

CHROM. 15,692

FLÜSSIGCHROMATOGRAPHISCHE STOFFKLASSENTRENNUNG HÖHERSIEDENDER AROMATEN MIT HILFE VON CHARGE-TRANSFER-KOMPLEX BILDENDEN KOMPAKTPHASEN*

GÜNTER EPPERT* und IRENE SCHINKE

VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", 4220 Leuna (D.D.R.)

(Eingegangen am 12. Januar 1983)

SUMMARY

Liquid chromatographic separation of classes of higher boiling aromatic compounds by means of compact phases that form charge-transfer complexes

The outstanding suitability of the charge-transfer adsorption in the separation of compound classes by the formation of π - π complexes with higher boiling aromatic compounds of complicated petroleum hydrocarbons could be demonstrated. 2,4,6-Trinitrophenylamino groups bonded by propyl spacer bridges to spheric silica gel served as an preferred acceptor.

On the basis of the previously introduced term for the compound class or group selectivity $\log \sigma_G$, the conditions for the separation of the aromatic compounds into subclasses as well as the influence of the eluent on the selectivity and on the number of theoretical plates are discussed.

The behaviour of hetero compounds and the nature of relevant adsorptive interactions are dealt with.

Various examples demonstrate that the chromatographic analysis of compound classes of higher hydrocarbons can supply important information about the behaviour of the mixtures under technological conditions.

EINFÜHRUNG

Für die Charakterisierung von Kohlenwasserstoffvielkomponentensystemen besitzt neben der Spektrometrie vor allem die moderne Säulen-Flüssig-Chromatographie durch Molekültypen- (Stoffklassen-)Trennung mittels selektiver Kompaktphasen vielversprechende Möglichkeiten. Die grundsätzliche Problematik und einige theoretische Grundlagen haben wir bereits früher dargestellt¹.

Zur chromatographischen Trennung und Analyse der Haupt-Stoffklassen (Pa-

* Auszugsweise vorgetragen: 6. Internationales Symposium "Advances and Application of Chromatography in Industry", 16.-19. Sept. 1980, Bratislava (Plenarvortrag); AdW-DDR. Zentralinstitut für Organische Chemie, Berlin-Adlershof, 7. Sept. 1982 (Kolloquiumsvortrag); Tagung "Analytik hochsiedender Kohlenwasserstoffe", Friedrichroda/Reinhardsbrunn, Thüringen, 28. Nov.-1. Dez. 1982 (Hauptvortrag).

raffine, Olefine, Aromaten) eignet sich am besten aktiviertes Silikagel. Neben der Verdrängungsentwicklung²⁻⁵ wird für diese Aufgabe seit einiger Zeit verstärkt auch die Hochleistungs-Elutionschromatographie eingesetzt⁶⁻¹³. Im Ergebnis der Entwicklung finden Silikagele mit chemisch fixierten polaren organischen Gruppen für Stoffklassentrennungen von Kohlenwasserstoffen durch sogenannte Normalphasenchromatographie Anwendung¹⁴.

Der schnelle Informationsgewinn aus Hochleistungs-Kohlenwasserstoff-Trennungen steigt beträchtlich, je mehr es gelingt, die Haupt-Stoffklassen weiter in Unterklassen (Untergruppen) zu zerlegen und den Arbeitsablauf überdies durch Säulenschalttechniken zu rationalisieren¹⁵.

Eine Auftrennung höhersiedender Aromaten in Unterklassen lässt sich prinzipiell an Silikagel oder noch besser an Aluminiumoxid¹⁶⁻²³ durchführen. Gegenüber den rein anorganischen Adsorbentien haben organisch modifizierte Träger den beachtlichen Vorteil konstanter Aktivität. An den modifizierten Trägern kommt es kaum zu irreversiblen Adsorptionseffekten, und die Anwendung der Gradientenelution ist weitgehend problemlos.

Die Trennung der Aromaten in Unterklassen gelingt an Silikagelen mit gebundenen Amino- oder Cyanogruppen^{24,25}. Diese Gruppen erleichtern im übrigen die Abtrennung polarer Komponenten²⁶⁻²⁸. Auch die flüssig-flüssig-chromatographische Stoffklassentrennung von Aromaten ist möglich, z.B. mit Polyethylenglykol auf Silikagel²⁹.

Aufmerksamkeit verdienen insbesondere Phasen, die fixierte organische Charge-Transfer-Komplex bildende Gruppen tragen. In der modernen Säulen-Flüssigchromatographie wurden vorzugsweise Nitrofluorenimine³⁰⁻³³, Mono- and Dinitrophenylreste^{34-37,33} und Phthalsäure- bzw. Tetrachlorophthalsäureimid³⁸⁻⁴⁰ herangezogen. Inzwischen liegt eine Übersicht vor^{41,42}.

Mit der Stoffklassentrennung von Aromaten befasste sich in diesem Zusammenhang vor allem Holstein^{39,40}, wobei Kohle-, Roh- und Schieferöl sowie Destillate und Rückstände von Teeren untersucht wurden. Kürzlich erschien die Arbeit von Grizzle und Thomson³⁷.

Eine vorteilhafte Charge-Transfer-Komplex bildende Verbindung stellt Pikrinsäure dar. Sie wurde schon 1962 von Bálint^{43,44} zur säulenchromatographischen Stoffklassentrennung von Aromaten herangezogen. Die seinerzeit verwendete einfache Imprägnierung des Trägers mit der aktiven Komponente erschwerte ein rationelles Arbeiten ausserordentlich.

Versuche zur Umsetzung von Pikrylchlorid (1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzen) mit 3-Aminopropylsilylsilikagel zwecks chemischer Fixierung des Pikrinsäurerestes durch Matlin und Mitarb.^{45,46} lieferten nur schlechte Ausbeuten. Das bei diesen Versuchen als Base eingesetzte Pyridin erscheint wenig empfehlenswert (vgl. Lit. 47).

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung und Brauchbarkeit des 3-(2,4,6-Trinitrophenylamino)propylsilylsilikagels (Pikramidogels) für die Stoffklassentrennung bzw. zur Trennung höhersiedender Aromaten komplexer Erdölprodukte in Unterklassen ausführlich untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Geräte

Flüssigchromatograph des Typs 1084 B (Hewlett-Packard, U.S.A.) mit Festwellenlängendetektor, 254 nm, und Detektor variabler Wellenlänge; Eigenbauapparat⁴⁸.

Lösungsmittel und Reagenzien

n-Hexan (H) rein (VEB PCK Schwedt), über SiO₂ gereinigt; Methylenchlorid (MC) rein (VEB CK Bitterfeld); 3-Aminopropyltriethoxysilan (VEB Chemiewerk Nünchritz). Beide Lösungsmittel und das Silan wurden sorgfältig mittels Füllkörperkolonnen destilliert.

1-Fluor-2,4-dinitrobenzen (VEB Fluorwerke Dohna); 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenon, Schmelzpunkt, *F*: 252.5–254.5°C⁴⁹; 2-Cyanoethyltrichlorsilan, *F*: 34.5–35.2°C, *K*_{p20} = 103°C⁵⁰; Pikrylchlorid, *F*: 82–82.5°C⁵¹.

Träger

Silikagel. Sphärische Silikagele eigener Herstellung⁵² mit einer spezifischen Oberfläche *A*_s = 320 m²/g, einem spezifischen Porenvolumen *V*_p^{*} = 0.79 ml/g und einem mittleren Porendurchmesser \bar{D} = 12 nm (bestimmt durch Molekülgrössenausschluss-Chromatographie⁵³). Die in Lit. 52 und 48 angegebenen Werte für *V*_p^{*} und \bar{D} sind mit dem Faktor 0.554 zu multiplizieren.

3-Aminopropylsilylsilikagel (Aminogel, Träger I)^{54,56}. 19.1 g (0.086 mol) 3-Aminopropyltriethoxysilan und 25 g (0.063 mol SiOH) sphärisches Silikagel (20 h bei 120°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet) wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsschluss in 150 ml trockenem Toluol (getrocknet über Molekularsieb (MS) 4A) 40 h unter Argon refluxiert. Nach mehrmaligem gründlichen Waschen und Auskochen mit Toluol und Methanol erfolgten die Hydrolyse restlicher Ethoxygruppen durch 3-stündiges Rühren mit Wasser bei 60°C und Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei 80°C. Während der Hydrolyse sinkt der Kohlenstoffgehalt des Trägers etwa um den einer Ethoxygruppe entsprechenden Wert. Die Reaktion des Triethoxysilans mit dem Silikagel ist also im wesentlichen als bifunktionell anzusehen.

Die fertigen Träger wurden durch Elementaranalyse und Titration untersucht. Zur Titration dienten 100–200 mg Träger in 20 ml Eisessig. Nach Versetzen mit 0.1 *N* Perchlorsäure in Eisessig erfolgte die potentiometrische Rücktitration unter Verwendung von 0.1 *N* Natriumacetat-Eisessiglösung. Vom Wert des durch Elementaranalyse erhaltenen Kohlenstoffs wurde der Blindwert des Ausgangssilikagels subtrahiert.

Gebundene Aminopropylreste

	C (%)	Gebundene Aminopropylreste		
		mmol/g	μmol/m ²	Reste/nm ²
Titration	–	0.91	2.8	1.7
Kohlenstoff	3.0	0.91	2.8	1.7

(alle angegebenen Werte beziehen sich auf reines Silikagel)

3-(2,4,5,7-Tetranitrofluorenimino)propylsilylsilikagel³⁰ (Träger II). 2.9 g (0.008 mol) 2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenon und 5.0 g Aminogel wurden 24 h unter Rühren in trockenem Toluol refluxiert. Nach dem Absaugen erfolgten mehrmaliges gründliches Waschen und Auskochen mit Toluol und Acetonitril sowie Trocknung des fertigen Trägers im Vakuumtrockenschrank bei 80°C.

