

# Reaktions-Gaschromatographie

Von Dr. F. DRAWERT, R. FELGENHAUER und G. KUPFER

Bundesforschungsanstalt für Rebenzüchtung, Geilweilerhof, Abteilung Biochemie und Physiologie,  
Siebeldingen über Landau/Pfalz

Als Reaktions-Gaschromatographie wird ein Verfahren bezeichnet, bei dem die zu analysierenden Substanzen in einem der Trennsäule vorgeschalteten Reaktionsbehälter in gaschromatographisch gut trennbare Verbindungen umgewandelt werden. Wäßrige Alkohol-Gemische lassen sich analysieren, indem man die Alkohole in Salpetrigsäure-ester überführt, zu Olefinen dehydratisiert oder katalytisch zu Paraffinen hydriert und die Reaktionsprodukte gaschromatographisch trennt. Die Olefin-Methode gestattet eine sehr genaue Blutalkohol-Bestimmung.

## Einleitung

Die Arbeitstechnik der von uns so genannten „Reaktions-Gaschromatographie“ hat sich aus speziellen analytischen Problemen in unserem Laboratorium ergeben. Es wurden Methoden ausgearbeitet, die gestatten, wäßrige Lösungen ohne vorherige Auftrennung quantitativ gaschromatographisch zu analysieren. Blut-Alkohol kann z. B. durch Untersuchung des Gesamtblutes genau und rasch bestimmt werden.

Die Gas-Verteilungs- und Gas-Adsorptionschromatographie, in dem Sammelbegriff Gaschromatographie zusammengefaßt, hat seit den grundlegenden Arbeiten von G. Hesse (1941) und A. J. P. Martin (1951)<sup>1)</sup> eine mit anderen analytischen Methoden kaum vergleichbare Entwicklung genommen. Sie gestattet eine schnelle qualitative und quantitative Analyse von Gemischen chemisch verwandter Stoffe<sup>2)</sup>. Die große Trennwirksamkeit ist auf die Herstellung von Säulen mit einer großen Anzahl theoretischer Böden und die Verwendung selektiver stationärer Phasen zurückzuführen<sup>3)</sup>.

Schwer flüchtige Substanzen können nach chemischer Umwandlung in niedriger siedende Derivate in der Gasphase chromatographiert werden, wie z. B. die Gaschromatographie der Methyl-ester von Aminosäuren zeigt<sup>4)</sup>. Auch sehr schwer flüchtige Verbindungen lassen sich gaschromatographisch bestimmen. So entwickelten Emmett und Mitarbb.<sup>5)</sup> eine mikrokatalytische gaschromatographische Technik zum Studium katalytischer Reaktionen bei 540 °C und untersuchten Crack- und Isomerisierungsreaktionen. Jandák<sup>6)</sup> identifizierte schwer flüchtige organische Substanzen durch Gaschromatographie der bei etwa 800 °C entstandenen Pyrolyse-Produkte. Zlatkis und Mitarbb.<sup>7)</sup> ließen wäßrige, Ninhydrin enthaltende Aminosäure-Lösungen in einem Reaktionsraum bei 140 °C reagieren und trennten die entstandenen Aldehyde bei 25 °C. Ein zweiter Reaktionsraum überführt bei 425 °C die Aldehyde katalytisch in Kohlenwasserstoffe, welche nach Passieren einer Molekularsieb-Trockenkolonne analysiert werden. Die Verwendung der Gaschromatographie zur Mikrobestimmung von C und H<sub>2</sub> wurde von Sundberg und Maresh<sup>8)</sup> beschrieben. Ralls<sup>9)</sup> entwickelte eine Schnellmethode zur halbquantitativen, gaschromatographischen Bestimmung von flüchtigen Aldehyden, Ketonen und Säuren durch Pyrolyse der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone bzw. Kalium-Salze. Strassburger und Mitarbb.<sup>10)</sup> pyrolysierten Methacrylsäure-Copolymere an einem Nickel-Chrom-Draht und untersuchten die Pyrolyseprodukte gaschromatographisch. E. Bayer<sup>11)</sup>

bestimmte den Wasser-Gehalt von Lösungsmitteln nach Umsetzung des Wassers mit Calciumcarbid als Acetylen. Die Reaktion findet in kleinen Reaktionskammern zwischen Injektionsstelle und Trennsäule statt.

## Reaktions-Gaschromatographie

Unter Reaktions-Gaschromatographie verstehen wir die Untersuchung von Reaktionen, die in einem der analytischen Trennsäule vorgeschalteten „Reaktor“ ablaufen, deren Reaktionsprodukte im geschlossenen System eines Gaschromatographen verbleiben und vom Trägergas-Strom auf die analytische Trennsäule mitgenommen werden<sup>12, 13)</sup>.

