

ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN TRENNUNG HOCHSIEDENDER VERBINDUNGEN AN SALZEN MIT EXTREM DÜNNEN FLÜSSIGKEITS-SCHICHTEN

F. WOLF, A. LOSSE UND K. FRANKE

Institut für Technische Chemie der Universität Halle, Halle (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Mai 1967)

Aufgabe der gaschromatographischen Methode ist es, ein bestimmtes analytisches Problem mit hinreichender Auflösung und minimalem Zeitaufwand zu lösen. Bei der Trennung hochsiedender Substanzen werden nicht immer beide Forderungen voll erfüllt. Ausserdem stellt sie höhere Anforderungen an die apparative Ausrüstung sowie an die Temperaturstabilität geeigneter Trennflüssigkeiten.

Obwohl in letzter Zeit die Zahl der Trennflüssigkeiten zum Einsatz bei hohen Temperaturen ständig angestiegen ist, wobei in zunehmendem Masse anorganische Salze¹⁻⁴ bzw. Salzschnmelzen⁵ mit einer Temperaturstabilität bis über 500° C Anwendung fanden, ist es doch erwünscht, allzu hohe Arbeitstemperaturen zu vermeiden.

Die prinzipielle Möglichkeit, die Säulentemperatur unter Beibehaltung der notwendigen Auflösung zu senken, besteht in der Verringerung der Menge der Trennflüssigkeit auf dem Träger.

Nach der Beziehung:

$$V_{r,pT} = K \cdot V_{L(T_s)}$$

wobei:

$V_{r,pT}$ = druckkorrigiertes und auf Trenntemperatur bezogenes Retentionsvolumen

K = Verteilungskoeffizient

$V_{L(T_s)}$ = Volumen Trennflüssigkeit in der Säule bei $T_{(s)}$ Grad Kelvin,

ist das Retentionsvolumen eine Funktion der Menge der Trennflüssigkeit. Verringerung der Filmdicke bedeutet Verkürzung der Retentionszeit und damit eine Erniedrigung der Arbeitstemperatur⁶. Voraussetzung für optimale Analyseergebnisse ist, dass der Träger die Trennleistung nicht beeinflusst, d.h. keine spezifische Adsorptionsfähigkeit besitzt.

Wie aus der Literatur ersichtlich ist, haben sich z.B. Mikroglasskugeln als geeignete Träger für die Imprägnierung mit geringen Flüssigkeitsmengen (0.1-5%) erwiesen. Im Vergleich zu den sonst üblichen Trennsäulen (15-30% Flüssigkeitsbeladung) werden die Analysenzeiten auf diese Weise bedeutend kürzer bei guter Auflösung und scharfen Banden⁷⁻¹¹. Auch anorganischen Salze, vor allem NaCl, wurden als Träger für die Imprägnierung mit Flüssigkeiten in Mengen von 1-5 Gew.-% herangezogen.

So erzielten CROPPER UND HEYWOOD¹² eine gute Trennung von Hexadekanol und Oktadekanol an 5 % Silikonfett auf NaCl und einer Temperatur von 190–200°C, die etwa 60° unter der sonst üblichen Arbeitstemperatur liegt. Von YANOVSKAJA, KUTSCHEROV UND RUDENKO¹³ werden Reaktionsprodukte von *ortho*-Estern mit Vinyläthern an 1 % Silikongummi auf NaCl analysiert, wobei die durchschnittliche Säulentemperatur 100° C betrug, somit etwa 80°–100° C unter dem Siedepunkt der höchst siedenden Komponente. Cyclohexanol und Cyclohexanon werden von HANES UND SANDULESCU¹⁴ an 5 % polyäthoxyliertem *p*-Iso-oktylphenol, und Fettalkohole an 4.5 % Silikonöl auf NaCl¹⁵ getrennt. Weitere Anwendungsbereiche von dünn-schichtig imprägnierten NaCl-Säulen erstrecken sich auf die Untersuchung von hochmolekularen Fettaminen¹⁶, Ketonen¹⁷ und Furanderivaten¹⁸. Wasserfreies LiOH mit 12 % Theed wird für die Analyse von *cis-trans*-Dipropenylmethylamin eingesetzt¹⁹.

Beim Arbeiten mit extrem dünn-schichtigen Flüssigkeitsbedeckungen (bis 0.1 Gew.-%) auf anorganischen Salzen als Träger haben wir bei einer Reihe von niedrig siedenden Testsubstanzen extrem kleine Retentionsvolumina gefunden²⁰. Es war daher naheliegend zu prüfen, ob sich diese Säulenfüllungen auch für die Analyse hochsiedender Verbindungen eignen.

In dieser Arbeit wird über die Trennung einer Reihe von *n*-Paraffinkohlenwasserstoffen mit Siedepunkten bis 316° C sowie synthetischen Fettsäuren (Kp. bis 190° C/2 Torr) und synthetischen Fettalkoholen (Kp. bis 330° C) an Säulen mit KNO₃ als Träger berichtet, die mit 0.05 Gew.-%, 0.075 Gew.-% und 0.5 Gew.-% Apiezon L sowie Diäthylensuccinatpolyester imprägniert wurden.

EXPERIMENTELLES

Apparate

Für die Untersuchungen standen zwei Geräte zur Verfügung:

(1) Der Gaschromatograph GCH F 18/2 der Firma Giede, Berlin, ausgerüstet mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle und Trennsäulen aus V₂A-Stahl, 6 mm Durchmesser.

(2) Der Gaschromatograph Gasofract TP 500 der Firma Virus KG, Bonn, ausgerüstet mit einem Doppel-Mikroflammenionisationsdetektor und Doppeltrennsäulensystem in V₂A-Stahl; 4 mm Durchmesser. Die Injektion der Proben erfolgte mit einer Hamilton-Spritze.

