

## MIT HILFE DER GASCHROMATOGRAPHIE UNTERSUCHTE CHLORBENZOLREDUKTION MITTELS ZINKS

J. GRÚZ, Z. STRÁNSKÝ und L. ČÁP

*Institut für analytische Chemie,  
Palacký-Universität, Olomouc*

Eingegangen am 26. Februar 1971

Mit Hilfe der Methode der Reaktionsgaschromatographie wurde der Verlauf der Chlorbenzolreduktion an Zink bei 280–520°C untersucht. Zwecks guter analytischer Verwertung muß die Zinkmenge im Reaktor ungefähr  $10^5$  mal größer sein als theoretisch zur Reduktion erforderlich ist. Der Träger, mit dem das Zink gemischt wird, muß eine minimale Reaktivität und pyrolytische Eigenschaften aufweisen. Es werden die Einflüsse, die die Ausbeuten der Reduktion des Chlorbenzols zu Benzol ändern, erörtert. Die Methodik kann allgemein zur Identifizierung organischer Substanzen durch Ermittlung ihres Kohlenstoffskeletts benutzt werden.

Ein besonders günstiger Vorgang bei der Identifizierung organischer Substanzen ist in deren Überführung in die Stammkohlenwasserstoffe zu erblicken. Von Beroza<sup>1</sup> wurde zu diesem Zweck die in Gegenwart von 1% Palladium von einem Inerträger katalysierte Hydrierung in Verbindung mit der Gaschromatographie herangezogen. Bei konstanter Menge des adsorbierten Wasserstoffs wurde bei den Metallen der 8. Gruppe keine größere Abhängigkeit von der Anzahl der Teilzugaben gefunden<sup>2,3</sup>. In der Reduktion mit Zink ist ein weiteres allgemeinverwendetes Identifizierungsverfahren zu erblicken. In Verbindung mit der Papierchromatographie wurde es von Gasparič<sup>4</sup> vorgeschlagen.

Wir machten es uns zur Aufgabe, die Reduktion verschiedener Funktionsgruppen an Zink bei der Reaktionsgaschromatographie<sup>5</sup> zu untersuchen. Hier tritt die Reaktorenfüllung in die Reaktion ein und die Reduktionsausbeute ist unter anderem auch von der Zinkmenge und der Anzahl der Teilzugaben abhängig. Zur Feststellung der zu Grunde liegenden Abhängigkeiten wurde Chlorbenzol als Modellsubstanz gewählt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Es gelangte der Gaschromatograph VLD der Palacký-Universität, Olomouc mit Temperaturprogramm und Dualkolonnensystem zur Anwendung. Die Kolonnen wurden mit 20% Apiezon L auf Chezasorb (0,36–0,58 mm) gefüllt. Die Lichtweite der Kolonnen betrug 4 mm, die Länge 1,5 m. Vor die Trennkolonne wurde ein Glasreaktor mit 20 cm langer Füllung und einem Innendurchmesser von 0,9, 1,6, resp. 2,2 cm geschaltet. Als Trägergas diente Wasserstoff (20 ml/min). Als Reaktorenfüllung wurden Gemische von Zinkpulver (minim. Reinheit 99,9%) mit den chromatographischen Trägern Chezasorb, bzw. Chromaton N herangezogen. Die Reaktortemperatur wurde mit einem Thermolement gemessen. Das in Teilmengen zugegebene Volumen

des Chlorbenzols (*I*) betrug gewöhnlich je 5  $\mu$ l. Das verwendete *I* (Lachema, Brno) wurde redestilliert. Für die verschiedenen Bedingungen und Reaktorenfüllungen wurden die Prozente der Konversionen von *I* zu Benzol (*II*) bestimmt. Die Quantität der Konversion wurde planimetrisch ermittelt. Der Grad der Konversion *K* wurde folgendermaßen ausgedrückt:

$$K = \frac{100\text{fache Fläche des Reaktionsproduktes}}{\text{Summe der Flächen aller Pike am Chromatogramm}} \quad (1)$$

