

CHROM 15 218

## HOCHLEISTUNGS-GASCHROMATOGRAPHIE AN FLÜSSIGKRISTALL-GLASKAPILLAREN

### VI. EINFLUSS DER SELEKTIVITÄT AUF DIE ALTERNATION DER RETENTION VON ISOMEREN KOHLENWASSERSTOFFEN

LADISLAV SOJĀK\*

*Chemisches Institut Comenius Universität Mlynska dolina CH-2, 842 15 Bratislava (Tschechoslowakei)*

GUNTER KRAUS

*Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, 4020 Halle/Saale (D D R)*

und

PAVEL FARKAŠ und IVAN OSTROVSKY

*Chemisches Institut Comenius Universität Mlynska dolina CH-2 842 15 Bratislava (Tschechoslowakei)*

(Eingegangen am 19 Juli 1982)

---

#### SUMMARY

*High-resolution gas chromatography with liquid crystal glass capillaries VI Influence of selectivity on alternation of retention of isomeric hydrocarbons*

High-performance glass capillary columns with 4-methoxy-4'-ethoxyazoxybenzene as stationary phase were applied to the separation of isomeric C<sub>8</sub> alkylbenzenes and C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub> *n*-alkenes in the nematic and supercooled mesophase range. The relationship between selectivity and alternation of retention of substrates was investigated.

The optimum selectivity of the stationary phase was used for rapid separations of isomeric xylenes and C<sub>10</sub>–C<sub>14</sub> *n*-alkenes.

---

#### EINLEITUNG

In vorangegangenen Arbeiten haben wir nematische, smektische und cholesterische Mesophasen für die Trennung von isomeren Kohlenwasserstoffen untersucht. Dabei spielte der von uns beobachtete Einfluss der Alternation der Retention von Substraten in homologen Reihen auf die relative Retention der Isomere eine bedeutende Rolle<sup>1, 2</sup>. Die grösste Selektivität für die Trennung von Lageisomeren wurde an nematischen Mesophasen gefunden. In gleicher Richtung zeigt sich eine Zunahme der Alternation der Retention. Der Zusammenhang zwischen Alternation und Selektivität in Folge des nur geringen Einflusses verschiedener Mesophasen ist nicht immer deutlich erkennbar. Da dieser Effekt jedoch für die Trennung von isomeren Kohlenwasserstoffen sehr wichtig ist, sollte er am Beispiel der Trennung von Lage- und geo-

metrischen isomeren *n*-Alkenen an einer hochselektiven stationären Phase untersucht werden.

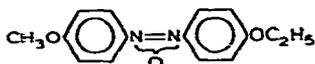
Vigalok *et al.*<sup>3</sup> beschreibt für nematisches 4-Methoxy-4'-ethoxyazoxybenzen (MEAB) eine hohe Selektivität für *p*-/*m*-Xylene von  $\alpha = 1.13$ . Diese flüssigkristalline Phase wurde von uns unter den Bedingungen der Hochleistungs-Gaschromatographie für die Trennung isomerer Kohlenwasserstoffe eingesetzt und der Einfluss der Selektivität auf die Alternation der Retention von isomeren *n*-Alkenen untersucht.

## EXPERIMENTELLES

Als Substrate wurden Modellmischungen aller isomeren C<sub>8</sub>-Alkylbenzene sowie aller isomeren C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-*n*-Alkene zusammen mit den entsprechenden *n*-Alkanen eingesetzt. Die Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-Gaschromatographen F 11 mit Flammenionisationsdetektor und Wasserstoff als Trägergas (35 cm sec<sup>-1</sup>) durchgeführt.

Das Retentionsverhalten wurde an einer 90 m × 0.25 mm I.D. Glaskapillare, mit 20% stationärer Phase in Chloroform dynamisch belegt, gemessen. Sie bestand aus weichem Na-Ca-Glas (Typ Umhost; Kavalier, Hostomice, Tschechoslowakei) und wurde nach Ätzung mit HCl-Gas im Stickstoffstrom bei 150°C desaktiviert.

Die Effektivität dieser Säule für *trans*-2-Tridecen bei 95°C und einem Kapazitätsverhältnis von  $k = 6.2$  betrug  $n = 230,000$  theoretische und  $N = 170,000$  effektive Böden. Als stationäre Phase diente MEAB mit einem nematischen Bereich von 95.8–148°C (unterkühlbar bis 70°C).



Für schnelle Trennungen wurde eine Glaskapillare von 20 m × 0.25 mm I.D. verwendet. Die Effektivität dieser Säule für *trans*-2-Tridecen betrug bei 65°C und  $k = 17.6$ ,  $n = 48,000$  und  $N = 43,000$ .

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### Trennung von isomeren C<sub>8</sub>-Alkylbenzenen

Nematische Phasen zeigen im unterkühlten Bereich eine hohe Selektivität für die Trennung von *p*-/*m*-Xylen. Bei bisherigen Untersuchungen an der eingesetzten flüssigkristallinen Phase MEAB wurde nicht in diesem Bereich gearbeitet.