Träger und Imprägnierung

Als Träger wurde KNO₃, für einige Untersuchungen auch NaCl, (DAB 6-Ware) eingesetzt. Die Korngröße von 0.10–0.16 mm wurde durch Kristallisation aus der wässrigen Lösung, anschließendes Waschen mit Äthanol und Aussieben erhalten. Die spezifische Oberfläche nach KAMACK²¹ unter Zugrundelegung der Normalporositäten ergab sich zu:

$$\text{NaCl} = 1260 \text{ (cm}^2\text{g}^{-1}\text{)}$$

$$\text{KNO}_3 = 1450 \text{ (cm}^2\text{g}^{-1}\text{)}.$$

Das Imprägnieren der 3 Std. bei 120° C vorgetrockneten Salze mit den entsprechenden Flüssigkeitsmengen von 0.05 %, 0.075 % und 0.5 Gew.-% erfolgte durch Abdampfen des Lösungsmittels Chloroform unter Rühren und anschließendem Trocknen bei 80° C. Als Trennflüssigkeiten dienten Apiezon L und Diäthylensuccinat-

polyester (LAC 3-R-728), für einige Untersuchungen zusätzlich Silikonöl "Emphase" sowie Äthylenglykoldipäpansäurepolyester (ÄGAPPE).

Testsubstanzen

n-Kohlenwasserstoffe C₁₁-C₁₄, Siedebereich 194,5°-253,6° C

n-Kohlenwasserstoffe C₁₁-C₁₄, Siedebereich 194,5°-316,1° C

Kogasin I, ein Gemisch synthetischer aliphatischer Kohlenwasserstoffe (Kettenlänge etwa C₁₀-C₁₄) mit einem durchschnittlichen Siedebereich von 180°-230° C

PC-Säure MO, ein Gemisch synthetischer, im wesentlichen unverzweigter gesättigter Fettsäuren mit vornehmlich 12-14 C-Atomen, Siedebereich 103°-190° C/2 Torr

PC-Alkohol KR, ein Gemisch synthetischer Alkohole mit vornehmlich 10-16 C-Atomen, Siedebereich vom 240°-330° C

Veresterte Fettsäuren und Fettalkohole.

Veresterung der PC-Fettsäuren

5 g PC-Fettsäure, 25 ml abs. Methanol und 5 Tropf. konz. H₂SO₄ wurden 30 min am Rückfluss erhitzt, im wenig Äther aufgenommene und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen.

Veresterung vom PC-Fettalkoholen

Ein Teil Alkohol und zwei Teile Essigsäureanhydrid wurden bis zur vollständigen Reaktion leicht erwärmt, dann mit Wasser neutral gewaschen.

Bestimmung der gaschromatographischen Kaminalturm

Die Retentionszeit t_{ar} wird in dem folgenden Tabellen jeweils für den Durchbruch des gesamten Gemisches angegeben. Zur Charakterisierung der Trennsäulen dienten die Trennstufenzahl *n* nach KAISER²²,

$$n = 5.54 \cdot \left(\frac{t_{ar}}{b - \frac{1}{2}} \right)^2$$

die Trennleistung n^1 , d.h. die maximale Anzahl Trennstufen einer Säule auf 1 m Länge,

$$n^1 = \frac{n}{L}$$

sowie die Auflösung ϑ ,

$$\vartheta = \frac{f}{g} \cdot 100\%$$

Die Strecken *f* und *g* werden aus dem Chromatogramm entnommen.

f = Abschnitt des Lotes vom Schnittpunkt mit der Verbindungslinie der Bandenmaxima durch das Bandenminimum bis zum Schnittpunkt mit der Minimumlinie.

g = Länge des Lotes vom Schnittpunkt mit den Verbindungslinien der Bandenmaxima durch das Minimum zwischen den Banden zur Basislinie.

Die Auflösung ϑ bezieht sich stets auf die ersten am schwierigsten zu trennenden Komponenten des Gemisches.

ERGEBNISSE

Trennung der *n*-Kohlenwasserstoffgemische

Fig. 1 zeigt die Auftrennung eines C_{11} - C_{18} -Kohlenwasserstoffgemisches an einer 2 m langen Trennsäule mit 0.05 % Apiezon L auf Kaliumnitrat bei $150^\circ C$. Die Säulentemperatur liegt hierbei $166^\circ C$ unter dem Siedepunkt der höchst siedenden Komponente.