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wird bei der Baeyerschen<sup>6</sup> Reduktion an Zink keine den Schmelzpunkt des Zinks übersteigende Temperatur herangezogen, verläuft die Reaktion nur an der Oberfläche des Zinkkorns und es muß ein erheblicher Überschuß an Zinkpulver eingesetzt werden. Um auch bei den Schmelzpunkt des Zinks übersteigenden Temperaturen arbeiten zu können, mußte das Metall mit einem Inerträger gemischt werden. Einige Träger sind jedoch nicht genügend inert und bewirken das Entstehen niedrigmolekularer Nebenprodukte – Pyrolysate. Die Ausbeute der Konversion *I* zu *II* hängt hauptsächlich von der Höhe der Zugabe von *I*, der Zinkmenge im Reaktor, dem Erschöpfungsgrad des Reaktors (Zahl der wiederholten Einspritzungen), sowie von der Reaktorentemperatur und der Qualität des Trägers im Reaktor ab.

Die Änderung der Größe der Zugabe hat bei der Einhaltung einer konstanten Zinkmenge und der gleichen Qualität seiner Oberfläche im Reaktor einen wesentlichen Unterschied in den Konversionswerten zur Folge. Bei gleichen Bedingungen wächst *K* mit zehnfacher Verminderung der Größe der Teilzugaben (die Zugaben bewegten

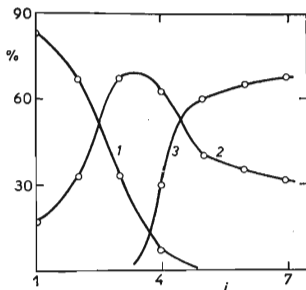


ABB. 1

Einfluß der Anzahl der Dosierzugaben auf die Menge der Reaktionsprodukte  
368°C, 43,97 g, d. i. 70% Zn auf Chezasorb

1 Abhängigkeit  $K_p = f(i)$ , 2 Abhängigkeit  $K_b = f(i)$ , 3 Abhängigkeit  $100 - K_s = f(i)$ .

sich in Grenzen von 1–50  $\mu\text{l}$ ) um das ca. Vierfache. Mit Verminderung der Dosis bessert sich gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Konversionen der nacheinander folgenden Einspritzungen. Der Einfluß der übrigen grundlegenden Faktoren ist in Tabelle I veranschaulicht.

Zwecks guter analytischer Nutzung, nämlich einer möglichst quantitativen Konversion, muß die Größe der Zugabe mit der Zinkmenge im Reaktor in Übereinstimmung stehen. Mit Rücksicht auf die Ausmaße des hexagonalen Zinkkristallgitters und auf die Ausmaße des Moleküls von *I* kann geschlossen werden, daß das reaktionsfähige Zink an der Oberfläche der Metallkörner eine 2,66 Å dicke Schicht bildet. Unter der Voraussetzung eines bei der Reduktion herrschenden minimalen Temperaturgefälles in allen Reaktorenrichtungen und einer gleichmäßigen Verteilung der Moleküle von *I* entlang der Zinkoberfläche ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Größe der aktiven Zinkoberfläche im Reaktor. Auf Grund dieser Erwägung und der zu Orientierungszwecken durchgeführten mikroskopischen Messung des Korndurchmessers wurde gefolgert, daß bei einer Dosierung von je 5  $\mu\text{l}$  erforderlich ist, für die Zinkmenge im Reaktor zumindest das  $7 \cdot 10^4$ -fache dessen zu wählen, das theoretisch zur Reduktion benötigt wird. Die Schätzung der notwendigen Zinkmenge steht mit den Ergebnissen in Tabelle I in guter Übereinstimmung. Die Berechtigung der Voraussetzung hinsichtlich der gleichmäßigen Verteilung des Moleküls *I* im Reaktor wurde folgendermaßen überprüft: Der mit Zink auf Chromaton N gefüllte Reaktor wurde solange dosenweise beschickt, bis die Konversion nicht mehr quantitativ verlief. Dann wurde der Reaktor schnell gekühlt, die Füllung ausgeschüttet und durchgemischt, worauf der Reaktor wiederum gefüllt und nach schnellem Erhitzen auf die ursprüngliche Temperatur von neuem beschickt wurde. Die gewonnenen Konversionswerte knüpften im großen und ganzen kontinuierlich an die Abhängigkeit  $K = f(i)$ -, „Konversionskurve“ an.