Messungen im Temperaturbereich von 90–42°C ("supercooled") ergaben eine Verschiebung der Retention von *p*-Xylen von der Mitte zwischen *m*- und *o*-Xylen ( $\alpha_{p-m} = 1.13$ ) zur Koelution mit *o*-Xylen ( $\alpha_{p-m} = 1.25$ ). Dabei war jedoch der unterkühlte Bereich unterhalb 70°C nur kurze Zeit stabil. Die Chromatogramme sind in Fig. 1 zu sehen, die Temperaturabhängigkeit der  $\alpha$ -Werte für *p*-/*m*-Xylen und *o*-/*p*-Xylen ist in Fig. 2 dargestellt. Diese Resultate zeigen zwar die ausserordentlich hohe Selektivität für die Trennung der *p*-/*m*-Xylene, wirken sich jedoch ungünstig auf die Trennung der *o*-/*p*-Xylene aus. Die optimale Selektivität dieser Phase für isomere Xylene liegt kurz unter ihres Schmelzpunktes.

Schnelle Trennungen von isomeren Xylenen an nematischer Phase mit  $\alpha_{p-m} =$

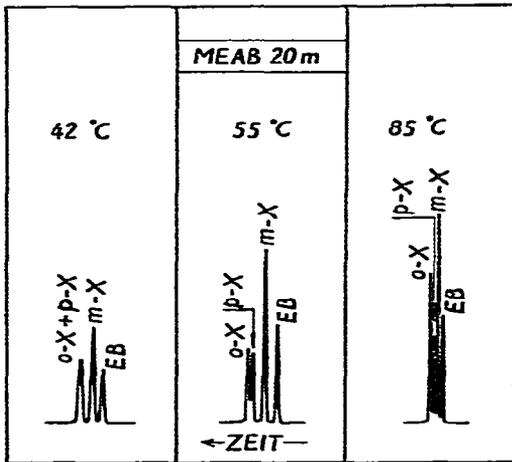


Fig 1 Trennung von isomeren  $C_9$ -Alkylbenzenen an 20-m Glaskapillare mit MEAB bei 85 55 und 42°C  
X = Xylen, EB = Ethylbenzen

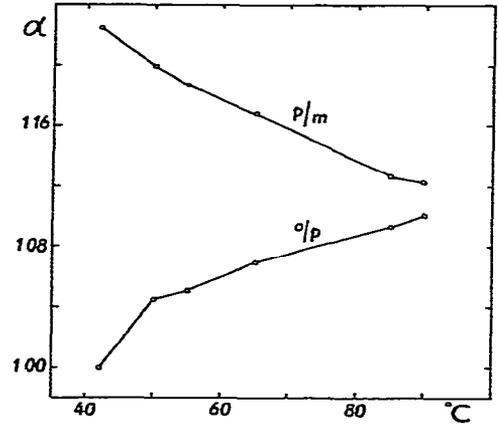


Fig. 2 Temperaturabhängigkeit der Trennfaktoren  $\alpha$  für  $p$ -/ $m$ - und  $o$ -/ $p$ -Xylene an MEAB

1.09 gelangen an kurzer Glaskapillare von  $6 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm I D}$  in etwa  $4 \text{ min}^4$ . Die Verwendung von MEAB ermöglicht eine Verkürzung der Analysenzeit auf etwa 1 min (Fig 3). Durch Verbesserung der instrumentellen Seite (Totzeit,  $t_M = 30 \text{ sec}$ ) konnte diese Retentionszeit noch verkürzt werden.

#### Trennung von isomeren $C_{10}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen

In Fig. 4-8 sind die Chromatogramme der Trennungen von  $n$ -Decenen,  $n$ -Undecenen,  $n$ -Dodecenen,  $n$ -Tridecenen,  $n$ -Tetradecenen mit den entsprechenden  $n$ -Alkanen zu sehen, die Retentionsindices und ihre Temperaturkoeffizienten sind in Tabelle I zusammengestellt. Für die Optimierung der Isomerentrennung wurde die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Retention der *cis*- und *trans*-Isomere ausgenutzt<sup>5-7</sup>. Die Identifizierung erfolgte auf der Basis von Struktur-Retentions-

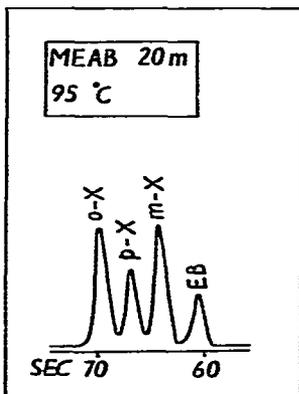


Fig 3 Trennung von isomeren  $C_8$ -Alkylbenzenen an 20-m Glaskapillare mit MEAB bei 95°C und linearen Geschwindigkeit  $\bar{u} = 60 \text{ cm/sec}$  Wasserstoff

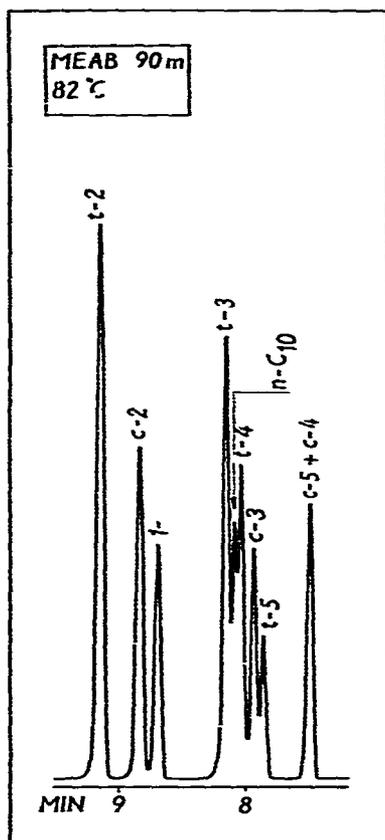


Fig. 4. Trennung von isomeren *n*-Decenen und *n*-Decan an MEAB bei 82°C *c*- = *cis*-; *t*- = *trans*-, 1 = 1-Alken; *n*-C<sub>10</sub> = *n*-Decan.

