

flüchtigkeit der stationären Phase herausgestellt, was für das Arbeiten bei höheren Temperaturen und den Nachweis kleinsten Spurenbestandteile wichtig ist. Als Nachteile wurde auf eine eventuelle katalytische Wirksamkeit des Adsorbens und die nicht einfache Reproduzierbarkeit der Adsorptionseigenschaften einer Feststoffoberfläche hingewiesen.

Die Theorie der idealen Chromatographie wurde auf die Eluierungstechnik mit kleinen Probemengen angewendet und der Einfluß der Art der Adsorptionsisothermen auf die Peakformen, und damit auf die Trennung, untersucht. Es zeigte sich, daß die experimentellen Ergebnisse unter bestimmten Arbeitsbedingungen durch diese vereinfachende Theorie gut wieder gegeben werden. Daraus ergibt sich ein einfaches, schnelles und genügend genaues Verfahren zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen im Bereich kleiner Konzentrationen.

Ferner wurde über die Bereitung eines Adsorbens durch thermische Behandlung von Kieselgel berichtet, an dem Kohlenwasserstoffe noch bei niedriger Temperatur und bis zu genügend hohen Konzentrationen eine praktisch lineare Isotherme geben. Die Trennwirkung einer mit derartigem Material gefüllten Kolonne ist einer guten Gas-Flüssig-Chromatographie - Kolonne gleicher Abmessungen ebenbürtig.

#### Spurenanalyse mittels Gas/Feststoff-Chromatographie

*F. Huyten, G. W. A. Rijnders und W. van Beersum, Amsterdam*

Bei der Gas/Flüssigkeit-Chromatographie werden die Unregelmäßigkeiten der Basislinie weitgehend vom Dampfdruck der Trennungsflüssigkeit bestimmt. Im Prinzip wäre daher die erreichbare Detektionsgrenze bei der Gas/Feststoff-Chromatographie besser als bei der Verwendung der Gas/Flüssigkeit-Chromatographie.

Unter Verwendung von Aluminiumoxyd als Trenngussmittel, das in seiner Adsorptionsfähigkeit vermindert war, wurden mit Hilfe des sehr empfindlichen Flammenionisationsdetektors ohne stufenweise Vorkonzentration (Anreicherung) Spurenanalysen der niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe (bis zu C<sub>6</sub>) in Konzentrationen von 100-0,01 ppm durchgeführt. Dabei wurden die Probemischungen in einem sog. dynamischen Verdünnungsgerät aufbereitet, mit dem sich eine Verdünnung von 1:10<sup>8</sup> reproduzierbar erzielen läßt.

Bei der Analyse von Acetylen ergaben sich durch Nichtumkehrbarkeit der Adsorption Schwierigkeiten, die aber durch eine Vorbehandlung der Säule mit Acetylen behoben werden konnten. Die Versuchsausrüstung sowie ein Brenner spezieller Konstruktion ermöglichen es, verschiedene Trägergase zu verwenden, darunter auch Luft, was besonders im Zusammenhang mit Fragen der Luftverunreinigung interessant sein dürfte.

Die Trennfähigkeit der Säulen konnte lange Zeit dadurch konstant gehalten werden, daß man das Trägergas mit Wasser sättigte. Es erwies sich als möglich, bei einer Analysendauer von 10 bis 30 Minuten eine Detektionsgrenze von wenigen Tausendsteln ppm der in der Probe enthaltenen Komponenten zu erreichen.

#### Rationelle Integrationsverfahren für die Gaschromatographie durch neue Geräteteilungen

*H. Kelker, H. Rohleder und O. Weber, Höchst*

Für quantitative gaschromatographische Analysen ist der Integrationsschritt fast immer unerlässlich. Daher erschien dessen Rationalisierung wichtig. Bei den bisher üblichen Integrationsverfahren haben Übertragungsglieder, z. B. das Folgepotentiometer im Kompensographen, eine in mancher Hinsicht begrenzende, verzögernde und u. U. genauigkeitsmindernde Wirkung. Außerdem ist der Integrationsprozeß zeitlich an den Trennprozeß gebunden. Die vorliegende Lösung des Problems unterscheidet sich davon in folgenden Punkten:

a) Verwendung eines Analog-Digital-Umsetzers (Hewlett-Packard Co., „Dymec“, Typ DY 2210) an der Quelle der