Nicht umgesetzte Aminopropylgruppen (Titration): 0.30 mmol/g. Hieraus errechnet sich ein Umsetzungsgrad von 63%, entsprechend 1.1 aktiven Resten/nm².

3-(2,4-Dinitrophenylamino)propylsilylsilikagel³⁵ (Träger III). 3 g (0.016 mol) 1-Fluor-2,4-dinitrobenzen in 25 ml Ethanol wurden zu einer Suspension von 5 g Aminogel in 60 ml 5%iger wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung getropft und 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach gründlichem Waschen mit Wasser, Methanol, Aceton und Ether erfolgte die Trocknung des fertigen Trägers im Vakuumtrockenschrank bei 80°C.

Nicht umgesetzte Aminopropylgruppen (Titration): 0.14 mmol/g. Hieraus errechnet sich ein Umsetzungsgrad von 83%, entsprechend 1.4 aktiven Resten/nm².

3-(2,4,6-Trinitrophenylamino)propylsilylsilikagel (Pikramidogel, Träger IV). 10 g Aminogel wurden in 90 ml 5%iger wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung suspendiert. Hierzu kamen unter Rühren tropfenweise 6 g (0.024 mol) Pikrylchlorid in 120 ml erwärmtem Propanol, und zwar zunächst 40 ml bei ca. 40°C, dann 40 ml bei der Temperatur θ (s. Tabelle IV) und nach 2 h noch die restlichen 40 ml. Insgesamt wurde 24 h erhitzt, danach abgekühlt, abgesaugt, mehrmals mit Methanol, Wasser, Aceton und Benzen gewaschen und bei 80°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beim Schütteln des fertigen Trägers mit Aceton muss letzteres völlig farblos bleiben.

Die nicht umgesetzten Aminopropylgruppen wurden durch Titration ermittelt.

2-Cyanoethylsilylsilikagel⁵⁴ (Cyanogel, Träger V). 37.3 g (0.2 mol) 2-Cyanoethyltrichlorsilan und 25 g (0.063 mol SiOH) sphärisches Silikagel (20 h bei 120°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet) wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss in 100 ml trockenem Toluol (getrocknet über MS 4A) und 12 ml trockenem Pyridin (getrocknet über MS 4A) 40 h unter Argon refluxiert. Nach dem Absaugen erfolgten mehrmaliges gründliches Waschen und Auskochen mit Toluol, Methylenchlorid und Methanol und schliesslich Waschen mit Methanol-Wasser (2:1), bis das Produkt völlig chloridfrei war.

Der, im Vakuumtrockenschrank bei 80°C getrocknete Träger ergab einen Kohlenstoffgehalt von 3.9%, entsprechend 2.2 aktiven Resten/nm².

Trennsäulenherstellung

Zur Trennsäulenherstellung diente in allen Fällen die Schwebesuspensions-technik^{57,48} mittels 1,2-Dibromethan-Dioxan Gemischen. Der Enddruck beim Füllen betrug 550 bar, die Fülldauer ca. 2.5 min.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Retentionsmechanismen

Die Stoffklassentrennung der Kohlenwasserstoffe durch Normalphasenchromatographie an Gelen mit chemisch fixierten Resten beruht wie bei reinem Silikagel auf Adsorptionsvorgängen. Während im letzteren Falle adsorptive Wechselwirkun-

gen zwischen Sorbat und Silanolgruppen bzw. reaktiven Silanolgruppenpaaren retentionsbestimmend werden^{58,59}, sind es an den Fixphasen adsorptive Wechselwirkungen des Sorbats mit Elektronendonatoren und -acceptoren bzw. Wasserstoffbrücken bildenden Protonen polarer organischer Reste.

Der Vorteil solcher Phasen gegenüber Silikagel besteht, wie erwähnt, darin, dass ihre Anwendung keiner Aktivierung bedarf, während die reproduzierbare Stoffklassentrennung von Kohlenwasserstoffen an den anorganischen Adsorbentien hinreichende und konstante Aktivität (bezogen auf oberflächengebundenes Wasser) erfordert.

Die Retentionszeit bestimmende Wirkung einiger aktiver Zentren der im Rahmen vorliegender Arbeit relevanten Fixphasen ist in Fig. 1 dargestellt. Fig. 1a veranschaulicht die Donator-Acceptorwirkung im Falle einer π - π -Wechselwirkung zwischen Aromaten und dem Pikramidorest sowie die Konkurrenzadsorption des Lösungsmittels. Voraussetzung für die Elektronenübertragung (Charge Transfer) zwischen den aromatischen Kernen ist bekanntlich ihre planare Konstellation. Sie kann sich an den hinreichend beweglichen Resten ohne weiteres ausbilden.

Der gleiche Mechanismus wird an Dinitrophenylamino- und Tetranitrofluoreniminoresten wirksam. Die Retentionszeiten (k_r -Werte) geeigneter Testaromaten stiegen von der Dinitrophenylamino- über die Pikramido- zur Tetranitrofluoreniminino-Phase stark an. Das bedeutet, dass die Festigkeit der Komplexbindung mit der Anzahl der Nitrogruppen des Acceptors wächst³¹. Dieser Effekt ist ausschlaggebender für die Retentionszeiten als der erreichte Umsetzungsgrad am Träger.

An entsprechenden Donatoren schliesst die Ladungsübertragung auch andere, z.B. n - π -Komplexe ein. Ferner kommen für die Wechselwirkung mit Heteroatomen nicht abgeschirmte Silanole und unumgesetzte Aminogruppen in Frage. Auch die

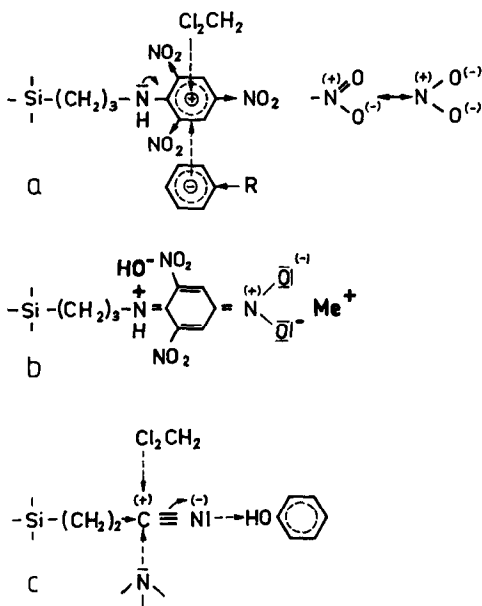


Fig. 1. Wirkungsweise aktiver Gruppen an polaren Fixphasen. Me^+ = Metall-Ion.

Nitrogruppen des Pikrylrestes, deren mesomere Struktur in Fig. 1 ebenfalls angedeutet wurde, stellen wegen ihres vergleichsweise hohen Dipolmomentes und ihrer Elektronenpolarisierbarkeit Adsorptionszentren dar. Da aber die Substitution der primären Aminogruppen mit Pikrylresten das Retentionsverhalten von Heteroverbindungen nicht wesentlich beeinflusst (s.u.), muss man annehmen, dass bevorzugt amini-sche Stickstoffgruppen in Erscheinung treten.

Bei Versetzen der Pikramidophasen mit verdünntem Alkali wurde eine intensive Rotfärbung infolge Bildung der chinoiden Nitronsäurestruktur beobachtet (Fig. 1b). Ein solcher *in situ* hergestellter Träger zeigte keine Beeinträchtigung der aromatischen Stoffklassenauftrennung.

Die Wechselwirkungen am Träger V (Cyanogel), Fig. 1c, sind verhältnismässig überschaubar. Es liegt ein einheitlicher organischer Rest sowie ein hoher Bedeckungsgrad (2.2 aktive Reste/nm²) vor. Die nur schwache Wechselwirkung zwischen aromatischen Kernen und Nitrilgruppen wird unter dem Einfluss des Elutionsmittels (MC) praktisch vollständig nivelliert (Tabelle I).

Tabelle I lässt ein (zur aromatischen Ringzahl nicht proportionales) Ansteigen der Kapazitätsfaktoren erkennen, das am Pikramidoträger stark, am Cyanoträger

TABELLE I

RETENTIONSVERHALTEN VON AROMATEN UND HETEROVERBINDUNGEN

Alle Kapazitätsfaktoren k_i wurden unter Verwendung des Standardgradienten (Tabelle II) bestimmt.

	k_i	
	Pikramidogel (Träger IV)	Cyanogel (Träger V)
Benzen	0.3	0.2
Naphthalen	1.4	0.3
Fluoren	4.1	0.4
Fluoranthen	9.8	0.7
1,2-Benzanthracen	10.7	1.0
Coronen	15.8	2.4
Thiophen	0.2	0.4
Di- <i>n</i> -butyldisulfid	0.4	0.4
<i>n</i> -Decylmercaptan	0.5	0.3
4-Isobutylphenyl-phenylsulfid	1.0	0.7
Diphenylether	1.1	1.0
Diphenylsulfid	1.2	0.4
Thiophenol	1.4	0.4
Dibenzofuran	2.0	0.8
N-Methylindol	3.4	2.7
Diphenylamin	9.1	7.0
Indol	10.7	8.8
N,N-Dimethyl-benzylamin	11.3	7.8
2-Methylmercapto-benzthiazol	12.0	10.5
Phenol	13.6	11.5
Benzylalkohol	14.7	12.5

nur gering ausgeprägt ist. Ferner ist offensichtlich, dass Heteroverbindungen mit S-, N- und O-Atomen im Molekül an beiden Trägern etwa analoges Retentionsverhalten aufweisen. Wie der Cyanoträger verhält sich auch der Aminoträger.