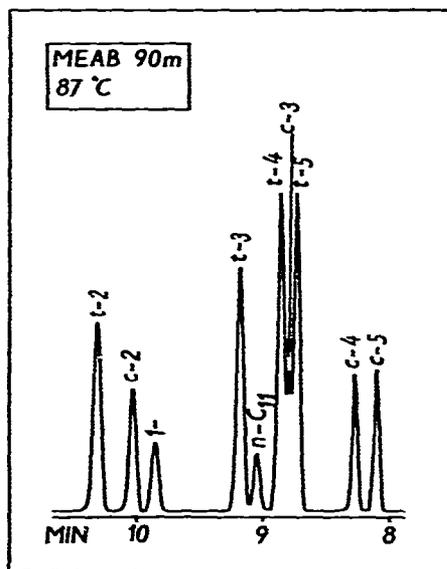


Fig. 5 Trennung von isomeren *n*-Undecenen und *n*-Undecan an MEAB bei 87°C

Korrelationen. Homomorphiefaktoren der C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-*n*-Alkene in Abhängigkeit von der C-Zahl sind in Fig. 9 zu sehen.

Im Vergleich mit vorher gemessenen Werten an 4-*n*-Pentylacetophenon-(*O*-4-*n*-octyloxybenzoyloxim) (OBO)<sup>5</sup>, 5-*n*-Heptyl-2-(4-*n*-nonyloxy-phenyl)-pyrimidin (NPP)<sup>6</sup> und Cholesterylbutyrat (CHOB)<sup>7</sup> ist zu erkennen, dass eine stärkere Alternation in homologen Reihen und auch bei Lageisomeren vorliegt, wodurch eine komplexere Betrachtung ermöglicht wird. Die Selektivität von Flüssigkristallen für die Trennung von lageisomeren *n*-Alkenen vergrößert sich im allgemeinen mit der Verschiebung der Doppelbindung von der Mitte zum Ende des Moleküls. Dieser fließende Vorgang wird durch den Alternationseffekt unterbrochen. Die Alternation der Retention wurde gefunden für alle untersuchten homologen Reihen der *trans*-, *cis*- und 1-Alkene sowie für *n*-Alkane. In Fig. 9 ist zu sehen, dass die Retention größer ist bei:

(i) *trans*-*n*-Alkenen mit geradzahigen Kohlenstoffketten und geradzahiger Lage der Doppelbindung

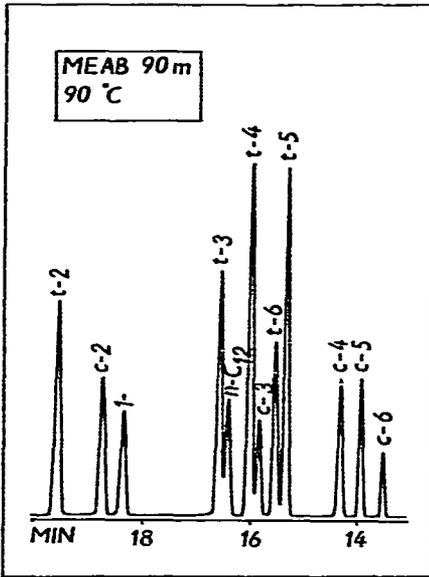


Fig. 6 Trennung von isomeren *n*-Dodecenen und *n*-Dodecan an MEAB bei 90 °C

(ii) *trans-n*-Alkenen mit ungeradzahligen Kohlenstoffketten und ungeradzahliger Lage der Doppelbindung

(iii) *cis-n*-Alkenen mit geradzahligen Kohlenstoffketten und ungeradzahliger Lage der Doppelbindung

(iv) *cis-n*-Alkenen mit ungeradzahligen Kohlenstoffketten und geradzahliger Lage der Doppelbindung

(v) 1-Alkenen mit ungeradzahligen Kohlenstoffketten

(vi) *n*-Alkanen mit geradzahligen Kohlenstoffketten (Fig. 10)

Eine Ursache für die hohe Selektivität von MEAB könnte u. a. in einer annähernd planaren Anordnung des Flüssigkristallmoleküls und in der ungeraden C-Zahl der Flügelgruppen zu suchen sein, wodurch eine optimale Wechselwirkung zwischen stationärer Phase und Substrat ermöglicht wird. Ähnliche Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur der Mesophase und ihrem chromatographischen Ver-