Der Anstoß zur Entwicklung der Reaktions-Gaschromatographie wurde von dem Problem gegeben, Alkohole in wäßrigen Lösungen in kurzer Zeit qualitativ und quantitativ zu bestimmen. In diesem Zusammenhang sei auf die analytischen Schwierigkeiten bei der Blutalkohol-Bestimmung hingewiesen. Bekanntlich ist es nur sehr schwer möglich, Mono- und Polyalkohole nebeneinander in wäßrigen Lösungen zu bestimmen. Vor allem die niederen Alkohole können nicht quantitativ extrahiert werden<sup>14)</sup>. Die fraktionierte Destillation wäßriger Lösungen von Mono- und Polyalkoholen bringt nur selten den gewünschten Erfolg. Spezifische Fällungsreaktionen verlaufen häufig mit ungenügenden Ausbeuten; 3,5-Dinitrobenzoate von Alkoholen z. B. entstehen in einer Ausbeute zwischen 1 und 67 %<sup>15)</sup>.

Erst die Reaktions-Gaschromatographie ermöglichte uns eine rasche und zuverlässige Alkohol-Analyse durch Verwendung verschiedener Reaktorfüllungen. In den meisten Fällen konnten die wäßrigen Untersuchungslösungen unverändert eingespritzt und analysiert werden.

## Methoden

Für die Reaktions-Gaschromatographie verwendeten wir bisher einen normalen, in Abb. 1 schematisch dargestellten

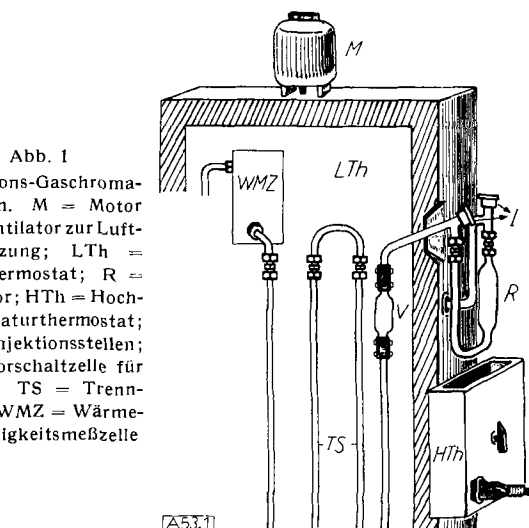


Abb. 1  
Reaktions-Gaschromatograph. M = Motor mit Ventilator zur Luftumwälzung; LTh = Luftthermostat; R = Reaktor; HTh = Hochtemperaturthermostat; I = Injektionsstellen; V = Vorschaltzelle für CaH<sub>2</sub>; TS = Trennsäule; WMZ = Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle

<sup>1)</sup> G. Hesse, H. Eilebracht u. G. Reicheneder, Liebigs Ann. Chem. 546, 233 [1941]; A. T. James u. A. J. P. Martin, Biochem. J. 50, 679 [1952].

<sup>2)</sup> Näheres s. A. I. M. Keulemans (übers. v. E. Cremer): Gas-Chromatographie, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. 1959, sowie E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959.

<sup>3)</sup> E. Bayer, Angew. Chem. 71, 299 [1959].

<sup>4)</sup> E. Bayer in D. H. Desty: Gas Chromatography. Academic Press, New York 1958, S. 333; E. Bayer, K. H. Reuther u. F. Born, Angew. Chem. 69, 640 [1957].

<sup>5)</sup> R. J. Kokes, H. Tobin u. P. H. Emmett, J. Amer. chem. Soc. 77, 5860 [1955]; P. H. Emmett, in D. H. Desty: Gas Chromatography. Academic Press, New York 1959, S. 267.

<sup>6)</sup> J. Janák, Nature [London] 185, 684 [1960].

<sup>7)</sup> A. Zlatkis, J. F. Oró u. A. P. Kimball, Analytic. Chem. 32, 162 [1960].

<sup>8)</sup> O. E. Sundberg u. Ch. Maresh, ebenda 32, 274 [1960].

<sup>9)</sup> J. W. Ralls, ebenda 32, 332 [1960].

<sup>10)</sup> J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tryon u. A. F. Forziati, ebenda 32, 454 [1960].

<sup>11)</sup> E. Bayer, Angew. Chem. 69, 732 [1957]; E. Bayer: Gaschromatographie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, S. 98.

<sup>12)</sup> F. Drawert, Vitis 3, 171 [1960].

<sup>13)</sup> F. Drawert, R. Felgenhauer u. G. Kupfer, Angew. Chem. 72, 385 [1960].

<sup>14)</sup> R. Collander, Acta. chem. scand. 3, 717 [1949]; 4, 1085 [1950]; 5, 774 [1951].

<sup>15)</sup> W. N. Lipscomb u. R. H. Baker, J. Amer. chem. Soc. 64, 179 [1942].

Gaschromatograph<sup>16)</sup>. In dem geräumigen Innenraum werden die in Abb. 2 und 3 dargestellten Vorschalt-Reaktoren aus Jenaer Glas an Stelle der Vorschalt-Zelle V angebracht und mit hitzebeständigem Silicon-Schlauch<sup>17)</sup> mit der Trägergas-Zuleitung sowie dem Trennsäulen-Eingang verbunden. Das Injektionsrohr der Reaktoren ragt seitlich