Auffallend sind die grossen Unterschiede zwischen Schwefel- und Stickstoffverbindungen. Während erstere aufgrund der geringen Elektronegativität (Elektronendichte) am Schwefel wenig Neigung zur Wechselwirkung zeigen, bewirkt die grössere Elektronegativität des Stickstoffs in allen Fällen eine starke Retardierung entweder unter der Wirkung freier Elektronenpaare oder über Wasserstoffbrücken. Bei Verbindungen vom Typ des Diphenylamins dominiert die Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken. Das erklärt z.B. den grossen Unterschied zum k_i -Wert des Diphenylethers. Phenol ist weniger sauer als Thiophenol, hat aber stärkere elektro- und nucleophile Eigenschaften. Es wird somit um ein Vielfaches mehr zurückgehalten als Thiophenol.

Stoffklassenselektivität

In der Flüssigchromatographie kennzeichnet man den Selektivitätskoeffizienten zweier Verbindungen 1 und 2 mit

$$\alpha = \frac{V''_{R2}}{V''_{R1}} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2^{(21)}}{K_1^{(21)}} = \frac{f_{2\infty}^{(1)}}{f_{1\infty}^{(1)}} \cdot \frac{f_{1\infty}^{(2)}}{f_{2\infty}^{(2)}} \quad (1)$$

V''_{Ri} ist das Nettoretentionsvolumen, k_i der Kapazitätsfaktor und K_i die Verteilungskonstante der indizierten Komponente i . Die in Klammern hochgestellten Ziffern beziehen sich auf die Phasen, $f_{i\infty}$ symbolisiert den auf reine Komponenten normierten Grenzaktivitätskoeffizienten in der kompakten (2) bzw. fluiden (1) Phase. Im Falle der Adsorptionschromatographie hat der rechts aussen stehende Faktor allerdings formalen Charakter.

Für den dekadischen Logarithmus des Selektivitätskoeffizienten wurde von uns vor einiger Zeit die Bezeichnung "Selektivität" vorgeschlagen¹. Bei einem Selektivitätskoeffizienten von eins ist keine Trennung möglich und somit die Selektivität des Systems null. Der auf zwei Verbindungstypen mit den funktionellen Gruppen F_1 und F_2 bezogene Selektivitätskoeffizient erhielt das Symbol σ .

Der Stoffklassen- oder Stoffgruppenselektivitätskoeffizient σ_G ist das Verhältnis der Nettoretentionswerte entsprechender Stoffklassenpeaks bzw. das Retentionswertverhältnis des ersten Vertreters der folgenden zum letzten Vertreter der vorhergehenden Stoffklasse oder Stoffgruppe (compound class, group type)¹.

Im Falle homologer Alkane der C-Zahl n_{CH_2} mit n_F beliebigen funktionellen Gruppen gilt¹

$$\log V''_{Ri} = -n_{CH_2} \Delta G_{CH_2}^0 / 2.3 RT - n_F \Delta G_F^0 / 2.3 RT + \log V_a m_K \quad (2)$$

ΔG^0 kennzeichnet die entsprechenden Inkremente der freien Standardenthalpie des Phasenübergangs (übrige Symbole siehe Symbolverzeichnis). Als funktionelle Gruppen können z.B. die aromatischen Grundstrukturen angesehen werden.

Aus Gleichung 2 erhält man nach Indizierung und Differenzbildung eine allgemeine Gleichung, in der V''_2 und V''_1 die Retentionsvolumina zweier beliebiger Verbindungen darstellen, die den homologen Reihen 2 und 1 angehören. Wenn Stoffklassen-

bzw. Stoffgruppengrenzgeraden vorliegen und der interessierende C-Zahl-Bereich durch Δn ausgedrückt wird, dann ergibt sich der allgemeine Ausdruck für die Stoffklassenselektivität Σ_G homologer Alkane mit den funktionellen Gruppen F gemäss:

$$\Sigma_G = \log \sigma_G = \log \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}} = - (n_{CH_2,2} \Delta G_{CH_2,2} - n_{CH_2,1} \Delta G_{CH_2,1}) / 2.3 RT - (n_{F2} \Delta G_{F2} - n_{F1} \Delta G_{F1}) / 2.3 RT \quad (3)$$

Es genügt hier, den Fall $n_F = 1$ zu betrachten. Dann vereinfacht sich das zweite Glied in Gleichung 3, die sog. Nullselektivität, d.h.

$$\log \sigma_0 = -\Delta \Delta G_F / 2.3 RT \quad (4)$$

$\log \sigma_0$ stellt eine dimensionslose Grösse der Differenz der freien Standardenthalpien für die Stoffklassenfunktionen dar. Stoffklassenselektivität und Nullselektivität lassen sich leicht graphisch ermitteln. Sie wurden im unteren Teilbild von Fig. 2 durch Doppelpfeile veranschaulicht.

Aus Fig. 3, die sich auf Selektivitätsgeraden der Alkyl-naphthalene und Alkylanthracene bezieht, erkennt man einen ständigen Abfall der Nullselektivität mit

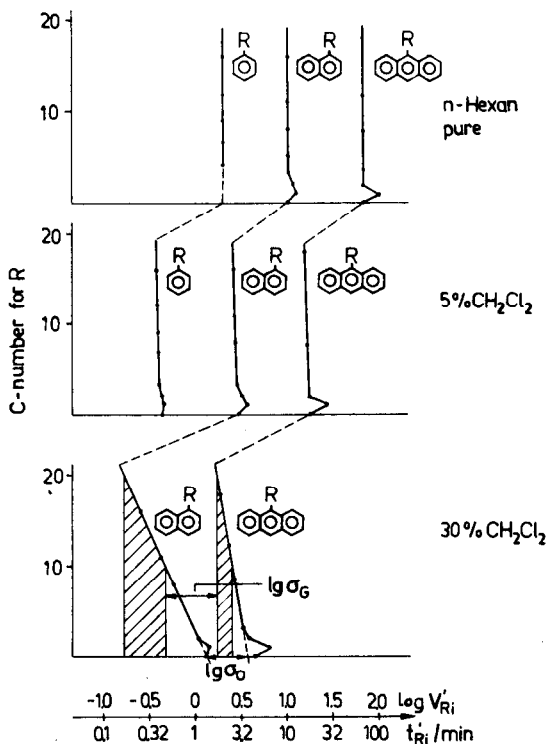


Fig. 2. Einfluss der Elutionsmittelzusammensetzung auf die Stoffklassenselektivität $\log \sigma_G$. Träger IV. Isokratische Arbeitsweise. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II.

TABELLE II

BEDINGUNGEN ZUR HOCHLEISTUNGS-FLÜSSIGCHROMATOGRAPHIE

Trennsäulenrohr: Edelstahl, 200 × 4.6 mm I.D. Sphärische Träger: (I) Aminogel, 4.7 $\mu\text{m} \pm 15\%$; (II) Tetranitrofluoreniminopropylsilylsilikagel, 5.9 $\mu\text{m} \pm 14\%$; (III) Dinitrophenylaminopropylsilylsilikagel, 7.0 $\mu\text{m} \pm 12\%$; (IV) Pikramidogel, 5.1 $\mu\text{m} \pm 12\%$; (V) Cyanogel, 6.0 $\mu\text{m} \pm 14\%$. Lösungsmittel A: H, entgast, 313°K; Lösungsmittel B: MC, entgast, 303°K. Fluss: 2 ml/min. Säulenraumtemperatur: 303°K. Signal: UV, 254 nm. Signalabschwächung: 2⁷.

Gradient	Zeit (min)	B (%o, v/v)	
		2 Säulen	4 Säulen
Standardgradient (Eingabe)	0	7	7
	10	7	—
	15	10	—
	20	—	10
	25	35	—
	32	80	—
	50	stop	—
	60	—	80
	80	—	stop
Stufengradient (nur im Falle von Fig. 14 benutzt) (Eingabe)	0	0	
	2	0	
	2.5	8.4	
	12.5	8.4	
	13.0	21	
	23	21	
	23.5	70	
50	stop		

steigendem Prozentsatz des polaren Elutionsmittels. Gleichzeitig wachsen die Inkremente für die freie Enthalpie der CH_2 -Gruppen in Abhängigkeit von der Grundstruktur. Nur bis $\approx 5\%$ MC ist ein konformer Anstieg beider Kurven, d.h. eine Parallelität der Selektivitätsgeraden gegeben. Es folgt, dass die Stoffklassenselektivität durch Zusatz polarer Elutionsmittelkomponenten nicht in jedem Falle abnehmen muss: Der Verlauf von $\log \sigma_G$ hängt vom C-Zahl-Bereich der Alkylketten der betrachteten Grundstrukturen ab (Fig. 4).

In Fig. 5 sind die Selektivitätsverhältnisse für Aromatengemische veranschaulicht. Wir gehen, wie erwähnt, davon aus, dass jedes aromatische Ringsystem (Grundstruktur) ohne Alkylreste eine individuelle funktionelle Gruppe darstellt, deren Alkylhomologe lineare Funktionen $\log V'_{Ri} = f(n_{\text{CH}_2})$ gemäss Gleichung 2 ergeben. Diese Selektivitätsgeraden der Stoffklassen wurden für die Monoalkylbenzene, für die 1-Alkyl-naphthalene und für die *meso*-Alkylanthracene experimentell ermittelt. Die α,ω -Diphenylalkane stellen ein einfaches Beispiel einer difunktionellen Homologenreihe dar.

