

CHROM. 3696

**BESTIMMUNG DER SORPTIONSKAPAZITÄT VON POLYAMIDPULVER ZUR SÄULENCHROMATOGRAPHIE**

G. LEHMANN, H.-G. HAHN UND B. SEIFFERT-EISTERT

MIT TECHNISCHER MITARBEIT VON E. DEMMER

*Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (Deutschland)*

(Eingegangen am 15. Juli 1968)

---

**SUMMARY***Determination of the adsorption capacity of polyamide powder in column chromatography*

A procedure has been described for determining the adsorption capacity of polyamide powder. Starting from a known concentration of a solution of  $\beta$ -naphthol orange, the adsorption capacity of polyamide powder can be measured by determination of the adsorbed and non-adsorbed dyes by means of a colorimetric method. The results show that commercial powders have various adsorption capacities.

---

In den letzten Jahren werden neben den herkömmlichen anorganischen Sorptionsmitteln wie Kieselgel und Aluminiumoxid, immer häufiger rein organische Träger zur Chromatographie verwendet, darunter die Polyamide vom Typ des Perlons und Nylons. Seit den ersten Versuchen zur Bestimmung von Gerbstoffen an Polyamid durch BATZER<sup>1</sup> und den Arbeiten von CARELLI *et al.*<sup>2</sup> und GRASSMANN *et al.*<sup>3,4</sup> vor über zehn Jahren, hat sich die Polyamidchromatographie inzwischen besonders auf dem Dünnschichtgebiet sprunghaft entwickelt.

Die Wirkung der Polyamidchromatographie, ein ungewöhnlicher Typ der Verteilungschromatographie<sup>2</sup>, ist durch die Möglichkeit von Protonbrückenbindungen<sup>5</sup> bedingt, wobei die Fließmittel mit den zu trennenden Substanzen um die Ausbildung von Protonbrücken<sup>6</sup> konkurrieren. Durch den Ausdruck Chemisorptionschromatographie wird u.E. diese gut gekennzeichnet.

Polyamide als Polykondensate mit linearem Kettenaufbau enthalten als strukturbestimmende Elemente Carbonamidgruppen, die in fortlaufender Gruppierung durch mehr oder weniger lange CH<sub>2</sub>-Ketten miteinander verbunden sind. Diese Ketten sind orientiert und mit benachbarten Ketten durch Protonbrückenbindungen zu Lamellen verknüpft, wobei N-H- und O=C-Gruppen zu Protonbrückenbindungen eingerastet sind. In diesem Zustand kann das Polyamid aber auch als Pulver nur ein geringes Adsorptionsverhalten besitzen, wie aus Arbeiten von BONDARCZUK<sup>7</sup> bestätigt wird. Er zeigte durch Anfärben von Polyamidfasern mit unterschiedlichen Verstreckungsgraden, dass Fasern mit einer hohen Orientierung der Makromoleküle

weniger anfärbbar sind als solche, die nur gering verstreckt wurden. Die Fig. 1 zeigt den Verlauf der Sorptionsisothermen in Abhängigkeit vom Orientierungsgrad.

Zur Herstellung eines geeigneten Sorptionsmittels werden die in den Makromolekülen bestehenden Protonbrücken durch stark polare Lösungsmittel aufgehoben, gelöst und mit Wasser das Polyamid wieder ausgefüllt. Dieses Material mit vielen unorientierten Ketten und dadurch unbeanspruchten N-H- und O=C-Gruppen, das einen hohen Anteil amorpher Bereiche aufweist und deshalb mit Wasser quillt, besitzt die besten chromatographischen Eigenschaften. Diese hängen von der Korngrösse und den unterschiedlichen amorphen Bezirken ab.

