

ZUSAMMENFASSUNG

Aus *Alstonia macrophylla* WALL. wurde ein neues Alkaloid, Alstophyllin, isoliert. Auf Grund seiner Hydrolyse in ein ketonisches Spaltstück **6** und Ameisensäure sowie spektroskopischer – insbesondere massenspektrometrischer – Daten wurde ihm die Struktur **1** zuerteilt.

Organisch-chemisches Institut der Universität
Zürich

Research Department, CIBA, PHARMACEUTICAL COMPANY,
Summit, New Jersey

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Cf. M. HESSE, Indolalkaloide in Tabellen, Springer-Verlag, Heidelberg 1964.
- [2] H. HEYMANN, S. S. BHATNAGAR & L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. *76*, 3689 (1954).
- [3] G. ALBERS-SCHÖNBERG & H. SCHMID, Helv. *44*, 1447 (1961).
- [4] O. HALPERN & H. SCHMID, Helv. *41*, 1109 (1958).
- [5] F. PRUCKNER & B. WITKOP, Liebigs Ann. Chem. *554*, 127 (1943); R. C. ELDERFIELD & S. L. WYTHE, J. org. Chemistry *19*, 693 (1954).
- [6] O. A. STAMM, H. SCHMID & J. BÜCHI, Helv. *41*, 2006 (1958).
- [7] M. HESSE, H. HÜRZELER, C. W. GEMENDEN, B. S. JOSHI, W. I. TAYLOR & H. SCHMID, Helv. *48*, 689 (1965).
- [8] J. H. BEYNON & A. E. WILLIAMS, Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry, Elsevier, Amsterdam 1963.
- [9] C. E. NORDMAN & K. NAKATSU, J. Amer. chem. Soc. *85*, 353 (1963).
- [10] F. A. L. ANET, D. CHAKRAVARTI, R. ROBINSON & E. SCHLITTLER, J. chem. Soc. *1954*, 1242.
- [11] M. F. BARTLETT & W. I. TAYLOR, U. S. Patent 3169968.
- [12] J. R. CHALMERS, H. T. OPENSHAW & G. F. SMITH, J. chem. Soc. *1957*, 1115.
- [13] M. HESSE, W. VETTER & H. SCHMID, Helv. *48*, 674 (1965).
- [14] G. V. BINST, C. DANHEUX, C. HOOTELE, J. PECHER & R. H. MARTIN, Tetrahedron Letters *1964*, 973.

147. Polare Imprägnierung von Glaskapillaren für die Gas-Chromatographie

von Kurt Grob

(22. VI. 65)

Kapillarkolonnen sind für schwierige gas-chromatographische Analysen ihrer hohen Trennleistung wegen oft unentbehrlich. Die Trennung sehr ähnlich gebauter Isomeren gelingt zwar nicht selten auch auf gepackten Kolonnen, wenn sich eine Trennflüssigkeit finden lässt, welche für das Substanzpaar ausreichend verschiedene Retentionszeiten ergibt. Der Erfolg beruht dann auf dem Ersatz hoher Trennleistung der Kolonne durch hohe Selektivität der Trennflüssigkeit. Enthält die Analysenmischung aber mehr als *ein* schwer trennbares Stoffpaar, so führt in der Regel nur eine stark gesteigerte Trennleistung und damit der Einsatz von Kapillarkolonnen zum Ziele.

Aus etwa einem Dutzend Werkstoffen, die zur Herstellung von Kapillaren vorgeschlagen worden sind, wird heute der Stahl entschieden bevorzugt. Der hohe Materialpreis, verbunden mit der oft auftretenden Scheu gegenüber der Imprägnierung im eigenen Labor, hat bisher eine verbreitete Verwendung von Kapillarkolonnen verhindert. Glaskapillaren können diese Situation ändern, da man sie nach der Methode von DESTY, HARENAPE & WHYMAN [1] in beliebigen Mengen selbst herstellen kann. Voraussetzung ist freilich, dass sie mit Trennflüssigkeiten von breiterer Auswahl imprägniert werden können, als dies bisher der Fall war.

Die vorliegende Arbeit bringt einen Vorschlag zur Lösung des Imprägnierungsproblems.

