

# Forschung, Wissenschaft

## Ein neues Herstellungsverfahren für Glaskapillarsäulen \*

K. und G. Grob \*\*

Eidgenössisch Technische Hochschule Zürich, Schweiz

### Abstract

Experience gathered from broad work with capillary columns clearly shows that glass is the most suited raw material for their production. This production should as soon as possible become feasible in the users laboratory as it has been common practice with packed columns for many years. Precondition for this development is a sufficiently simple, universal, and reproducible preparation procedure. We have tried to work out such a procedure; the principles of it are described in this paper. It is based on precipitating a crystal layer of barium carbonate on the glass surface whereby the crystals grow on the solid surface and not in the free liquid. The layer can, by adjusting the concentration of the reagents, serve as a roughened surface to be coated with polar liquids, or as a smooth covering of the silica surface eliminating the adverse catalytical effects of the latter. The primary merits of this procedure are perfect reproducibility, independence of glass variety, and universality of application.

### Zusammenfassung

Wir glauben, dass heute Glas der eindeutig bestgeeignete Werkstoff für Kapillarsäulen ist. Wir sind ferner der Ansicht, dass Kapillarsäulen, wie gepackte Säulen, nach Möglichkeit vom Benutzer selber hergestellt werden sollten, vorausgesetzt, dass ein ausreichend sicheres, universelles und reproduzierbares Verfahren hierfür verfügbar ist. Wir glauben, ein besonders auf dieses Ziel hin ausgearbeitetes Verfahren empfehlen zu können, welches erlaubt, Säulen jeder Polarität, mit niedriger Aktivität und hoher Thermostabilität für jeden Anwendungszweck, unabhängig von schwer erfassbaren Unterschieden der Glassorte und ohne Einfluss kritischer Reaktionsbedingungen, herzustellen. Das Verfahren beruht auf der Fällung einer Bariumcarbonatschicht auf der Silica-Oberfläche, wobei die Kristalle ausschliesslich auf der Trägeroberfläche und nicht in der flüssigen Phase wachsen. Die Schicht lässt sich, je nach Konzentration der Reagenzien, zur Belegung mit polaren Phasen rauh ausbilden oder als glatte Schicht zur Maskierung der aktiven Silica-Oberfläche für unpolare Belegung.

### Schlüsselwörter

Glaskapillarsäule, Silicaoberfläche, Bariumcarbonatschicht, Polarität, Aktivität.

### Beschleunigte Ausbreitung der Kapillar-Gaschromatographie

Es ist ein Faktum, dass das Interesse für Kapillar-Gaschromatographie heute fast explosiv ansteigt. Ursachen dafür zu nennen scheint uns spekulativ. Es ist nicht leicht einzusehen, weshalb die Entwicklung nicht einige

Jahre früher einsetzte. Methoden und Hilfsmittel sind seit bald zehn Jahren gut zugänglich. Trotzdem blieb der Einsatz weit hinter den objektiven Möglichkeiten zurück, wie Kaiser noch 1974 eindringlich hervorhob [7]. Nachdem wir uns während 16 Jahren auf das Gebiet spezialisiert haben, nehmen wir die neue Entwicklung zur Kenntnis und prüfen, wie wir sie unterstützen können. Mit Rücksicht auf den hier verfügbaren Raum beschränken wir uns auf eine Standortbestimmung für das Werkzeug, die Kapillarsäule. Dabei müssen wir sehr betonen, dass die zweite Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung, Handhabung und Einsatz mindestens ebenso entscheidend ist.

### Kapillarsäulen: kaufen oder selber machen?

Wir betrachten den Umstand, dass die weitaus meisten Analytiker ihre gepackten Säulen selber zubereiten, nicht als zufällige Begleiterscheinung, sondern als gesunden und höchst wünschbaren Zustand. Diese Beurteilung gilt grundsätzlich auch für die Kapillarchromatographie. Wir möchten einige Gründe dafür nennen.