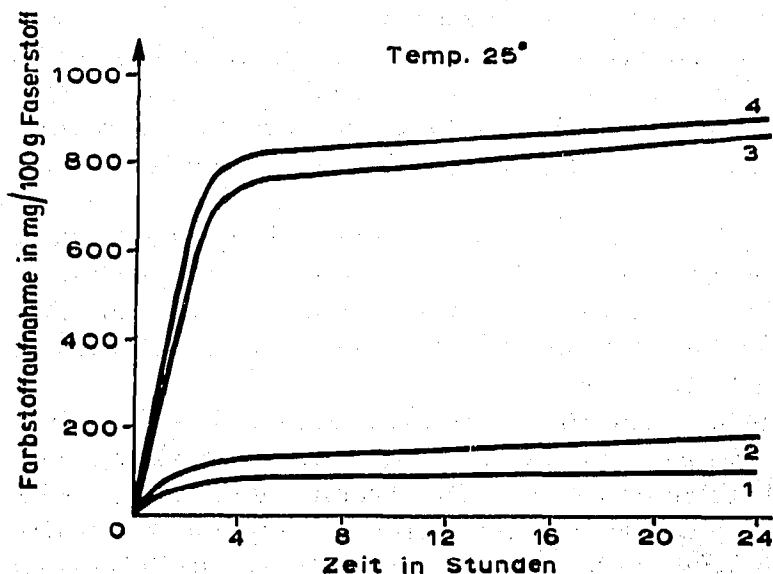


Fig. 1. Farbstoffaufnahme von Polyamid in Abhängigkeit vom Verstreckungs- bzw. Orientierungsgrad. (1) Verstreckungsgrad 400%; (2) Verstreckungsgrad 300%; (3) Verstreckungsgrad 120%; (4) Verstreckungsgrad 0%.

Der chemische Aufbau des Polykondensates kann auch einen Einfluss auf das Verhalten ausüben. Im Nylon 66 können die meisten Carbonamidgruppen, bedingt durch den linearen Bau, mit benachbarten Ketten Brückenbindungen eingehen, während Nylon 56, ein Polypentamethylenadipinatmischkondensat, dagegen nur ungefähr die Hälfte der Gruppen zur Protonbrückenbindung zur Verfügung stellen kann. Durch den strukturellen Aufbau stehen daher auch im verstreckten Material mehr aktive Zentren zur Verfügung.

Mit sauren und besonders phenolischen Verbindungen gehen die Sauerstoffatome des aufgeweiteten unorientierten Polyamids besonders leicht Protonbrückenbindungen ein. Diese Eigenschaft hat das Polyamid mit den natürlichen Proteinfasern Wolle und Seide gemeinsam; bei gewissen Wollfarbstoffen, in der Lederhautgerbung und zur Anreicherung von Lebensmittelfarbstoffen nach der Wollfadenmethode wird davon Gebrauch gemacht.

Gegenüber anorganischen Sorptionsmitteln besitzt Polyamidpulver einige beachtliche Vorteile:

(1) die hohe Sorptionskapazität gestattet eine vorteilhafte präparative Säulenchromatographie,

(2) auf Grund der hohen Kapazität kann es zur Abtrennung unerwünschter Begleitstoffe in der Analytik dienen und

(3) erlaubt die günstige Kapazität auch die Anwendung geringer Mengen Sorptionsmittel in Mikrosäulen für zeitsparende quantitative Bestimmungen<sup>8</sup>.

Wenn man die bisher erschienenen Arbeiten auf dem Gebiete der Polyamidchromatographie kritisch betrachtet, so lassen sich folgende Tendenzen erkennen:

(1) Die anfangs anteilmässig überwiegenden Arbeiten auf dem Gebiete der Säulenchromatographie sind zu Gunsten der Dünnschichtchromatographie wesentlich zurückgegangen.

(2) Während früher vorwiegend Substanzen mit phenolischen Hydroxylgruppen in polaren Fließmitteln getrennt wurden, werden jetzt auch andere Verbindungsklassen mit unterschiedlichen Fließmittelkombinationen verwendet. Das trifft besonders für die Dünnschicht-Chromatographie zu.