Vergleich von Glas- und Stahl-Kapillaren. Der Vergleich ergibt für Glaskapillaren folgende Vorteile:

Die Glasoberfläche besitzt eine geringere Adsorptionsaktivität. Polare Analysesubstanzen können darum auf Glas mit weniger stark polaren Trennflüssigkeiten behandelt werden als auf Stahl.

Aus dem gleichen Grunde können auf Glas dünnere Trennflüssigkeitsfilme verwendet werden. Das erlaubt tiefere Arbeitstemperaturen, mit den entsprechenden Vorteilen, wie Schonung der Analysesubstanz und der Kolonne. Glas ist chemisch sehr inert, was selbst hochlegierter Stahl oft nicht genügend ist. Wie schon früher mitgeteilt [2], passieren viele empfindliche Substanzen (z. B. α,β -Diketone, Furfurol und seine Homologen) die Stahlkapillare nicht. In anderem Zusammenhang [3] haben wir festgestellt, dass die Stahloberfläche von stark basischen Trennflüssigkeiten angegriffen wird. Glas ist demgegenüber sogar noch inerte als das verbreitete Trägermaterial Diatomeenerde. HAWKES & MOONEY [4] haben gezeigt, dass z. B. Glycerin auf Glas erst bei 150°C gleich schnell dehydratisiert wird wie auf Celit bei 50°.

Die Handhabung von Glaskapillaren, besonders ihre Imprägnierung, wird dadurch sehr erleichtert, dass die Bewegung von Flüssigkeiten in der Kapillare unmittelbar verfolgt werden kann. Auch Farbänderungen der Trennflüssigkeit können sichtbar werden, ferner Bildung von Tröpfchen beim Abreißen des Flüssigkeitsfilmes.

Da Glaskapillaren einen sehr geringen Wärmehalt besitzen, folgen sie auch raschen Temperaturänderungen leicht, was sie zur Verwendung bei programmierter Temperatur besonders geeignet macht.

Sehr willkommen ist ferner die Möglichkeit, den inneren Durchmesser und die Länge einer Kapillare für eine gegebene Analysenaufgabe optimal zu wählen.

Die Zerbrechlichkeit des Glases fällt als Nachteil dann wenig ins Gewicht, wenn die Kapillaren als billiges Verbrauchsmaterial betrachtet werden können. Nach einiger Angewöhnung treten Beschädigungen übrigens selten ein.

Imprägnierung von Glaskapillaren. Nach übereinstimmenden Erfahrungen mehrerer Autoren, z. B. LITTLEWOOD [5] und ZLATKIS [6], ergeben Glaskapillaren nur mit ganz unpolaren Trennflüssigkeiten hohe Trennleistungen. Auch CARTONI [7] berichtet über gute Ergebnisse mit Siliconöl und Squalan, während Dinonylphtalat bereits nicht mehr befriedigte. VOGT [8] hat grosse Anstrengungen unternommen, um Glaskapillaren mit Polyäthylenglykolsuccinat zu imprägnieren. Keine der zahlreichen Vorbehandlungen der Glasoberfläche wie Ätzung mit KOH oder mit HF unter sehr

verschiedenen Bedingungen führte zu einem positiven Ergebnis, auch nicht in Kombination mit der Verwendung verschiedener Netzmittel.

Die Ätzung der Glasoberfläche, wie sie von MOHNKE & SAFFERT [9] und von BRUNER & CARTONI [10] mit Erfolg angewandt wurde, scheint sich nur in der Adsorptions-Gas-Chromatographie zu lohnen, evtl. unter Mitwirkung einer sehr schwachen Flüssigkeitsimprägnierung, wofür sich aber wiederum nur völlig unpolare Flüssigkeiten eigneten.

Unsere Erfahrungen decken sich mit jenen der genannten Autoren. Es wurden auch keine Unterschiede im Verhalten von Pyrexglas, Duranglas und gewöhnlichem Geräteglas gefunden.

Berussung der Glasoberfläche vor der Imprägnierung. Bei zahlreichen Versuchen zur Verbesserung der Benetzbarkeit zeigte die mikroskopische Untersuchung, dass sich auf einer *berussten* Glasoberfläche selbst nach sehr roh ausgeführter Imprägnierung keine Tröpfchen mehr ablösten. Die *Polarität* der Flüssigkeit spielte dabei *keine Rolle*.

Mehrere Autoren, z. B. BRODASKY [11], haben in jüngster Zeit graphitierten Russ als Trägermaterial für gepackte Kolonnen empfohlen.