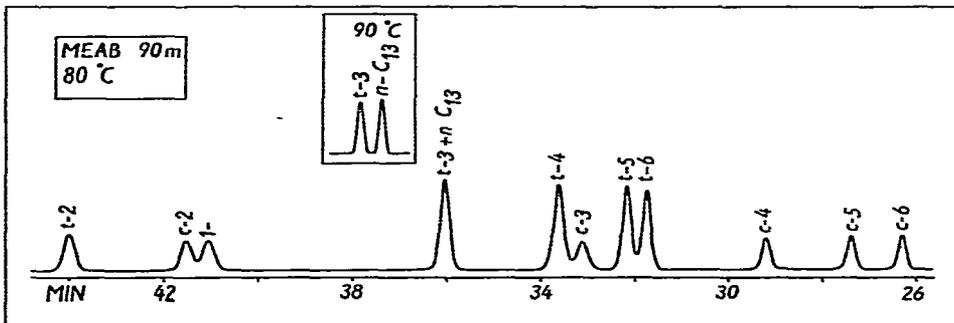


Fig. 7 Trennung von isomeren *n*-Tridecenen und *n*-Tridecan an MEAB bei 80 °C

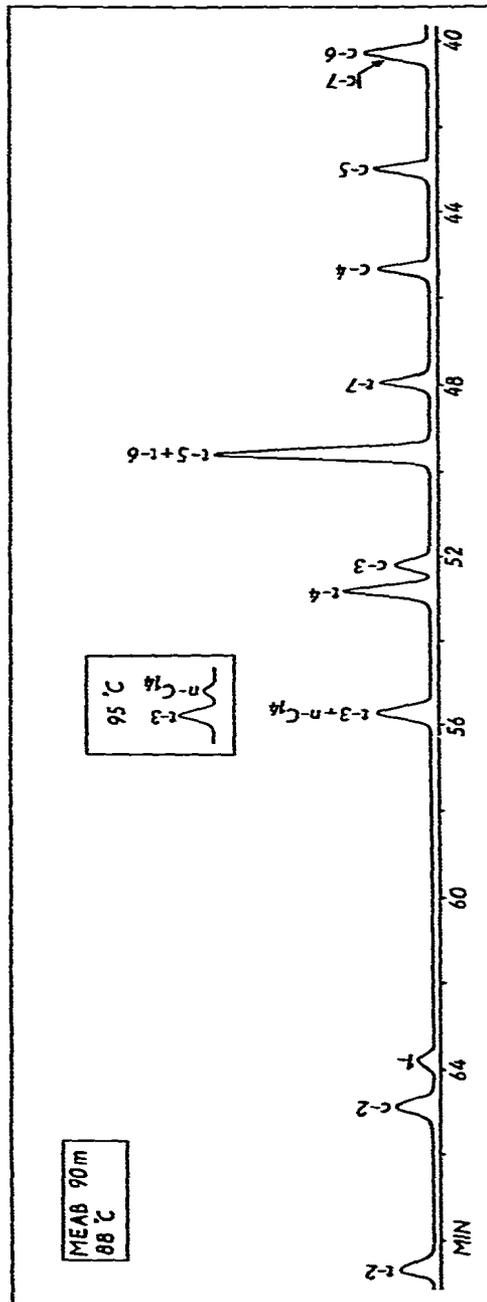


Fig. 8. Trennung von isomeren *n*-Tetradecenen und *n*-Tetradecan in MEAB bei 88°C

TABELLE I

RETENTIONSINDICES ( $I$ ) DER C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-*n*-ALKENE AN MEAB BEI 87°C UND DIE  $dI^{MEAB}/dT$ -WERTE FÜR DEN BEREICH 87-98°C

<i>n</i> -Alkene	$I_8^{MEAB}$	$dI^{MEAB}/dT$
<i>cis</i> -5-Decen	981 0	0 43
<i>cis</i> -4-Decen	981 0	0 45
<i>cis</i> -3-Decen	997 2	0 39
<i>cis</i> -2-Decen	1025 9	0 39
<i>trans</i> -5-Decen	994 1	0 25
<i>trans</i> -4-Decen	1000 0	0 20
<i>trans</i> -3-Decen	1004 3	0 23
<i>trans</i> -2-Decen	1033 4	0 20
1-Decen	1020 4	0 20
<i>cis</i> -5-Undecen	1070 8	0 46
<i>cis</i> -4-Undecen	1076 4	0 45
<i>cis</i> -3-Undecen	1093 0	0 40
<i>cis</i> -2-Undecen	1124 3	0 38
<i>trans</i> -5-Undecen	1090 5	0 31
<i>trans</i> -4-Undecen	1094 5	0 26
<i>trans</i> -3-Undecen	1103 3	0 22
<i>trans</i> -2-Undecen	1130 2	0 26
1-Undecen	1119 9	0 23
<i>cis</i> -6-Dodecen	1159 6	0 60
<i>cis</i> -5-Dodecen	1166 2	0 53
<i>cis</i> -4-Dodecen	1171 3	0 55
<i>cis</i> -3-Dodecen	1191 1	0 54
<i>cis</i> -2-Dodecen	1222 8	0 43
<i>trans</i> -6-Dodecen	1187 8	0 36
<i>trans</i> -5-Dodecen	1185 2	0 40
<i>trans</i> -4-Dodecen	1193 5	0 32
<i>trans</i> -3-Dodecen	1200 0	0 34
<i>trans</i> -2-Dodecen	1231 3	0 24
1-Dodecen	1219 3	0 26
<i>cis</i> -6-Tridecen	1255 0	0 61
<i>cis</i> -5-Tridecen	1261 3	0 55
<i>cis</i> -4-Tridecen	1270 6	0 51
<i>cis</i> -3-Tridecen	1290 0	0 44
<i>cis</i> -2-Tridecen	1323 5	0 37
<i>trans</i> -6-Tridecen	1283.1	0 35
<i>trans</i> -5-Tridecen	1285 2	0 34
<i>trans</i> -4-Tridecen	1291 5	0 30
<i>trans</i> -3-Tridecen	1301 6	0 24
<i>trans</i> -2-Tridecen	1330 5	0 22
1-Tridecen	1320 4	0 19
<i>cis</i> -7-Tetradecen	1350 4	0 55
<i>cis</i> -6-Tetradecen	1349 8	0 61
<i>cis</i> -5-Tetradecen	1359 9	0 53
<i>cis</i> -4-Tetradecen	1368 4	0 51
<i>cis</i> -3-Tetradecen	1390 1	0 43
<i>cis</i> -2-Tetradecen	1422 9	0 36
<i>trans</i> -7-Tetradecen	1377 0	0 39
<i>trans</i> -6-Tetradecen	1382.4	0 34
<i>trans</i> -5-Tetradecen	1382 4	0 34
<i>trans</i> -4-Tetradecen	1392.0	0 25
<i>trans</i> -3-Tetradecen	1400 0	0 26
<i>trans</i> -2-Tetradecen	1431 3	0 18
1-Tetradecen	1420 3	0 19