Wenn die oben angeführte, die theoretisch erforderliche Zinkmenge um das Mehrfache übersteigende Dosierung eingehalten wird, bleibt die Konversion bei höheren, insbesondere über dem Schmelzpunkt des Zinks liegenden Temperaturen, während mehrerer Zehner-Einspritzungen von je 5  $\mu\text{l}$  quantitativ. Die reaktive Zinkoberfläche wird demnach im Verlauf der Dosierung erneuert. Bei über dem Schmelzpunkt des Zinkes liegenden Temperaturen wird dies durch Schmelzen der Füllung, bei unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen durch die Permeabilität der  $\text{ZnCl}_2$ -Schicht, bzw. durch die Molekularreduktion von *I* in der Suspension des Zinks im  $\text{ZnCl}_2$  verursacht<sup>7</sup>. Die Erneuerung der Oberfläche wurde auch in anderer Form beobachtet; wird das Zeitintervall zwischen den einzelnen Einspritzungen geändert, verliert die Konversionskurve ihre Kontinuität und *K* kann bei den folgenden Einspritzungen größer sein als bei den vorausgegangenen. Schließlich ist eine Äußerung der Flächenerneuerung auch im aus Tabelle I ersichtlichen Entstehen eines Haltepunktes auf der Konversionskurve zu erblicken. Nach einer gewissen Zeit genügt es, im Zeitintervall zwischen den Einspritzungen die bei der vorangegangenen Einspritzung in Reaktion

getretene Oberfläche zu regenerieren. Die Oberflächenregeneration wird durch Temperaturerhöhung unterstützt und verläuft leichter bei höherem Zinkgehalt im Reaktor.

Schließlich ist der Charakter des Zinkträgers als weiterer bedeutsamer Faktor anzusehen. Durch Verwendung eines porösen Trägers wollten wir einen besseren Durch-

TABELLE I

Einfluß der Zinkmenge, Reaktortemperatur und Trägergattung auf die Konversion in Abhängigkeit von der Anzahl der Zugaben. Dosierung stets 5 µl; Chlorbenzol (*I*)

*i* Ordnungszahl der Dosis (der Einspritzung); A Chezasorb als Träger, B Chromaton N als Träger.

% Zn am Träger	Zn, g <sup>a</sup>	<i>t</i> °C	<i>K</i> <sup>b</sup>	<i>K</i> % für <i>i</i>									
				1	2	3	4	5	6	7	8	14	18
20-A	1,8	520	<i>K</i> <sub>s</sub>	100	96	82	66	56	53	51	50	—	—
40-A	4,7	368	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	38	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40-A	4,7	420	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	90	68	52	40	32	25	20	18	—	—
40-A	4,7	494	<i>K</i> <sub>s</sub>	100	100	85	65	50	48	45	—	—	—
			<i>K</i> <sub>b</sub>	95	97	85	65	50	48	45	—	—	—
			<i>K</i> <sub>p</sub>	5	3	0	0	0	0	0	—	—	—
60-A	9,7	368	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	78	41	33	30	28	26	24	22	—	—
70-A	13,9	494	<i>K</i> <sub>s</sub>	100	100	100	95	67	58	53	50	—	—
			<i>K</i> <sub>b</sub>	93	95	96	93	67	58	53	50	—	—
			<i>K</i> <sub>p</sub>	7	5	4	2	0	0	0	0	—	—
80-A	20,6	281	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	5	—	—	—	—	—	—	—	—	
80-A	30,6	309	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	40	20	—	—	—	—	—	—	—	
80-A	20,6	368	<i>K</i> <sub>s</sub>	100	100	100	—	—	—	—	—	—	—
			<i>K</i> <sub>b</sub>	93	99	100	—	—	—	—	—	—	—
			<i>K</i> <sub>p</sub>	7	1	0	—	—	—	—	—	—	—
70-A	44,0	368	<i>K</i> <sub>s</sub>	100	100	100	71	40	35	—	—	—	—
			<i>K</i> <sub>b</sub>	17	33	67	63	40	35	—	—	—	—
			<i>K</i> <sub>p</sub>	83	67	33	8	0	0	—	—	—	—
70-A	83,1	368	<i>K</i> <sub>s,p</sub>	100	100	100	100	100	—	—	—	—	
85-B	42,5	368	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	100	100	90	—	—	—	—	—	—	
90-B	60	368	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	100	100	100	96	54	—	—	—	—	
85-B	80,3	368	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	100	100	100	100	100	100	85	60	—	—
85-B	80,3	420	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	100	100	100	100	100	100	100	100	94	65
90-B	113,4	420	<i>K</i> <sub>s,b</sub>	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

