

Neue stationäre Phase für die Chromatographie

Von I. Halász und I. Sebastian^[*]

Es ist bekannt, daß kolloidale Polykieselsäuren mit Alkoholen verestert werden können^[1]. Rossi et al.^[2] benutzten mit Benzyl- oder Laurylalkohol veresterte Silicagele zur gaschromatographischen Trennung von C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffen; diese Trennung verläuft aber nicht schneller als an bekannten stationären Phasen.

Wir verwenden das poröse Glas Porasil C^[2a] (mit Silanolgruppen an der Oberfläche, spezifische Oberfläche 50 m²/g, Porenradius 100–200 Å), das mit 3-Hydroxypropionitril bei 180 °C verestert wurde. Das veresterte Produkt wurde mit Methylchlorid extrahiert und getrocknet.

Die gas- und flüssigkeitschromatographischen Messungen wurden an selbstgebauten Geräten^[3] durchgeführt. Abbildung 1a zeigt die minutenschnelle gaschromatographische Trennung von C₁- bis C₃-Kohlenwasserstoffen. Der Dampfdruck der stationären Phase ist gering, der Rauschpegel der Basislinie ist auch bei 10⁻⁸ g Probemasse zu vernachlässigen. Dies ist besonders wichtig für quantitative Analysen. Die Trenngeschwindigkeit ist für gepackte Kolonnen außergewöhnlich groß; es werden für Propylen 42 bzw. 23 theoretische (n) bzw. effektive (N) Böden/sec erreicht. Üblicherweise werden 0.1 bis 2 effektive (N) Böden/sec erreicht^[4].

Dieselbe Säule wurde auch für die Trennung anderer Kohlenwasserstoffe (Abb. 1b) verwendet. Bei hohem Massenverteilungsverhältnis (k' = 12.4) wurde für den polaren Diäthyläther eine symmetrische Bande mit hoher Effizienz erzielt.

Eine engere Siebfraktion derselben stationären Phase wurde für eine flüssigkeitschromatographische Trennung (Abb. 2) eingesetzt. Für N,N-Dimethylanilin wurde fast ein effektiver Boden pro Sekunde produziert. Diese Geschwindigkeit entspricht etwa den in der Routine-Gaschromatographie erzielten Ergebnissen.

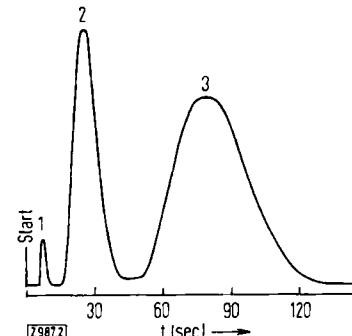


Abb. 2. Flüssigkeitschromatographische Trennung bei 20 °C. Stationäre Phase: Porasil C/3-Hydroxypropionitril (nicht optimiert). 1 = Toluol ($k' = 0$); 2 = N,N-Dimethylanilin ($k' = 2.5$); 3 = 2,6-Xyldin ($k' = 9.6$). i. D. = 3 mm; L = 40 cm; d_p = 60–75 µm; Flüssiger Eluent: n-Heptan; Δp = 29 atm; u = 5 cm/sec; s = 40 µg. UV-Detektor (Zellenvolumen 1 µl).

Charakteristische Daten für N,N-Dimethylanilin und 2,6-Xyldin.

Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens h (mm)	12	13
Höhenäquivalent eines effektiven Bodens H (mm)	6.2	11
n/t (sec ⁻¹)	1.2	0.36
N/t (sec ⁻¹)	0.9	0.32

Die organischen Anteile der stationären Phase stehen wie Borsten geordnet an der Oberfläche des anorganischen Anteiles^[1, 5]. Demzufolge ist die Massentransportgeschwindigkeit hier wesentlich größer als in flüssigen stationären Phasen. Weitere gaschromatographische Messungen an dieser „Bürste“ haben bewiesen, daß das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens (h) unabhängig ist: 1. von der Art der Probe (Paraffine, Aromaten, Äther, Ester, chlorierte Kohlenwasserstoffe), 2. von der Analysentemperatur (70–140 °C), 3. von den Massenverteilungsverhältnissen ($k' = 1$ –140) und 4. von der Probemenge (10⁻⁸ bis 10⁻³ g in einer Säule mit 2 mm Innendurchmesser).

