

( $K_p = 217,9 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) 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 ( $x = \text{O}$  (II)), 3,0 ( $x:y = 1:1$ , (III)), 4,1 ( $x:y = 3:1$ , (IV)) und 6,1, ( $y = \text{O}$ , (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  $\text{O}_2$ -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 Xylol angeführt (99,5% Xylol-

Isomere, 0,38% Toluol, 0,12% Benzol,) dessen gesättigter Dampf in  $\text{O}_2$  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  $2 \text{ mV}$  Vollausschlag, 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

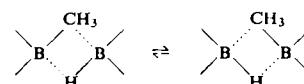
Beide Verbindungsklassen zeichnen sich durch hohe Reaktivität gegen Sauerstoff und teilweise auch gegen Wasser aus. Gaschromatographische Methoden erfordern daher neben Überlegungen über die thermische Stabilität und Flüchtigkeit besondere Vorkehrungen zur Anpassung des gaschromatographischen Systems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

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

zur Arbeit, 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, Gluconsäure 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

#### 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-