#### 1. Volle Ausnützung:

Wer das zentrale Werkzeug selber gemacht hat, kennt automatisch seine Stärken und Schwächen und damit seinen idealen Einsatzbereich besser als ein Käufer. Er setzt es daher richtiger ein und nützt es besser aus.

#### 2. Versuchsrisiko:

Methodisches Neuland zu betreten wird in fast jedem Labor häufiger oder seltener unumgänglich und bedeutet immer ein Risiko. Wird die Säule diese Menge und Art von Lösungsmittel, Dauerbelastung mit dieser Probenkomponente, Dauererhitzung zu dieser Temperatur aushalten? Wer solchen trivialen Fragen gegenüber aus blosser Vorsicht der teuren, gekauften Säule gegenüber zu Zurückhaltung gezwungen ist, arbeitet möglicherweise mit einer Methodik, die von der wirksamsten und ohne Nachteil gangbaren weit entfernt ist. Nur wem der Ersatz einer im Versuch verdorbenen Säule keine Sorgen macht, kann es sich leisten, seine Möglichkeiten voll auszuloten.

#### 3. «Massschneiderei»:

Die volle Optimierung einer Analysenmethode schliesst Auswahlkriterien ein, die beim Kauf einer Säule un-

\* Eingegangen am 12. November 1976

\*\* Prof. Dr. K. Grob, ETH Zürich, EAWAG, CH-8600 Dübendorf

genügend oder gar nicht berücksichtigt werden können. Dazu gehören die Wahl der idealen Geometrie (Länge und Weite), der Filmdicke, der Säure/Basen-Eigenschaften sowie weiterer, spezifischer Adsorptionscharakteristiken. Der Selbsthersteller treibt in solchem Falle experimentelle Massschneiderei. Er kann so Analysen möglich machen, die mit gekauften Säulen misslingen würden.

Es gibt ein verbreitetes Bedenken diesen Argumenten gegenüber: Ist der Aufwand zur Erwerbung der notwendigen Erfahrung vertretbar? Die Frage ruft einer doppelten Antwort: Einerseits ist es ein Irrtum, die genannte Erfahrung von derjenigen des reinen Benützers zu trennen. Die bei der Herstellung erworbene Erfahrung verhilft erst zur vollen Beherrschung der Kapillarchromatographie überhaupt! Andererseits gibt es Laboratorien, die auf alles verzichten müssen, was über die Anwendung ausgiebig beschriebener und erprobter Mittel und Methoden hinausgeht. Solchen Laboratorien ist dann auch die Herstellung von Kapillarsäulen nicht zu empfehlen. Auch Laboratorien mit relativ geringem Verbrauch an Kapillarsäulen, welche für einen festen und gleichbleibenden Zweck benützt werden, dürften weiterhin besser daran tun, Säulen hoher Qualität zu kaufen.

#### Gibt es Alternativen zum Werkstoff Glas?

Wir glauben es heute aus folgenden Gründen nicht mehr: Allein schon die Anforderungen an Thermostabilität und Gasdichtheit lassen als einzigen Ausweg Metalle offen. Wenn wir roh zwischen edlen und nicht-edlen Metallen unterscheiden, so lässt sich unsere Erfahrung folgendermassen zusammenfassen: Edelmetalle haben neben spezifischen katalytischen Aktivitäten den grossen Nachteil, sich in keine definierte und permanente Oberflächenzustände bringen zu lassen [4]. Das schliesst die Herstellung von Kapillarsäulen mit vorgewählten, stabilen Eigenschaften praktisch aus. Während erwartungsgemäss diese Eigentümlichkeit in dem Masse abnimmt, wie man zu weniger edlen Metallen übergeht, so nimmt in gleichem Masse die Stabilität der Metalloxide mit ihren zwar permanenten, aber immer störenden Eigenschaften zu. Demgegenüber bietet Glas fast uferlose Möglichkeiten, verschiedenartige und stabile Oberflächenzustände herzustellen. Nehmen wir die für die Herstellungspraxis schwer überschätzbare Durchsichtigkeit und schliesslich auch den Preis hinzu, so dürfte unsere Stellungnahme belegt sein. Die einzige Alternative, mit der wir längere Zeit noch rechneten, war Quarz. Auch dieses Material hat für uns seinen Anreiz verloren, seit wir zunehmend dazu übergegangen sind, die Oberflächen verschiedenster Gläser durch intensive saure Auswaschung in Silica-Oberflächen überzuführen, wobei die typischen Glaseigenschaften, und gleichzeitig auch die Unterschiede zwischen Glassorten, praktisch verschwinden.