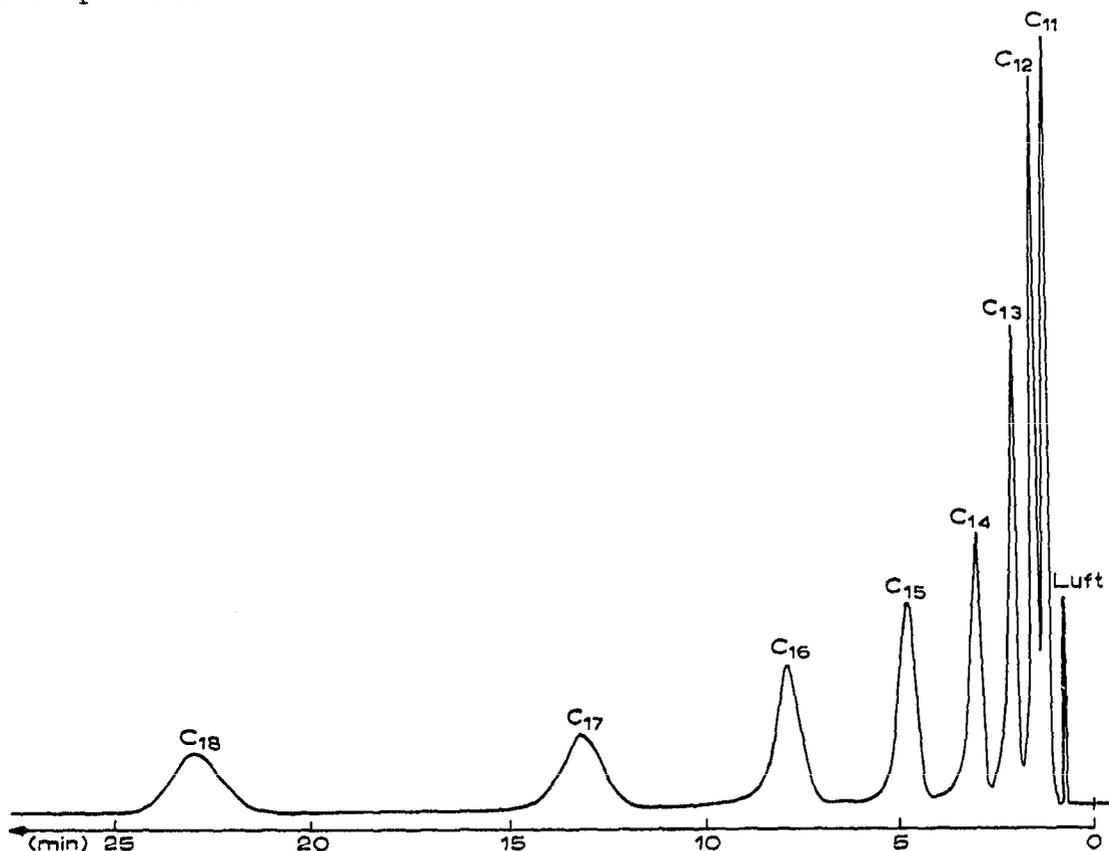


Fig. 1. Trennung eines C_{11} - C_{18} -Kohlenwasserstoffgemisches. Bedingung: 0.05 % Apiezon L auf KNO_3 (0.10-0.16 mm); 2 m, 6 mm Durchmesser, $150^\circ C$; 31.7 ml/min H_2 ; 0.6 μl ; Wärmeleitfähigkeitszelle.

Dass man anstelle von KNO_3 auch $NaCl$ mit Erfolg als Träger für die Imprägnierung mit dünnsten Flüssigkeitsschichten verwenden kann, zeigt Fig. 2. Das Chromatogramm lässt gegenüber Fig. 1 kaum einen Unterschied erkennen.

In Tabelle I ist die Abhängigkeit der Retentionszeit sowie der Kenndaten n , n^1 und ϑ von der prozentualen Beladung mit Apiezon L auf KNO_3 für die beiden untersuchten Kohlenwasserstoffgemische wiedergegeben.

Wie zu erkennen ist, sinken die Retentionszeiten mit abnehmender Flüssigkeitsbeladung, während sich die Werte für n , n^1 und ϑ im Bereich von 0.05-0.5 % Beladung nur wenig ändern.

So kann eine Verkürzung der Gesamtretentionszeit für das C_{11} - C_{14} -Gemisch

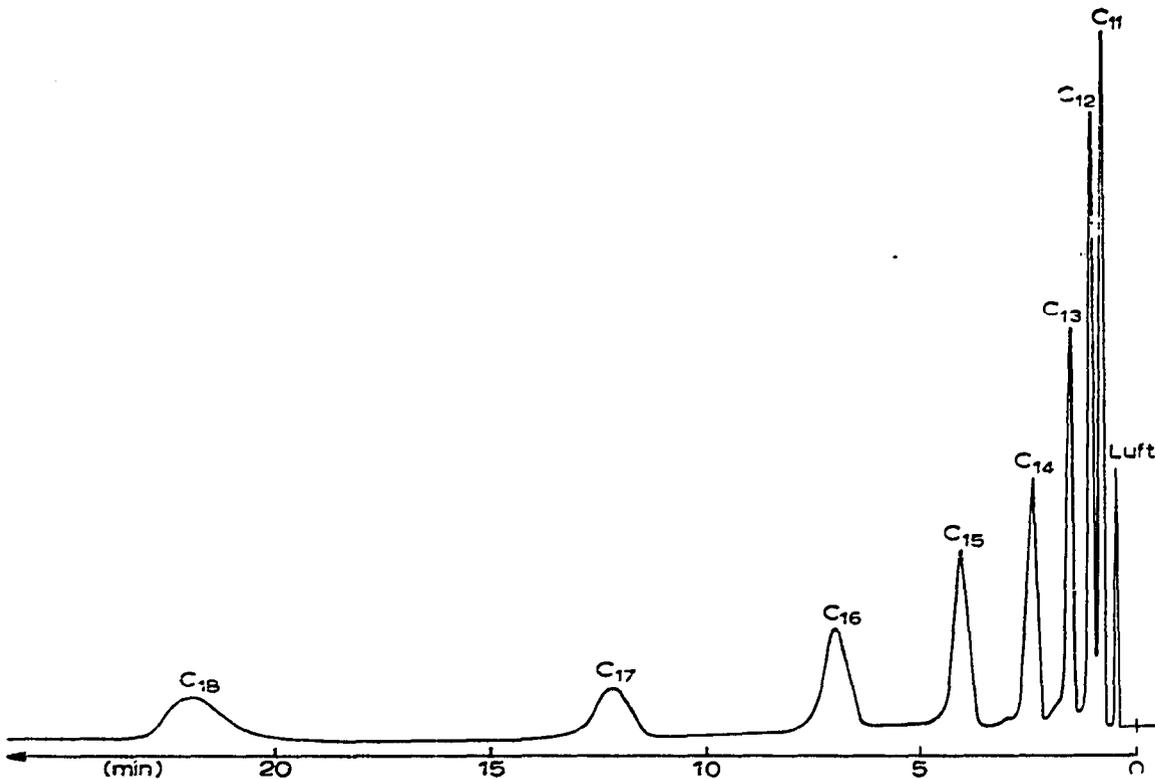


Fig. 2. Trennung des C_{11} - C_{18} -Kohlenwasserstoffgemisches an 0.05 % Apiezon L auf NaCl (0.10-0.16 mm). Bedingung wie in Fig. 1 angeführt.