(3) Es zeichnen sich Verfahren ab, die sich des Polyamids nicht zur reinen Chromatographie, sondern als Adsorbens zur Entfernung störender Begleitstoffe mit sauren funktionellen Gruppen bedienen.

Wir beobachteten, dass unter den im Handel befindlichen Polyamidpulvern verschiedener Herkunft grosse Unterschiede im Adsorptionsverhalten gegenüber Farbstoffen bestehen. Saure Azofarbstoffe können stellvertretend für die zur Adsorption an Polyamide in Frage kommenden Pflanzeninhaltsstoffe stehen, wie wir uns an Hand der Chlorogensäure überzeugen konnten.

In der Literatur ist unseres Wissens bisher über ein unterschiedliches Verhalten von Polyamidpulver zur Chromatographie bis auf die lapidare Bemerkung von WEINGES *et al.*<sup>9</sup> "mit käuflichem Perlonpulver wurde keine Trennung erzielt", weder berichtet worden, noch liegen Ergebnisse vergleichender Untersuchungen der Adsorptionseigenschaften von Polyamidpulver unterschiedlicher Herkunft, Herstellung oder Aufbaus vor. Dagegen führen HÖRHAMMER UND WAGNER<sup>10</sup> an, dass für die Chromatographie von Flavonen und Isoflavonen grundsätzlich alle Perlon- oder Nylonpulver, sofern sie frei von monomeren Anteilen sind und eine mittlere Korngrösse von ca. 100  $\mu$  besitzen, geeignet sind. Für quantitative analytische Bestimmungen empfehlen sie allerdings ein "standardisiertes" Präparat, ohne jedoch anzugeben, wie eine Standardisierung durchzuführen wäre oder welche charakteristischen Merkmale ein solches Polyamid aufweist.

Wenn Polyamidpulver zur Chromatographie vorgeschlagen wird oder zur Behandlung von Getränken Mengenangaben gemacht werden<sup>11-15</sup>, um eine bestimmte Wirkung zu erzielen, muss dabei beachtet werden, dass eine höhere Zugabe von Sorptionsmittel die Getränke unansehnlich, farbarm und geschmacklich fade werden lassen kann. Daher muss die Adsorptionsfähigkeit des empfohlenen Materials bekannt sein. Nur dann können reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden, wenn das Polyamidpulver über eine bestimmte Kapazität verfügt.

In Anbetracht der Wichtigkeit für die gesamte Polyamidchromatographie an Säulen hielten wir es für erforderlich, eine schnelle und einfache Möglichkeit zur Bestimmung der Sorptionseigenschaft des Polyamidpulvers zu entwickeln, die (a) einen Aussagewert für die vorgesehene Verwendung besitzt, (b) für das Sorptionsmittel charakteristisch ist und (c) sich leicht bestimmen lässt.

Wir wählten hierfür die Sorptionskapazität, die aussagt, welche Menge Substanz ein Adsorbens zu adsorbieren vermag. Als Mass soll die Anzahl der adsorbierten

Mikromole Testsubstanz dienen, die von einem Gramm Sorptionsmittel festgehalten werden. Saure Azofarbstoffe sind für eine solche Kapazitätsbestimmung geeignet, da sie vom Polyamid gut adsorbiert werden. ENDRES, GRASSMANN UND OPPELT<sup>5</sup> verwendeten dieses Adsorbens schon zur Affinitätsbestimmung von Azofarbstoffen, wobei eine Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit von der Zahl der Sulfogruppen im Molekül gefunden wurde. Sowohl in dieser Veröffentlichung, als auch in einer Arbeit über die Aufstellung von Sorptionsisothermen nitrierter aromatischer Verbindungen zur Untersuchung des Haftmechanismus an Polyamid<sup>16</sup> wird über ein unterschiedliches Verhalten von Polyamid verschiedener Herkunft nicht berichtet.

