

schwierig ist, haben wir einen Gaschromatographen aufgebaut, bei dem der Gasprobengeber direkt in den Kolonnenraum gesetzt wurde. Zur Abdichtung des verwendeten Beckman-Probengebers wurde zwischen die beiden gegen einander drehbaren Stahlflächen eine 4 mm starke Teflonscheibe eingeführt (Fig. 2). Diese wurde durch einen Stift mit der beweglichen Scheibe fest verbunden und diente so als selbstschmierende Dichtung. Die Oberflächen der Teflonscheibe wurden zunächst mit Poliertonerde von Hand und dann auf einer rotierenden, mit Seide bespannten Platte fein poliert. Nach dieser Behandlung war der Probengeber auch bei Betriebstemperaturen bis 300° absolut dicht. Um die polierte Teflonfläche nicht frühzeitig durch zu hohe mechanische Beanspruchung zu verletzen, sollte sie nicht mit zu hohem Druck gegen die Stahlfläche gepresst werden.

Auf ähnliche Weise lassen sich auch an kommerziellen Geräten Gasprobengeber, ev. durch Einbau in einen gesonderten Thermostatenraum beheizen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G.-M. SCHWAB für sein stetes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
München (Deutschland)*

HELMUT KNÖZINGER
LUTZ KUDLA

¹ R. J. KOKES, H. TOBIN, JR. UND P. H. EMMETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5860.

² W. K. HALL UND P. H. EMMETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2091.

³ P. H. EMMETT, *Advan. Catalysis*, 9 (1957) 645.

⁴ G.-M. SCHWAB UND H. KNÖZINGER, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, [NF] 37 (1963) 230.

Eingegangen den 18. März 1964

J. Chromatog., 16 (1964) 217-218

Derivatographische Bestimmung der höchsten Anwendungstemperatur der Trennflüssigkeit bei der Verteilungschromatographie

Zu den verschiedenen verteilungschromatographischen Aufgaben werden zahlreiche Trennflüssigkeiten angewandt. Bei der Benützung dieser Trennflüssigkeiten ist es wichtig die Höchsttemperatur zu kennen bei welcher sie noch gebraucht werden dürfen. Über diese Temperaturen der einzelnen Flüssigkeiten sind unterschiedliche Angaben in der Literatur zu finden¹⁻⁶. Auch die eindeutigen Angaben sind mit gewisser Vorsicht in der Praxis zu benützen da nach unseren Erfahrungen häufig schon weit unter der angegebenen Temperatur beträchtliche Mengen der Trennflüssigkeit aus der Säule entweichen, wodurch einerseits die Funktion des Detektors beeinträchtigt, andererseits die Kapazität der Säule in unberechenbarer Weise beeinflusst würde. Unter solchen Veränderungen lassen sich Messungen nicht mit Sicherheit reproduzieren. Ähnliche Erfahrungen wurden schon von zahlreichen Forschern gemacht⁷.

Es ist zwar wahr, dass bei beliebiger Flüchtigkeit den Verdampfungsverlusten

J. Chromatog., 16 (1964) 218-220

der Verteilungsflüssigkeit vorgebeugt werden kann, indem das Schleppegas an der Eintrittsstelle durch eine mit der Trennflüssigkeit gefüllte und bei der Temperatur der Kolonne gehaltene Wascheinrichtung geleitet und so mit den Dämpfen der Trennflüssigkeit gesättigt wird⁸. Diese Bedingung kann jedoch bei analytischen Aufgaben nur schwer erfüllt werden.

Zur Bestimmung der höchsten Anwendungstemperatur benützten wir — uns auf die im unseren Institut seit Jahren ausgeführten thermoanalytischen Forschungen und Literaturangaben⁹⁻¹¹ stützend — zuerst eine aus gewöhnlicher luftgebremster analytischer Waage bereitete Thermowaage¹² dann den Derivatographen (Typ. Paulik-Paulik-Erdey, MOM, Budapest). Beide Instrumente waren zur Lösung der Aufgabe geeignet. Der Derivatograph besitzt aber ausserdem den Vorteil, dass darin die Wechselwirkungen von Trennflüssigkeit und von anderen Parametern (Träger, Schleppegas usw.) ebenfalls genau studiert werden können, da gleichzeitig mit der TG-Kurve auch die DTG- und DTA-Kurven* aufgenommen werden.

Der Derivatograph wurde auch zur Kontrolle der benützten bzw. der im Handel erhältlichen Kolonnen herangezogen. Die Messungen zeigten, dass die anfänglich 20 % betragende Trennflüssigkeit nach 50–60 gaschromatographischen Analysen auf 9–11 % sinkt. Die handelsüblichen Kolonnen erhielten im allgemeinen statt der angegebenen 20 % Befeuchtung nur 15–17 %.

Auf Grund der derivatographischen Untersuchungen wird die Höchsttemperatur der Anwendbarkeit von verschiedenen Trennflüssigkeiten im folgenden gegeben (Tabelle I).

