

## 5. Internationales Symposium über Gas-Chromatographie

Vom 8. bis 10. September fand in Brighton (England) das 5. Internationale Gaschromatographie-Symposium statt. Diese Symposien werden in einem Zweijahres-Turnus abgehalten, doch ist dieses Intervall zu kurz, als daß sich von jedem Symposium weitreichende Neuerungen erwarten ließen. Die in diesem Jahr sichtbar gewordenen Fortschritte bestanden überwiegend in Erkenntnissen, die sich aus der kritischen und verallgemeinernden Betrachtung schon bekannter Phänomene ergaben. Neuerungen waren eher auf dem Gebiet der gaschromatographischen Technik festzustellen, die ihren Ausdruck auch in einer reichhaltigen und übersichtlichen Geräteausstellung fanden.

Ein Teil der Vorträge förderte die Erkenntnis, daß mit fortschreitender technischer Perfektion der gaschromatographischen Apparaturen die Herstellung gut und schnell trennender Säulen ein zentrales Problem wird und daß es noch großer Anstrengungen bedarf, vor allem auch, um die Vorteile der Gas-Feststoff-Chromatographie wirksam werden zu lassen. Der Beitrag „Column Types in Gaschromatography“ von *I. Halász, K. Hartmann und E. Heine* (Frankfurt/M.) war in diesem Zusammenhang von theoretischem und praktischem Interesse. Die Autoren konnten zeigen, daß sich die Säulentypen nicht einfach durch die erreichbare Bödenzahl charakterisieren lassen. Vielmehr ist es auch die Permeabilität oder der Druckabfall des Trägergases bei gegebener Strömung, welche die für eine Trennung benötigte Zeit beeinflussen. Neben der Qualität der Trennung spielen die Stabilität der Säule und die technischen Schwierigkeiten bei ihrer Herstellung eine Rolle. In Weiterentwicklung des Performance Index von *Golay* benutzen *Halász et al.* zur Charakterisierung von Säulen den von ihnen definierten Performance Parameter (PP):

$$PP = h^2 \cdot \frac{(1 + k')^5}{(k')^4} \cdot \frac{\eta}{K \cdot j'} \cdot \left( \frac{6 \cdot r_{12}}{r_{12} - 1} \right)^4 = \Delta P_{ne} \cdot t_{ne}$$

( $\Delta P_{ne}$  = Druckabfall;  $r_{12}$  = relative Retention;  $t_{ne}$  = Analysenzeit;  $\eta$  = Viscosität des Trägergases;  $K$  = Permeabilität;  $j'$  = Druckabfall-Korrekturkoeffizient;  $k'$  = Phasenverhältnis;  $h$  = Bodenhöhe).

Die Autoren versuchten, die Vorteile der Kapillarsäulen (open tubular columns) mit ihrem geringen Druckabfall mit denjenigen gepackter Säulen (große Oberflächen, kleine  $V_g/V_1$ -Werte) zu verbinden, was zu gepackten Kapillarsäulen und anderen Übergangstypen geführt hat.

*C. Landault und G. Guiochon* (Paris, Frankreich) beschrieben Herstellung und Eigenschaften einer gepackten Kapillarsäule. Ähnlich wie *Halász et al.* benutzten sie 50 m lange Kapillarsäulen (0,5 mm innerer, 1,5 mm äußerer Ø), die mit Firebrick C<sub>22</sub> (Korngrößen zwischen 100 und 250  $\mu$ , variable Packungsdichte) gefüllt sind. Die flüssige Phase wird wie bei klassischen Kapillarsäulen aufgetragen. Mit Squalan als stationärer Phase gelang in 8 Minuten die vollständige Trennung der isomeren Hexane einschließlich des schwer trennbaren Paars 2,3-Dimethylbutan und 2-Methylpentan.

