

Zur Gaschromatographie kleinster Substanzmengen (Mikrogrammbereich)

Von Prof. Dr. ERIKA CREMER und cand. phil. R. HAUPT

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck

Es wird eine Auswertungsweise beschrieben, durch deren Hilfe man auf eine vollständige Trennung der Substanzen verzichten und den Zeit- und Materialbedarf wesentlich verringern kann.

Auf die Entwicklung der Gaschromatographie in Richtung der Mikroanalyse¹⁾ ist in den letzten Jahren viel Arbeit verwendet worden²⁾. Es wurden u. a. besondere Detektoren von hoher Empfindlichkeit konstruiert³⁾, von denen hier vor allem die Martinsche Dichtewaage⁴⁾ und der β -Strahldetektor von Boer⁵⁾ genannt seien, deren Genauigkeitsgrenze mit 0,06 γ bzw. 0,1 γ ($= 10^{-7}$ g) angegeben werden. Der Flammendetektor von Scott⁶⁾ gestattet ebenfalls den Nachweis von Substanzmengen in der Größe von 1 γ . Wir haben nun unsere ursprüngliche Methode⁷⁾: Messung der Wärmeleitfähigkeit des durchbrechenden Gasgemisches hinter der Säule — die im übrigen auch in den meisten heute bereits im Handel erhältlichen Chromatographen verwendet wird — weiter verfeinert. Eine in Richtung der Mikrobestimmung hochentwickelte Apparatur⁸⁾ erlaubte z. B. die Bestimmung von 0,45 γ CO_2 mit einer Genauigkeit von $\pm 1,2\%$ ⁹⁾. Die Meßgrenze liegt also bei $5 \cdot 10^{-9}$ g. Dies ist keineswegs eine prinzipielle Grenze. Durch noch kleinere Apparatdimensionen, Verwendung von Verstärkern und Arbeiten bei vermindertem Druck müßte sich die Meßgenauigkeit noch erhöhen lassen.

Die Beliebtheit der Gaschromatographie als Analysenmethode beruht aber nicht nur darauf, daß sie die Bestimmung sehr kleiner Mengen — auch in geringem prozentualen Verhältnis neben anderen Substanzen — gestattet, sondern besonders auf der Möglichkeit, außerordentlich schnell zu arbeiten. Während die ersten chromatographischen Gastrennungen sehr lange Zeit benötigten, konnte mit dem Apparat von Cremer und Müller¹⁰⁾ Äthylen von Propylen in 3 min abgetrennt und quantitativ bestimmt werden. Die Autoren wiesen auch bereits darauf hin, daß eine Bestimmung verschiedener Komponenten selbst bei unvollständiger Trennung durch die Aufnahme eines „Chromatographischen Spektrums“¹¹⁾ möglich sei, wobei sich die einzelnen Fraktionen zwar überlappen, die Maxima aber doch deutlich hervortreten. Auch die quantita-

tative Auswertung solcher nicht völlig getrennter Spektren ist leicht möglich. Man kann die Form eines durchbrechenden Berges — z. B. durch eine gleich schnell wandernde Testsubstanz — bestimmen und aus einem gemessenen „Doppelgipfel“ (vgl. Cremer und Prior¹²⁾) die Konzentrationsprofile der einzelnen Zacken rekonstruieren. Bei kleinen Konzentrationen kann man näherungsweise bei jeder Zacke eine Gauss-Funktion annehmen.

Besonders einfach und ohne Rechenarbeit gestaltet sich eine solche Auswertung, wenn man so weit trennt, daß bei zwei nebeneinander durchbrechenden Substanzen (1 und 2) das Maximum der Substanz 1 noch nicht von der Front der Substanz 2 gestört und ebenso das Maximum der Substanz 2 nicht mehr von den Ausläufern der Zacke 1 erreicht wird. Konstruiert man nun die zu jeder Substanz zugehörige Zacke, so ist ihre Höhe gleich der Höhe des entsprechenden Maximums. Die Menge (m) der Substanz in g erhält man aus dem Produkt $f \cdot b \cdot h^1$, wobei h die Höhe des Maximums, b die Halbwertsbreite der Zacke und f der ermittelte Eichfaktor ist. Da nun b für dieselbe Substanz unabhängig von der aufgegebenen Menge konstant ist, kann man b und f zu einer neuen Konstanten vereinigen und erhält so

$$m = k \cdot h \quad (1)$$

Bild 1 zeigt entsprechende Eichkurven, die mit Mengen zwischen 20 und 2 γ aufgenommen wurden. Man erhält gerade Linien, wie es Gleichung (1) verlangt. Ein solches