Man kann sich die entsprechenden Geraden analog für Alkylindane (Alkylhydrindene), Alkylindene, Alkyltetraline, Alkylacenaphthene und -acenaphthylene, Fluorene usw. zwischen die der aromatischen Grundkörper mit ein, zwei und drei linear anellierten Benzenringen eingezeichnet denken.

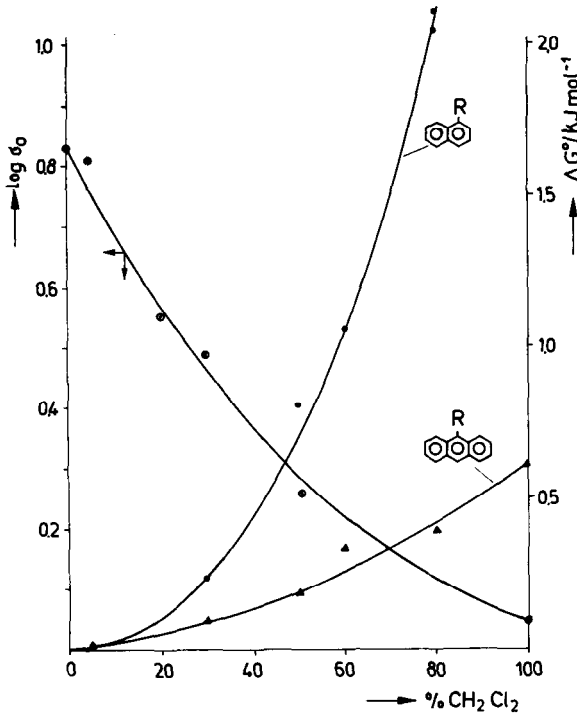


Fig. 3. Abhängigkeit der Nullselektivität $\log \sigma_0$ und der CH_2 -Gruppeninkremente der freien Enthalpie für Alkyl-naphthalene und -anthracene von der Elutionsmittelzusammensetzung.

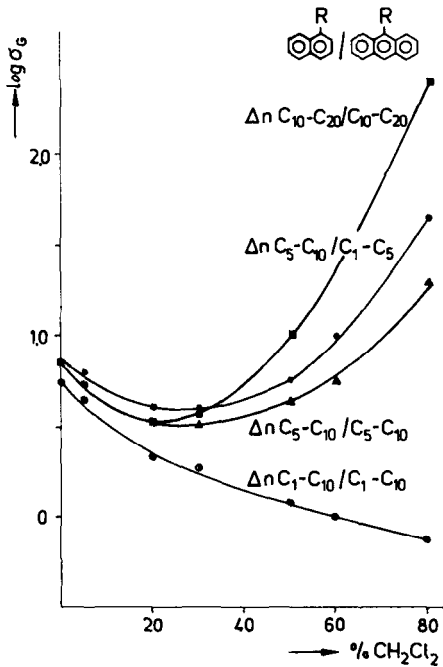


Fig. 4. Abhängigkeit der Stoffklassenselektivität $\log \sigma_G$ für verschieden substituierte Alkyl-naphthalene und -anthracene von der Elutionsmittelzusammensetzung.

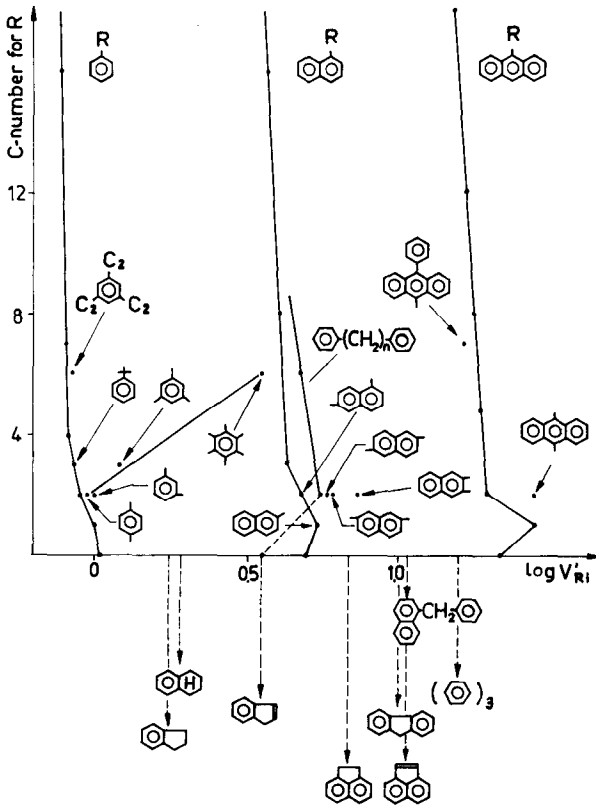


Fig. 5. Zur Selektivität der Stoffklassentrennung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Träger IV. Isokratische Arbeitsweise mit H + 5% MC. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II.

Zusammen mit gemischten Typen, angulären Anellierungen, isolierten Ringverknüpfungen (Polyphenyle) und mehrfach substituierten Grundkörpern ergibt sich bei den höheren Ringsystemen schliesslich eine kaum zu übersehende Vielfalt.

Je grösser die erreichten Trennstufenzahlen sind, um so weitgehendere Aussagen lassen sich natürlich machen.

An realen Kohlenwasserstoffproben beobachtet man i.allg. Konzentrationsmaxima von Hauptvertretern, nach denen eine Stoffklassenzuordnung der "Übergangsverbindungen" erfolgen kann. Die zwischen den Konzentrationsmaxima der Hauptvertreter vorhandenen mehr oder weniger fliessenden Übergänge sind z.T. prinzipieller Natur, d.h. nicht nur eine Frage unzureichender Auflösung und Selektivität.

Die Adsorption der Grundstrukturen wird durch die verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten stark beeinflusst. Aus Fig. 2 (obere Teilbilder) sieht man, dass lange *n*-Alkylreste verhältnismässig wenig Einfluss auf die Adsorption der Grundstrukturen haben, solange unpolare Elutionsmittel vorherrschen. Verwendet man als Elutionsmittel H, dann ist das Retentionsvolumen praktisch unabhängig von der C-Zahl der Alkylkette; offensichtlich sind die Alkylreste in der stationären Lösungsmittelschicht aus H-Molekülen (Volumen V_a) gleichberechtigt. Polarere Molekeln (MC)

hingegen führen zu einer Verdrängung (Repulsion) der unpolaren Molekülteile von der Oberfläche, was sich in stärker geneigten Selektivitätsgeraden bei zunehmendem MC-Anteil ausdrückt.

Im unteren Teil der Kurven (Fig. 2) beobachtet man Maxima der Retentionsvolumina bei C_1 . Ursache ist der $+I$ -Effekt der Alkylgruppen, durch den die Elektrendonorfähigkeit der aromatischen Grundstrukturen, d.h. die π - π -Ladungsübertragung verstärkt wird. Der Effekt überlagert sich mit der soeben erläuterten extramolekularen Wirkung des Lösungsmittels auf die Ketten.

Alkylsubstituenten bewirken also einerseits eine festere Bindung der Grundstruktur an das Adsorbens, andererseits eine Lockerung des Adsorptivs. Diese Einflüsse auf die Retentionsvolumina sind um so ausgeprägter, je stärker die Grundstruktur adsorbiert wird und je höher die Konzentration der polaren Elutionsmittelkomponente ist.

Eine fortgesetzte Methylsubstitution, z.B. am Benzenring, führt folgerichtig zu Produkten mit stärkerer Bindung (Fig. 5). Die Selektivitätsgerade dieser Reihe geht deshalb quer durch den Bereich zwischen den Retentionsvolumina der Alkylbenzene und Alkyl-naphthalene. Zusatz von MC bewirkt ein Aufrichten dieser Geraden, weil sich wiederum vornehmlich die Retentionsgrößen der stärker alkylierten Komponenten verkleinern.

Die beste Stoffklassentrennung wird unter Verwendung möglichst wenig polarer Elutionsmittel erhalten, beispielsweise allein mit H. Allerdings fallen die Retentionswerte der höher kondensierten Aromaten auf diese Weise meist zu gross aus, es sei denn, man benutzt nur schwach wirksame Träger. Ein Lösungsmittelgradient mit einem polareren Elutionsmittel (z.B. MC) löst solche Probleme. MC ergab im vorliegenden Fall ausserdem bessere Trennstufenhöhen als H (Fig. 6). Das Verhalten der Stoffklassenselektivität bei MC-Zusatz hängt, wie erwähnt, von den Alkylsubstituenten ab (Fig. 4).

Stoffklassentrennung höherer Aromaten in technischen Gemischen

Nachfolgende Beispiele zeigen ausgewählte Trennungen aromatischer Kohlenwasserstoffe an den im experimentellen Teil beschriebenen Trägern IV und V.

Die Stoffklassentrennung erfolgt in der Reihenfolge Paraffine, Monoolefine, Diolefine, Monoaromaten, Diaromaten, Triaromaten und Polyaromaten. Im vorlie-

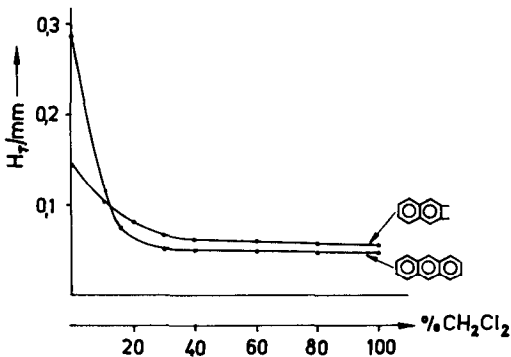


Fig. 6. Abhängigkeit der theoretischen Trennstufenhöhe H_T vom Verbindungstyp und von der Elutionsmittelzusammensetzung. Träger IV. Isokratische Arbeitsweise. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II.