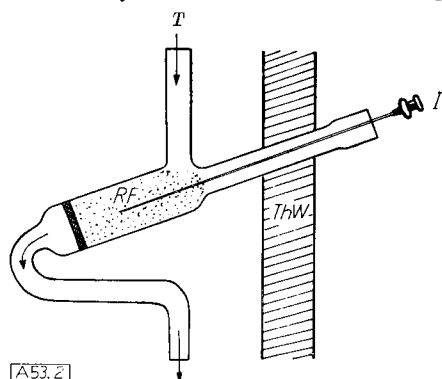


Abb. 2. Vorschalt-Reaktor für Luftthermostat. T = Trägergas; ThW = Thermostatenwand; I = Injektionsstelle; RF = Reaktorfüllung

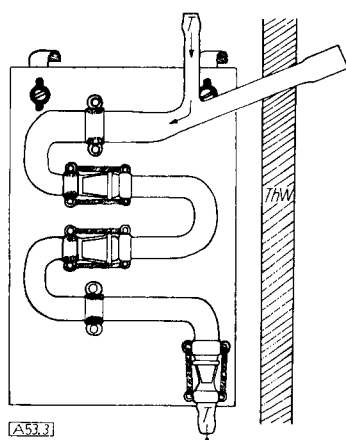


Abb. 3. Mehrstufiger Vorschalt-Reaktor auf metallischer Grundplatte. ThW = Thermostatenwand; T = Trägergas

aus dem Luftthermostaten heraus und ist über eine Siliconschlauch-Verbindung mit einer einfach gebauten Injektions-Dichtung (Abb. 4) verschlossen. Der Siliconfett-Puffer der Dichtung gewährleistet einen gasdichten Abschluß und bewirkt beim Durchstechen einen Verschuß der Kanülenöffnungen, wodurch vorzeitiges Verdampfen beim Einführen der gefüllten Kanülen in den Reaktor vermieden wird. Beim Betätigen der Mikrometerschraube der Präzisions-Dosierspritzen<sup>18)</sup> wird durch den sich entwickelnden Überdruck im Spritzen- und Kanülenraum der infolge Temperaturerhöhung dünn-viscos gewordene Fettpfropfen in der Kanülenöffnung beiseite gedrückt. Diese Arbeitsweise gestattet eine hohe Genauigkeit der Dosierung.

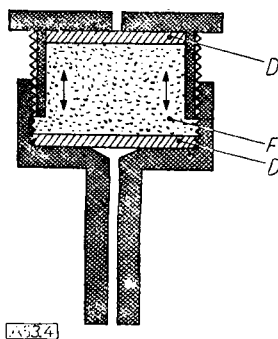


Abb. 4. Injektionsdichtung. D = Dichtungsscheibe; F = Siliconfett

Das Anbringen von Reaktoren bei trennsäulengleicher Temperatur im Luftthermostaten empfiehlt sich nur dann, wenn, wie im Falle der Bildung von Salpetrigsäureestern aus Alkoholen<sup>19)</sup>, die Geschwindigkeit der Reaktion genügend groß ist und die Reaktionsprodukte bei dieser Temperatur scharf aufgetrennt werden. Diese Voraussetzungen sind nur selten erfüllt. Es muß ferner berücksichtigt werden, daß zahlreiche flüssige Phasen von Säulenfüllungen bei erhöhten Temperaturen unbrauchbar werden und daß häufig niedrige Säulentemperaturen geboten sind. Temperaturen bis 120 °C sind z. B. auch für Wärmeleitfähigkeits-Meßzellen günstiger, da die maximale Belastbarkeit ihrer Heizdrähte mit steigender Temperatur abnimmt und somit auch die Empfindlichkeit verringert wird. Eine Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle für Temperaturen bis 250 °C<sup>20)</sup>, wie sie von uns verwendet wird, zeigt die in Abb. 5 dargestellte Abhängigkeit der Ansprechempfindlichkeit vom zugeführten Kammerstrom. Bei Temperaturen bis zu 70 °C kann diese Zelle bis zu 1 A, bei 100 °C bis zu 600 mA und bei 140 °C nur noch bis zu 400 mA Kammerstrom belastet werden (H<sub>2</sub>).

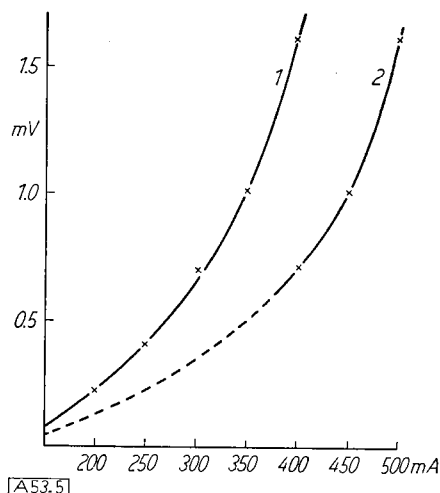


Abb. 5. Abhängigkeit der Ansprechempfindlichkeit der Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle vom zugeführten Kammerstrom. 1 = Testkurve 0,6 ml Luft, 2 = Testkurve 0,3 ml Luft. Trennsäule: 6,30 m Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100); Thermostat: 75 °C; Durchfluß: 55 ml H<sub>2</sub>/min

Aus diesen Gründen wurde eine Verlegung des Reaktors nach außerhalb des Thermostatenraumes notwendig. Wie aus Abb. 6 zu ersehen ist, verlegten wir die zur Trennsäule führende Trägergas-Leitung, in welcher der Trägergas-Strom schon innerhalb des Thermostatenraumes vorgewärmt wird, an eine Außenwand des Luftthermostaten.