Ausgedehnte Berussungs- und Imprägnierungs-Versuche an insgesamt etwa 3 km Kapillare führten zu folgenden Feststellungen:

1. Berusste Glaskapillaren ergeben mit Trennflüssigkeiten bis zu mässiger Polarität gleiche oder bessere Trennleistungen als Stahlkapillaren. Ausgezeichnete Ergebnisse lieferten Polyphenyläther, Polypropylenglykol («Ucon») und nicht-ionogene Detergentien, wie Emulphor und Tergitol, die alle auf reiner Glasoberfläche völlig unbrauchbar sind. Noch brauchbare, aber geringere Leistungen ergaben hochpolare Flüssigkeiten wie 1,2,3-Tris-(2-cyanoäthoxy)-propan und Polyäthylenglykol, mit welchen auch Stahl nicht leicht zu imprägnieren ist.
2. Die Filmdicke einer guten Berussung, als Dicke eines kompakten Graphitbelages berechnet, beträgt etwa $0,001 \mu$, d. h. ca. 100mal weniger als jene eines dünnen Trennflüssigkeitsfilmes. Die Berussung stellt also lediglich eine Oberflächenmodifikation dar und ist in keiner Weise mit einem Dünnschicht-Belag zu vergleichen, wie er von HALASZ & HORVATH [12] eingeführt wurde. (In der Dünnschicht liegt das Gewichtsverhältnis zwischen festem Träger und Trennflüssigkeit bei 10:1.)
3. Nur eine sehr feinkörnige und praktisch lückenlose Berussung ergibt die Grundlage für einen zusammenhängenden Flüssigkeitsfilm. Je gröber die Berussung, desto geringer die Trennleistung. Mikroskopisch sichtbare Tröpfchen bilden sich zwar auf berusstem Glase nie; vermutlich sammeln sich aber um gröbere Russteilchen submikroskopische Tröpfchen an, während dazwischen der Film abreisst.
4. Die Berussung durch Verkohlung eines flüssigen Belages wird nur dann ausreichend fein, wenn die Verkohlung in der flüssigen Phase einsetzt. Verdampft das Material zuerst in den Kapillar-Hohlraum, so konzentriert sich offenbar der Russ an einzelnen bevorzugten Stellen auf der Kapillarwandung.
5. Aus dem gleichen Grunde führt die Verkohlung eines in die Kapillare eingefüllten Gases nur zum Ziele, wenn sie so schlagartig durchgeführt werden kann, dass die Reaktionszeit nicht zur Bildung grösserer Russpartikel ausreicht.

6. Gut berusste Oberflächen können ohne Schaden mehrfach gespült und neu imprägniert werden. Erst stark basische oder saure wässrige Spülflüssigkeiten lösen den Russ vom Glase.

7. Die Ansprüche an die Qualität der Berussung steigen mit steigendem Kapillaren-durchmesser, da mit abnehmender Oberflächenkrümmung die homogene Benetzung erschwert wird. Eine Berussung, die bei 0,25 mm Kapillarendurchmesser eine ausgezeichnete Imprägnierung ermöglichte, kann unter gleichen Umständen bei 0,4 mm Durchmesser völlig versagen.

Einige Methoden zur Berussung. Im folgenden seien einige Berussungsmethoden aufgezählt, die zu brauchbaren Ergebnissen geführt haben und die als entwicklungs-fähig betrachtet werden können.

1. Direkte Berussung beim Ziehen: Das Gas wird mit Hilfe einer Stahlkapillare durch den weiten Teil des Rohres möglichst nah an die in Bildung begriffene Glas-kapillare herangeführt. Der Vorteil besteht dabei in der Ausnützung der Ziehtempe-ratur (bei Pyrexglas ca. 800°C) für die Verkohlung, während die Berussung von fertigen Kapillaren bei bedeutend tieferer Temperatur erfolgen muss.

2. Die Kapillare wird mit einer Flüssigkeit imprägniert, unter Vakuum abge-schmolzen und in den Ofen gebracht (maximale Temperatur für Pyrexglas ca. 600°). Die Flüssigkeit muss unpolar sein, damit ein homogener Film entsteht, sie darf im Ofen kaum verdampfen (Punkt 4 der oben angegebenen Feststellungen!) und sollte sich möglichst leicht verkohlen lassen.