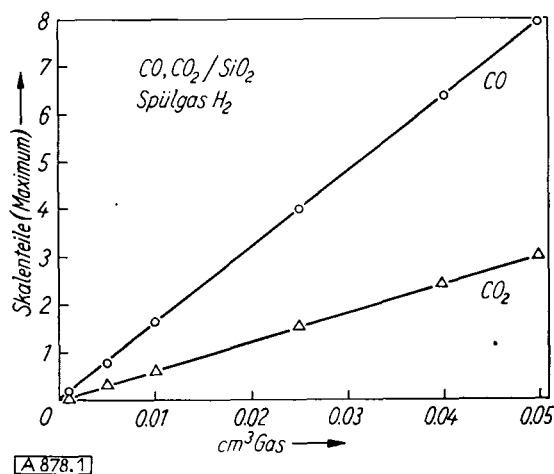


Bild 1
Eichkurven für die gaschromatographische Mikrobestimmung von CO und CO_2 nach der Maxima-Methode

Eichdiagramm läßt sich für jede Substanz leicht durch Aufnahme von zwei Meßpunkten konstruieren, die auch mit größeren, quantitativ leicht meßbaren Mengen ge-

- 1) E. Cremer, Vortrag auf dem 1. Internat. Mikrochem. Kongreß, Graz, Juni 1950; vgl. E. Cremer u. R. Müller, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 36/37, 553 [1951]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 65, 217 [1951].
- 2) Vgl. zusammenfassende Darstellungen v. C. Phillips: Gas Chromatography, Butterworths Scientific Publ., London 1956; A. I. M. Keulemans: Gas Chromatography, Reinhold Publ. Corp., New York 1957 u. a.
- 3) D. H. Desty u. C. L. A. Harbourn: Vapor-Phase-Chromatography, Butterworths Scientific Publ., London 1957.
- 4) A. T. James u. A. J. P. Martin, Brit. med. Bull. 10, (3), 170 [1954].
- 5) H. Boer³⁾, S. 169.
- 6) R. P. W. Scott³⁾, S. 131; Nature [London] 176, 793 [1955].
- 7) E. Cremer u. F. Prior, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 66 [1951]. — Die Methode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit selbst geht auf A. Schliermacher (Wiedemanns Ann. 34, 623 [1888]) zurück. Sie wurde besonders bekannt durch die Anwendung von K. F. Bonhoeffer u. P. Hardeck (Naturwissenschaften 17, 182 [1929]) zur analytischen Bestimmung von parawasserstoff und wurde von R. Edse u. P. Hardeck (diese Ztschr. 52, 32 [1939], 53, 210 [1940]) erstmalig bei Desorptionsmessungen angewendet.
- 8) E. Cremer u. L. Roselius, diese Ztschr. 70, 43 [1958], Apparatur Bild 2.
- 9) R. Haupt, Dissert., Innsbruck 1958.
- 10) E. Cremer u. R. Müller, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 218 [1951], Abb. 3.
- 11) E. Cremer u. R. Müller, ebenda, Abb. 4.

- 12) E. Cremer u. F. Prior, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 68 [1951], Abb. 6.

wonnen werden können. Verlängert man die durch diese Punkte festgelegte Gerade bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse, so läßt sich aus dem Diagramm auch ablesen, welche kleinste Menge mit der vorhandenen Anordnung noch erfaßt werden kann.