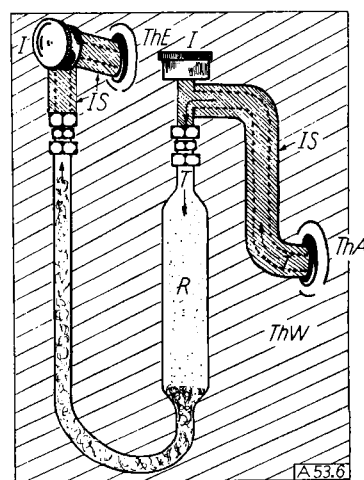


Abb. 6. Hochtemperatur-Reaktor. R = Reaktor; ThW = Thermostatenwand; I = Injektionsdichtungen; ThA = Thermostatenausgang; ThE = Thermostateneingang; IS = Isolation

<sup>16)</sup> Luftthermostat der Fa. Rubarth & Co., Hannover.

<sup>17)</sup> Simrit-Schlauch der Fa. C. Freudenberg KG., Weinheim.

<sup>18)</sup> Mikrometer-Dosiergerät der Fa. Desaga, Heidelberg.

<sup>19)</sup> F. Drawert u. G. Kupfer, Angew. Chem. 72, 33 [1960].

<sup>20)</sup> Fa. Siemens & Halske, Wernerwerk f. Meßtechnik, Karlsruhe. Eine Hochtemperatur-Kammer mit wesentlich gesteigerter Empfindlichkeit und gleichzeitig geringerem Kammervolumen ist in Vorbereitung (Privatmitteilung Dr. Naumann, Siemens).

Der angeschlossene Reaktor aus Metall oder Glas wird zur Beheizung in einen Hochtemperatur-Thermostaten versenkt. Zwei Injektionsstellen ermöglichen die Injektion der Probe auf die Reaktorfüllung bzw. direkt auf die Trennsäule. Bei größeren Reaktor-Verweilzeiten kann der Trägergas-Strom innerhalb des Luftthermostaten über Mehrweg-Magnetventile (Abb. 7) kurzgeschlossen werden. Hinter den

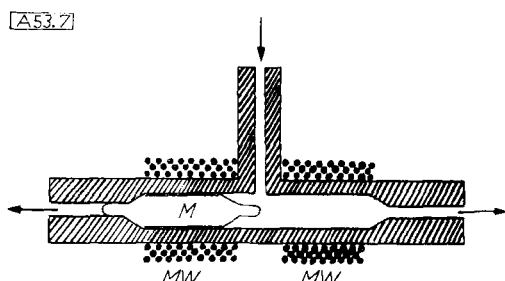


Abb. 7. Mehrweg-Magnetventil. MW = Magnetwicklung; M = Magnetschwimmer

Reaktor wird im Thermostatenraum eine zweite Reaktor-zelle (V in Abb. 1; Sterchamol/CaH<sub>2</sub> = 1:1) angebracht, in der Reaktions- und Injektionswasser quantitativ zu H<sub>2</sub> (Trägergas) reagieren. Als Trennsäulen werden gerade Präzisionsstahlrohre<sup>21)</sup> mit einem Innendurchmesser von 6 mm verwendet. Das Trägermaterial ist vorwiegend Sterchamol<sup>22)</sup>. Die Wärmeleitfähigkeits-Meßzelle<sup>20)</sup> (geschlossene Wheatstonesche Brücke) wird von einem Brückenstromgerät<sup>23)</sup> versorgt und liefert die Signale, die vom Gleichspannungs-Verstärker eines elektronischen Kompensations-schreibers<sup>24)</sup> auf die Spannungsskala 0 bis 2,5 mV umgesetzt werden. Für ein quantitatives Analysieren ist ferner weitgehende Konstanz des Trägergas-Stromes, der Kolonnentemperatur und der Temperatur des Strömungs-messers notwendig. Nach Tóth und Mitarbb.<sup>25)</sup> kann der Retentionsindex auf  $\pm 1\%$  reproduziert werden, wenn T<sub>K</sub> (Temperatur der Kolonne), T<sub>S</sub> (Temperatur des Strömungs-messers) und P<sub>Q</sub> (Druck der Trägergasquelle) um weniger als  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  (T<sub>K</sub>),  $\pm 0,4^\circ\text{C}$  (T<sub>S</sub>) bzw.  $\pm 0,5\%$  (P<sub>Q</sub>) vom Sollwert abweichen.