#### Anforderungen an einen für die Eigenfabrikation geeigneten Säulentyp

Von solcher besonderer Eignung zu reden ist nur so weit zweckmässig, als vom Selbsthersteller keine Spezialisierung auf die Säulenproduktion erwartet wird. Unter dieser Voraussetzung dürften sich wenigstens drei Anforderungen deutlich aufdrängen.

1. *Universalität*, d.h. breite Anwendungsmöglichkeiten dank breitem Spielraum für folgende Variablen: Polarität: volle Eignung zur Belegung mit Phasen jeder Polarität. Acidität: Möglichkeit, jeden Zustand zwischen stark sauer und basisch einzustellen. Arbeitstemperatur: Verwendungsmöglichkeit von z. B. 0–260°. Filmdicke: volle Wahlbreite zwischen extrem dünnem Film mit höchster Trennleistung und dickem Film mit höchster Belastbarkeit.

2. *Stabilität* in folgendem Sinne: Permanente Benetzbarkeit für verschiedenste Phasen. Keine chemische oder katalytische Störeffekte auf flüssige Phasen bei hohen Temperaturen. Unveränderlichkeit der Oberfläche bei hohen Dauertemperaturen. Unempfindlichkeit gegenüber allen Lösungsmitteln, einschliesslich Wasser.

3. *Reproduzierbarkeit*, d.h. Ausschaltung folgender Hindernisse, welche stark schwankende Eigenschaften oder gar unvorhersehbare Versager bewirken können: starke Abhängigkeit von der Glassorte, auch bei Gläsern gleicher analytischer Zusammensetzung; Herstellungsverfahren mit schwierigen Schritten oder kritischen Bedingungen.

#### Ist ein derartig geeigneter Säulentyp verfügbar?

Weil wir diese Frage klar mit «nein» beantworten mussten, haben wir jahrelang die Eigenproduktion nicht unterstützt, obwohl mehrere und gewichtige Argumente für sie sprechen. Die Erfolgsaussichten aller bei uns wie anderswo benützter Herstellungsverfahren waren noch vor zwei Jahren nur in spezialisierten Laboratorien ausreichend hoch. Wir glauben, dass sich die Sachlage nun verändert hat.

Der damals wie heute verbreitetste Typ wird kurz «Kochsalztyp» genannt. Er geht, soweit die grundlegende Hitzebehandlung von Weichglas mit HCl-Gas gemeint ist, auf Tesarik und andere [8] zurück. Rutten und Mitarbeiter [1, 2] haben später als Ergebnis der Behandlung einen Kochsalz-Kristallbelag auf der Glasoberfläche entdeckt.

Dem Kochsalztyp fehlte zunächst die wünschbare Reproduzierbarkeit; auch seine Universalität war kaum genügend. Dieser Befund veranlasste uns, nach einem grundsätzlich neuartigen Typ zu suchen. Heute halten wir es für durchaus möglich, dass auch der Kochsalztyp so weit entwickelt wird, dass er die genannten Anforderungen erfüllt. Intensive Arbeit auf diesem Gebiete ist im Gange; sehr aufschlussreiche Berichte stehen bevor (*Rijks* [9]). Solange jedoch der Eignungsbe-

nicht erbracht ist, konzentrierten wir uns weiterhin auf unser neues Verfahren, das von Anfang an auf die Erfüllung der grundlegenden Anforderungen hin geplant und entwickelt worden ist.