Die Tatsache, daß man nicht vollständig trennen muß, führt zu einer erheblichen Zeit- und Materialersparnis. Bei einer vollständigen Trennung (Rückgang des Detektorausschlages auf Null innerhalb einer Fehlerbreite von 0,2% des Maximalausschlages) geht die Zacke 2 erst in einem Abstand durch, der mindestens gleich der dreifachen Halbwertsbreite der Zacke 1 ist. Für die oben beschriebene Maxima-Methode genügt etwa die einfache Halbwertsbreite.

Bezeichnet man nun die Durchbruchzeit der Zacke 1 bei unserer Methode mit t_1 (bei vollständiger Trennung mit t_1') und die Adsorptions- (bzw. Lösungs-)Energie für die beiden nacheinander durchbrechenden Substanzen mit λ_1 bzw. λ_2 , so gilt für die Maxima-Methode:

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{RT} = \ln \left(\frac{t_1 + b_1}{t_1} \right) \quad (2)$$

während man bei völlig getrennten Komponenten

$$\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{RT} = \ln \left(\frac{t_1' + 3 b_1'}{t_1'} \right) \quad (3)$$

zu setzen hat¹⁾. Da die Halbwertsbreiten den Durchbruchzeiten proportional und der Wurzel aus den Bodenzahlen umgekehrt proportional sind¹³⁾, erhält man aus (2) und (3)

$$r' = 9 r \quad (4)$$

Die Bodenzahl (r') der völlig trennenden Säule müßte also 9mal größer sein als die für unser Verfahren ausreichende (r). Da nun die Zahl der Böden der Säulenlänge annähernd proportional ist, verkürzt (bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit) die Maxima-Methode die Analysenzeit um etwa eine Zehnerpotenz. Die gleiche Ersparnis ergibt sich auch für die Menge Adsorbens in der Säule.

Eingegangen am 24. März 1958 [A 878]

¹³⁾ E. Cremer u. L. Roselius, diese Ztschr. 70, 42 [1958].

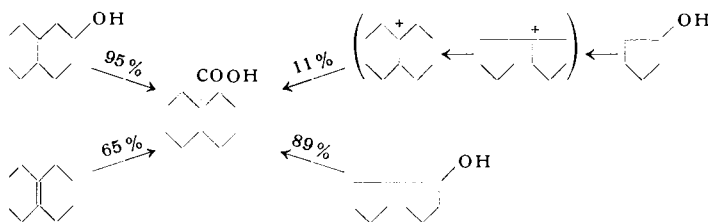
Zuschriften

Synthese der cis-Decalincarbonsäure-9

Von Dr. HERBERT KOCH und Dr. W. HAAF

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Bei Untersuchungen über die Synthese von verzweigten Carbonsäuren aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser in Gegenwart saurer Katalysatoren¹⁾ fanden wir eine Variante dieser Reaktion, die ohne erhöhten Druck verläuft und vielfach ausgezeichnete Ausbeuten liefert^{2, 3)}. Man kann statt von Olefinen auch von Alkoholen, Alkylchloriden oder Estern ausgehen. Als Kohlenoxyd-Quelle dient Ameisensäure, wobei konz. Schwefelsäure sowohl die Ameisensäure dehydratisiert als auch den Einbau des Kohlenoxyds katalysiert. Bei Anwendung der Methode auf cyclische Olefine und Alkohole stießen wir wiederholt auf die wohl noch nicht beschriebene cis-Form der Decalincarbonsäure-9 (Fp 124 °C)⁴⁾. Der Abbau der Säure ergibt 9-cis-Aminodecalin. Sie bildete sich z. B. bei der Umsetzung von Octalin- $\Delta_{9,10}$ bzw. β -Decalol in Ausbeuten von 65 bzw. 80% d.Th. neben geringeren Mengen (10 bzw. 20%) an trans-Decalin-carbonsäure-9 (Fp 137,5 °C).



In den genannten Ausgangsprodukten, die das Decalin-Gerüst bereits enthalten, wird die Carboxyl-Gruppe erwartungsgemäß an der Verzweigungsstelle eingebaut. Die Decalincarbonsäure-9 entsteht jedoch auch aus 2-Cyclopentylcyclopentanol-1 (Ausbeute 89% d.Th.). Ferner erhielten wir die Säure bei der Umsetzung von Cyclopentanol in 11% Ausbeute neben 15% Cyclopentancarbonsäure.