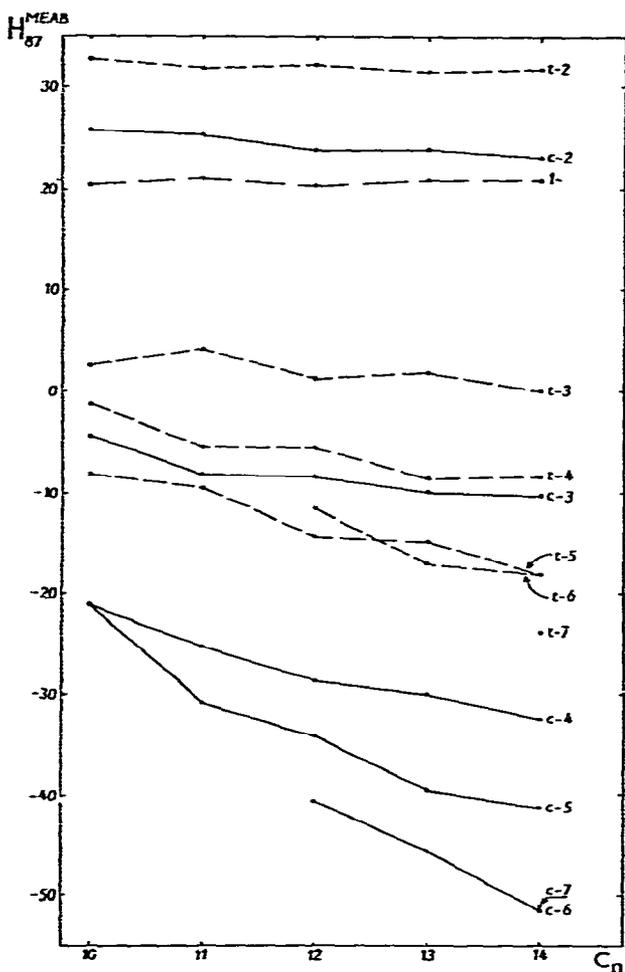


Fig. 9. Abhängigkeit der Homomorphiefaktoren ( $H$ ) der  $C_{10}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen von der C-Zahl ( $C_n$ ) an MEAB bei  $8^\circ\text{C}$ .

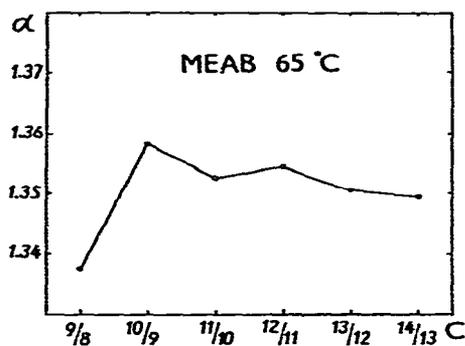


Fig. 10. Abhängigkeit der Trennfaktoren  $\alpha$  von der Zahl der Kohlenstoffatome für  $C_8$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkane an 20-m Glaskapulare mit MEAB bei  $65^\circ\text{C}$ .

halten werden an anderer Stelle diskutiert<sup>8</sup>. Das wird bestätigt durch einen Vergleich der  $\alpha$ -Werte von isomeren  $n$ -Alkenen an nichtplanarem OBO und annähernd planarem MEAB in Fig. 11. Die grössere Alternation der Retention an MEAB zeigt die stärkere Wechselwirkung zwischen Substrat und stationärer Phase insbesondere für Substratmoleküle mit linearerer Struktur, d.h. grösserem Länge/Breite-Verhältnis (Fig. 12 und 13). Die Amplitude der Alternation der Retention verkleinert sich mit zunehmender C-Zahl und mit der Verschiebung der Doppelbindung von der Mitte zum Ende des  $n$ -Alkenemoleküls.

Die Änderungen der Selektivität für lageisomere  $n$ -Alkene mit der C-Zahl beeinflussen die Trennung von komplexen Isomergemischen. Der Alternationseffekt bei Trennungen von lageisomeren  $n$ -Alkenen zeigt sich deutlicher bei der Trennung