Eingegangen am 8. April 1969 [Z 987]

[*] Prof. Dr. I. Halász und Dipl.-Ing. I. Sebastian

(Alexander-von-Humboldt-Stipendiat)

Institut für Physikalische Chemie der Universität

6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Str. 11

[1] R. K. Iler, US-Pat. 2657149 (1952); W. Stöber, G. Bauer u. K. Thomas, Liebigs Ann. Chem. 604, 104 (1957); G. Bauer u. W. Stöber, Kolloid-Z., Z. Polymere 160, 142 (1958); H. Deuel, J. Wartmann, K. Hutschneker, U. Schobinger u. C. Gudel, Helv. chim. Acta 42, 1160 (1959).

[2] C. Rossi, S. Munari, C. Cengarle u. G. F. Tealdo, Chim. e Ind. (Milano) 42, 724 (1960).

[2a] Hersteller: Waters Inc., Framingham, Mass. (USA).

[3] H. Bruderreck, W. Schneider u. I. Halász, Analytic. Chem. 36, 461 (1964); G. Deininger u. I. Halász, Z. analyt. Chem. 229, 14 (1967); I. Halász, A. Kroneisen, H. O. Gerlach u. P. Walkling, ibid. 234, 81, 97 (1968).

[4] A. I. M. Keulemans: Gas Chromatography. Reinhold Publ. Comp., New York 1957, S. 49; Gas-Chromatographie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959; E. Bayer: Gas-Chromatographie. Springer, Berlin 1962, S. 85; C. G. Scott, J. Inst. Petroleum 45, 118 (1959).

[5] R. K. Iler: The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Cornell University Press, Ithaca 1955, S. 256.

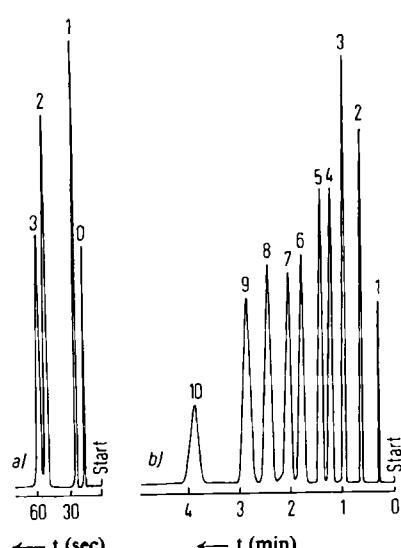


Abb. 1a. Gaschromatographische Trennung an einer gepackten Säule. Stationäre Phase: Porasil C/3-Hydroxypropionitril (nicht optimiert). 0 = Methan, 1 = Äthan, 2 = Propan, 3 = Propen. T = 28 °C; Innendurchmesser der Säule (i. D.): 2 mm; Kolonnenlänge (L): 1 m; Siebfraktion (d_p): 75–100 µm; Trägergas: N₂; Zeitgemittelte Trägergasgeschwindigkeit (u): 6.3 cm/sec; Probemenge (s): 1–100 µg.

Abb. 1b. 1 = Methan, 2 = n-Pentan, 3 = Cyclohexan, 4 = 2,4-Dimethylpentan, 5 = Methylcyclohexan, 6 = 2,2,4-Trimethylpentan, 7 = 2,3,4-Trimethylpentan, 8 = n-Octan, 9 = 2,2,5-Trimethylhexan, 10 = Diäthyläther. Trennsäule und Trägergas wie in Abb. 1a. Δp = 5.5 atm; u = 5.7 cm/sec; T = 121 °C.

Charakteristische Daten für Propen (Abb. 1a), Cyclohexan und Äther (Abb. 1b).

Massenverteilungsverhältnis k'	2.9	2.27	12.4
theoret. Böden n	2500	1950	2350
effektive Böden N	1380	950	2020
n/t (sec ⁻¹)	42	34	10.2
N/t (sec ⁻¹)	23	16.5	8.8