Meßspannungen (Flammenionisationsdetektor, auch für Wärmeleitfähigkeitszelle prinzipiell möglich). Dadurch werden höhere Genauigkeit, Erweiterung des Meßbereichs und ausgezeichnete Linearität erreicht und Bereichsumschaltungen vermieden. Der Umsetzer gibt eine dem zeitlich veränderlichen Gleichspannungssignal proportionale Impulsfrequenz ab.

b) Speicherung der vom Umsetzer gelieferten Impulschromatogramme auf handelsübliches Magnetband. Dadurch wird größere Freiheit und insbesondere zeitliche Unabhängigkeit vom Trenn- und Detektionsprozeß erzielt und eine rationellere, zentrale Auswertung mehrerer, unabhängig voneinander aufgenommener Chromatogramme möglich.

c) Auswertung der Magnetbänder. Übertragung der gespeicherten Impulse auf einen elektronischen Zähler ergibt den Integrationsprozeß. Ein Grenzwertfühler und ein Maximum-Minimum-Fühler starten bzw. begrenzen den Integrationsvorgang. Beide Fühler arbeiten voll digital und unterschieden sich so von ähnlich arbeitenden Systemen, die hierfür „analoge“ Glieder verwenden. Der Integrationsprozeß wird mit einer Retentionszeit-Messung verknüpft.

d) Auf eine zweite Tonbandspur wird, gleichlaufend mit dem Detektionsvorgang, ein 100 Hz-Signal gegeben, das als Maß für die Retentionszeiten bei der Auswertung verwendet wird: eine „logische Schaltung“ bewirkt, daß jeweils im Peakmaximum die entsprechende Zeitmarke aufgenommen und von einem Drucker (\*ADDO X-41 E) ausgedruckt wird. Nach Wiedererreichen des Grenzwertes oder beim Durchlaufen eines Minimums werden in ähnlicher Weise die Integralwerte (Flächen) gedruckt. Diese Schaltung bewirkt insbesondere, daß die beiden Zählwerke für Retentionszeiten und für Peakflächen sinngemäß angesteuert werden. Bei der Auswertung von Tonbändern können die Zeitimpulse sowohl vorwärts wie rückwärts gezählt werden, was Vorteile beim Auswerten bietet.

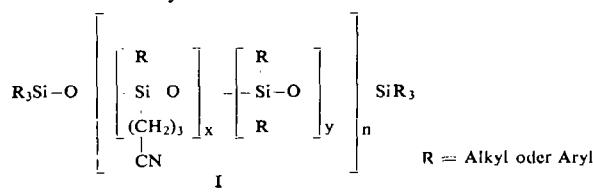
e) Mit Hilfe eines XY-Nachlaufschreibers können auch normale Papierstreifen-Chromatogramme ausgewertet, d. h. planimetriert werden. Man setzt die vom Nachlaufschreiber gelieferte Gleichspannung mit dem unter a) erwähnten Gerät in gleicher Weise um und wertet aus, indem man die Ausgangsfrequenz dem Zähler und Drucker zuführt. Für diese Art der Auswertung benötigt man zusätzlich lediglich den Nachlaufschreiber. Bewährt hat sich bisher ein solcher mit magnetischem Kopf.

Die gesamte Anlage ist billig, da kommerzielle Digital-Bausteine [\*], Umsetzer, Tonbandgeräte und Drucker verwendet werden. Für das Aufnahmesystem werden ca. 4400.- DM, für das zentrale Auswertesystem ca. 10000.- DM benötigt. Die Auswerteeinheit für tintengeschriebene Chromatogramme kostet zusätzlich ca. 14000.- DM.

#### Neue polare Trennflüssigkeiten mit abstuften Selektivitätskoeffizienten

*H. Rotzsche, Radebeul-Dresden*

Die vielfach in der Gas-Chromatographie als Trennflüssigkeiten verwendeten Siliconöle sind infolge ihrer geringen Polarität meist nur wenig selektiv. Durch Einführung von Cyanalkylgruppen in die Siliconmoleküle kann die Polarität und Selektivität beträchtlich erhöht und durch Abstufung des Verhältnisses x:y in I



zwischen den Grenzen x = O (II) (herkömmliches Siliconöl, z. B. DC 703, MS 550, OE 4011 usw.) und y = O (V) (stark polares Siliconöl, das z. B. in einer 1,5-m-Säule Naphthalin

[\*] „Estacord“-Bausteine der Fa. Akkord-Radio, Herxheim/Pfalz.