Es ist natürlich auch möglich, dass eines der weniger verbreiteten Verfahren – für deren Behandlung hier der Raum fehlt – bis zur vollen Eignung entwickelt werden kann (z. B. Ätzung mit Flussäure; Auftragung reiner oder derivatisierter Kieselsäure, Kochsalzstaub, oder anderer Trägermaterialien).

### Unsere neue Lösung: der Bariumcarbonat-typ

Unser Ausgangspunkt war die Vermutung, die gefährdete Reproduktion der Kochsalzsäure rühre daher, dass das Glas eine Komponente der neuen Oberfläche, das Natriumion, zu liefern habe. Die Annahme liegt nahe, dass das Diffusionsverhalten der Natriumionen stark von Unterschieden der Glasstruktur, oder sogar von eher zufälligen Unterschieden im Zustand der Oberfläche abhängt. Wir suchten daher eine Behandlung, deren Hilfsstoffe von aussen zugeführt würden, um so die, zumindest primäre, Rolle des Glases auszuschalten.

Ein zweiter Grundsatz leitet sich aus unserer relativ jungen Erkenntnis ab, dass silicaartige Oberflächen für Dünnschichtbeläge eine denkbar schlechte Grundlage bedeuten: sie katalysieren einerseits den Zerfall der meisten organischen Makromoleküle, andererseits auch die von uns beschriebene [3] «Verlockung» apolarer Silicone. Ein vollwertiges Verfahren musste also die Silica-Oberfläche wirksam abdecken, unter Bildung einer Oberflächenstruktur, welche die, insbesondere thermische, Stabilität keiner der gebräuchlichen flüssigen Phasen herabsetzen durfte.

Während diese inerte Abdeckung für apolare Phasen, die auf glatten Oberflächen homogene Filme bilden, als Oberflächenbehandlung bereits ausreichte, musste sich als Grundlage für die Filmbildung polarer und mässig polarer Phasen eine angemessene Aufrauung der Oberfläche ergeben. Ob die beiden Prinzipien der Abdeckung und der Aufrauung durch ein und dieselbe Behandlungsart realisierbar sein würden, das war lange Zeit die brennendste Frage in unserer Arbeit.

Als beste Lösung schälte sich aus mehreren Projekten die folgende heraus: Die Kapillar-Innenwand wird mit einer Lösung von Bariumhydroxid benetzt. Nachfolgendes Kohlendioxid-Gas fällt aus diesem Film eine Schicht von Bariumcarbonat.

### Zwei Kernpunkte der Bariumcarbonat-Behandlung

Abb. 1 veranschaulicht den Ablauf der Behandlung. Darin wird der erste Kernpunkt sichtbar, der rein praktischer Natur ist: Damit Bariumcarbonat einen ausgeglichenen Oberflächenbelag bildet, darf es nur aus einem dünnen Film, nicht aus der Masse der Bariumhydroxid-Lösung kristallisieren. Mittels geeigneter De-

tergentien lässt sich der Lösungsfilm ausreichend stabilisieren. Kernpunkt ist damit der Luftpfropf, welcher das als Transportgas wirkende Kohlendioxid ständig von der Masse der Lösung isoliert, wobei es für die Länge dieses Pfropfs bewährte Erfahrungswerte gibt. Arbeitsvorschriften für die gesamte Behandlung, einschliesslich der anschliessenden Belegungsprozesse, sind publiziert worden [5, 6].