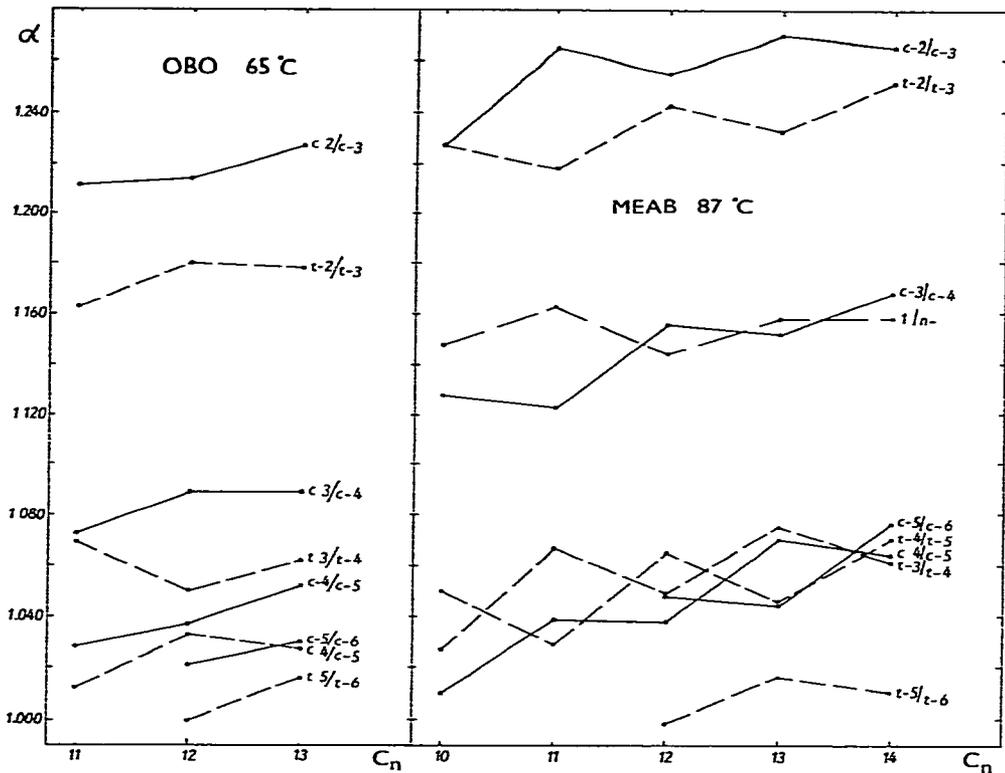


Fig 11 Trennfaktoren  $\alpha$  von  $C_{11}$ - $C_{13}$ - $n$ -Alkenen an OBO und  $C_{10}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen an MEAB

von Isomeren mit der Doppelbindung in der Mitte der Molekülkette, die an üblichen stationären Phasen ein ähnliches Retentionsverhalten zeigen (Fig 14)

Am Isomerenpaar *trans*-4-/*trans*-5-Decen ist der Alternationseffekt besonders signifikant. Während an üblichen stationären Phasen aufgrund des Propyleffektes *trans*-4- vor *trans*-5-Decen eluiert wird, zeigte sich an bisher untersuchten Mesophasen eine Umkehrung der Retentionsfolge, d. h. *trans*-5- vor *trans*-4-Decen, infolge grosserer Selektivität für *trans*-4-Decen. Bei der Trennung von diesen Isomeren an MEAB, durch Vergrößerung der Selektivität der Mesophase, zeigt sich die Vergrößerung der Retention von *trans*-4-Decen noch deutlicher, sodass *trans*-4- nach *cis*-3-Decen eluiert (Fig 4). Für isomere *cis*-Decene zeigt sich der Alternationseffekt am deutlichsten bei der Trennung von *cis*-5-/*cis*-4-Decenen. Infolge der dadurch bewirkten grosseren Retention von *cis*-5-Decen kommt es zur Koelution mit *cis*-4-Decen, obwohl eine hohe Effektivität der Trennsäule vorliegt.

Das an OBO und NPP gefundene anomale Retentionsverhalten für *trans*-6- nach *trans*-5-Dodecen ist an MEAB durch Vergrößerung der Selektivität der stationären Phase noch deutlicher erkennbar (Fig 6). Bei *cis*-Dodecenen zeigt sich die Selektivität von MEAB durch Vergrößerung der Retention von *cis*-5-Dodecen, sodass dieses Isomere in der Mitte zwischen *cis*-4- und *cis*-6-Dodecen eluiert wird.

Bei der Trennung von isomeren  $n$ -Tetradecen ist der Alternationseffekt wieder sehr deutlich und zeigt sich in der Vergrößerung der Retention von *trans*-6- und *cis*-7-Tetradecen, was zur Koelution von *trans*-6- und *trans*-5- und Elution von *cis*-7- nach *cis*-6-Tetradecen führt (Fig 8).