3. Da die Verkohlung von Halogenkohlenwasserstoffen unter Halogenwasserstoff-Abspaltung bei relativ tiefen Temperaturen rasch verläuft, wird die mit einem Kohlen-wasserstoff imprägnierte Kapillare mit Chlor gefüllt und mit UV. bestrahlt. An-schliessend wird das überschüssige Chlor mit dem gebildeten Chlorwasserstoff abge-saugt und die Verkohlung wie unter 2. durchgeführt.

4. Die Kapillare wird mit einem besonders leicht verkohlbaren Gas gefüllt und in den Ofen gebracht. Voraussetzung für den Erfolg dieser Methode ist neben der Eignung des Gases eine äusserst schnelle und gleichmässige Erhitzung der Kapillare, welche durch die Durchsichtigkeit und die geringe Masse des Glases erleichtert wird.

Kriterien für die Qualität der Berussung. Richtig berusste Kapillaren zeigen, als Bündel betrachtet, eine knapp erkennbare Grautönung. Unter dem Mikroskop sind sie von unbehandelten Kapillaren nicht zu unterscheiden.

Ihr Russbelag besteht praktisch aus reinem Kohlenstoff, ohne teerartige Rück-stände. Chlorbenzol, das im heissen Wasserbad durch die Kapillare gepresst wird, soll keinen Verdampfungsrückstand hinterlassen.

Das wichtigste Qualitätsmass ist die Trennleistung in Form der berechneten Trennstufenzahl. Schwach berusste Kapillaren können zunächst ausgezeichnet tren-nen, bei längerer Erhitzung jedoch auffallende Retentionszeit-Verkürzungen und später starke Verminderungen der Trennstufenzahl ergeben, als äussere Kennzeichen, dass der Film zunehmend lückenhaft wird. Auf zu stark berusteter Oberfläche erweisen sich die Filme zwar als stabil; die Chromatogramme zeigen aber, besonders im Falle unpolarer Trennflüssigkeiten, asymmetrische Banden mit ausgeprägter Schwanz-bildung.

Ergebnisse. – Jede der genannten Berussungsmethoden kann so stark modifiziert werden, dass es für ein einzelnes Laboratorium kaum möglich ist, alle vernünftigen Varianten zu erproben. Die Aussichten der einzelnen Methoden können deshalb nicht mit Sicherheit beurteilt werden. Die besten Ergebnisse haben wir bisher mit Hilfe der Methode 4. erzielt, und zwar durch Füllung der Kapillaren mit einem gasförmigen Gemisch aus Methylenchlorid und Stickstoff. Methylenchlorid eignet sich hervorragend, da es sehr leicht zwei HCl abspaltet und dabei praktisch keine teerartigen Umsetzungsprodukte liefert.

Fig. 1 illustriert die Leistung von unberussten, mässig und stark berussten Kapillaren bei unpolarer (Squalan) und polarer (Ucon) Imprägnierung, geprüft an einer

