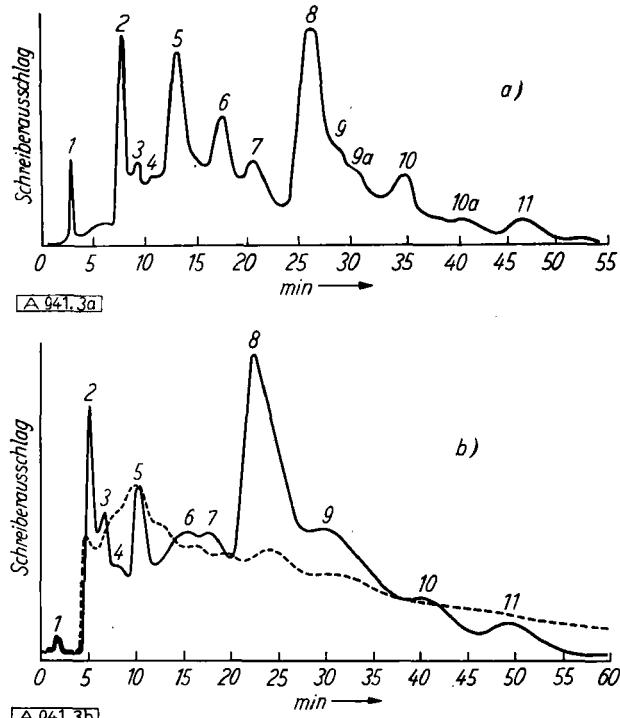


Abb. 3. Trennung von Geranienöl bourb. an Phasen mit Kieselgur als Trägersubstanz (a) und mit Schamottemehl als Trägersubstanz (b). Säulentemperatur 155 °C; Durchfluß an Wasserstoff: 37,5 ml/min. Saulenlänge: 3 m. Verhältnis flüssige Phase: Trägersubstanz = 3:10. Flüssige Phase: a) Silikon-Hochvakuumfett C, b) Silikon-Hochvakuumfett C (---) bzw. Silikon-Hochvakuumfett C + 10 % Lithiumcapronat (—)

Kohlenwasserstoffen stimmen diese drei Trennsäulen in Trennwirksamkeit und in den theoretischen Bodenhöhen überein. Sobald aber polare Verbindungen getrennt werden sollen, wird man nur Kieselgur verwenden. Da diese Substanz nunmehr in geeigneter Korngröße (0,1–0,3 mm Durchmesser) im Handel ist¹⁵), ist auch der Druckabfall an Säulen mit Kieselgur wesentlich geringer als mit den feinen Fraktionen, die man sich früher durch Aufschlämmen und Suspendieren selbst bereiten mußte.

Eingegangen am 18. August 1958 [A 941]

¹³⁾ E. Bayer, F. Born u. K.-H. Reuther, diese Ztschr. 69, 640 [1957].

¹⁴⁾ E. Bayer, G. Kupfer u. K.-H. Reuther, Z. analyt. Chem. 164, 1 [1958].

¹⁵⁾ Z. B. Kieselgur zur Gaschromatographie d. Fa. Merck, Darmstadt, Johns Mansville Corp. oder British Drug House.