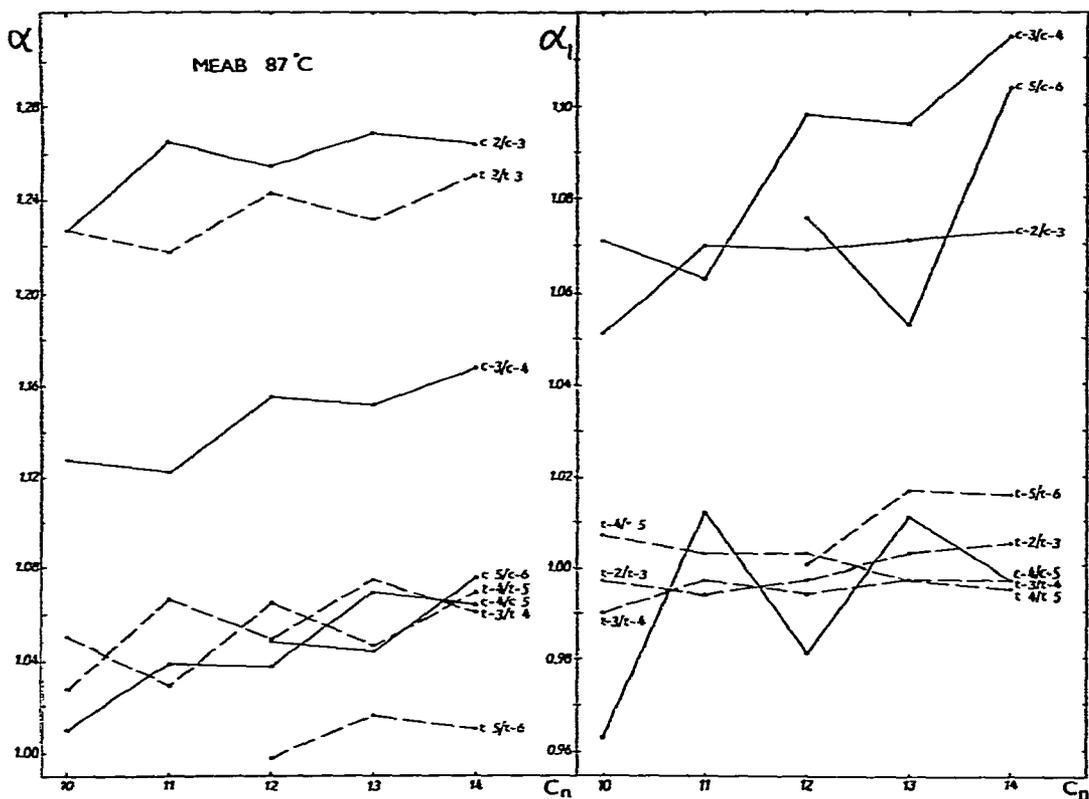


Fig. 12. Trennfaktoren  $\alpha$  an MEAB und korrespondierende Länge/Breite-Verhältnisse der Moleküle  $\alpha_1$  von lageisomeren  $C_{10}$ - $C_{14}$ -*n*-Alkenen

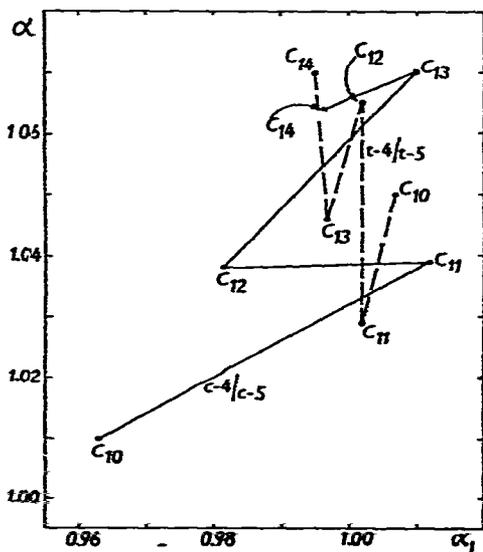


Fig. 13. Abhängigkeit der Trennfaktoren  $\alpha$  an MEAB von korrespondierende Länge/Breite-Verhältnisse der Moleküle  $\alpha_1$  der *cis*-4/*cis*-5 und *trans*-4/*trans*-5- $C_{10}$ - $C_{14}$ -*n*-Alkenen.

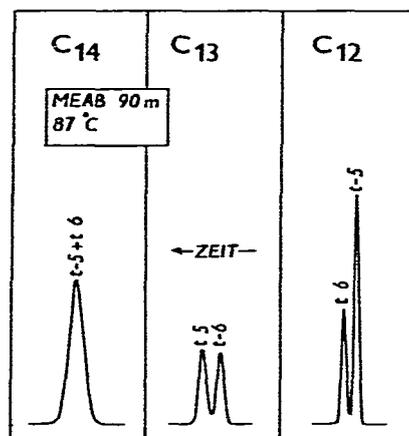
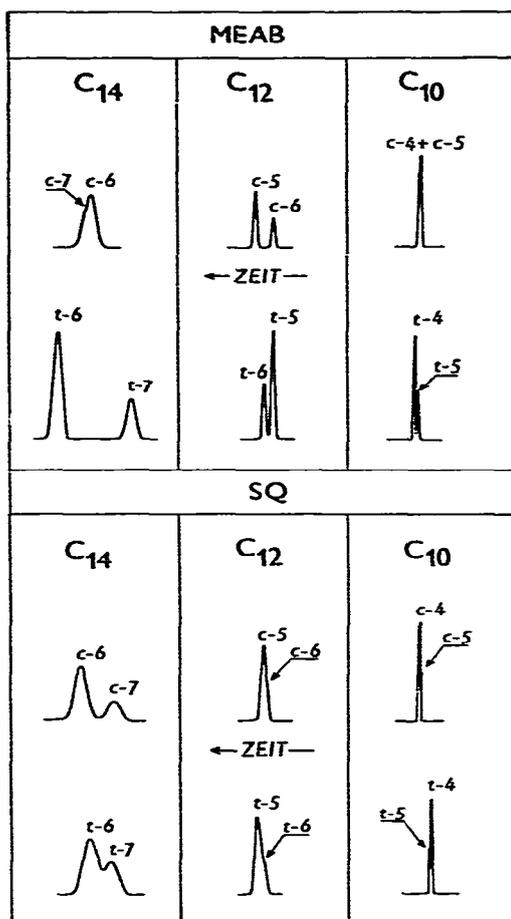
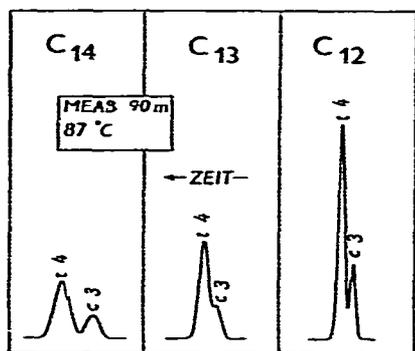
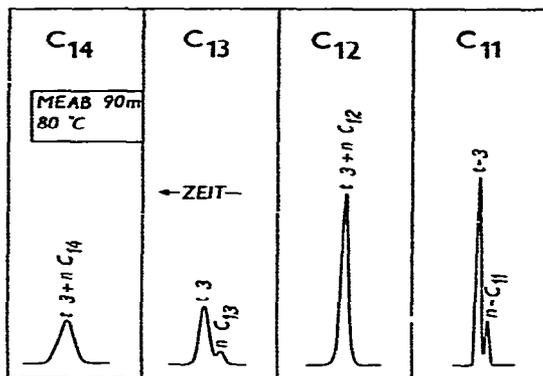