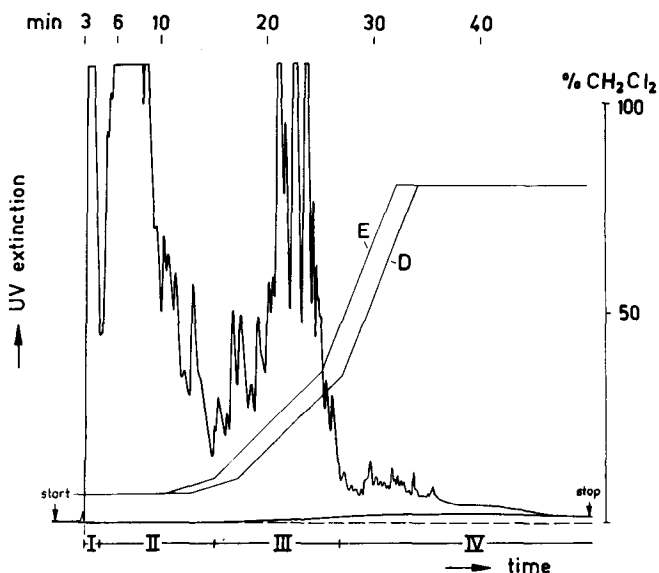


Fig. 7. Chromatogramm eines Roh-Diesekraftstoffes (Roh-DK). Siedebereich 165–303°C. Aromatengehalt 23%. 1 ml Probe wurde mit 4.5 ml H verdünnt. Einspritzmenge: 30 μ l. Träger IV. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 2 Säulen in Serie, Standardgradient. Die Gradientenkonzentration wurde bezogen auf die Eingabezeit (E) und Durchbruchzeit (D) eingezeichnet. Hier wie bei allen weiteren Chromatogrammen kennzeichnet die perforierte Linie die theoretische Grundlinie, die darüber durchgezeichnete Linie die reale, aus einem Blindgradienten erhaltene Grundlinie. Stoffklasse I (Monoaromaten): 70%, Eichfaktor: 1.00; Stoffklasse II (Diaromaten): 25%, Eichfaktor: 0.10; Stoffklasse III (Triaromaten): 1.7% Eichfaktor: 0.02; Stoffklasse IV: Rest zu 100%, Eichfaktor: 0.63. Die Eichfaktoren gelten nur im Falle von Fig. 7.

genden Zusammenhang interessierte die Auftrennung der drei erstgenannten Klassen weniger. Sie erfordert isokratisches Arbeiten mit möglichst wenig polaren Elutionsmitteln und gelingt an unmodifiziertem Silikagel besser⁹. Aus Fig. 7 erkennt man die Stoffklassentrennung der Aromaten eines Roh-Diesekraftstoffes (Roh-DK) mit 23% Aromatengehalt. Nach den oben ausgeführten Überlegungen muss die Einteilung der Stoffklassen I bis IV mehr oder weniger willkürlich festgelegt werden. Schliesslich finden sich in jeder Stoffklasse noch heterocyclische Vertreter.

Die Stoffklasse I kann nur dann gut von der Stoffklasse II getrennt werden, wenn der Gradient ohne MC begonnen wird. Diese Arbeitsweise war mit dem verwendeten kommerziellen Gerät aus prinzipiellen konstruktiven Gründen nur über Gradientenstufen realisierbar (vgl. Fig. 14). Eine der beiden Förderpumpen müsste sonst nahe am "Fluss Null" arbeiten.

Fig. 8 enthält das Chromatogramm des Roh-DKs nach technischer Hydorraffination unter analogen chromatographischen Bedingungen. Der Gehalt an höheren Aromaten ist deutlich geringer, jedoch zeigt das Hydorraffinat eine Zunahme der Konzentration im Bereich von Stoffklasse IV.

Wie durch qualitative Analyse^{60,61} präparativ gewonnener Fraktionen des Hydorraffinats nachgewiesen werden konnte, hatten sich in der Stoffklasse IV polare stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen beträchtlich angereichert, obwohl der Gesamtschwefel- und -stickstoffgehalt des Produktes bei der Hydorraffination natürlich abgenommen hatte (Tabelle III).

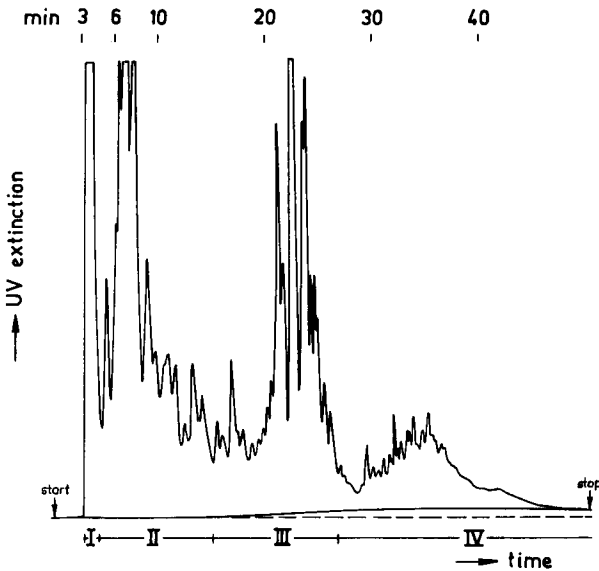


Fig. 8. Chromatogramm des hydrorafinierten Roh-DK (vgl. Fig. 7). 1 ml Probe wurde mit 4.5 ml H verdünnt. Einspritzmenge: 30 μ l. Träger IV. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 2 Säulen in Serie. Standardgradient. Weitere Erläuterungen Fig. 7.

Das Ergebnis konnte mit Hilfe der Nitrilsäule bestätigt werden (Fig. 9).

In den von dieser Säule stammenden Chromatogrammen repräsentiert der erste Peak vor allem sämtliche Aromaten, und im zweiten Peak sind die polaren Heterocyclus konzentriert²⁶. Die untere, dick gezeichnete Linie gehört zu einem Chromatogramm des Roh-DKs, die obere zu einem Chromatogramm des Hydrorafinats.

Unter Hinzuziehen von Tabelle I ist zu schlussfolgern, dass mit den Aromaten insbesondere Schwefelverbindungen eluiert werden, während sich die Stickstoffverbindungen hauptsächlich in der letzten Peakgruppe (Fig. 9) bzw. in der Stoffklasse IV (Fig. 8) finden sollten. Eine weitere Elementanalyse bestätigte das: Die dem ersten Peak (Fig. 9) entsprechende Fraktion enthielt relativ viel Schwefel und im Vergleich zur zweiten Fraktion wenig Stickstoff, die danach eluierte Fraktion der polaren Heterocyclus ergab im Vergleich zur ersten Fraktion relativ viel Stickstoff und weniger Schwefel. Dieser Befund stimmt mit Ergebnissen anderer Autoren²⁷ sowie mit den Erfahrungen bei der Chromatographie an anorganischen Adsorbentien überein¹⁷. Im Falle der schwefelhaltigen Verbindungen darf man annehmen, dass sie dann bei den polaren Heteroverbindungen erscheinen, wenn ausser Schwefel noch N- und/oder O-Atome im Molekül vorhanden sind.

TABELLE III
ELEMENTARANALYSE

	<i>Roh-DK</i>	<i>Hydrorafinat</i>
%N	0.018	0.006
%S	0.40	0.047

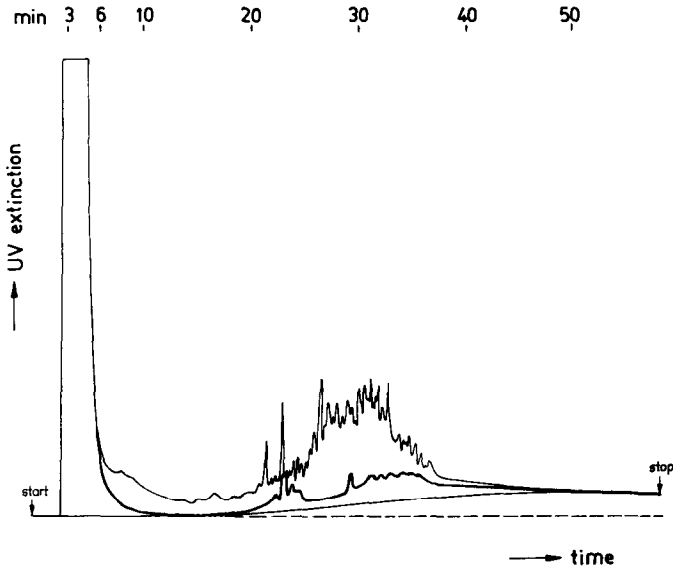


Fig. 9. Chromatogramm der beiden für Fig. 7 und Fig. 8 benutzten Proben. 1 ml Probe wurde mit 4.5 ml MC verdünnt. Einspritzmenge: 30 μ l. Träger V. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 2 Säulen in Serie, Standardgradient. Die obere Kurve bezieht sich auf das Hydroraffinat, die untere, stark gezeichnete Kurve auf Roh-DK. Darunter wurde der Blindgradient gezeichnet. Im ersten Peak sind sämtliche Aromaten der betreffenden Proben vereinigt.