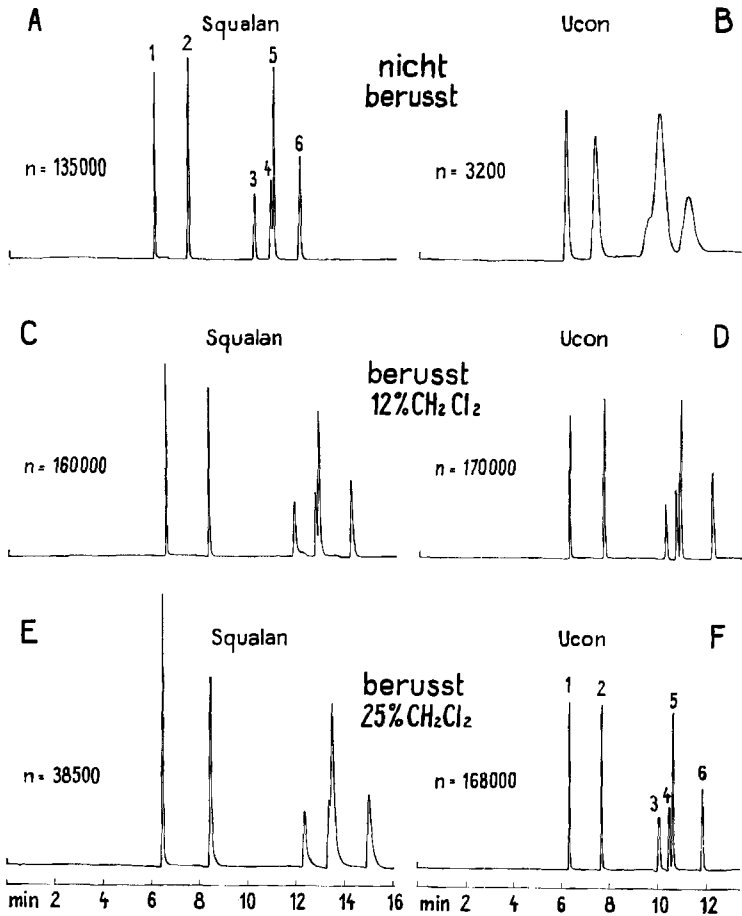


Fig. 1. Chromatogramme erhalten mit unpolaren (Squalan) und polaren (Ucon = Polypropylen-glykol) Imprägnierungen auf verschieden vorbehandelten Glaskapillaren von 50 m Länge und 0,26 mm innerer Weite.

Konstante Prüfmischung: 1: Benzol, 2: Toluol, 3: Äthylbenzol, 4: *p*-Xylol, 5: *m*-Xylol, 6: *o*-Xylol. *n* = Trennstufenzahl, auf *o*-Xylol berechnet. Messbedingungen: konstante Kol.-Temp. 75°; N₂-Druck 0,8 at; Probe 0,1 μl bei Stromteilung von 1:200.

konstanten Analysenmischung (Benzol, Toluol und Xylol-Isomerengemisch, siehe Legende). Chromatogramm A zeigt die bekannte gute Leistung einer völlig unpolaren Imprägnierung auf der unbehandelten Glasoberfläche. Dieselbe Kapillare mit Ucon imprägniert liefert das Chromatogramm B; ein völlig unbrauchbares Resultat, das eher von einer mittelmässigen gepackten Kolonne zu stammen scheint. Nach Berussung mit 12 Vol.-proz. Methylenchlorid in Stickstoff ergeben sich bei gleich ausgeführter Squalan-Imprägnierung als Folge der vergrösserten Oberfläche wesentlich verlängerte Retentionszeiten bei kaum veränderter Trennleistung (C). Der Ersatz von Squalan durch Ucon auf der gleichen Kapillare (D) führt mit 170000 Trennstufen zu einer kaum überbietbaren Trennleistung. Vergleichsweise ergab eine Stahlkapillare gleicher Länge und 0,24 mm Weite bei gleicher Imprägnierung und unter gleichen Messbedingungen 109000 Stufen. Diese Zahlen werden, wie allgemein bekannt, für höhere Retentionszeiten bedeutend höher.

Stärkere Berussung (25 Vol.-proz. Methylenchlorid in Stickstoff) verschlechtert die Voraussetzungen für unpolare Trennflüssigkeiten beträchtlich (E), indem sich stärkere Schwanzbildung einstellt. Für polare Trennflüssigkeit (F) ist dagegen die Verschlechterung noch gering. Bei weiter verstärkter Berussung nimmt indessen auch bei polarer Imprägnierung die Schwanzbildung rasch zu bei gleichzeitigem Abfall der Trennleistung.

Das Chromatogramm in Fig. 2 stammt von einer Kolonne mit gleichen Abmessungen, die mit 12 Vol.-proz. Methylenchlorid in Stickstoff berusst und mit Emulphor imprägniert wurde.

Entsprechend der höheren Viscosität von Emulphor bei gleichen Messbedingungen wurde ein dünnerer Film aufgebracht. Die Kolonne lieferte bei 160° ähnliche Retentionszeiten wie eine gleich vorbereitete Stahlkapillare bei 200°. Dabei war die Trennleistung der Glaskapillare besser.

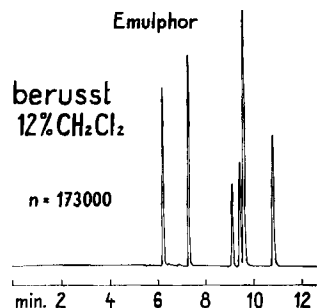


Fig. 2. Chromatogramm erhalten bei Imprägnierung mit Emulphor (Polyäthylenglykol-octadecyläther) auf berusster Glaskapillare von 50 m Länge und 0,26 mm innerer Weite.