Für eine Kapazitätsbestimmung wählten wir den Azofarbstoff  $\beta$ -Naphtholorange (Orange II) aus, der leicht herstellbar und gut wasserlöslich ist, sowie über eine gute Affinität zum Polyamid verfügt. Ausserdem lässt sich eine wässrige Lösung des Farbstoffs durch Messung der Lichtadsorption schnell und mit hinreichender Genauigkeit photometrisch auswerten. Die Fig. 2 zeigt den Verlauf des Absorptionsspektrums des Farbstoffs mit seinem Absorptionsmaximum bei 485 nm.

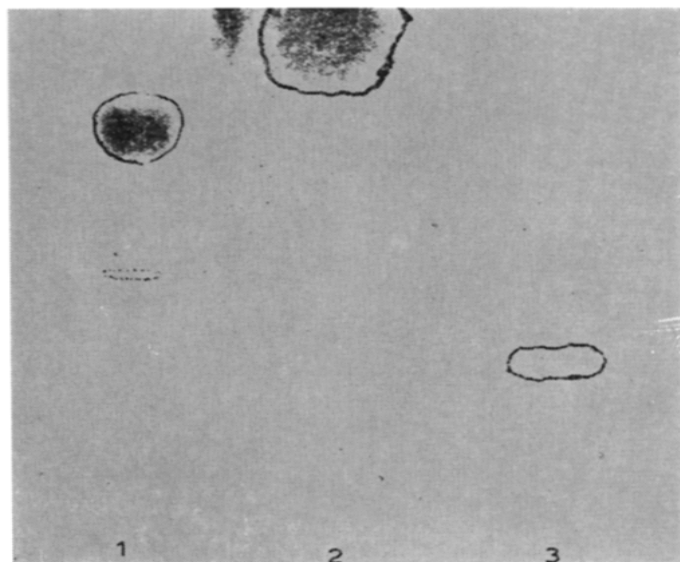
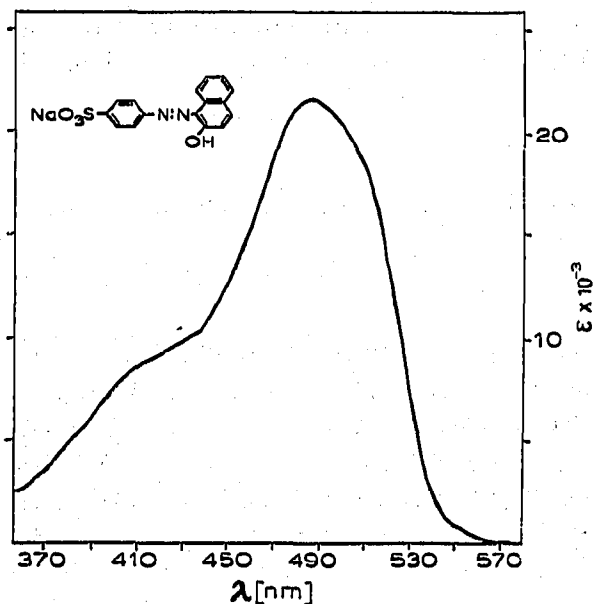


Fig. 2. Absorptionsspektrum vom  $\beta$ -Naphtholorange in Wasser;  $\lambda_{\max} = 485$  nm.

Fig. 3. Cellulose-Dünnschichtchromatogramm vom  $\beta$ -Naphtholorange (1),  $\beta$ -Naphthol (2) und der Sulfanilsäure (3). Fließmittelsystem: *n*-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5, organische Phase).

Aus dem Dünnschichtchromatogramm der Fig. 3 geht hervor, dass der selbst-dargestellte Farbstoff nach dem Umfällen aus methylalkoholischer Lösung mit Chloroform weitgehend frei von Nebenprodukten ist.