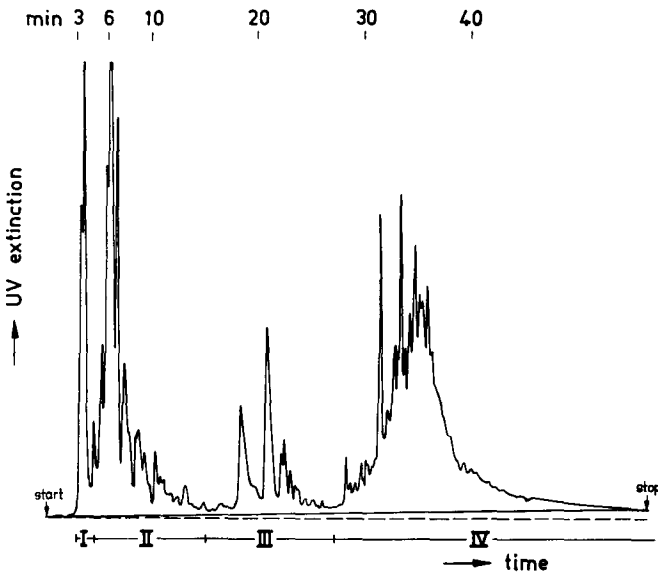


Fig. 10. Chromatogramm eines Einsatzproduktes für Normalparaffingewinnungsanlagen im DK-Siedebereich. Aromatengehalt 18%. 1 ml Probe wurde mit 4.5 ml H verdünnt. Einspritzmenge: 10 μ l. Träger IV. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 2 Säulen in Serie, Standardgradient. Weitere Erläuterungen Fig. 7.

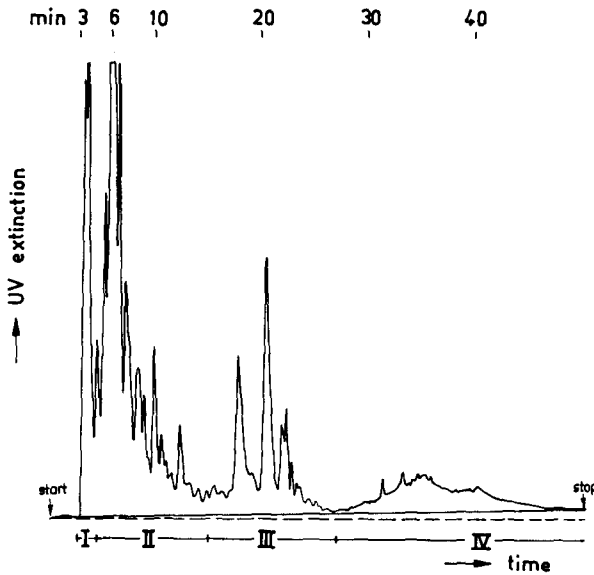


Fig. 11. Chromatogramm des Durchlaufproduktes einer Normalparaffingewinnungsanlage. Aromatengehalt 24.5%. 1 ml Probe wurde mit 4.5 ml H verdünnt. Einspritzmenge: 10 μ l. Träger IV. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 2 Säulen in Serie, Standardgradient. Weitere Erläuterungen Fig. 7.

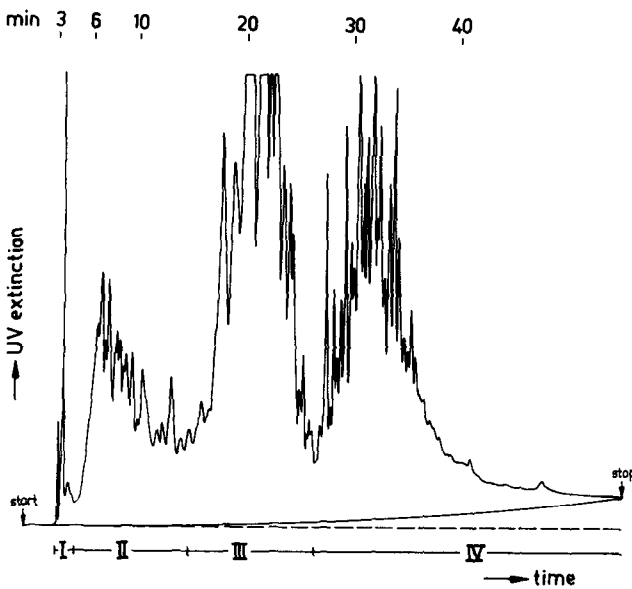


Fig. 12. Chromatogramm eines Normalparaffindesorbats. Aromatengehalt 4.8%. 1 ml Probe wurde mit 1 ml MC verdünnt. Einspritzmenge: 10 μ l. Träger IV. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 2 Säulen in Serie, Standardgradient. Weitere Erläuterungen Fig. 7.

Die Fig. 10–12 enthalten Chromatogramme von zusammengehörigen Proben des DK-Siedebereichs aus der Produktion einer mit MS 5A arbeitenden Normalparaffingewinnungsanlage. Im hydrorafinierten Einsatzprodukt (Fig. 10) ist innerhalb des Stoffklassenbereichs IV eine Peakgruppe verhältnismässig stark vertreten, die man analog zu Fig. 8 heterocyclischen Verbindungen zuordnen muss. Diese Peakgruppe fehlt weitgehend im sog. Durchlauf (Fig. 11), d.h. in dem Produkt, das die Anlage noch während der Adsorptionsphase der Normalparaffine verlässt. Hingegen werden die Stoffklassen I, II und III während dieser Phase nicht sichtbar verändert. Das rohe Molekularsiebdesorbat (Fig. 12), das grösstenteils aus Normalparaffinen besteht und nur 4.8% Aromaten enthält, zeigt eine stark veränderte Zusammensetzung der Aromaten: Monoaromaten (Stoffklasse I) und Diaromaten (Stoffklasse II) haben abgenommen, während die höheren Aromaten sowie die Heterocyclen angereichert wurden. Bei der Beurteilung der Chromatogramme müssen die stark unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten berücksichtigt werden, die auch innerhalb einer Stoffklasse von der Provenienz der Probe abhängen (vgl. Fig. 7).

Fig. 13 wurde unter Anwendung von vier hintereinandergeschalteten Trennsäulen erhalten. Man erkennt die ausgezeichnete Auflösung, die insbesondere bei der vierten Peakgruppe erzielt werden konnte. Vor dem ersten Aromatengruppenpeak wurde im vorliegenden Beispiel auch der Peak der Paraffine eingezeichnet, der 95.2% der Gesamtmenge der Probe ausmacht, aber vom UV-Detektor nicht registriert wird.

Fig. 14 zeigt zum Vergleich noch die Untersuchung des Desorbats (vgl. Fig. 12) mit Hilfe eines Stufengradienten (Tabelle II) an 2 Säulen. Dabei erreicht man eine bessere Auftrennung zwischen Stoffklasse I und II sowie zwischen Stoffklasse III und IV.

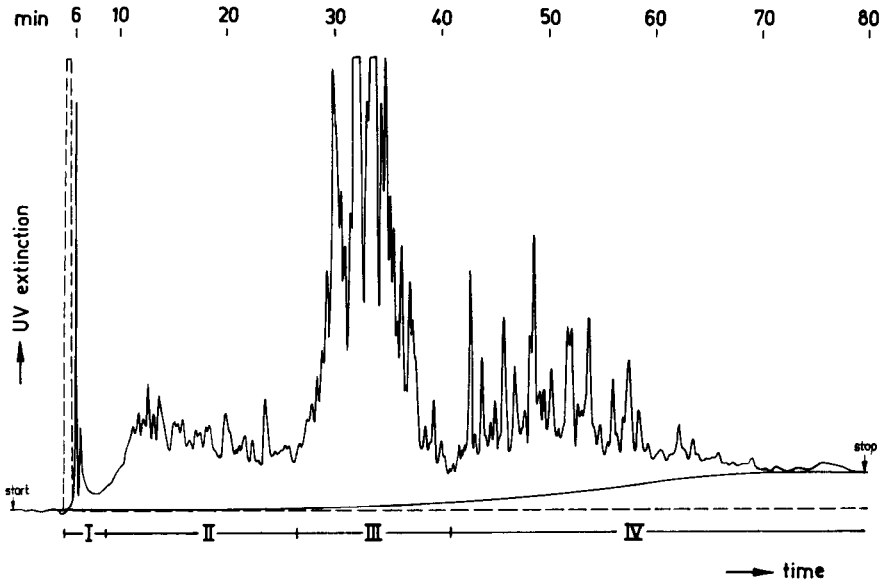


Fig. 13. Chromatogramm eines Normalparaffindesorbats mit 4 Säulen in Serie, Standardgradient. Bedingungen vgl. Fig. 12 bzw. Tabelle II.

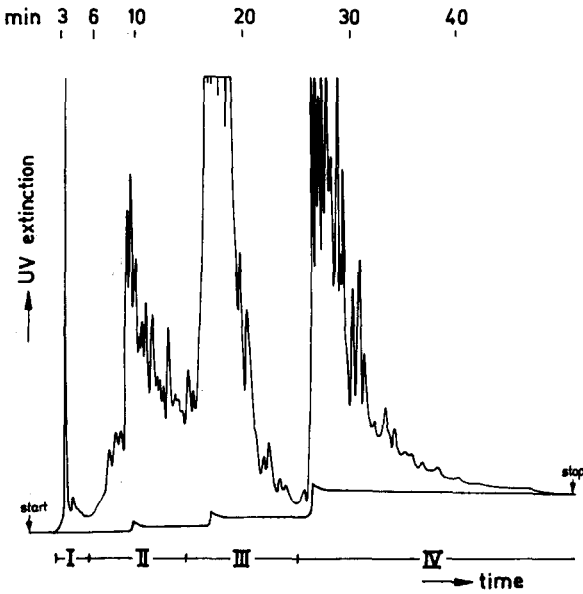


Fig. 14. Chromatogramm eines Normalparaffindesorbats mittels Stufengradienten. Probe und Bedingungen siehe Fig. 12 bzw. Tabelle II. Die Extinktionsstufen der Grundlinie infolge des Gradienten erscheinen wegen der beachtlichen Einregelungszeit der Förderpumpen und der Anzeigeverzögerung durch die Trennsäulen gegenüber den Eingabezeiten von Tabelle II entsprechend verzögert.