Eingegangen am 1. April 1958 [Z 600]

¹⁾ H. Koch, Brennstoff-Chem. 36, 321 [1955]. — ²⁾ W. Haaf, Dissert., Aachen 1956. — ³⁾ H. Koch, Fette Seifen einschl. Anstrichmittel 59, 493 [1957]. — ⁴⁾ Die trans-Form der Decalincarbonsäure-9 wurde von W. G. Dauben, R. C. Tweit u. R. L. Mac Lean, J. Amer. chem. Soc. 77, 48 [1955], beschrieben.

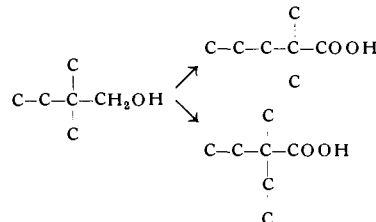
Synthese von Carbonsäuren aus Alkoholen vom Typ des Neopentylalkohols

Von Dr. HERBERT KOCH und Dr. W. HAAF

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

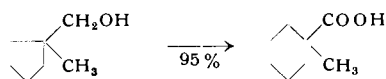
Es erschien interessant, die vorstehend erwähnte Variante der Carbonsäure-Synthese auf prim. Alkohole vom Neopentylalkohol-Typ anzuwenden. Neopentylalkohol gab unter den milden Bedingungen (22–26 °C) in 83 proz. Ausbeute ausschließlich 2,2-Dimethylbuttersäure. Das 2,2-Dimethylbutanol-1 lieferte in 80 proz.

Ausbeute ein Gemisch von 2,2-Dimethylvaleriansäure und 2-Methyl-2-äthylbuttersäure im Verhältnis etwa 1:2.

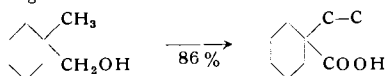


In beiden Fällen kommt es offenbar in der ersten Stufe zur Isomerisierung des Carbonium-Ions, die hier aber zu zwei verschiedenen tert. Säuren führt. Analog erhielten wir aus 2,2-Dimethylpentanol-1 in 82 proz. Ausbeute ein Gemisch von 2,2-Dimethylcapronsäure und 2-Methyl-2-äthylvaleriansäure im Verhältnis von etwa 1:2.

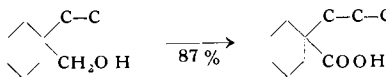
Prim. cyclische Alkohole vom Typ des Neopentylalkohols reagierten ganz einheitlich. 1-Methyl-1-methylol-cyclopentan liefert unter Ringerweiterung ausschließlich 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1.



Das aus 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1 durch Reduktion mit LiAlH_4 erhaltene 1-Methyl-1-methylol-cyclohexan ergab ausschließlich 1-Äthyl-cyclohexan-carbonsäure-1, der 6-Ring bleibt hierbei also erhalten und die Methyl-Gruppe wird zur Äthyl-Gruppe verlängert.



Schließlich stellten wir ebenfalls durch Hydrierung mit LiAlH_4 aus der 1-Äthyl-cyclohexan-carbonsäure-1 das 1-Äthyl-1-methylol-cyclohexan her, welches mit Ameisensäure und konz. Schwefelsäure wieder völlig einheitlich zur 1-n-Propyl-cyclohexan-carbonsäure-1 umgesetzt wurde.



Auch hier bleibt der 6-Ring erhalten und die Seitenkette wird um ein C-Atom verlängert. Die Methode eignet sich also u. a. ausgezeichnet zur Darstellung von 1-Alkyl-cyclohexan-carbonsäuren-1 durch schrittweise Verlängerung der Alkyl-Gruppe um je ein C-Atom. Ausgangsprodukt für eine solche Reihe könnte entweder Cyclohexanol sein, das überwiegend 1-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-1 liefert, oder das Gemisch der hydrierten Kresole (Methyl-cyclohexanole), aus dem ausschließlich die 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1 entsteht.

Eingegangen am 24. März 1958 [Z 601]