( $K_p = 217,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) bei  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$  mehr als dreimal so lange zurückhielt als n-Hexadecan ( $K_p = 287,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) beliebig eingestellt werden. Für die Trennung der Alkylbenzole von n-Paraffinen wurden bei  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  die Selektivitätskoeffizienten 1,2 ( $x = O$  (II)), 3,0 ( $x:y = 1:1$ , (III)), 4,1 ( $x:y = 3:1$ , (IV)) und 6,1, ( $y = O$ , (V)) gefunden. Die entsprechenden Selektivitätskoeffizienten lagen für das Trennproblem

Alkylbenzole/Cyclohexane zwischen 1,1 und 3,0	
prim. Alkohole/Äther	zwischen 0,4 und 2,1
und Ketone/Äther	zwischen 0,8 und 2,8

Die Verschiebungen der Retentionsvolumina beim Übergang zu einem Siliconöl der nächsten Polaritätsstufe lassen sich leicht abschätzen, da hierbei im Gegensatz zu den bisher bekannten stationären Phasen unterschiedlicher Polarität das chemische Grundgerüst I erhalten bleibt und sich nur die Anzahl der in der Moleköl enthaltenen Cyanalkyl-Gruppen ändert. Da diese Öle außerdem einen großen Selektivitätsbereich erfassen, können sie als Standard-Trennflüssigkeiten dienen. Für die Lösung vieler Trennprobleme genügen bereits die vier Öle (II)–(V). Da sie sowohl bei höheren Temperaturen (bis  $150 \text{ } ^\circ\text{C}$ , z.T. bis über  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) als auch schon bei Zimmertemperatur wirksam sind, eignen sie sich als selektive stationäre Phasen in temperaturprogrammierten Säulen.

#### Erfahrungen mit einer katalytischen Verbrennungszelle zur Bestimmung geringer Substanzmengen

G. Schay, Gy. Székely und G. Traply, Budapest

In Anbetracht der erheblichen Verbrennungswärmen organischer Substanzen ist eine beträchtliche Steigerung der Registrierungsempfindlichkeit zu erreichen, wenn der Hitzdraht einer Katharometerzelle in der üblichen Schaltung zur katalytischen Verbrennung benutzt wird. Die entspr. Zelle war ein 10 cm langes Glasrohr, lichtes Volum 0,18 ml, mit einem axial ausgespannten Pt-Draht von  $50 \mu$ , überzogen mit Pt : Pd als Katalysator. Die Verbrennung geht zumeist schon bei einer Drahttemperatur von  $150 \text{ } ^\circ\text{C}$ , immer aber bei  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$  glatt und schnell vor sich.

Die Detektoreigenschaften der Zelle wurden zunächst mit je einer Substanz im  $O_2$ -Strom im frontalen Versuch geprüft, wobei sich vollkommene Linearität mit der Konzentration bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit, bzw. mit der Geschwindigkeit (bis etwa  $90 \text{ ml/min}$ ) bei konstanter Konzentration ergab. Mit einem Kompenographen von  $50 \text{ mV}$  Vollausschlag ergab sich ohne jede zusätzliche Verstärkung z. B. für Amylalkohol eine Empfindlichkeit von  $12,5 \text{ mV } \mu\text{g}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , entsprechend  $1,39 \text{ V cal}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

Auch bei der Untersuchung von Elutionspeaks ergab sich vorzügliche Linearität innerhalb weiter Grenzen zwischen Flächeninhalt und eingeführter Menge.