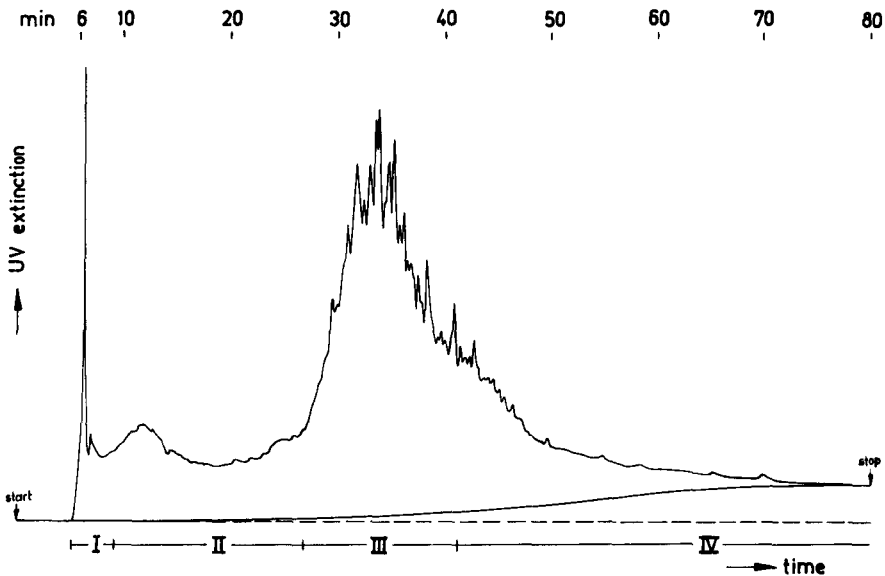


Fig. 15. Chromatogramm eines Vakuumdestillates der Siedelage 350–550°C. Aromatengehalt 58%. 1 ml Probe wurde mit 40 ml MC verdünnt. Einspritzmenge: 20 μ l. Träger IV. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 4 Säulen in Serie, Standardgradient. Weitere Erläuterungen Fig. 7.

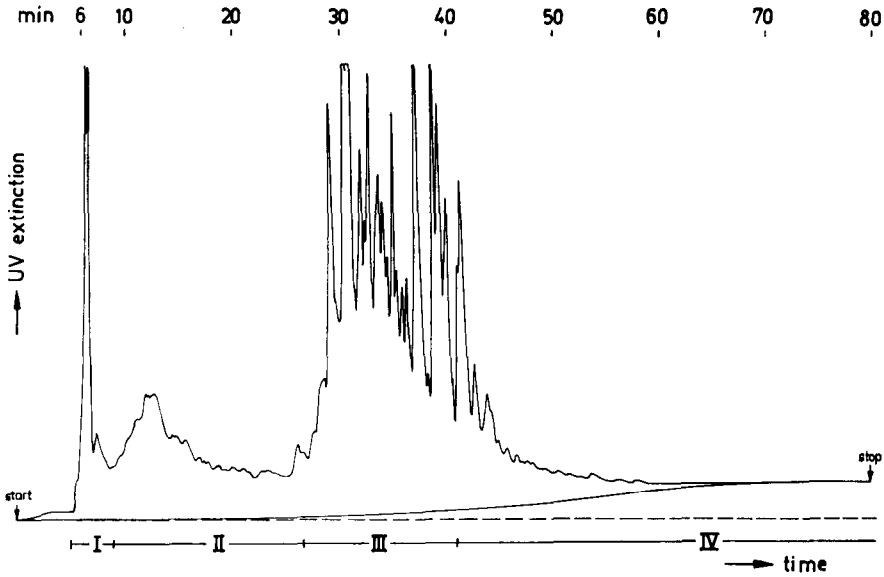


Fig. 16. Chromatogramm eines Hydrospartrückstandes der Siedelage 350–500°C. Aromatengehalt 8.0%. 1 ml Probe wurde mit 1 ml MC verdünnt. Einspritzmenge: 20 μ l. Träger IV. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 4 Säulen in Serie, Standardgradient. Weitere Erläuterungen Fig. 7.

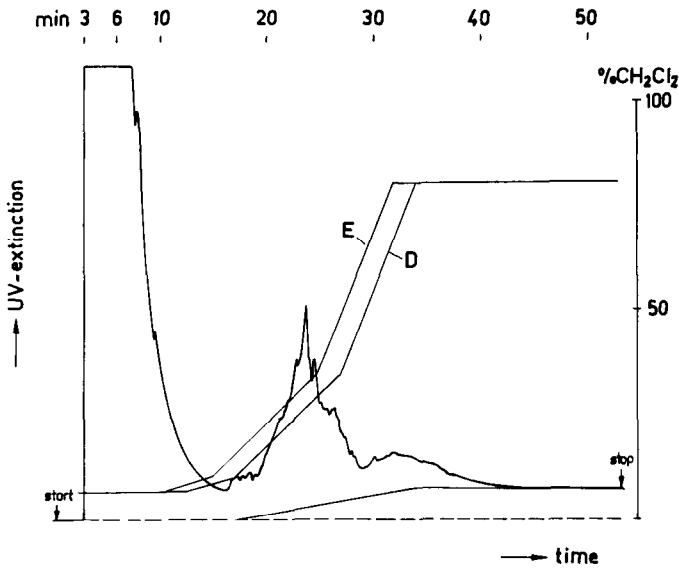


Fig. 17. Chromatogramm des Vakuumdestillats von Fig. 15. 1 ml Probe wurde mit 10 ml MC verdünnt. Einspritzmenge: 10 μ l. Träger V. Sonstige Bedingungen vgl. Tabelle II. 2 Säulen in Serie, Standardgradient. Weitere Erläuterungen Fig. 7.

Die Chromatogramme in Fig. 15 und 16 stammen von sehr hochsiedenden Produkten.

Ein bei der Rohödestillation anfallender atmosphärischer Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man gewinnt ein komplex zusammengesetztes Destillat der Siedelage 350–550°C, das nach dem katalytischen Hydrospalten den Spalrückstand der Siedelage 350–500°C ergibt.

Trotz der Serienschaltung von 4 Trennsäulen und einer Gesamttrennstufenzahl von *ca.* 16000 (bezogen auf Anthracen) sind beim Vakuumdestillat alle Stoffklassen nur wenig aufgelöst. Hingegen erkennt man am Hydrospaltrückstand ein relativ differenziertes Chromatogramm der höheren Aromaten, deren komplexe Zusammensetzung sich während des Hydrospaltes stark vereinfacht hat. Der Gesamtaromatengehalt sank von 58% auf 8%.

An der Nitrilsäule zeigten sowohl der Hydrospaltrückstand als auch das Vakuumdestillat (Fig. 17) zwei charakteristische Peakgruppen polarer Heteroverbindungen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

(1) 3-Aminopropylsilylsilikagel lässt sich mit Pikrylchlorid in bicarbonatalkalischer Lösung in sehr guter Ausbeute zu 3-(Pikrylamino)propylsilylsilikagel umsetzen. Die Aminopropylsilylgruppen sind bifunktionell an das Grundgel gebunden.

(2) Der Träger ist für die routinemässige Stoffklassentrennung höherer Aromaten komplexer Kohlenwasserstoffgemische ausgezeichnet geeignet sowie durch leichte Herstellbarkeit und gute Stabilität charakterisiert.

Die Retentionsgrössen der Aromaten sind der Zahl der aktiven Pikramidoreste auf der Trägeroberfläche proportional, während die Lage der Heteroverbindungen im Chromatogramm hierdurch kaum beeinflusst wird. Je nach Trennproblem wird man zweckmässig Träger unterschiedlicher Umsetzungsgrade (CTK-Adsorption) anwenden (vgl. Tabelle IV).

(3) Jedes aromatische Ringsystem kann als funktionelle Grundstruktur aufgefasst werden, deren Substituenten den Verlauf entsprechender Selektivitätsfunktionen bestimmen. Die auf diese Weise charakterisierten Stoffklassen lassen sich empirisch durch willkürliche Festlegung zu grösseren Klassen von Mono-, Di-, Tri- und Polyaromaten zusammenfassen.

TABELLE IV

ZUR HERSTELLUNG VON PIKRAMIDOGEL (TRÄGER IV)

2.9 molarer Pikrylchloridüberschuss. Für die Chromatogramme der Fig. 7, 8, 10–16 wurden Träger gemäss 4 (*ca.* 70% Umsatz) verwendet.

	Reaktionstemp, θ (°C)	Umsetzung (%)	Aktive Reste pro nm ²
1	25–30*	95	1.6
2	45–50	90	1.5
3	65	80	1.4
4	80	70	1.2

* Pikrylchlorid in Methanol gelöst, bei Reaktionstemperatur eingetropft und *ca.* 18 h gerührt.

(4) Einfache Selektivitätsfunktionen erhält man bei monosubstituierten Grundstrukturen im Falle von unverzweigten Alkylresten steigender Kettenlänge. Mit unpolaren Lösungsmitteln ergeben Stoffklassen dieses Typs Selektivitätsgeraden, deren Steigung unabhängig von der Kettenlänge des Substituenten ist.

(5) Polare Elutionsmittel verändern den Verlauf der Selektivitätsfunktionen in verschiedener Weise. Lösungsmittelgradienten stellen Kompromisse dar zwischen schneller Durchführung der Trennung und optimaler Stoffklassenselektivität $\log \sigma_G$. Für homologe Verbindungsreihen ist es möglich, die Stoffklassenselektivität $\log \sigma_G$ durch molekulare Inkremente der freien Standardenthalpie des Phasenübergangs auszudrücken.