Der zweite Kernpunkt ist grundsätzlicher Art. Wir entdeckten rein zufällig, dass beim in Abb. 1 beschriebenen Vorgang die Bariumcarbonat-Kristalle ausschliesslich auf der Glasoberfläche wuchsen. Damit zeigten sie

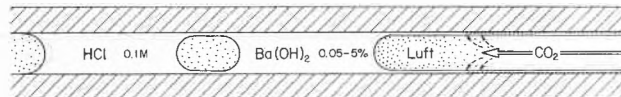


Abb. 1: Schema der Bariumcarbonat-Behandlung. Die angedeuteten Flüssigkeitszonen nehmen in Wirklichkeit ca. 10% der Kapillarenlänge ein. Verdünnte Salzsäure reinigt die Glasoberfläche von Stoffen, die mit Bariumionen reagieren würden. Auf eine Luftzone von unkritischer Länge folgt die Bariumhydroxid-Lösung mit Detergenszusatz. Sie hinterlässt auf dem Glas einen Film, dessen Dicke u. a. von der Wanderungsgeschwindigkeit (ca. 1 cm/sec) abhängt. Dieser Film reagiert blitzartig mit dem den Vorschub bewirkenden, reinen Kohlendioxid, das durch eine Luftzone daran gehindert wird, bis zur kompakten Flüssigkeit vorzustossen. Nachdem die Behandlung über die ganze Kapillarenlänge eingewirkt hat, wird eine Zone von Aceton eingeführt, welche das verbleibende Wasser entfernt.

einerseits die feste Oberflächenhaftung, welche rauhe anschliessende Spülungen möglich machte. Ebenso entscheidend war andererseits das restlose Fehlen von beweglichen, in der freien flüssigen Phase gebildeten Kristallen, da sich diese zu größeren Flocken zu vereinigen und zerstreut abzulagern pflegen. Wir haben in Abb. 2 versucht, die Situation schematisch zu beschreiben. Wir wissen, dass Bariumionen auf der aufgeschlossenen Glasoberfläche aus mässig basischer Lösung wirksam komplexiert werden. Wir müssen also annehmen, dass diese komplexierten Ionen besonders wirksame Kristallisationskeime bilden, und zwar derart wirksame Kerne, dass an den beweglichen hydratisierten Bariumionen keine Reaktion erfolgt. Diese Deutung ist lediglich aus dem experimentellen Befund abgeleitet und enthält keine mechanistische Erklärung. Indirekte Stützungen für die Deutung gibt es reichlich. Ein Beispiel ist die Beobachtung, dass allzu wirksame Netzmittel zur Fällung in der freien Flüssigkeit führen, offenbar indem sie erfolgreich mit den Bariumionen um die aktiven Stellen der Glasoberfläche konkurrieren.

Die praktische Nutzung beider Kernpunkte ist innerhalb eines breiten Spektrums variabler Bedingungen gesichert und bildet darum die Grundlage für eine perfekt reproduzierbare Behandlung. Art und Ausmass der Behandlung lassen sich durch Variable wie Konzentration des Bariumhydroxids (von 5–0,05%), Art und Menge des Detergens, Kristallisationstemperatur, Dicke des Wasserfilms innert weiter Grenzen vorwählen. Im Sinne einer vereinfachten Arbeitsvorschrift

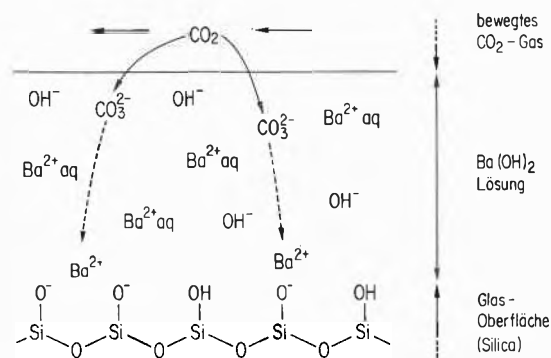


Abb. 2: Veranschaulichung des Kristallisationsprozesses: Aufgelöstes Kohlendioxid wird in der basischen Lösung sofort zu Karbonation. Das führt zur mechanistisch offenen Frage: warum kristallisiert Bariumcarbonat ausschliesslich auf der Glasoberfläche und nicht in der freien Flüssigkeit?