Die Gas-Feststoff-Chromatographie ist, mit nennenswertem Vorteil gegenüber der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, nach wie vor auf die Trennung von Kohlenwasserstoffen beschränkt, da man nur bei diesen ohne starke Erhöhung der Arbeitstemperaturen geradlinige Isothermen erhält. Doch schreiben *C. G. Scott und C. S. G. Philips* (Oxford, England):

1. Die Gas-Feststoff-Elutionschromatographie erreicht bei Kohlenwasserstoffen und relativ unpolaren Substanzen die gleiche Trennleistung wie die Gas-Flüssigkeits-Elutionschromatographie.
2. Die Selektivität der Gas-Feststoff-Chromatographie kann die der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie ergänzen und übertreffen.
3. Eine Kombination von Gas-Feststoff-Verdrängungchromatographie mit Gas-Flüssigkeits- und Gas-Feststoff-Elutionschromatographie ist in der Spurenanalyse sehr wirkungsvoll.

4. Die Gas-Feststoff-Verdrängungchromatographie hat in der präparativen Gaschromatographie beträchtliche Bedeutung.

*A. V. Kiselev* (Moskau, UdSSR) erläuterte die Typen intermolekularer Wechselwirkungen. Verbindungen, die keiner spezifischen Wechselwirkung fähig sind, enthalten nur  $\sigma$ -Bindungen oder haben eine symmetrische Elektronendichteverteilung, während die zu spezifischer Wechselwirkung fähigen Moleküle lokale Konzentrationen von positiven oder negativen Ladungen aufweisen (einsame Elektronenpaare,  $\pi$ -Bindungen, aktive Wasserstoffatome). Die Adsorbentien werden in 4 Gruppen eingeteilt:

1. Adsorbentien mit chemisch gesättigter Oberfläche (z. B. graphitierter Ruß). Die Oberfläche enthält keine Ionen, funktionelle Gruppen oder  $\pi$ -Bindungen. Die wirkenden Kräfte sind Dispersionskräfte, die nur von der Geometrie des Moleküls abhängen. An solchen Oberflächen ist die Adsorptionsenergie von Wasser, Ammoniak, Alkohol usw. kleiner als deren Kondensationsenergie, weil die Oberflächenbelegung so gering ist, daß die adsorbierten Moleküle untereinander nicht assoziieren. Gas-Feststoff-Chromatographie-Kapillarsäulen mit graphitiertem Ruß als Füllung benutzten zuerst *Halász und Horvath*. Nachteilig sind die hohen Adsorptionsenergien, die sehr hohe Arbeitstemperaturen verlangen.
2. Adsorbentien mit lokalen Konzentrationen an positiven Ladungen (Protonen, Kationen mit kleinem Radius). Sie adsorbieren Moleküle mit einsamen Elektronenpaaren und  $\pi$ -Bindungen.
3. Adsorbentien mit  $\pi$ -Bindungen und Anionen mit kleinem Ionenradius.
4. Unspezifische Adsorbentien mit Kationen und Anionen.

Über Versuche mit boehmit-modifizierten Firebrickträgern, die mit Stearinsäure behandelt wurden, berichtete *J. J. Kirkland* (Wilmington, Del., USA). Als flüssige Phase wird 1% Dibutylmaleat aufgetragen. Gegenüber einer Dibutylmaleat-säure mit 20% flüssiger Phase auf Firebrick, findet man eine bessere Trennung der niedrigsiedenden Bestandteile einer Fluorkohlenwasserstoff-Mischung und eine starke Verminderung des „bleeding“ durch die Adsorption des Dibutylmaleats am (aktiven) Boehmit. Ähnliche boehmit-modifizierte Trägeroberflächen erzeugte *Kirkland* auf Glaskugeln und in Glaskapillaren, wobei zusätzlich Beschichtungen mit Silicasolen angewendet wurden.

*A. B. Littlewood* (Newcastle-upon-Tyne, England) berechnete (nach *Giddings*) die Verbreiterung gaschromatographischer Zonen als Folge einer ungleichmäßigen Strömung über den gesamten Querschnitt einer gepackten Säule. Die Ergebnisse konnten an absichtlich schlecht gepackten Säulen bestätigt werden und der Effekt durch Messungen an alkalischen oder sauren Dämpfen mit Indikatoren sichtbar gemacht werden. Aber auch bei normal gepackten Säulen ist der Effekt zu beobachten und die Theorie mit dem experimentellen Ergebnis verträglich. *Littlewood* fand, daß besonders bei präparativen Säulen mit Durchmessern zwischen 3 und 10 cm die Inhomogenität der Strömung die Trennwirksamkeit vermindert.