Prüfsubstanz und Messbedingungen wie bei Fig. 1.

Für den Einsatz polar imprägnierter Glaskapillaren bei Temperaturen über 160° besitzen wir noch keine Erfahrungen.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Kapillaren geschah ausschliesslich mit Pyrexglas, um die Verkohlung bei möglichst hoher Temperatur durchführen zu können.

Die Ziehapparatur wurde nach DESTY, HARESNAPE & WHYMAN [1] und unter Berücksichtigung der von VOGT [8] gemachten Erfahrungen gebaut. Die elektrischen Heizleistungen liegen an der Glühspirale bei 15 V/27 A und am Spiralkrümmen bei 4 V/40 A. Die in dieser Arbeit ver-

wendeten Kapillaren wurden aus gewöhnlichem Pyrexrohr von 9 mm äusserem und 3 mm innerem Durchmesser mit einer Produktionsgeschwindigkeit von 16 mm/s gezogen. Die Kapillare zeigte praktisch das gleiche Verhältnis von Innen- und Aussendurchmesser wie das Ausgangsrohr. Der Durchmesser einer Spirale betrug 12 cm. Die Kapillardicke wurde an jeder Spiralschwungung mit dem Mikrometer gemessen und lag zwischen 0,77 und 0,81 mm.

Berussung. Es gelten folgende Einzelheiten:

1. *Direkte Begasung beim Ziehen:* Eine Stahlkapillare von 1,6/0,5 mm Durchmesser wurde an einem Ende bis fast auf den ursprünglichen Innendurchmesser verjüngt; drei cm weiter hinten wurde sie auf etwa 1 cm Länge mit einer Drahtspirale umwickelt, welche das Metallrohr im Glasrohr zentrisch führte. Das Stahlrohr wurde ausserhalb des Glasrohres so fixiert, dass seine verjüngte Spitze durch die beheizte Zone hindurch die in Entstehung begriffene Glaskapillare beinahe berührte.

Die Schwierigkeit bei der direkten Begasung besteht darin, das Gas noch unzersetzt durch die Metallkapillare zu bringen, während es auf der Glasoberfläche schlagartig verkohlen soll. Methan und Äthan passieren die Stahlkapillare leicht, lassen sich aber auf dem erweichten Pyrexglas (ca. 800°) nicht genügend verkohlen. Äthylen, Acetylen und Butadien werden bereits im Metallrohr gekrackt und verstopfen dieses bald. Die besten Erfahrungen haben wir mit einer Propan-Stickstoff-Mischung von 1:20 bei einer Gaszufuhr von 20 ml/min gemacht. Bei schwächerem Strom nimmt die Krackung im Stahlrohr überhand, während ein stärkerer Strom durch seine Kühlwirkung den Ziehprozess stört. Der Ersatz des Stahlrohres durch ein Kupferrohr brachte keinen Fortschritt. Aus einem propanreicheren Gasgemisch entstanden Teer-Rückstände und eine rauhe Berussung.

2. Die *Flüssigkeit, welche verkohlt werden soll*, wird in gleicher Weise wie eine Trennflüssigkeit, jedoch in viel dünnerer Schicht, auf die Glasoberfläche gebracht. Hitzebeständige Stoffe wie Aromaten kommen nicht in Frage, da für sie eine Verkohlungsstemperatur von 600° nicht ausreicht. Unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen scheiden Stoffe wie Squalan und Paraffin wegen ihrer zu hohen Flüchtigkeit aus. Gute Ergebnisse, jedoch nur auf Kapillaren mit Durchmessern unter 0,25 mm, wurden mit Apiezon K bei 0,5-proz. Lösung in Methylchlorid erhalten. Nach Verdunstung des Lösungsmittels bei 100° im Stickstoffstrom wurde die Kapillare im Wasserstrahlvakuum abgeschmolzen und in den auf 600° vorgeheizten Muffelofen gebracht. Die Berussung lag dabei mengenmässig stets an der unteren Grenze des günstigen Bereiches. Eine stärkere Imprägnierung mit Apiezon hatte aber Bildung von Teer-Produkten und eine rauhere Berussung zur Folge. Apiezon wurde also nicht vollständig verkohlt.

Versuche mit dem Ziel, die Verkohlung des Apiezons durch Zusatz öllöslicher Metallkomplexe wie Ferrocen zu erleichtern, schlugen fehl, indem solche Katalysatoren eher stabilisierend wirken.