TABELLE I
DIE HÖCHSTTEMPERATUR DER ANWENDBARKEIT VON TRENNFLÜSSIGKEITEN

<i>Trennflüssigkeit</i>	<i>Höchsttemperatur (°C)</i>
Polyäthylenglykol 400	90
Dibutylphthalat	100
Dinonylphthalat	120
Bernsteinsäurepolyester	150
Carbowax 4000	150
DC Silikonöl 200	150
DC Silikonöl 550	200
Diäthylenglykol-succinat	200
Silikon Vakuumfett	280
Apiezon L	280

Aus der Reihe der aufgenommenen Thermogramme ist in Fig. 1 als Beispiel die thermogravimetrische Kurve des DC Silikonöl 550 auf 1,000 g bezogen dargestellt.

Da die Empfindlichkeit der gaschromatographischen Detektoren wesentlich empfindlicher als die der Thermowaage bzw. des Derivatographen ist wurde als obere Temperatur der Trennflüssigkeit der Temperaturwert genommen, bei welchem die Abweichung von der Gerade an der thermogravimetrischen Kurve beginnt. Die von uns erhaltenen Werte waren in der Regel niedriger als die Literaturangaben, die gaschromatographische Analysen bezeugten jedoch die Richtigkeit unserer Angaben.

* TG- = thermogravimetrische; DTG- = differential-thermogravimetrische; DTA- = differential-thermoanalytische.

Im Laufe der weiteren derivatographischen Untersuchungen wurde die Wirkung der stofflichen Art der Trägersubstanz (Ziegelpulver, Silikagel, Celite, Aluminiumoxyd) der Korngröße (0.1–1.0 mm) der Befeuchtung (5.0–30 %) der stofflichen Art des Schleppegases (Stickstoff, Kohlendioxyd, Argon), der Strömungsgeschwindigkeit (0–6.0 l/h) weiterhin der Aufheizungsgeschwindigkeit (3.0–20.0°/min) auf die obere Temperaturgrenze der Anwendbarkeit untersucht.

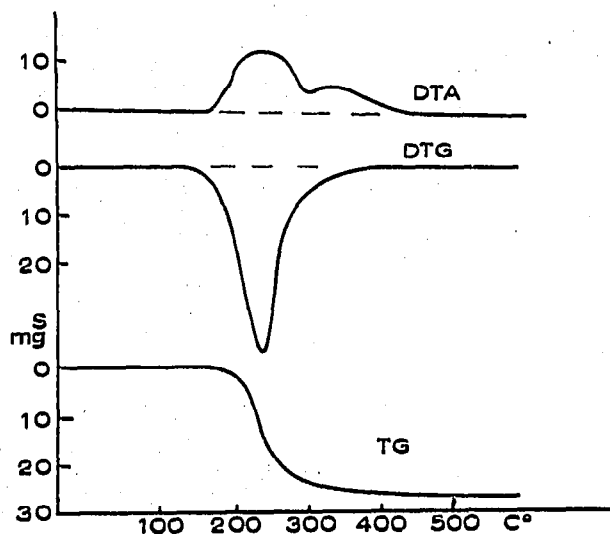


Fig. 1. Die derivatographische Kurven von DC Silikonöl 550.

Es wurde festgestellt, dass diese Parameter die obere Temperaturgrenze nicht beeinflussen, obwohl WILLIAMS¹³ Unterschiede in der Grenztemperatur von auf Chromosorb-P und Teflonträger aufgetragene Silikon E 301 Trennflüssigkeit beobachtet zu haben behauptet.

Wir danken Prof. L. ERDEY für seine Ratschläge bei den Versuchen.

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Universität
Budapest (Ungarn)

J. TAKÁCS
J. BALLA
L. MÁZOR

- ¹ R. KAISER, *Gas-Chromatographie*, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1960, p. 194.
- ² R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, 3 (1962) 40.
- ³ E. BAYER, *Gas Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 28.
- ⁴ A. B. LITTLEWOOD, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1962, p. 92.
- ⁵ S. D. NOGARE UND R. S. JUVET, *Gas-Liquid Chromatography*, John Wiley, New York, 1962, p. 121.
- ⁶ S. T. PRESTON, *J. Gas Chromatog.*, 1, No. 3 (1963) 8.
- ⁷ L. SZEPESY, *Gázkromatográfia*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963, p. 80.
- ⁸ G. SCHAY, *A gázkromatográfia alapjai*, Akadémia Kiadó, Budapest, 1961, p. 202.
- ⁹ S. D. NOGARE UND J. C. HARDEN, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1829.
- ¹⁰ S. D. NOGARE UND C. E. BENNETT, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1157.
- ¹¹ S. D. NOGARE UND W. E. LANGLOIS, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 767.
- ¹² L. ERDEY, F. PAULIK UND J. PAULIK, *Magy. Tud. Akad., Kem. Tud. Oszt. Közlem.*, 7 (1956) 55.
- ¹³ A. F. WILLIAMS, *Gas Chromatography*, Butterworths, Washington, 1960, p. 210.

Eingegangen den 16. März 1964