(6) Zur Flüssigchromatographie an Normalphasen können konventionelle Adsorptionsmodelle Anwendung finden. Die Stoffklassenanalyse mit solchen Systemen liefert fundierte Aussagen zum Verhalten von Aromaten und Heteroverbindungen insbesondere für die Untersuchung technologisch bedingter Produktveränderungen bis zu höchsten Siedelagen.

SYMBOLVERZEICHNIS

α	Selektivitätskoeffizient allgemein bzw. auf Homologe bezogen
σ	Selektivitätskoeffizient zweier Verbindungstypen
$\Sigma_\alpha = \log \alpha$	Selektivität
$\Sigma_G = \log \sigma_G$	Stoffklassenselektivität
$\Sigma_0 = \log \sigma_0$	Nullselektivität
A_a	spezifische Trägeroberfläche in m^2/g
\bar{D}	mittlerer Porendurchmesser in nm
F	Index für funktionelle Gruppen
$f_{i\infty}$	Grenzaktivitätskoeffizient, auf die reine Komponente i normiert
ΔG^0	freie Standardenthalpie des Phasenübergangs
k_i	Kapazitätsfaktor der Komponente i
K_i	Verteilungskonstante der Komponente i
m_K	Masse der Kompaktphase (Adsorbensmasse)
n	Anzahl
R	universelle Gaskonstante in $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$
R	Symbol für n -Alkylketten
T	absolute Temperatur in $^\circ\text{K}$
V_a	stationäre Elutionsmittelschicht an der Kompaktphasenoberfläche (pro Gramm Adsorbens)
V_p^*	spezifisches Porenvolumen in ml/g
V'_R	Nettoretentionsvolumen

DANK

Für die Überlassung von Testsubstanzen sind wir den Herren Dr. P. Dietrich und Dr. H. Much, AdW-DDR, Berlin, und für die Herstellung einiger Präparate Frau Dipl.-Chem. R. Höring und Frau Ing.-Chem. H. Pügner zu Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Die hervorragende Eignung der Charge-Transfer-Adsorption zur Stoffklassentrennung durch π - π -Komplexbildung mit höher siedenden Aromaten Komplizierter Erdölkohlenwasserstoffgemische konnte nachgewiesen werden. Als bevorzugter Acceptor dienten 2,4,6-Trinitrophenylaminogruppen, die mittels Propylspacerbrücken an sphärisches Silikagel gebunden waren.

Anhand des früher eingeführten Begriffs der Stoffklassenselektivität $\log \sigma_G$ werden die Selektivitätsverhältnisse bei der Trennung der Aromaten in Unterklassen sowie der Einfluss des Elutionsmittels auf die Selektivität und die Trennstufenzahl diskutiert.

Es wird ferner auf das Verhalten von Heteroverbindungen sowie auf die Natur relevanter adsorptiver Wechselwirkungen eingegangen.

Verschiedene untersuchte Beispiele zeigen, dass die chromatographische Stoffklassenanalyse höherer Kohlenwasserstoffe wichtige Hinweise über das Verhalten der Gemische im technologischen Regime liefern kann.

LITERATUR

- 1 G. Eppert, *Chem. Techn.*, 33 (1981) 307.
G. Eppert, *Zum Begriff der Selektivität in der Gaschromatographie; Vortrag AdW-DDR, Berlin-Adlershof, 27. März 1973.*
- 2 D. W. Criddle und R. L. LeTourneau, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1620.
- 3 *ASTM D 1319-61T*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA; *DIN 51 791* Deutscher Normenausschuss, Berlin, 1964.
- 4 G. Eppert, C. Stief und P. Lindemeier, *J. Prakt. Chem.*, 316 (1974) 917.
- 5 G. Eppert und I. Schinke, *Chem. Techn.*, 32 (1980) 306.
- 6 J. C. Suatoni und R. E. Swab, *J. Chromatogr. Sci.*, 13 (1975) 361.
- 7 J. C. Suatoni und R. E. Swab, *J. Chromatogr. Sci.*, 14 (1976) 535.
- 8 J. C. Suatoni, H. R. Garber und B. E. Davis, *J. Chromatogr. Sci.*, 13 (1975) 367.
- 9 J. C. Suatoni und H. R. Garber, *J. Chromatogr. Sci.*, 14 (1976) 546.
- 10 H. V. Drushel in R. F. Gould (Herausgeber), *Advances in Chemistry Series 170*, American Chemical Society, Washington, DC, 1978, S. 295.
- 11 Kiyokatsu Jinno, Hitoshi Nomura und Yukio Hirata, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 3 (1980) 503.
- 12 J. F. McKay und D. R. Latham, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1618.
- 13 S. Matsushita, Y. Tada und T. Ikushige, *J. Chromatogr.*, 208 (1981) 429.
- 14 S. R. Abbott, *J. Chromatogr. Sci.*, 18 (1980) 540.
- 15 T. V. Alfredson, *J. Chromatogr.*, 218 (1981) 715.
- 16 B. J. Mair, W. J. Marculaitis und F. D. Rossini, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 92.
- 17 L. R. Snyder, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1527.
- 18 L. R. Snyder, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1535.
- 19 L. R. Snyder, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 713.
- 20 D. M. Jewell, R. G. Ruberto und B. E. Davis, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 2318.
- 21 Atsushi Matsunaga und Masatora Yagi, *Anal. Chem.*, 50 (1978) 753.
- 22 J. W. Vogh und J. S. Thomson, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1345.
- 23 R. B. Callen, C. A. Simpson und J. G. Bendoraitis in R. F. Gould (Herausgeber), *Advances in Chemistry Series 170*, American Chemical Society, Washington, DC, 1978, S. 307.
- 24 K.-G. Liphard, *Chromatographia*, 13 (1980) 603.
- 25 S. C. F. Robinson, *Chromatographia*, 12 (1979) 439.
- 26 R. J. Crowley, S. Siggia und P. C. Uden, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1224.
- 27 C. Bollet, J.-C. Escalier, C. Souteyrand, M. Caude und R. Rosset, *J. Chromatogr.*, 206 (1981) 289.
- 28 W. A. Dark, *J. Chromatogr. Sci.*, 16 (1978) 289.

- 29 M. Gey und V. Riis, *J. Prakt. Chem.*, (im Druck).
- 30 C. H. Lochmüller und C. W. Amoss, *J. Chromatogr.*, 108 (1975) 85.
- 31 C. H. Lochmüller, R. R. Ryall und C. W. Amoss, *J. Chromatogr.*, 178 (1979) 298.
- 32 H. Hemetsberger, H. Klar und H. Ricken, *Chromatographia*, 13 (1980) 277.
- 33 W. E. Hammers, A. G. M. Theeuwes, W. K. Brederode und C. L. De Ligny, *J. Chromatogr.*, 234 (1982) 321.
- 34 G.-P. Blümer und M. Zander, *Z. Anal. Chem.*, 288 (1977) 277.
- 35 L. Nondek und J. Málek, *J. Chromatogr.*, 155 (1978) 187.
- 36 L. Nondek, M. Minárik und J. Málek, *J. Chromatogr.*, 178 (1979) 427.
- 37 P. L. Grizzle und J. S. Thomson, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 1071.
- 38 D. C. Hunt, P. J. Wild und N. T. Crosby, *J. Chromatogr.*, 130 (1977) 320.
- 39 W. Holstein, *Chromatographia*, 14 (1981) 468.
- 40 H. Deymann und W. Holstein, *Erdöl Kohle*, 34 (1981) 353.
- 41 W. Holstein und H. Hemetsberger, *Chromatographia*, 15 (1982) 186.
- 42 W. Holstein und H. Hemetsberger, *Chromatographia*, 15 (1982) 251.
- 43 T. Bálint, *Acta Chim. Hung.*, 31 (1962) 17.
- 44 T. Bálint, *Acta Chim. Hung.*, 35 (1963) 391.
- 45 S. A. Matlin, W. J. Lough und D. G. Bryan, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 3 (1980) 33.
- 46 S. A. Matlin, A. Tito-Lloret, W. J. Lough, D. G. Bryan, T. Browne und S. Mehani, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 4 (1981) 81.
- 47 Z. J. Vejdšek und B. Kakáč, *Farbreaktionen in der spektrophotometrischen Analyse organischer Verbindungen*, Bd. I, VEB Gustav Fischer-Verlag, Jena, 1969, S. 292.
- 48 G. Eppert, C. Stief und I. Schinke, *J. Prakt. Chem.*, 321 (1979) 13.
- 49 M. S. Newman und H. Boden, *Org. Synth.*, 42 (1962) 95.
- 50 S. Nozakura und S. Konotsune, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 (1956) 322.
- 51 C. Weygand und G. Hilgetag, *Organisch-Chemische Experimentierkunst*, 3. Aufl., Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig, 1964.
- 52 G. Eppert, I. Schinke und R. Geyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 451 (1979) 82.
- 53 I. Halász und K. Martin, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 954.
- 54 R. E. Majors und M. J. Hopper, *J. Chromatogr. Sci.*, 12 (1974) 767.
- 55 J. H. Knox und A. Pryde, *J. Chromatogr.*, 112 (1975) 171.
- 56 H. Engelhardt und D. Mathes, *J. Chromatogr.*, 142 (1977) 311.
- 57 J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. Sci.*, 9 (1971) 206.
- 58 L. R. Snyder und J. W. Ward, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 3941.
- 59 L. R. Snyder, *J. Chromatogr.*, 25 (1966) 274.
- 60 H. Bauer und H. Moll, *Die organische Analyse*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 5. Aufl., 1967.
- 61 A. Spěvák, V. Kratochvíl und M. Večeřa, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 887.