In ihrem Vortrag „The Theory and Design of Preparative Columns“ behandelten *G. M. C. Higgins und J. F. Smith* (Welwyn Garden City, Herts., England) die Schwierigkeiten einer definierten und reproduzierbaren Packung präparativer Säulen. Zur Packung präparativer Säulen hat sich das von den Autoren „mountain packing“ genannte Verfahren als besonders günstig erwiesen. Bei dieser Methode rieselt die stationäre Phase langsam durch ein enges Rohr in die Säule und bildet im Zentrum der Säule einen Hügel. Diese Methode der Füllung ist verbunden mit einer starken Fraktionierung nach Korngrößen über den Gesamtquerschnitt, die sich aber für das Strömungsprofil vorteilhaft auswirkt. Besondere Aufmerksamkeit haben die Auto-

ren Überlastungerscheinungen in gaschromatographischen Säulen zugewendet. Auf Grund ihrer Messungen und Überlegungen machen sie folgende Vorschläge für die préparative Gaschromatographie:

1. Es müssen stabile flüssige Phasen mit niedrigen  $\gamma_0$ -Werten ausgewählt werden.
2. Das Trägermaterial soll aus sehr engen Siebfaktionen bestehen und möglichst gleichmäßig benetzt werden. Von den geprüften Trägern hat Firebrick die besten Eigenschaften (gute mechanische Beständigkeit, leicht zu imprägnieren und leicht zu packen).
3. Träger und Packungstechnik sollen so gewählt werden, daß sich eine hohe radiale Diffusivität und ein möglichst flaches, wahres (intrinsic) Profil ergibt.
4. Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme der Packung sollen größer sein als die der Gerätewandungen (Säule, Einspritzblock).
5. Ein Wechsel des Trägergases hat keinen großen Einfluß auf die Trennung. Nur die für die Trennung erforderliche Zeit nimmt mit der Diffusionsfähigkeit des Trägergases ab.
6. Probeneinlaßteile sollen so konstruiert sein, daß das Aufgabevolumen kontrolliert werden kann, um einen guten Kompromiß zwischen Probengröße und Überlastungsphänomenen zu erzielen.
7. Das Anzeigesystem soll schnell arbeiten und einen großen dynamischen Bereich haben.

Über Probleme der Temperaturprogrammierung préparativer Säulen sprachen *K. P. Hupe* und *E. Bayer* (Tübingen). Bei Säulen größerer Durchmesser ergeben sich erhebliche Temperaturdifferenzen zwischen der Wand und dem Zentrum der Säule. Sie beeinflussen die Trennung sehr ungünstig und machen eine Temperaturprogrammierung mit größeren Heizgeschwindigkeiten unmöglich. Temperaturprofile wurden nach der Methode von *Giddings* berechnet. Die experimentellen Ergebnisse entsprachen bei Säulen größeren Durchmessern nicht den Berechnungen.

Nach *R. P. W. Scott* (Sharnbrook, Bedford, England) ist die Strömlungsprogrammierung der Temperaturprogrammierung zur Verkürzung von Analysenzeiten in folgenden Punkten überlegen:

1. Strömlungsprogrammierung kann ohne Rücksicht auf die Ofenkonstruktion an jedem Chromatographen angewendet werden.
2. Die thermische Stabilität der flüssigen Phase ist nicht von Bedeutung.
3. Gegenüber der Temperaturprogrammierung gibt es keine langen Abkühlperioden.

Schließlich soll die Strömlungsprogrammierung einen sehr günstigen Einfluß auf die Überlastungsphänomene haben und selbst bei analytischen Säulen eine „préparative“ Belastung ermöglichen.

Zwei Vorträge beschrieben neue Anzeigesysteme für die Flüssigkeitschromatographie: ein endlos laufender Metalldraht wird am Austritt der Säule vorbeigeführt und dort mit einem Tropfen des Eluats benetzt. Der Draht durchläuft anschließend einen Ofen, in dem das Lösungsmittel verdampft wird, so daß nur die schwerflüchtige Substanz zurückbleibt. In der Versuchsanordnung von *A. T. James* et al. (Sharnbrook, Bedford, England) wird die Substanz auf dem Draht in einen Pyrolyseofen geführt und gecrackt. Die Crackgase werden mit einem Makroargondetektor nachgewiesen. *E. Hahti* et al. (Turku, Finnland) führen den Draht direkt in die Flamme eines Flammenionisationsdetektors.