TABELLE I

GASCHROMATOGRAPHISCHE KENNDATEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER PROZENTUALEN BELADUNG Apiezon L auf KNO_3 (0.10-0.16 mm); 2 m-Säule; 6 mm Durchmesser.

n-Kohlenwasserstoffe C_{11} - C_{14}

Beladung (Gew.-%)	Temp. (°C)	Probe- menge (μ l)	H_2 (ml/min)	t_{dr} (min)	n für C_{12}	n^1 für C_{12}	ϑ (%)
0.05	120	0.8	91.6	3.2	554	227	89
0.075	120	0.8	91.6	5.2	412	206	90
0.5	120	0.8	91.6	23.8	490	245	97
15*	120	1.0	90	127.0	2330	1175	100

n-Kohlenwasserstoffe C_{11} - C_{18}

Beladung (Gew.-%)	Temp. (°C)	Probe- menge (μ l)	H_2 (ml/min)	t_{dr} (min)	n für C_{11}	n_1 für C_{14}	ϑ (%)
0.05	160	0.2	58.3	8.3	480	240	70
0.075	160	0.3	56.6	15.4	390	195	74
0.5	160	0.8	56.6	66.9	622	311	91
15*	160	1.5	58.3	150	1370	685	100

* Kieselgur als Träger.

bei einer Verringerung der Beladung von 0.5 auf 0.05 % um *ca.* 20 min festgestellt werden, während die Auflösung nur um 8 % abnimmt. Zum Vergleich dieser Werte wurde eine Trennsäule mit 15 % Apiezon L auf Kieselgur (0.10–0.16 mm) herangezogen. Hier beträgt zwar die Auflösung 100 %, n und n^1 sind wesentlich höher; die Gesamtretentionszeit mit 127 min ist aber zu lange, so dass eine Trennung bei dieser Temperatur nicht mehr zu vertreten ist. Offensichtlich ergibt sich aus diesen Werten ein Unterschied zwischen der effektiven Trennleistung, ausgedrückt durch die Zahl der theoretischen Böden, und dem tatsächlichen Analyseergebnis, welches hinreichende Auflösung bei kurzer Analysenzeit ausweist. In noch verstärktem Masse

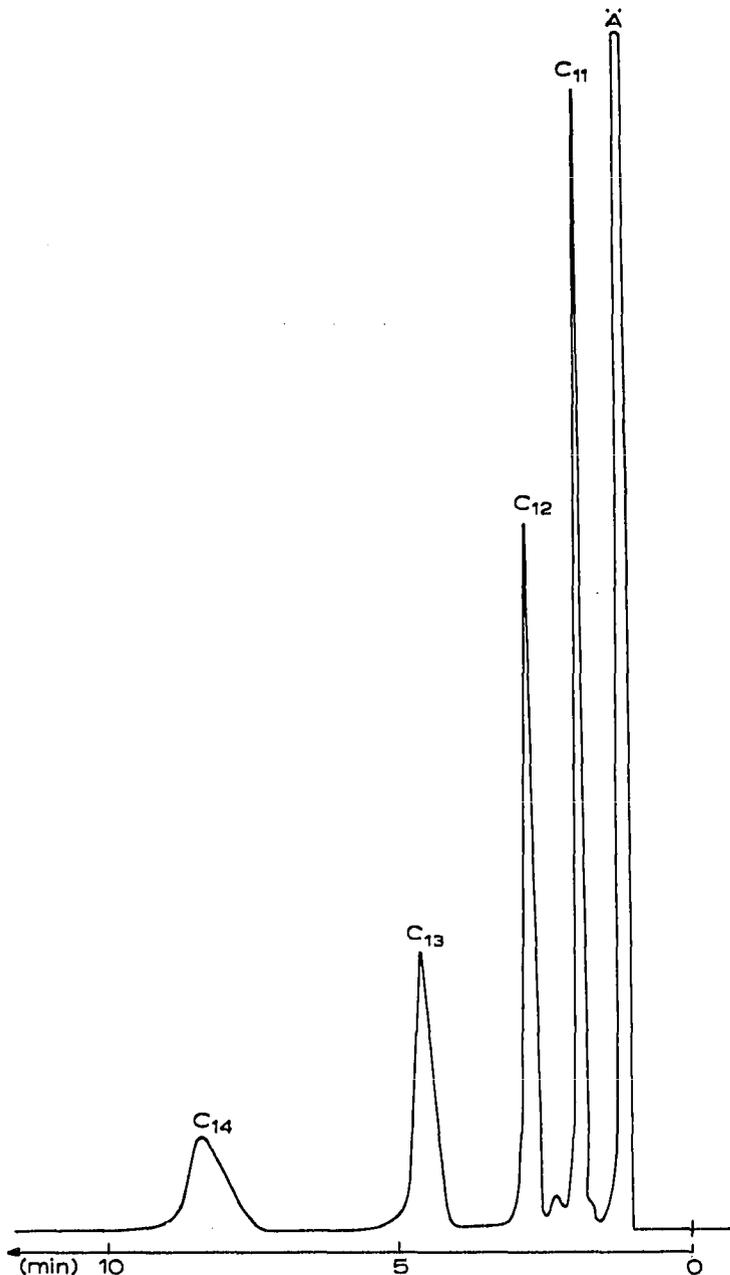


Fig. 3. Trennung des C_{11} - C_{14} - n -Kohlenwasserstoffgemisches. Bedingungen: 0.05 % LAC-728 auf KNO_3 (0.10–0.16 mm); 4 m, 4 mm Durchmesser; 60° C; 25 ml/min H_2 ; 0.1 μ l Probe; Verdünnung Äther 1:4; Doppel-Mikroflammenionisations-Detektor.

lässt sich die Abhängigkeit der Retentionszeit von der prozentualen Beladung für das C_{11} - C_{18} -Kohlenwasserstoffgemisch beobachten, das trotz seines weiten Siedebereiches von 196° - 316° C bei einer 0.05 %igen Beladung in nur 8.3 min und in guter Auflösung getrennt werden kann, während die Analysenzeit an einer Säule mit 0.5 % Beladung über eine Stunde beträgt.