Zur Bestimmung der Sorptionskapazität wurde das Polyamidpulver mit Wasser angequollen, abfiltriert und auf dem Filter so lange mit Wasser ausgewaschen, bis alle monomeren und niedermolekularen Anteile entfernt waren. Danach wird das getrocknete Adsorbens mit der Farbstofflösung bekannter Konzentration behandelt, in ein Mikrochromatographierrohr übergeführt und vom nichtadsorbierten Farbstoff durch Auswaschen mit Wasser befreit. Die vom Polyamid adsorbierte und alkalisch eluierte Farbstoffmenge wurde ebenso wie der nichtadsorbierte Farbstoff photo-

metrisch bestimmt, wobei die Summe beider Messungen die Ausgangskonzentration ergeben soll. Es konnte in allen Fällen der Farbstoff quantitativ wiedergefunden werden. Das spricht dafür, dass die Verluste während der Chromatographie zu vernachlässigen sind und dass die Methode gut reproduzierbar ist.

## MATERIAL UND METHODEN

### *Reagenzien*

$\beta$ -Naphthol, Sulfanilsäure,  $\text{NaNO}_2$ , HCl, NaOH, Chloroform, Methanol, *n*-Butanol, Eisessig, Cellulosepulver (MN 300 UV), Seesand, Watte, Äthylalkohol 90 %ig.

### *Spezielle Geräte*

Dünnschichtchromatographische Ausrüstung von DESAGA (Heidelberg); Herstellung der Cellulosedünnschichten wie üblich<sup>17</sup> oder im Handverfahren durch Schütteln von 13 g Cellulosepulver mit 65 ml 90 %igem Äthylalkohol (vergällt mit 1 % Petroläther) in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben und Ausgießen auf die Platte<sup>18</sup>. Mikrochromatographierohre (Normschliff Glasgeräte, 6980 Wertheim, Deutschland).

### *Untersuchungssubstanzen*

Polyamidpulver der Firmen Macherey, Nagel und Co.; Woelm; Roth; Bayer; BASF.

### *Herstellung des Farbstoffes*

Die Herstellung des  $\beta$ -Naphtholorange erfolgt in üblicher Weise<sup>19</sup>, die Reinigung durch Auflösen in Methylalkohol und Ausfällen mit Chloroform. Vierhundert Milligramm des getrockneten Farbstoffs werden in 500 ml dest. Wasser gelöst. Drei Milliliter dieser Lösung, die 2,4 mg  $\beta$ -Naphtholorange entsprechen, in 50 ml Wasser besitzen eine Extinktion von 2,3 bei 485 nm (Ergebnis aus fünf Einzelmessungen).

### *Vorbereitung der Polyamidproben*

Man lässt die Pulverproben 2 Std. lang mit dest. Wasser quellen, filtriert das Pulver ab und wäscht es mit ca. 200–300 ml dest. Wasser aus, um monomere und niedermolekulare Anteile sowie das Feinstkorn zu entfernen. Wenn diese Beimengungen nicht restlos entfernt werden, kann die spätere photometrische Bestimmung durch die kleinen Partikel sehr gestört werden.

Das ausgewaschene Pulver wird anschliessend im Trockenschrank bei 70° 24 Std. lang getrocknet; nach dem Abkühlen werden von jedem Muster jeweils drei Proben zu 100 mg abgewogen.

### *Durchführung*

Jede Probe von 100 mg wird mit 3 ml der Farbstofflösung versetzt und 2 Std. lang unter öfterem Umschütteln auf den Farbstoff einwirken gelassen. Wie aus Vorversuchen ermittelt wurde, ist nach dieser Zeit die Sättigung des Polyamids erreicht. Nun überführt man das Gemisch in vorbereitete Mikrochromatographierohre (Fig. 4), lässt die Farbstofflösung in einen 50 ml fassenden Messkolben laufen und wäscht die

Säulenfüllung so lange mit dest. Wasser (10–20 ml) nach, bis dieses farblos abläuft. Nach dem Auffüllen zur Marke wird die vom Polyamidpulver nicht adsorbierte Farbstoffmenge photometrisch gegen eine entsprechend bereitete Kompensationslösung bestimmt.