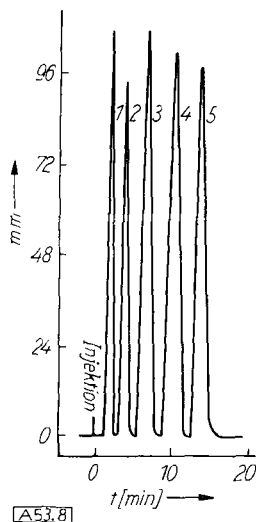


Abb. 8 Gaschromatographische Trennung eines Alkohol-Gemisches als Salpetrigsäure-ester. 1 = nitrose Gase, 2 = Methyl-nitrit, 3 = Äthyl-nitrit, 4 = i-Propyl-nitrit, 5 = n-Propyl-nitrit. Trennsäule: Silicon-Fett DC (Wacker-Chemie)/Sterchamol 30:100, 80°C. Durchfluß: 35 ml H<sub>2</sub>/min. Reaktor: wasserfreie Oxalsäure/Sterchamol 1:1

## Ergebnisse

Analyse von Alkoholen als Ester der salpetrigen Säure (mit G. Kupfer)

Wäßrige, alkoholische Lösungen werden nach Versetzen mit Weinsäure (ca. 50%) auf die Füllung NaNO<sub>2</sub>/Sterchamol = 1:1 der Reaktoren (Abb. 2 od. 3) gespritzt. Nach W. M. Fischer und A. Schmidt<sup>26)</sup> zeichnen sich die Salpetrigsäure-ester der Alkohole durch ihre große Bildungs- und Verseifungsgeschwindigkeit aus. Wie Abb. 8 zeigt, werden z. B. die Alkohole C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub> in der Reaktor-zelle genügend rasch umgesetzt und die Salpetrigsäure-ester sehr scharf getrennt. Abb. 9 läßt die Abhängigkeit der Banden-höhe von steigenden Mengen injizierten Methanols erken-nen. Wird äthanol-haltiges Gesamtblut durch ein Doppel-kanülensystem gleichzeitig mit Säure auf die Reaktor-

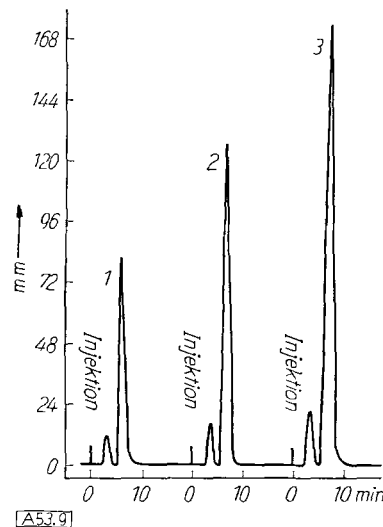


Abb. 9. Methylalkohol-Test. 1 = 0,00042 ml Methanol, 2 = 0,00063 ml Methanol, 3 = 0,00083 ml Methanol. Trennsäule: Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100), 60°C. Durchfluß: 47,5 ml H<sub>2</sub>/min. Reaktor: NaNO<sub>2</sub>/Sterchamol (1:1)

füllung NaNO<sub>2</sub> gespritzt, dann werden konzentrations-abhängige Äthyl-nitrit-Banden erhalten<sup>27)</sup>. Gute Analysen-ergebnisse werden auch erzielt, wenn NaNO<sub>2</sub>-haltige Lösungen in die Reaktorfüllungen Weinsäure/Sterchamol (1:1) oder Oxalsäure/Sterchamol (1:1) injiziert werden.

## Analyse von Alkoholen als Olefine (mit R. Felgenhauer)

Alkohole werden an heißen, dehydratisierend wirkenden Oberflächen in Olefine umgewandelt. Werden wäßrige, alkoholische Lösungen (20 µg Äthanol in 0,004 ml Lösung geben einen Schreiberausschlag von 0,2 mV) in die Reaktorfüllung H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Sterchamol (1:2) injiziert, so entstehen bei 200 bis 300 °C mit genügend großer Reaktionsgeschwindigkeit die den Alkoholen entsprechenden Monoolefine<sup>13)</sup>. Die genaue Bandenlage der Olefine kann durch Testinjektionen von präparativ dargestellten Olefinen<sup>28)</sup> festgelegt werden.

Abb. 10 zeigt die reaktions-gaschromatographische Analyse eines Alkoholgemisches C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub>. Die Olefin-Methode ist im Vergleich zur Nitrit-Methode wesentlich empfindlicher, hat aber den Nachteil, daß isomere Alkohole, wie z. B. n- und i-Propanol, 2-Methylpropanol-(1) und -(2) (Abb. 10) nur ein Olefin bilden. Bei einer Säulentemperatur

<sup>21)</sup> Ermeto-Rohre und Armaturen der Fa. Ermeto, Windelsbleiche-Bielefeld.

<sup>22)</sup> Sterchamol-Werke, Dortmund.

<sup>23)</sup> Fa. Siemens, Karlsruhe.

<sup>24)</sup> Elektronischer Kompensograph der Fa. Siemens & Halske, Karlsruhe.

<sup>25)</sup> P. Tóth, E. Kugler u. E. Kováts, Helv. chim. Acta 42, 2519 [1959].

<sup>26)</sup> W. M. Fischer u. A. Schmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 693 [1924]; 59, 679 [1926].

<sup>27)</sup> F. Drawert u. G. Kupfer, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., im Druck.

<sup>28)</sup> F. Drawert, R. Felgenhauer u. K. H. Reuther, Chem. Ber., im Druck.

von 70 °C (Reaktor 200 bis 250 °C) werden die Olefine C<sub>2</sub> bis C<sub>5</sub> auf Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100) scharf aufgetrennt (Abb. 11). Zur Analyse der Olefine C<sub>5</sub> bis C<sub>10</sub> empfiehlt sich eine Säulentemperatur von 125 °C (Reaktor 250 bis 300 °C) und die Verwendung einer zweistufigen Trennsäule (Abb. 12).