Da der Schlauchanschluß der Glaszelle an eine analytische Kolonne leicht eine Vergiftung des Katalysators herbeiführen kann, wurde später eine Metallzelle gebaut. Als Analysenbeispiel wurde ein technisches Xylool angeführt (99,5% Xylool-

Isomere, 0,38% Toluol, 0,12% Benzol,) dessen gesättigter Dampf in  $O_2$  der Kolonne zugeführt wurde (etwa  $30 \mu\text{g}$ ). Die Peakflächen (für die Hauptkomponente  $5,13 \text{ mV sec}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ , Kompenograph von  $2 \text{ mV}$  Vollauschlag, ohne zusätzliche Verstärkung) mußten wegen der Verschiedenheit der Verbrennungswärmen korrigiert werden, doch dann gab die Auswertung des Chromatogramms eine vorzügliche Übereinstimmung mit der bekannten Zusammensetzung.

Verbrennungszellen sind einfach herzustellen, und ohne besondere Verstärkung ist mit der gewöhnlichen Katharometer-Schaltung eine Empfindlichkeit zu erzielen, die nur um etwa 1-2 Zehnerpotenzen geringer ist, als die der Flammenionisationsdetektoren.

#### Die Bedeutung gaschromatographischer Methoden für die Chemie der Boralkyle und Borhydride

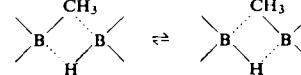
G. Schomburg, Mülheim/Ruhr

Beide Verbindungsklassen zeichnen sich durch hohe Reaktivität gegen Sauerstoff und teilweise auch gegen Wasser aus. Gaschromatographische Methoden erfordern daher neben Überlegungen über die thermische Stabilität und Flüchtigkeit besondere Vorkehrungen zur Anpassung des gaschromatographischen Systems an das hohe Reaktionsvermögen.

Zur Identifizierung vieler nur gaschromatographisch isolierbarer Substanzen dienten die Massenspektrometrie in kontinuierlicher und diskontinuierlicher Kombination sowie die Infrarotspektroskopie (besonders für die Borhydride).

Die Bearbeitung folgender Probleme gelang mit Hilfe der Gaschromatographic:

- 1) Schnelle Trennung von miteinander im Gleichgewicht stehenden Boralkylen, Borhydriden sowie bestimmten sauerstoffhaltigen Boralkylen.
- 2) Geschwindigkeitsbestimmung von über Wasserstoff- oder Alkyl-Brücken verlaufenden Reaktionen z. B.



3) Trennung von isomeren Boralkylen (normale, verzweigte, cyclische).

4) Trennung von Wasserstoffbrücken-Assoziaten wie Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylboranen und deren Isomeren, z. B. Trennung des cis- und trans-Isomeren des sym. Dimethylboran.

5) Ermittlung der Retentionsvolumina homologer, gemischter Boralkyle und Borhydride und ihrer Gesetzmäßigkeiten in Abhängigkeit von Struktur und Kohlenstoffzahl. Der Einfluß der Donator-Acceptor-Komplexbildung zwischen stationärer Phase und Borverbindung.

6) Identifizierung von Boralkylen und Borhydriden in einfachen und komplizierten Mischungen durch Massenspektrometrie und Infrarotspektroskopie.

7) Quantitative Analyse von Boralkyl-Mischungen.

[VB 615]

## Verein der Zellstoff- und Papierchemiker und -Ingenieure

26. bis 29. Juni 1962 in Baden-Baden

#### Über den Abbau von Kohlehydraten bei der Zellstoff-Herstellung

O. Samuelson, Göteborg

Der Abbau der Kohlehydrate bei der Sulfitkochung ist eine saure Hydrolyse, bei der theoretisch pro Spaltstelle eine neue Carbonylgruppe entsteht. Eine von Albertson und Samuelson entwickelte Carbonyl-Bestimmungsmethode, die mit Hydri-

zin arbeitet, ergab erstmals eine „Carbonylgruppenausbeute“ von 84-95%, wenn man die Zahl der Spaltstellen gleich 100 setzt. Bei der sauren Sulfitkochung entstehen außerdem merkliche Mengen Aldonsäuren, die mit Hilfe von Austauschersäulen getrennt werden konnten. In einem Falle wurden in einer Ablauge Xylonsäure, Arabonsäure, Mannonsäure, Glukonsäure und Galaktosäure in einer Menge gefunden, die etwa dem vierten Teil der in der Ablauge üblichen Zucker entspricht. Das sog. Bisulfitverfahren, das im Gegensatz zur