3. Die *Möglichkeiten für eine gute Berussung* steigen erheblich, wenn man für die Verkohlung eine Imprägnierung mit einem *hochmolekularen chlorierten Kohlenwasserstoff* verwendet. Einerseits ist ein solcher Film besonders wenig flüchtig, und andererseits kann man eine relativ niedrige Verkohlungsstemperatur erwarten, da die Verkohlung unter HCl-Abspaltung leicht einsetzt.

Die naheliegende Imprägnierungssubstanz war deshalb Polyvinylchlorid (PVC). Es lässt sich in Tetrahydrofuran nahezu leicht lösen; die optimale Konzentration liegt bei 0,5%. Die Verkohlung verläuft tatsächlich bei rascher Erhitzung auf 600° innerhalb weniger Sek. und praktisch ohne Auftreten teerartiger Nebenprodukte. Die Schwierigkeit besteht einzig darin, einen idealen Polyvinylchloridfilm zu erzeugen, da PVC bereits leicht polar erscheint. Die Imprägnierung erfordert darum grösste Sorgfalt.

Die Imprägnierungsschwierigkeiten mit PVC können dadurch umgangen werden, dass man zuerst einen Apiezon-Film aufzieht und diesen auf der Glasoberfläche chloriert. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels wird die Kapillare mit Chlor gefüllt, abgeschmolzen und während einer Stunde in 15 cm Entfernung mit UV. bestrahlt (CAMAG-Analysenlampe, ohne Filter). Darauf wird die Kapillare mit Stickstoff ausgeblasen, evakuiert und für die übliche Verkohlung abgeschmolzen.

4. Die *Berussung durch Verkohlung einer Gasfüllung* erfordert ein besonders leicht zu verkohlendes Gas. Es wurden nur Acetylen und Methylchlorid erprobt, von denen das erstere rauhe

Berussungen und Teer-Nebenprodukte lieferte, während Methylchlorid ausgezeichnete Berussungen ergab.

Zur Erzeugung einer gewünschten Methylchlorid-Stickstoff-Mischung lässt man Stickstoff mit 0,6 at Druck in einer druckfesten Waschflasche mit Thermometer durch Methylchlorid strömen. Die Waschflasche steht in einem Bad von vorgewählter Temperatur. Fig. 3 gibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur des Methylchlorids und seiner Konzentration im Gemisch bei 0,6 at wieder. (Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten durch Ausfrieren und Wägung.) Das Gasgemisch strömt durch ein Polyäthylenrohr direkt zur Kapillare, welche zur Vermeidung von Kondensation im Luftbad auf ca. 50° erwärmt ist. Der Gasstrom wird durch Auffangen des Gases am Austritt aus der Kapillare kontrolliert. Nach einem Durchgang von etwa dem Zehnfachen des Kapillarvolumens wird die Kapillare auf der Seite des Gaseintrittes abgeschmolzen. Das andere Ende wird erst abgeschmolzen, wenn kein Gas mehr austritt.

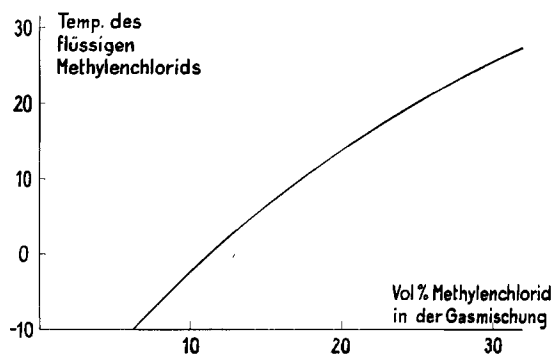


Fig. 3. Zusammenhang zwischen der Temperatur des flüssigen Methylchlorids und dem Gehalt an Methylchlorid (in Vol.-%) im austretenden Gasgemisch.

Für die Verkohlung einer Gasfüllung ist ein besonders gut vorgeheizter Ofen notwendig. In einem Ofen, der erst eine Stunde vor der Verwendung die nötige Temperatur erreicht hatte, zeigte sich in dem Sektor der Kapillaren-Windungen, welche der Tür zugewendet lagen, eine wesentlich verminderte Russkonzentration.