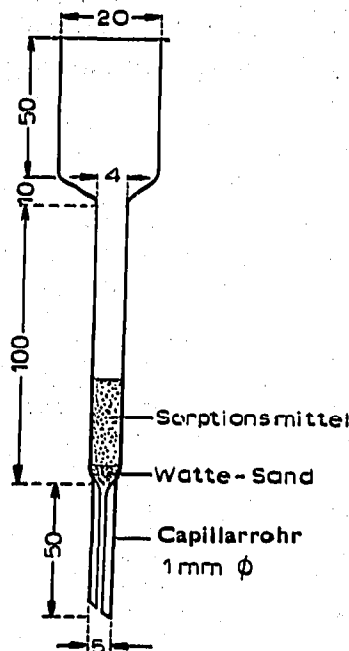


Fig. 4. Mikrochromatographierohr.

Zur Ermittlung der adsorbierten Farbstoffmenge wird die Säule mit ca. 10 ml methyllkoholischer Natriumhydroxidlösung (1 g NaOH in 1 l 70 %igem Methyllkohol) zur Desorption des Farbstoffes eluiert und das Eluat in einem 50 ml fassenden Messkolben, in den 0.5 ml verd. Essigsäure (1 Teil Eisessig + 1 Teil 70 %igem Methyllkohol) vorgelegt wurde, aufgefangen. Nach Auffüllen des Volumens zur Marke wird die eluierte Farbstoffmenge ebenfalls durch Bestimmung der Extinktion bei 485 nm gegen eine entsprechend bereitete Kompensationslösung gemessen. In einigen Fällen ist es erforderlich, die resultierenden Farbstofflösungen evtl. zu verdünnen, um in den einwandfrei messbaren Extinktionsbereich zu kommen.

Aus den erhaltenen Extinktionswerten der adsorbierten und nichtadsorbierten Farbstoffmenge wird die Sorptionskapazität ermittelt, indem die Mikromole des adsorbierten Farbstoffs errechnet werden, die von 1 g Polyamidpulver festgehalten wurden ( $\beta$ -Naphtholorange MG 350,3).

Durch Bestimmung der Summe des adsorbierten und nichtadsorbierten Farbstoffs und Vergleich mit der eingesetzten Farbstoffmenge wird die einwandfreie Versuchsführung überwacht.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Durch die Adsorption von  $\beta$ -Naphtholorange an Polyamidpulver lässt sich die Sorptionskapazität dieses Adsorbens sehr gut bestimmen. Als ein Sorptionsmittel, das für die Polyamidchromatographie gut geeignet ist, sehen wir ein Material an, das über

eine Sorptionskapazität von 30–70  $\mu$ Mole Farbstoff/g Polyamidpulver verfügt. Höhere Kapazitäten sind erwünscht, niedere schränken die Anwendungsmöglichkeit sehr stark ein.

In der Tabelle I sind die aufgefundenen Sorptionskapazitäten von achtzehn verschiedenen Mustern Polyamidpulver zusammengestellt.

Die gemessene Kapazitäten stimmen mit den bei ENDRES UND HÖRMANN<sup>20</sup> gemachten Angaben nur in zwei Fällen der Testreihe überein, die meisten Proben besitzen eine wesentlich geringere Sorptionskapazität.

TABELLE I

SORPTIONSKAPAZITÄTEN VON POLYAMIDPULVER

PA = Polyamidpulver.

Material	Farbstoff				
	Zugesetzt	Nichtadsorbiert	Adsorbiert		
	(E)	(E)	E	mg/100 mg PA	$\mu$ Mole/g PA
BASF Divergan SZ	2.300	2.207	0.135	0.139	3.9
BAYER Durethan BK 31	2.300	2.125	0.150	0.155	4.4
MN SC < 0.160 mm	4.600	0.485	4.120	4.256	121.2
MN SC < 0.070 mm	2.300	1.307	0.998	1.030	29.4
MN SC 6 (2117)	2.300	1.090	1.235	1.276	36.4
MN SC 66	2.300	0.407	1.930	1.995	57.0
MN SC 6 < 0.160 mm	2.300	1.480	0.863	0.892	25.5
MN SC 6 < 0.070 mm	2.300	0.260	1.980	2.040	58.3
MN SC 6 < 0.070 mm	3.200	0.821	2.398	2.461	70.4
ROTH 2-9109	2.300	2.200	0.166	0.172	4.9
ROTH	2.300	2.173	0.153	0.158	4.5
WOELM SC (1965)	2.300	0.385	1.930	1.991	56.9
WOELM SC 177	2.300	0.898	1.426	1.472	42.1
WOELM SC (1966)	2.300	0.349	1.904	1.970	56.3
WOELM SC (1968)	2.300	0.958	1.348	1.391	39.8
WOELM SC 158	2.300	1.375	0.980	1.012	28.9
WOELM SC 327	2.300	0.862	1.475	1.521	43.6