Eingehend diskutiert wurde die Wiedergabe gaschromatographischer Daten. Das „Subcommittee of the Gaschromatography Discussion Group“ hatte hierzu neue Empfehlungen herausgegeben, in denen es heißt:

1. Relative Retentionsdaten sollen nur aus Chromatogrammen ermittelt werden, die Standardsubstanzen enthalten.
2. Als Standardsubstanzen sollen möglichst die n-Alkane verwendet werden.
3. Wenn das nicht möglich ist, sollen sekundäre Standardsubstanzen benutzt werden, deren Retentionszeiten relativ zu den Alkanen bekannt sind.
4. Alle Daten müssen auf das Totvolumen der Apparatur korrigiert werden.
5. Die Retention einer unbekannten Substanz x relativ zu der eines n-Alkans mit N C-Atomen soll mit  $R_{xN}$  bezeichnet und als primäre Einheit der relativen Retention angesehen werden.
6. Relative Retentionsgrößen sollen vorzugsweise in Form von Kovatschen Indices oder auch von  $R_{xN}$ -Werten publiziert werden. Es hat sich ergeben, daß der Kovatsscche Index die geringste Abweichung vom Standardwert zeigt.
7. Der Anstieg b der Geraden  $\log R$  gegen die C-Zahl der n-Alkane, bestimmt bei mindestens drei Alkanen, soll mit den Retentionsdaten zusammen angegeben werden.
8. Alle experimentellen Daten der Apparatur sollen angegeben werden.

Die Geräteausstellung bot einen Überblick über einige Neuentwicklungen. Zu erwähnen sind: Der mikrocoulometrische Detektor der Firma Dohrmann, der zur Analyse halogen-, phosphor- und schwefelhaltiger Verbindungen mit jedem Chromatographen kombiniert werden kann, und ein Strömlungsprogrammiergerät nach *Scott* von der Firma Pye. Auf dem Gebiet der Integration wurden eine neue Version des digitalen Integrators der Firma Infotronics zur Aminosäureanalyse und ein Digitalintegrator der Firma Siemens gezeigt. Eine weitere Neuerung ist der Atlas-Kurvenauswerter nach Patenten der Farbenfabriken Bayer, der mit Hilfe eines optischen Abtastsystems die Integration fertig geschriebener Chromatogramme ermöglicht. Auch bei diesem Gerät werden die Werte in digitaler Form erhalten.

[VB 862]

## RUNDSCHAU

Eine asymmetrische Synthese optisch aktiver Alkohole aus Carbonyl-Verbindungen gelingt nach *S. R. Landor*, *B. J. Miller* und *A. R. Tatchell* mit  $\text{LiAlH}_4$ . Dazu stellt man in Äther aus einer  $\text{LiAlH}_4$ -Suspension mit 1,2-O-Cyclohexyldien-D-glucofuranose (1) oder Methyl-4,6-O-benzyliden- $\alpha$ -D-

glucopyranosid (2) einen asymmetrischen Komplex her; das zu reduzierende Keton wird dann tropfenweise eingerührt. Die Methode arbeitet einfach und billig. Mit cyclischen asymmetrischen Komplexen, bei denen der Aluminiumhydrid-Teil näher an die Asymmetriezentren herankommt, ist eine höhere Stereospezifität zu erhoffen. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 227 / -Jg. [Rd 160]

Keton	Alkohol-Ausb. [%]	Stereospezifität [%]	$\text{LiAlH}_4$ -Komplex mit
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$	66	14,3	(1)
	58	7,6	(2)
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{C=CH-CO-CH}_3$	60	9,6	(1)
	56	3,9	(2)

Die Disulfidbrücken im Lysozym aus Hühnereiweiß lokalisieren *P. Jollès*, *J. Jauregui-Adell* und *J. Jollès* durch Isolierung der vier cystinhaltigen Peptide nach der Spaltung des nativen Proteins mit Pepsin und Chymotrypsin. Das aus einer Kette