Weiterhin haben wir geprüft, in welcher Weise sich die Polarität der Trennflüssigkeit bei einer 0.05 Gew.-%igen Beladung auf die Retentionszeit der Kohlenwasserstoffgemische auswirkt. Tabelle II zeigt das Ergebnis.

TABELLE II

GASCHROMATOGRAPHISCHE KENNDATEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER POLARITÄT DER TRENNFLÜSSIGKEIT

0.05 Gew.-% Beladung auf KNO_3 (0.10-0.16 mm); 2 m-Säule; 6 mm Durchmesser.

n-Kohlenwasserstoffe C_{11} - C_{14}

Säulen- temp. (°C)	Trenn- flüssigkeit	Probe- menge (μ l)	H_2 (ml/min)	t_{ar} (min)	n für C_{12}	n^1 für C_{12}	ϑ (%)
100	Apiezon L	0.8	25	24.3	420	210	93
	Silikonöl	0.1	25	15.3	352	176	91
100	LAC-728	0.1	28	8.9	150	75	67
	ÄGAPE	0.1	25	6.7	254	127	76

Entgegen den Erwartungen liegen die Retentionszeiten in Gegenwart polarer Trennflüssigkeiten viel niedriger als im Falle unpolarer Flüssigkeiten. Es ergibt sich so die Möglichkeit, die Säulentemperatur weiter zu senken. Unter Veränderung der Säulendimensionen und Benutzung des Doppel-Mikroflammenionisations-Detektors liess sich das C_{11} - C_{14} -*n*-Kohlenwasserstoffgemisch, wie Fig. 3 zeigt, nun schon bei 60° C in nur 8.3 min an der polaren LAC-728/ KNO_3 -Säule mit Erfolg analysieren.

Die Trennung des C_{11} - C_{18} -Kohlenwasserstoff-Gemisches war auf diese Weise in 16 min bei 110° C, also 206° C unter dem Siedepunkt der höchstsiedenden Komponente des Gemisches, beendet (Tabelle III).

Zum Abschluss der Paraffinkohlenwasserstoffuntersuchungen sei als Beispiel für die ausgezeichnete Eignung der hier beschriebenen Trennsäulen die Analyse des

TABELLE III

GASCHROMATOGRAPHISCHE KENNWERTE FÜR 0.05 GEW.-% LAC-728 UND APIEZON L AUF KNO_3 0.10-0.16 mm, 4 m; 4 mm Durchmesser; Doppel-Mikroflammenionisations-Detektor.

n-Kohlenwasserstoffe C_{11} - C_{18}

Trenn- flüssigkeit	Säulen- temperatur (°C)	Probe- menge (μ l)	H_2 (ml/min)	t_{ar} (min)	n für C_{14}	n^1 für C_{14}	ϑ (%)
LAC-728	110	0.1	25	16	1410	355	81
	120	0.1	25	12.1	1365	341	76
Apiezon L	120	0.3	25	66.4	1965	391	97

Kogasin I mit Hilfe der Temperaturprogrammierung gezeigt (Fig. 4). Die zwischen den Hauptpeaks auftretenden Verbindungen sind *iso*-Paraffine. Die Anfangstemperatur beim gaschromatographischen Trennprozess betrug 20° C, die Endtemperatur 100° C. Gegenüber den sonst üblichen stationären Phasen, beispielsweise 10 % Silicongummi SE 30 auf Chromosorb bei 50°–225° C, zieht die hier durchgeführte Analyse neben einer Retentionszeitverkürzung eine Temperatursenkung um 125° C nach sich.