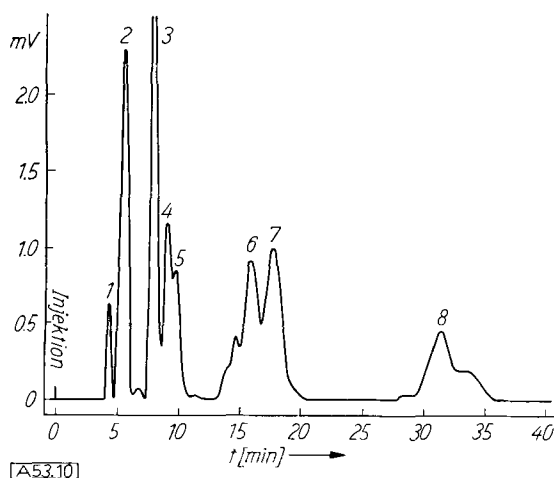


Abb. 10. Analyse der Olefine gebildet aus 0,04 ml eines Alkohol-Gemisches. 1 = Äthanol, 2 = n-Propanol + i-Propanol (1:1), 3 = 2-Methyl-propanol-(1) + 2-Methyl-propanol-(2) (1:1), 4 = Butanol(1), 5 = Butanol-(2), 6 = Pentanol-(1), 7 = i-Pentanol-(1), 8 = Hexanol-(1). Trennsäule: 6,20 m Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100), 70 °C. Reaktor: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Sterchamol (1:2), 240 °C. Durchfluß: 51,5 ml H<sub>2</sub>/min

Neuere Untersuchungen zeigen, daß Trennsäulen von 4 mm Innendurchmesser wesentlich schärfer profilierte Banden ergeben, womit die Genauigkeit erhöht wird.

Die Olefin-Methode gestattet alle praktisch vorkommenden Blutalkohol-Gehalte quantitativ zu erfassen, indem man Gesamtblut auf den H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Reaktor spritzt<sup>29)</sup>.

Glycerin-haltige wäßrige Lösungen können nach Injektion auf den H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Reaktor (310 °C) über Acroleinbanden analysiert werden.

2-Mercapto-thiazolidin-äther spalten unter den gleichen Bedingungen (Reaktor 250 °C) ihre Alkohol-Komponenten ab. Diese werden dann ebenfalls als Olefine analysiert<sup>28)</sup>. Carbonsäuren decarboxylieren auf dem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Reaktor. Die Reaktionsprodukte werden weiter untersucht.

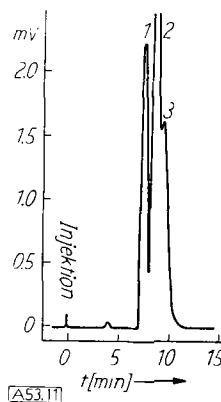


Abb. 11. Analyse der Olefine aus 0,05 ml eines Butanol-Gemisches. 1 = 2-Methyl-propanol-(1) und 2-Methyl-propanol-(2), 2 = Butanol-(1), 3 = Butanol-(2). Trennsäule: 6,20 m Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100), 70 °C. Reaktor: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Sterchamol (1:2), 250 °C. Durchfluß: 51,5 ml H<sub>2</sub>/min

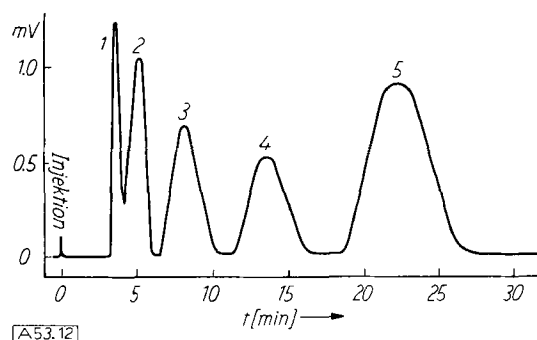


Abb. 12. Gaschromatographische Analyse von 0,015 ml eines Alkohol-Gemisches. 1 = Hexanol-(1), 2 = Heptanol-(1), 3 = Octanol-(1), 4 = Nonanol-(1), 5 = Decanol-(1). Trennsäule: 3,20 m Silicon-Fett DC/Sterchamol (30:100), nachgeschaltet 1,60 m Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100), 125 °C. Reaktor: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Sterchamol (1:2), 250 °C. Durchfluß: 54 ml H<sub>2</sub>/min