Fig. 14 Trennung von isomeren  $C_{10}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen mit der Doppelbindung in der Mitte der Molekülkette an MEAB und Squalan (SQ) bei  $90^{\circ}\text{C}$  ( $n_{\text{squalan}} \approx n_{\text{MEAB}}$ )

Fig. 15 Trennung von *trans*-5- und *trans*-6- $C_{12}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen an MEAB bei  $87^{\circ}\text{C}$

Die Abhängigkeit der Alternation von der C-Zahl bei der Trennung von isomeren  $n$ -Alkenen wird an folgenden Beispielen deutlich. In Fig. 15 ist die Trennung von *trans*-5-/*trans*-6- $C_{12}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen zu sehen. Durch den Alternationseffekt wird *trans*-6- nach *trans*-5-Dodecen eluiert, bei  $C_{13}$ - $n$ -Alkenen ist die Reihenfolge *trans*-6- vor *trans*-5-Tridecen. Die entsprechenden Tetradecene zeigen entgegen den Regeln für die Retention von Isomerenpaaren eine Koelution infolge der durch die Alternation bewirkten größeren Retention für *trans*-6-Tetradecen. Für die Trennung von *cis*-3- und *trans*-4- $C_{12}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen (Fig. 16) wurde die beste Trennung bei Isomeren mit geradzahligem C-Zahl gefunden, was zeigt, dass der Alternationseffekt für *trans*-4-Dodecen stärker ist als für *cis*-3-Dodecen. Ein anderes Beispiel ist in Fig. 17 zu sehen. An der Trennung von  $C_{11}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkanen und von *trans*-3- $n$ -Alkenen ist erkennbar, dass bessere Trennungen für diese Kohlenwasserstoffe mit ungeradezahliger C-Zahl infolge der durch die Alternation bewirkten größeren Retention für *trans*-3-Undecen und *trans*-3-Tridecen gefunden werden.

Fig. 16 Trennung von *cis*-3- und *trans*-4- $C_{12}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen an MEAB bei 87°CFig. 17 Trennung von *trans*-3- $n$ -Alkene und  $C_{11}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkanen an MEAB bei 80°C

### SCHLUSSFOLGERUNGEN

Der Effekt der Alternation der Retention wurde für alle untersuchten homologen Reihen von isomeren  $n$ -Kohlenwasserstoffen gefunden. Er steigt mit wachsender Selektivität der Mesophase und beeinflusst nur Isomerentrennungen in Trennsystemen von hoher Effektivität. Infolge dieses Effektes wurde eine "normale" Retentionsfolge von *trans*-5- vor *trans*-4-Decen beobachtet.

Die hohe Selektivität der Trennphase ermöglicht eine schnelle Trennung der  $C_8$ -Alkylbenzene in etwa 1 min. Dabei wird mit zunehmender Selektivität der stationären Phase mit abnehmender Temperatur eine Koelution von *p*- mit *o*-Xylen erreicht.

### DANK

Die Autoren danken Herrn Professor Dr. M. S. Vigdergauz (Universität Kuryshev, UdSSR) für anregende Diskussionen und die Überlassung der stationären Phase.

### ZUSAMMENFASSUNG

Hochleistungs-Glaskapillaren mit 4-Methoxy-4'-ethoxyazoxybenzen als stationärer Phase wurden im nematischen und unterkühlten Mesophasenbereich zur Trennung von isomeren Alkylbenzenen und  $n$ -Alkenen eingesetzt. Der Zusammenhang zwischen Selektivität und Alternation der Retention von Substraten wurde untersucht.

Die optimale Selektivität der stationären Phase wurde für schnelle Trennungen von isomeren  $C_8$ -Alkylbenzenen und isomeren  $C_{10}$ - $C_{14}$ - $n$ -Alkenen ausgenutzt.

### LITERATUR

- 1 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovsky und E. Kráľovičová, *J Chromatogr.*, 234 (1982) 347.
- 2 L. Soják, G. Kraus, P. Farlaš und I. Ostrovsky, *J Chromatogr.*, 238 (1982) 51.
- 3 R. V. Vigalok, N. A. Pal'khov, G. A. Sechasova, G. G. Maidachenko und M. S. Vigdergauz, *Usp. Izv. Khromatogr.*, 3 (1973) 34.
- 4 G. Kraus und M. Schierhorn, *J High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 4 (1981) 123.
- 5 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovský, E. Kráľovičová und J. Krupčík, *J Chromatogr.*, 206 (1981) 463.
- 6 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovsky, E. Kráľovičová und J. Krupčík, *J Chromatogr.*, 206 (1981) 475.
- 7 L. Soják, G. Kraus, I. Ostrovsky, E. Kráľovičová und P. Farlaš, *J Chromatogr.*, 219 (1981) 225.
- 8 G. Kraus, L. Soják, M. Schierhorn, K. Mohr und H. Zschke, in Vorbereitung.