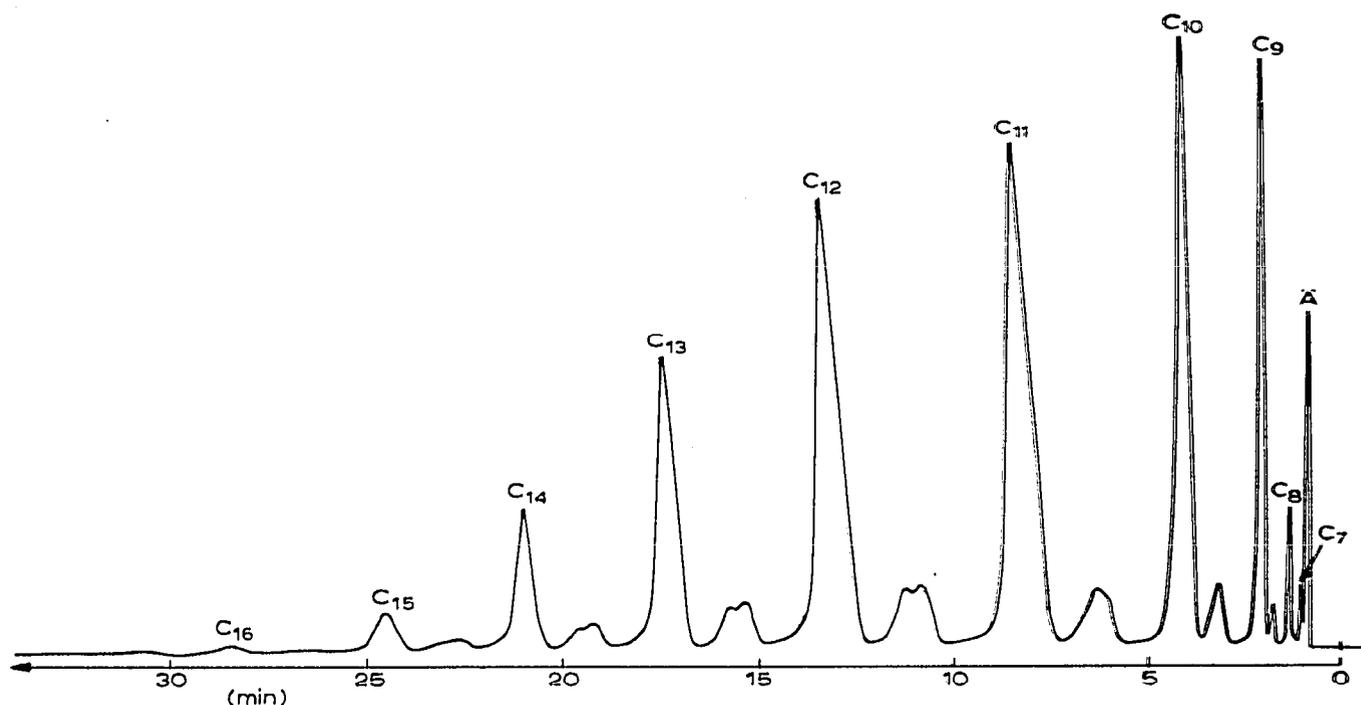


Fig. 4. Trennung von Kogasin I, 0.05 % LAC-728 auf KNO_3 (0.10–0.16 mm); temperaturprogrammiert von 20°–100° C; Aufheizrate 6.3°/min; 25 ml/min H_2 ; 0.2 μl Probe; Doppel-Mikroflammenionisations-Detektor.

Auftrennung von Fettsäuren und Fettalkoholen

Die gaschromatographische Analyse der synthetischen Fettsäuren erfolgte in Form ihrer Methylester.

Fig. 5 zeigt das Chromatogramm des PC-Säure-MO-Methylesters an einer 4 m-Säule mit 0.05 % LAC-728 auf KNO_3 bei 110° C. Die Analyse der bei 103°–190° C/2 Torr siedenden Fettsäuren ist in *ca.* 21 min beendet.

Mit gleich gutem Ergebnis lassen sich die synthetischen Fettsäureester auch an der unpolaren Apiezon L-Säule unter sonst gleichen Bedingungen trennen. Wie bereits bei der Kohlenwasserstoffanalyse beobachtet wurde, sind auch hier die Retentionszeiten gegenüber der polaren LAC-728-Säule länger, ein Effekt, der noch näher untersucht wird.

Für die Trennung der synthetischen Fettalkohole erwiesen sich Säulen mit 0.05 %iger Beladung auf KNO_3 ebenfalls am geeignetsten. Während die Banden des PC-Alkohol-KR an der unpolaren Apiezon-L-Säule starkes Tailing aufwiesen, konnte dieses Gemisch an 0.05 % LAC-728 auf KNO_3 bei 120° C in guter Auflösung in *ca.* 15 min getrennt werden. Bessere Ergebnisse für beide Trennflüssigkeiten wurden

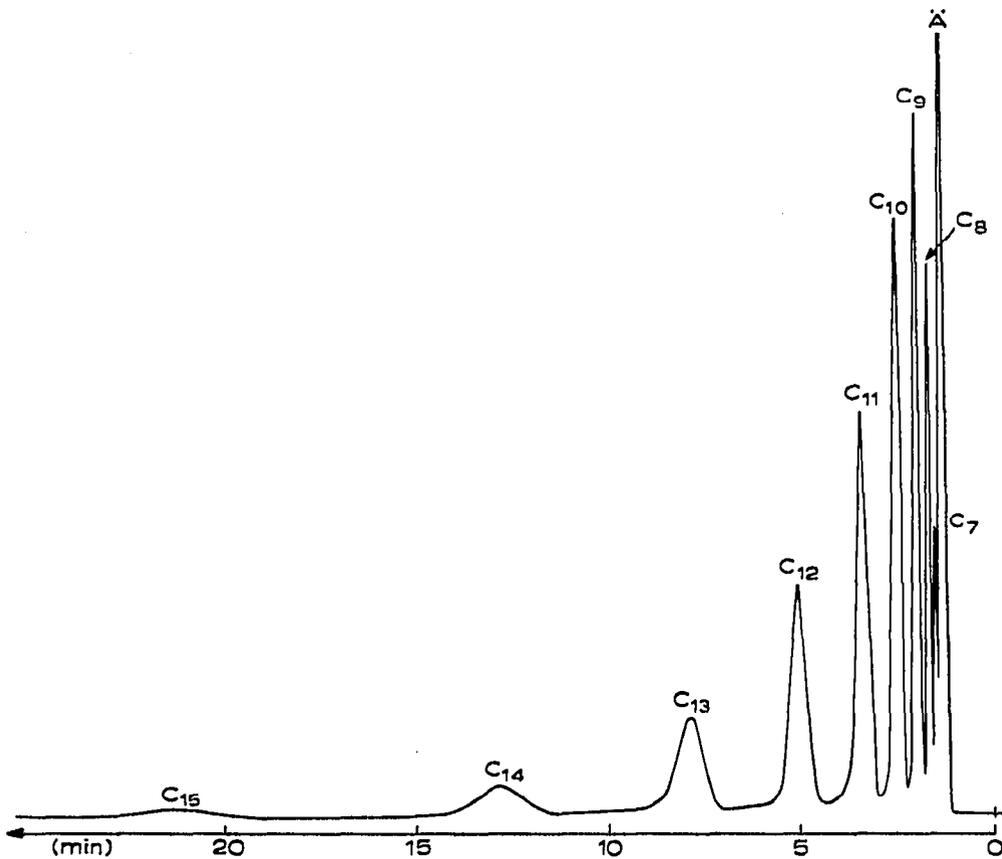


Fig. 5. Trennung des PC-Säure MO-Methylesters. 0.05 % LAC-728 auf KNO_3 (0.10–0.16 mm); 4 m, 4 mm Durchmesser; 110°C ; 25 ml/min H_2 ; 0.3 μl ; Verdünnung Äther 1:2; Doppel-Mikroflammenionisations-Detektor.

jedoch erhalten, wenn nicht die Alkohole selbst, sondern ihre Acetate analysiert wurden (Fig. 6).