Bezugssubstanz $V_R^{\text{rel}} = 1,000$	Benzol		Pentan	Benzol				
Alkohole	Salpetrigsäureester		Olefine					
	S <sub>1</sub> 70 °C	S <sub>1</sub> 100 °C	S <sub>2</sub> 70 °C	S <sub>2</sub> 70 °C	S <sub>3</sub> 75 °C	S <sub>2</sub> 100 °C	S <sub>3</sub> 100 °C	S <sub>3</sub> 125 °C
Methanol .....	0,06							
Äthanol .....	0,12		0,009	0,050		0,016		
i-Propanol .....	0,20	0,30	0,028	0,163	0,043	0,039		
n-Propanol .....	0,27	0,38	0,028	0,163	0,043	0,039		
2-Methyl-propanol-(1) ..		0,47	0,069	0,400		0,092		
2-Methyl-propanol-(2) ..		0,46	0,069	0,400		0,092		
Butanol-(1) .....		0,60	0,084	0,488	0,129	0,100		
Butanol-(2) .....			0,097	0,562		0,104		
i-Pentanol*) .....		1.00	0,238	1,388		0,285		
Pentanol-(1) .....			0,210	1,225	0,290	0,242		
Pentanol-(2) .....			0,210	1,225	0,290	0,242		
2-Methyl-butanol-(2) ...						0,292		
Hexanol-(1) .....			0,480	2,800	0,580	0,438	0,505	0,696
Heptanol-(1) .....					1,258	1,040	1,278	1,160
Octanol-(1) .....					2,526		2,265	1,980
Nonanol-(1) .....							3,950	3,460
Decanol-(1) .....								6,050

S<sub>1</sub>: Trennsäule 3,10 m, Silicofett DC (Wacker-Chemie)/Sterchamol (30:100).

S<sub>2</sub>: Trennsäule 6,30 m, Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100).

S<sub>3</sub>: Trennsäule zweistufig, 3,10 m Silicofett DC/Sterchamol (30:100) und 1,60 m Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100).

\*) Amylalkohol (iso) rein C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH (Merck)

Tabelle 1. Relative Retentionsvolumina  $V_R^{\text{rel}}$  für die Trennung von Alkoholen nach der Salpetrigsäure-ester- und der Olefin-Methode<sup>29)</sup>

<sup>29)</sup> Durch die Angaben dieser Tabelle wird Tabelle 1 des Beitrages in Angew. Chem. 72, 385 [1960] berichtigt und ergänzt.

## Analyse von Alkoholen als Kohlenwasserstoffe

Werden Alkohole oder deren wäßrige Lösungen auf die Reaktorfüllung Raney-Nickel/Sterchamol (ca. 1:10) ge-

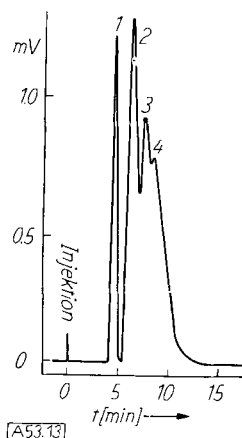


Abb. 13  
Analyse der Kohlenwasserstoffe aus 0,005 ml eines Alkohol-Gemisches. 1 = Äthanol, 2 = Propanol, 3 = i-Butanol, 4 = n-Butanol. Trennsäule: 6,30 m Dinonyl-phthalat/Sterchamol (35:100), 100 °C. Durchfluß: 47,5 ml H<sub>2</sub>/min. Reaktor: Raney-Nickel/Sterchamol (ca. 1:10), 170 °C

spritzt, so entstehen bei Verwendung von H<sub>2</sub> als Trägergas die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Raney-Nickel wird mit Methanol entwässert, mit Äther nachgewaschen, ätherfeucht mit Sterchamol (1:10) vermischt und die feuchte Mischung in den Reaktor eingefüllt. Nach Durchströmen mit H<sub>2</sub> während 30 min bei Zimmertemperatur wird langsam auf 300 °C aufgeheizt und 2 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen auf die Betriebstemperatur ist der Reaktor einsatzbereit.

Wie Abb. 13 zeigt, ist die Hydriergeschwindigkeit bei Alkoholen genügend groß, um scharfe Elutionsbanden zu bekommen. Es muß beachtet werden, daß die Hydrierung der Alkohole nur in einem relativ schmalen Temperaturbereich analysengerecht abläuft. Unterhalb 160 °C Reaktortemperatur ist das Analyseergebnis mangelhaft. Im Bereich von 170 bis 200 °C werden scharfe, reproduzierbare Banden erhalten. Oberhalb 200 °C tritt Cracking ein. Glycerin und Äthylenglykol geben unter denselben Bedingungen um 230 °C scharfe Banden, die noch näher analysiert werden müssen.

Eingegangen am 24. Mai 1960 [A 53]

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Aktivierungsanalytische Bestimmung kleinster Sauerstoffmengen in Festkörpern

Von Prof. Dr. H.-J. BORN und Prof. Dr. N. RIEHL

Institut für Radiochemie und Laboratorium für Technische Physik der T.H. München

Sauerstoff-16 bildet beim Bestrahlen mit Tritonen nach  $^{16}\text{O}(t, n)^{18}\text{F}$  das kurzlebige Fluor-Isotop  $^{18}\text{F}$ . Die Tritonen lassen sich durch Neutronenbestrahlung von  $^6\text{Li}$  nach  $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$  gewinnen. Diese Reaktionsfolge gestattet die aktivierungsanalytische Bestimmung von Sauerstoff mit einer Nachweisempfindlichkeit bis zu  $10^{-8}$  g/g. Auf Anwendungsmöglichkeiten der Methode auf Festkörper, Flüssigkeiten und Gase wird hingewiesen.