empfehlen wir für alle auf glatten Oberflächen nicht stabil aufziehenden Phasen, d. h. für die grosse Mehrzahl der gebräuchlichen Phasen, eine Behandlung mit gesättigter Bariumhydroxid-Lösung (ca. 5%). Hochpolare Phasen werden direkt auf den so gebildeten Kristallbelag aufgezogen. Für schwach polare Phasen diene ein Beispiel: der Kristallbelag erfährt eine Imprägnierung und anschliessende Hitzebehandlung mit Carbowax, darauf eine analoge Behandlung mit Ucon HB 5100. Auf dieser Unterlage werden Phasen wie Ucon LB, Polyphenyläther, OV-17 aufgezogen. Nur für ganz oder nahezu apolare Phasen wie OV-1, SE-52, SE-54 empfehlen wir eine hundertfach verdünnte Bariumhydroxid-Lösung (ca. 0,05%), welche nur noch die erwähnte Oberflächenabdeckung, aber keine Aufrauung mehr ergibt. Vor der Belegung ist eine Inaktivierung zu empfehlen (Details siehe [5, 6]).

### Beurteilung des Bariumcarbonat-Typs

Unter den beschriebenen Säulentypen ist heute der Bariumcarbonat-Typ der universellste. Abgesehen von der durchgehenden Verwendbarkeit für Phasen jeder Polarität (was auch für Kochsalzsäulen zutrifft) erweist sich Bariumcarbonat als ein flexibles Ausgangsmaterial. Es kann in situ in Phosphat oder Sulfat verwandelt werden, worauf sich das ganze Aciditätsspektrum bei idealer Säulenstabilität eröffnet (eine Arbeit hierüber ist in Vorbereitung). Eine gleichwertige Universalität des Kochsalztyps können wir uns schwer vorstellen.

Ferner haben wir keinerlei katalytische Störwirkungen von Bariumcarbonat auf irgendwelche flüssige Phasen beobachtet, so dass auch die grundlegende Stabilitätsanforderung perfekt erfüllt ist. Wiederum kann Kochsalz den gleichen Anspruch erheben. Offen bleibt jedoch die Frage, ob mittels Kochsalz nicht nur ein mehr oder weniger dichter Kristallbelag, sondern auch eine lückenlose Abdeckung zu erreichen ist, und zwar nicht durch massive Ablagerung, die automatisch auch eine starke Aufrauung bedeutet. Diskussionslos bleibt die Wasserfestigkeit des Bariumcarbonatbelages, der ja aus wässriger Phase produziert worden ist. Bisher darf der

Bariumcarbonat-Typ auch als der am besten reproduzierbare gelten, da seine Herstellung keine heiklen Behandlungsschritte und keine Abhängigkeit von feinen Materialeigenschaften oder Reaktionsbedingungen aufweist. Wir halten es aber für denkbar, dass eine ausreichend intensive Bearbeitung den Kochsalz-Typ auf ein entsprechendes Niveau der Reproduzierbarkeit anheben könnte.

### Anwendungsbeispiel: Injektion wässriger Lösung

Anstelle der «Augenweide», wie sie in Form prächtiger Trennbeispiele oft präsentiert wird, möchten wir ein sehr spezielles Beispiel anführen, welches unter anderem die Widerstandsfähigkeit der Bariumcarbonat-Säulen gegenüber Wasser zeigt.

Unter der grossen Zahl wässriger Lösungen, deren direkte Analyse wünschbar ist, stellen Spirituosen folgende besonderen Anforderungen: Ihre Analyse verfolgt zwei weitgehend unabhängige Ziele, nämlich neben der Erfassung der leichten Alkohole, welche mengenmässig bei weitem vorherrschen, auch die Auftrennung der höhermolekularen Spurenstoffe, die wesentlich zum Aroma beitragen. Zur Erreichung des zweiten Zieles muss eine grosse Probenmenge, und damit viel Wasser, injiziert werden. Soll das erste Ziel gleichzeitig erreicht werden, so muss die Säule mit grossen Alkoholmengen fertig werden. Hierfür wird ein dicker, bei Zimmertemperatur niedrigviskoser Trennflüssigkeitsfilm benötigt. Daneben soll die Säule zur Trennung der Aromastoffe aber auch möglichst hohe Temperaturen aushalten.