DISKUSSION

Mit den angeführten Ergebnissen liess sich zeigen, dass Trennsäulen mit extrem dünnen Flüssigkeitsschichten auf Salzen, etwa im Bereich monomolekularer Bedeckung auf KNO_3 , NaCl oder anderen anorganischen Salzen, hinsichtlich ihrer Wirksamkeit bezüglich Auflösung und Analysenzeit den bekannten Trennsäulen vergleichbare oder bessere Ergebnisse liefern. Zusammen mit den niedrigen Retentionszeiten bietet sich der Vorteil, dass die Arbeitstemperaturen im Durchschnitt 60°C niedriger als an Säulen mit sonst üblicher Beladung (5–15 %) gehalten werden können. Bei der Trennung von höheren Alkoholen an 0.05 % LAC 728 auf KNO_3 konnten wir die Arbeitstemperatur beim Trennprozess sogar von 250°C auf 110°C – 130°C reduzieren; dies bedeutet gegenüber den von CROPPER UND HEYWOOD¹² eingehaltenen Bedingungen eine weitere Senkung um 60°C . Ebenso lässt sich die von HISHTA und Mitarb.⁸ geforderte sehr niedrige Säulentemperatur von 100°C für die Trennung von C_{10} – C_{14} -Kohlenwasserstoffen an 0.125 % Apiezon L auf Glaskugeln, wie Fig. 3 zeigt, bei gleich gutem Resultat noch weiter senken.

Aus der Symmetrie der Banden kann man u.a. schliessen, dass trotz geringer Flüssigkeitsbeladung die zu trennenden Substanzen an der Oberflächenschicht des KNO_3 oder NaCl nicht selektiv adsorbiert werden. Wahrscheinlich wird im vorliegenden Falle der Verteilungs- und Trenneffekt wesentlich durch die Struktur der in sehr dünner Schicht auf der polaren Salzunterlage verteilten Trennflüssigkeiten beeinflusst. Es ist bekannt, dass durch die Wirkungen polarer Grenzflächen (z.B. von Salzen) oberflächennahe Flüssigkeitsschichten polarisiert und orientiert werden, wodurch letztere sich von den Eigenschaften normaler Flüssigkeiten unterscheiden. Die von uns im Falle polarer Flüssigkeitsschichten auf Salzen beobachteten kürzeren Retentionszeiten gegenüber unpolaren Flüssigkeitsbedeckungsschichten stehen aber nicht mit den bisherigen Erfahrungen in Übereinstimmung. Kürzere Retentionszeiten sollten eigentlich an unpolaren stationären Phasen zu beobachten sein.

Weiterhin wird wegen der geringen Beladung der Einfluss der Diffusion in der Flüssigkeitsschicht sehr gering gehalten. Gleichzeitig dürfte bereits bei niedrigen Partialdrücken in der Gasphase Sättigung erreicht werden, woraus sich kurze Retentionszeiten bzw. niedrige Arbeitstemperaturen ergeben.

Die Trennung an Säulen mit dünnen Flüssigkeitsschichten auf Salzen erfordert infolgedessen geringste Mengen an zu dosierender Substanz. Nach KEULEMANS²³

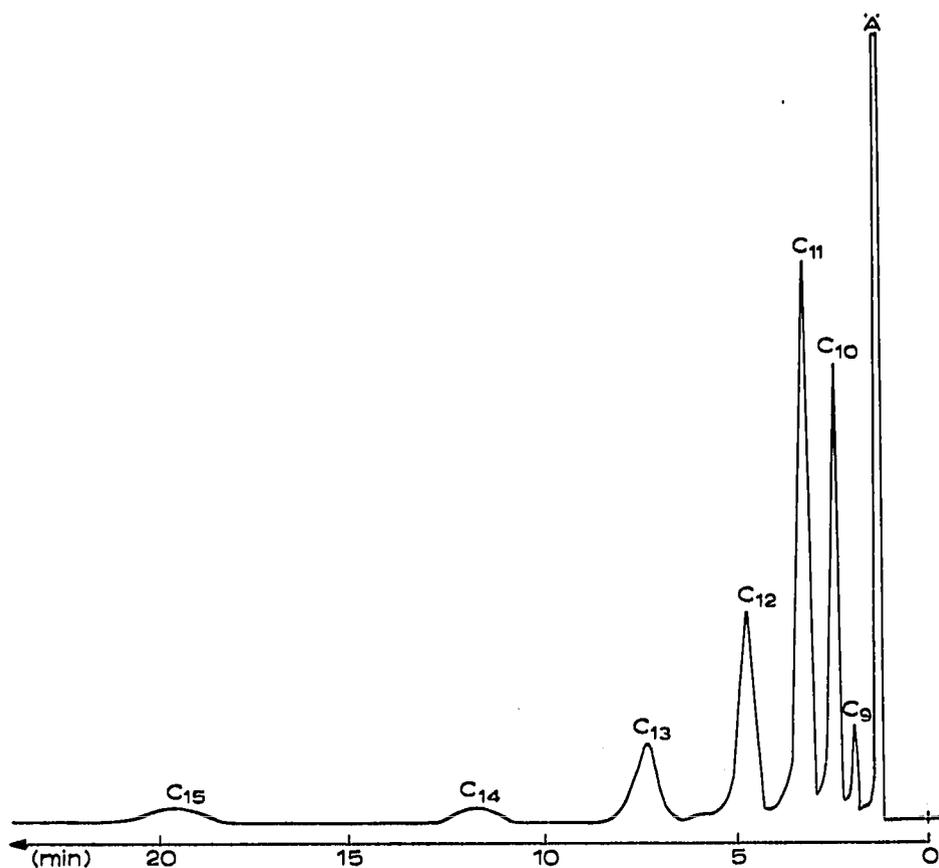


Fig. 6. Trennung des PC-Alkohol KR-Acetates; 0.05 % LAC-728 auf KNO_3 (0.10–0.16 mm); 4 m, 4 mm Durchmesser; 110°C ; 25 ml/min H_2 ; 0.4 μl , Verdünnung Äther 1:2; Doppel-Mikroflammenionisations-Detektor.

besteht zwischen der Belastbarkeit und dem Volumen an Trennflüssigkeit in der Säule folgender Zusammenhang:

$$B = 0.02 (V_g + K \cdot V_L) \cdot \sqrt{n}$$

wobei:

- B = Belastbarkeit in ml Dampf
 V_g = Gasvolumen (ml)
 V_L = Trennflüssigkeitsvolumen (ml)
 K = Verteilungskoeffizient
 n = Trennstufenzahl.