Während es für den Nachweis von Sauerstoffspuren in freiem, gasförmigem Zustand schon sehr empfindliche (vorwiegend physikalische) Methoden gibt, stellt die Bestimmung kleiner Gehalte an gebundenem Sauerstoff in Festkörpern ein zumeist ungelöstes Problem dar. Die aktivierungsanalytische Bestimmung von Sauerstoff stößt in der Praxis auf Schwierigkeiten, da die gewöhnlich verwendeten Kernreaktionen, insbesondere die Einfangreaktion  $(n, \gamma)$  mit langsamen Neutronen, zu Sauerstoff-Isotopen sehr kleinen Halbwertszeiten führen\*).

In Tabelle 1 sind die in unserem Zusammenhang wichtigen Kernreaktionen der Sauerstoff-Isotope aufgeführt. Eine Einfangreak-

tion führt nur beim  $^{18}\text{O}$  zu einem radioaktiven Sauerstoff-Isotop. Die Halbwertszeit dieses Isotops ist recht kurz. Besonders nachteilig für die Empfindlichkeit des Nachweises ist die geringe Häufigkeit von  $^{18}\text{O}$  (0,2 %) und der sehr kleine Wirkungsquerschnitt der Reaktion. Über eine Verwendung für aktivierungsanalytische

Kernreaktion	Energie des eingestr. Teilchens [MeV]	Häufigkeit des reagierenden Nuklids	Halbwertszeit des gebildeten Nuklids	Wirkungsquerschnitt [barn]	untersuchtes Material	Empfindlichkeit [g Sauerstoff/g Material]
$^{18}\text{O}^*(n, \gamma)^{19}\text{O}$	thermisch	0,20	29 sec	$2,2 \cdot 10^{-4}$	—	—
$^{16}\text{O}(n, 2n)^{15}\text{O}$	—	99,76	2,1 min	—	—	—
$^{16}\text{O}(\gamma, n)^{15}\text{O}$	40	99,76	2,1 min	$11,3 \cdot 10^{-3}$	Beryllium	$10^{-6}$
$^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$	14,5	99,76	7,4 sec	—	Beryllium	$10^{-5}$
$^{18}\text{O}(p, n)^{18}\text{F}$	4,05	0,20	112 min	0,25	biol. Material	—

Tabelle 1. Kernreaktionen zur aktivierungsanalytischen Bestimmung von Sauerstoff

\*) In letzter Zeit ist allerdings mehrfach darauf hingewiesen worden<sup>1)</sup>, daß in manchen Fällen die kurzlebigen Nuklide als Indikatoren bei der Aktivierungsanalyse zu Unrecht vernachlässigt worden sind. Sie bieten nämlich durchaus auch Vorteile: Die Bestrahlungszeit kann kurz und damit der Anspruch an die Bestrahlungsquelle bescheiden gehalten werden. Außerdem — und das ist der entscheidende Vorzug — wird die Bildung von längerlebigen radioaktiven Nukliden aus dem Grundmaterial sehr stark hintangehalten. Die Gesamtaktivitäten sind dann ziemlich niedrig und besondere Strahlenschutzmaßnahmen sind selten erforderlich. Häufig erübrigt sich eine chemische Trennung, vor allem, wenn durch physikalische Analyse (etwa durch  $\gamma$ -Spektroskopie) das interessierende Nuklid gesondert gemessen werden kann. Der rasche Transport vom Bestrahlungsort zum Meßplatz stellt kein unüberwindliches Problem dar, da entsprechende Einrichtungen entwickelt worden sind<sup>2)</sup>.

1) Vgl. z. B. W. W. Meinke, *Analytic. Chem.* 31, 792 [1959]; T. Naikai, S. Yajima u. S. Fujii, *J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect.* 80, 49 [1959].

2) Vgl. Th. Stribel, *Z. angew. Physik* 9, 293 [1959].

Zwecke ist daher nichts bekannt geworden. Mit schnellen Neutronen können die Reaktionen  $(n, 2n)$  oder  $(n, p)$  ablaufen. Schnelle Neutronen sind zwar in graphit-moderierten Reaktoren nur in relativ geringer Intensität vorhanden. In leichtwasser-moderierten hingegen, also in Reaktoren vom Typ *swimming pool* ist, wie wir im Münchener Reaktor beobachten<sup>3)</sup>, der Fluß schneller Neutronen recht hoch. Wegen der um den Faktor 500 höheren Häufigkeit des  $^{16}\text{O}$ -Isotops, dem vermutlich wesentlich größeren Reaktionsquerschnitt und der etwas größeren Halbwertszeit erscheint daher die Reaktion  $^{16}\text{O}(n, 2n)^{15}\text{O}$  für eine Sauerstoff-Bestimmung geeigneter als die Reaktion  $^{18}\text{O}(n, \gamma)^{19}\text{O}$ . Das Sauerstoff-Isotop  $^{15}\text{O}$  sollte sich als Positronenstrahler mit Hilfe einer Koinzidenz-anordnung unabhängig von vielen sonst entstehenden Aktivitäten messen lassen.

Die ebenfalls zum  $^{15}\text{O}$  führende Reaktion  $(\gamma, n)$  ist zur Untersuchung des Sauerstoff-Gehalts im Beryllium herangezogen wor-

3) Vgl. z. B. H. Hohmann, R. Misenta, M. Pollermann, T. Springer u. H. Walther, *Nukleonik* 7, 149 [1958].