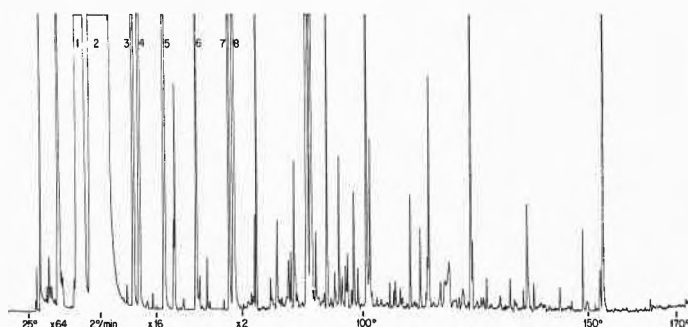


Abb. 3: Analyse von Weinbrand (Tessiner Grappa) auf Säule 40 m/0,32 mm, Weichglas HCl-gewaschen, mit gesätt. Bariumhydroxid-Lösung behandelt, Film 0,3  $\mu$ m Carbowax 400. Trägergas Wasserstoff, 2,8 ml/min. Injektion bei Zimmertemp., 1,5  $\mu$ l Grappa, Stromteilung 1:10 (nicht linear), analyt. Probenmenge 0,3  $\mu$ l. Gerät: Carlo Erba, Mailand, Mod. 2100, Verdampfer 1976. Hauptkomponenten: 1 Methanol, 2 Äthanol, 3 2-Butanol, 4 n-Propanol, 5 2-Methylpropanol, 6 n-Butanol, 7 2-Methyl-1-butanol, 8 3-Methyl-1-butanol.

Wie Abb. 3 zeigt, hielt die verwendete Carbowax 400 Säule ohne weiteres 170° aus. Wir verwenden sie auch bei 180°, was als Hinweis auf die hochgradig inerte Unterlage gewertet werden muss. Die effektive Probenzufuhr zur Säule betrug 0,3  $\mu$ l. Bei Zimmertemperatur wird ein grosser Teil des Wassers auf den ersten 60 bis

80 cm der Säule kondensiert und ist in Gestalt feiner Tröpfchen von Auge zu beobachten. Wir waschen deshalb die ersten vier Windungen der Säule (1 Windung = 40 cm) aus, so dass die Kondensation auf blosser Trägeroberfläche erfolgt. Unter diesen Umständen schadet die grosse Wasserzufuhr der Säule auch bei Dauergebrauch nicht. Schon vom zweiten Benützungstage an ist die Elution des Wassers auch im Chromatogramm nicht mehr feststellbar.

An unserem Beispiel sollte noch folgender Aspekt beachtet werden: Die Analyse beginnt mit gewaltiger Überladung, welcher die verwendete 64fache Abschwächung eigentlich durchaus unangemessen ist. Für den Aromasektor wurde dagegen nur noch 2fach ab-

geschwächt! Bis dahin hat sich also die Säule von ihrer drastischen Überlastung – mit Wasser und Alkohol! – völlig erholt.

#### Literatur

- 1 G. Alexander und G.A.M.F. Rutten: *Chromatographia* 6 (1973) 231.
- 2 G. Alexander und G.A.M.F. Rutten: *J. Chromatogr.* 99 (1974) 81.
- 3 K. Grob: *Chromatographia* 5 (1974) 3.
- 4 K. Grob: *Chromatographia* 9 (1976) 509.
- 5 K. Grob und G. Grob: *J. Chromatogr.* 125 (1976) 471.
- 6 K. Grob und G. Grob: *Chromatographia* 4 (1977).
- 7 R.E. Kaiser: *Chromatographia* 8 (1975) 3.
- 8 M. Novotny und K. Tesarik: *Chromatographia* 1 (1968) 332.
- 9 J.A. Rijks: private Mitteilung.