Für einen Säulendurchmesser von 5 mm gilt annähernd Belastung $B = 3 \cdot 10^{-3}$ g.

Bei Verwendung einer Wärmeleitfähigkeitszelle lag die zu dosierende Probemenge pro Analyse unter $1 \mu\text{l}$, mit dem Doppel-Mikroflammenionisations-Detektor entsprechend niedriger.

Trotz der niedrigen Trenntemperaturen im Vergleich zu den Siedepunkten der zu trennenden Substanzen ist, wie Tabelle IV zeigt, eine quantitative Auswertung der Chromatogramme mit befriedigendem Ergebnis möglich (Die Auswertung erfolgte nach der Näherungsmethode ($h \cdot b/2$)).

TABELLE IV

QUANTITATIVE ANALYSE DER C_{12} - C_{18} - n -KOHLENWASSERSTOFFE

0.05 % ÄGAPE auf KNO_3 (0.10-0.16 mm); 2 m, 6 mm Durchmesser, 150°C .

<i>n</i> -Kohlenwasserstoff	Einwaage (%)	Analyse (%)	Abweichung (%)
C_{12}	29.57	29.5	-0.07
C_{14}	19.76	20.1	+0.34
C_{16}	26.15	25.9	-0.25
C_{18}	24.52	24.7	+0.18

DANK

Dem VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben sind wir für die Bereitstellung der Geräte sowie der Testsubstanzen zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden n -Kohlenwasserstoffe im Bereich C_{11} - C_{18} , synthetische Fettsäuren und Fettalkohole an KNO_3 als Träger getrennt, das mit 0.05 Gew.-% an polaren und unpolaren Trennflüssigkeiten imprägniert wurde. Die geringen Flüssigkeitsmengen auf dem Salze gestatten es, die Analysen bei Säulentemperaturen durchzuführen, die durchschnittlich 200°C unter dem Siedepunkt der höchst siedenden Komponente liegen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, auch für die Trennung hochsiedender Substanzgemische eine vergrößerte Zahl von selektiv wirkenden Trennflüssigkeiten anzuwenden. Im vorliegenden Falle der Salze als Träger sind letztere vornehmlich polarer Natur.

SUMMARY

Columns containing 0.05 % polar and nonpolar stationary phases on KNO_3 are found to be suitable for the separation of C_{11} – C_{18} *n*-paraffins, synthetic fatty acids and fatty alcohols. Owing to the small amount of liquid phase on the salt support, analyses may be carried out at temperatures about 200° below the boiling point of the highest boiling compound of the mixture. It is thus possible to make use of a greater number of liquid phases with high selectivity for the separation of high-boiling substances.

LITERATUR

- 1 A. J. MOFFAC UND P. W. SOLOMON, *U.S. Atomic Energy Comm. Rept. IDO 16732*, 1961.
- 2 I. A. FAVRE UND L. R. KALLENBACH, *Anal. Chem.*, 36 (1964) 63.
- 3 B. VERSINO, F. GEISS UND G. BARBERS, *Z. Anal. Chem.*, 201 (1964) 20.
- 4 O. T. CHORTYK UND W. S. SCHLOTZHAUER, *J. Gas Chromatog.*, 3 (1965) 394.
- 5 W. W. HANNEMANN, C. F. SPENCER UND I. F. JOHNSON, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1386.
- 6 R. D. RING, in V. I. COATES, H. J. NOEBELS UND I. S. FAGERSON (Herausgeber), *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1958, S. 195.
- 7 A. B. LITTLEWOOD, in D. H. DESTY (Herausgeber), *Gas Chromatography*, Butterworths, London, 1958, S. 23.
- 8 C. HISHTA, I. P. MESSERLY UND R. F. RESCHKE, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 1730.
- 9 I. G. NIKELLY, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 427.
- 10 S. J. HAWKES, C. P. RUSSEL UND J. C. GIDDINGS, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1523.
- 11 J. J. KIRKLAND, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1458.
- 12 F. R. CROPPER UND A. HEYWOOD, *Nature*, 174 (1954) 1063.
- 13 L. A. YANOVSKAJA, W. J. KUTSCHEROV UND B. A. RUDENKO, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 12 (1962) 2182.
- 14 A. HANES UND D. SANDULESCU, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 12 (10) (1961) 614.
- 15 A. G. IONESCU, L. STANESCU, V. BOZGAN, S. TRESTIANU UND D. SANDULESCU, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 14 (6) (1963) 347.
- 16 J. NELSON UND A. MILUN, *Chem. Ind. (London)*, 23 (1960) 663.
- 17 C. F. CULLIS, F. F. R. HARDY UND D. W. TURNER, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, 251 (1959) 265.
- 18 A. HANES UND D. SANDULESCU, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 12 (11) (1964) 664.
- 19 C. C. PRICE UND W. H. SNYDER, *Tetrahedron Letters*, 2 (1962) 69.
- 20 *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, K.-H. SCHMIDT, 1965 und K. UHDE, 1966.
- 21 H. J. KAMACK, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1623.
- 22 R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*. Band I. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1960.
- 23 A. I. M. KEULEMANS, *Gaschromatographie 2*, Reinhold, New York, 1959, S. 199.