<sup>a</sup> Gesamtzinkmenge im Reaktor, <sup>b</sup> durch die Indexe werden die Konversionsprodukte charakterisiert; *K*<sub>s</sub> gibt die Prozente des umgesetzten *I* an; *K*<sub>b</sub>, bzw. *K*<sub>p</sub> gibt die Prozente des entstandenen *II*, bzw. der pyrolytischen Produkte an; Index *K*<sub>s,b</sub> bedeutet, daß sich als einziges Konversionsprodukt Benzol vorfindet.

gang des Trägergases durch den Reaktor und damit auch einen minimalen Unterschied in den Elutionszeiten der in den Reaktor und direkt in die Kolonne eingebrachten Substanzen erreichen. Weiter wird auf diese Weise eine Vergrößerung der wirksamen Zinkoberfläche erzielt und ihr Anbacken beim Oberflächenschmelzen verhindert. Der Wahl des Trägers muß höchste Aufmerksamkeit geschenkt werden, da für analytische Zwecke das Entstehen niedrigmolekularer Krackprodukte verhindert werden muß. Bei Verwendung von Chezasorb entstanden, namentlich bei 100%iger Summenkonversion und bei niedrigen  $i$ -Werten zahlreiche Krack-Spaltprodukte (Abb. 1).

Bei Verwendung von Chromaton N und eines Glasreaktionsrohrs<sup>8</sup> sank die Menge der Spaltprodukte unter die wahrnehmbare Grenze. In diesem Zusammenhang ergibt sich aus Tabelle I noch die weitere wichtige Schlußfolgerung, daß die Menge der niedrigmolekularen Spaltprodukte weit mehr von der Menge des aktiven Trägers im Reaktor als von der Reaktionstemperatur abhängig ist.

Abschließend können die Optimalbedingungen für die quantitative Reduktion von *I* zu *II*, die auch für die Reduktion anderer Verbindungen gelten, folgendermaßen zusammengefaßt werden: 1. Die Verwendung von minimal  $7 \cdot 10^4$  Zinkäquivalenten auf ein Äquivalent der zu reduzierenden Verbindung (Reaktorenquerschnitt 2,2 cm; 113,4 g Zn). 2. Die Wahl möglichst geringer Größen der Teilzugaben. 3. Verwendung einer möglichst kleinen Inertträgermenge (Chromaton N ist geeignet). 4. Arbeit bei möglichst hoher Temperatur. Bei hohem Zinkgehalt am Träger zeigt sich die Optimaltemperatur mäßig über dem Schmelzpunkt des Zinks (420°C), wo noch kein Anbacken erfolgt. 5. Erhöhung der Lebensdauer des Reaktors durch sein ununterbrochenes Erhitzen. 6. Die Durchlaufgeschwindigkeit des Trägergases wird besser mit Rücksicht auf die Erfordernisse der Chromatographie als mit Rücksicht auf seinen Einfluß bei der Reduktion gewählt.

#### LITERATUR

1. Beroza M.: Anal. Chem. **34**, 1801 (1962).
2. Hall W. K., Emmett P. H.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 2091 (1957).
3. Yamamoto H., O'Hara M., Kwan T.: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) **12**, 959 (1964).
4. Gasparič J.: Mikrochim. Acta **1966**, 288.
5. Stránský Z., Grúz J., Ružička E.: J. Chromatog. **59**, 158 (1971).
6. von Baeyer A.: Ann. Chem. **140**, 295 (1866).
7. Clar E.: Ber. **72**, 1645 (1939).
8. Verzele M., Cauwenbergh K., Bouche J.: J. Gas Chrom. **5**, 114 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.