Es scheint, dass die Verkohlung im 550° heißen Ofen nach einigen Sek. beendet ist. Die Erhitzungsdauer der in dieser Arbeit verwendeten Kapillaren betrug 30 Min.

Beim Ausblasen der abgekühlten Kapillare mit Stickstoff lässt sich leicht HCl-Gas nachweisen. Zu seiner völligen Entfernung wird bei der ersten Imprägnierung ein Lösungsmittel verwendet, das 10% Diäthylamin enthält.

Imprägnierung. Die Konzentration der Imprägnierlösungen lag bei 6–12%. Als Lösungsmittel dienten Pentan, Äther oder Methylchlorid, ausnahmsweise auch Aceton.

Etwa 5 m der Kapillare werden mit der Imprägnierlösung gefüllt, worauf der Flüssigkeitspfropf bei kurzen Kapillaren der Einfachheit halber mit konstantem Druck fortbewegt wird. Bei langen Kapillaren (mehr als 30 m) würde die allmähliche Verkürzung des Pfropfs zu einer störenden Geschwindigkeitszunahme führen. Man vermeidet diese durch Verwendung der von KAISER [13] vorgeschlagenen Mikroelektrolysenzelle, welche anstatt eines konstanten Druckes eine konstante Gasproduktion liefert.

Bei einer Imprägniergeschwindigkeit von 1 cm/s zeigten die in dieser Arbeit verwendeten Kapillaren Filmdicken um 0,1 μ . Zur Bestimmung der Dicke wurde die Kapillare gespült und der Verdampfungsrückstand gewogen (2–5 mg).

Gas-chromatographische Messungen. Die in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Chromatogramme stammen von einem Gas-Chromatographen der Firma CARLO ERBA, Milano, Mod. D. mit Flammen-Ionisationsdetektor.

Wesentlich für die Ausnützung der Trennleistung von Kapillarkolonnen ist einerseits die Stromteilung direkt am Eintritt der Kolonne, d. h. ohne Überführungswege, anderseits direkte Bepflügelung des Kolonnenendes mit Wasserstoff. Sehr wichtig sind ferner minimale Totvolumina auf dem gesamten Gaswege.

Ich danke Herrn Prof. H. SCHMID für bereitwillige Unterstützung und wertvolle Anregungen zu dieser Arbeit. Herrn H. JÄGGI und Frä. S. STUDER danke ich für die Herstellung der Kapillaren bzw. für die gas-chromatographische Arbeit.

SUMMARY

According to the experience of various authors, glass capillaries used as columns for gas chromatography can be coated only with non-polar liquids such as squalane and apiezon. This paper shows that polar liquids form a coherent film on a glass surface which has first been covered by an approx. 0.001 μ layer of carbon black. Several methods for producing these layers are described. Such pretreated glass capillaries show equal or better separation efficiencies than steel capillaries and work at lower temperatures, due to their lower adsorption activity.

F. J. BURRUS & CIE., Boncourt,
und Organisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. D. DESTY, J. N. HARENAPE & B. H. F. WHYMAN, *Analyt. Chemistry* **32**, 302 (1960).
- [2] K. GROB, *J. Gas Chromatogr.* **3**, 52 (1965).
- [3] K. GROB, *J. Gas Chromatogr.* **2**, 80 (1964).
- [4] S. J. HAWKES & E. F. MOONEY, *Analyt. Chemistry* **36**, 1475 (1964).
- [5] A. B. LITTLEWOOD, «*Gas Chromatography*», Academic Press 1962, S. 209.
- [6] A. ZLATKIS, «*Lectures on Gas Chromatography 1962*», Plenum Press 1963, S. 100.
- [7] G. P. CARTONI, «*Gas Chromatography 1962*», Butterworth 1963, S. 221.
- [8] H. VOGT, *Diss. Univ. Hamburg* 1964.
- [9] M. MOHNKE & W. SAFFERT, «*Gas Chromatography 1962*», Butterworth 1963, S. 216.
- [10] F. A. BRUNER & G. P. CARTONI, *Analyt. Chemistry* **36**, 1522 (1964).
- [11] TH. F. BRODASKY, *Analyt. Chemistry* **36**, 1605 (1964).
- [12] J. HALASZ & C. HORVATH, *Analyt. Chemistry* **35**, 499 (1963).
- [13] R. KAISER, «*Chromatographie in der Gasphase, Band III*», Hochschultaschenbücher, Mannheim 1961.