Aus den Angaben der Tabelle I ist ersichtlich, dass sehr grosse Unterschiede in der Kapazität von Polyamidpulver bestehen können und dass auch Material vom gleichen Hersteller, das unter der gleichen Bezeichnung im Handel ist, chargenweis ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten besitzt. Offenbar ist die Herstellung einer stets gleichbleibenden Qualität beim Polyamid schwierig.

Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass einwandfreie Polyamidpulver über eine beachtliche Sorptionskapazität verfügen, die mit *ca.* 100  $\mu$ Mole/G Pulver weit über diejenige der üblichen Adsorbentien liegt, von denen ohne Überladung nicht mehr als nur einige Mikromole von der gleichen Menge Sorptionsmittel festgehalten werden können<sup>20</sup>.

Wenn man ein Polyamidpulver geringerer Qualität in konz. Salzsäure löst und das Polyamid mit wässrigem Methylalkohol wieder ausfällt, kann daraus ein Pulver hergestellt werden, das über eine bessere Kapazität verfügt<sup>17</sup>. Das gegenüber Farbstoff am wenigsten wirksame Material der untersuchten Proben, das Divergan SZ 9010 wurde umgefällt. Die Tabelle II zeigt die erzielte Verbesserung der Kapazität.

Wie aus den Angaben hervorgeht, kann aus einem Polyamidpulver niedriger Kapazität durch Umfällen eine Qualität mittlerer Sorptionskapazität auf eine einfache Weise hergestellt werden.

Zur Überprüfung haben wir die Sorptionskapazität auch mit einer anderen Substanz bestimmt, wobei wir auf die gleiche Menge Polyamidpulver (100 mg) eine Chlorogensäurelösung bekannter Konzentration einwirken liessen und die adsorbierte und nichtadsorbierte Menge dieses Naturstoffes durch Messung der Lichtabsorption bei 324 nm bestimmten. Am Beispiel des Polyamidmusters MN SC (Nr. 3) konnten wir zeigen, dass dieses gegenüber der Chlorogensäure eine Kapazität von 107  $\mu\text{Mole/g}$  besitzt, was grössenordnungsmässig mit dem Ergebnis des Farbstofftestes übereinstimmt und dass die Kapazität von der Art der zu adsorbierenden Verbindung unabhängig ist, sofern die für die Adsorption verantwortlichen funktionellen Gruppen in gleicher Zahl vorhanden sind. In dem Falle der Chlorogensäure sind die in *ortho*-Stellung zueinander stehenden phenolischen Hydroxylgruppen als nur eine chromatographisch wirksame Gruppe zu rechnen<sup>21</sup>.

TABELLE II

VERBESSERTE SORPTIONSKAPAZITÄT VON POLYAMIDPULVER

Material	Farbstoff		Adsorbiert		
	Zugesetzt	Nicht adsorbiert			
	(E)	(E)	E	mg/100 mg PA	$\mu\text{Mole/g PA}$
Divergan	2.300	2.207	0.135	0.139	3.9
Umgefällt	2.300	1.354	0.930	0.952	27.2

Die sich immer mehr ausweitende Anwendung des Polyamidpulvers in der chemischen Praxis und die sehr unterschiedlichen Qualitäten der Pulver des Handels und der Industrie rechtfertigen die Bemühungen um eine einfache und schnelle Bestimmung der für die Chromatographie und Analytik so überaus wichtigen Sorptionskapazität. Es scheint, dass die Beobachtungen über ein unterschiedliches Verhalten von Sorptionsmitteln nur für das Polyamid zutreffen, denn über anorganische Adsorbentien und Cellulosepulver zur Säulenchromatographie sind derartige Angaben nicht gemacht worden.

## DANK

Herrn Prof. Dr. O. NEUNHOEFFER danken wir für anregende Diskussion und Herrn Prof. Dr. B. EISTERT für die grosszügige Förderung der Arbeit durch Institutsmittel.

## ZUSAMMENFASSUNG

Durch Einwirkung von Farbstofflösungen bekannter Konzentration lassen sich die Sorptionskapazitäten von Polyamidpulver schnell und hinreichend genau bestimmen. Achtzehn verschiedene Muster Polyamid wurden untersucht, wobei unterschiedliche Kapazitäten gefunden wurden.



## LITERATUR

- 1 H. BATZER, *Chemiker Ztg.*, 76 (1952) 397.
- 2 V. CARELLI, A. M. LIQUORI UND A. MELE, *Nature*, 176 (1955) 70.
- 3 W. GRASSMANN, H. HÖRMANN UND K. HARTL, *Makromol. Chem.*, 21 (1956) 37.
- 4 W. GRASSMANN, H. ENDRES, W. PAUCKNER UND H. MATHES, *Ber.*, 90 (1957) 1125.
- 5 H. ENDRES, W. GRASSMANN UND M. OPELT, *Z. Physiol. Chem.*, 317 (1959) 21.
- 6 B. EISTERT, *Chemismus und Konstitution*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1948.
- 7 L. BONDARCZUK, *Internationale Union für reine und angewandte Chemie, Kommission für Makromoleküle, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Sektion I, Physik makromolekularer Stoffe, Vortrag I C 12*, Verlag Chemie, Weinheim, 1959/60.
- 8 G. LEHMANN, H.-G. HAHN UND P. MARTINOD, *Deut. Lebensm.-Rundschau*, 63 (1967) 144.
- 9 K. WEINGES, W. KALTENHÄUSER, H.-D. MARX, E. NADER, F. NADER, J. PERNER UND D. SEILER, *Ann. Chem.*, 711 (1968) 197.
- 10 L. HÖRHAMMER UND H. WAGNER, *Deut. Apotheker*, 14 (1962) 1.
- 11 K. WUCHERPFENNIG UND G. BRETTHAUER, *Weinberg Keller*, 9 (1962) 37; *Fruchtsaft-Ind.*, 7 (1962) 40.
- 12 K. WUCHERPFENNIG UND J. FRANKE, *Z. Lebensm.-Untersuch. -Forsch.*, 122 (1963) 22.
- 13 W. D. MCFARLAN, D. F. SWORD AND G. BLINOFF, *European Brewery Convention, Brussels, 1963*, Elsevier, Amsterdam, 1964.
- 14 G. HARRIES AND R. W. RICKETTS, *Inst. Brewing*, 65 (1959) 256, 418; 66 (1960) 313.
- 15 K. HERRMANN, *Weinberg Keller*, 10 (1963) 322.
- 16 W. GRASSMANN, H. HÖRMANN UND H. VON PORTATIUS, *Z. Physiol. Chem.*, 321 (1960) 120.
- 17 E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1967.
- 18 G. LEHMANN UND P. MARTINOD, *Z. Lebensm.-Untersuch. -Forsch.*, 130 (1963) 269.
- 19 L. GATTERMANN-TH. WIELAND, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 41. Aufl., Berlin, 1962.
- 20 H. ENDRES UND H. HÖRMANN, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 288.
- 21 H. ENDRES, *Z. Anal. Chem.*, 181 (1961) 331.

*J. Chromatog.*, 37 (1968) 422-430