

210. Einsatz gas-chromatographischer Kolonnen hoher Trennleistung in direkter Kombination mit Massenspektrometer

von J. A. Völlmin¹⁾, I. Omura²⁾, J. Seibl¹⁾, K. Grob³⁾ und W. Simon¹⁾

(17. VI. 66)

Die direkte instrumentelle Kopplung von Gas-Chromatographen mit Massenspektrometern ist seit dem Erscheinen der ersten Veröffentlichung auf diesem Gebiet [1] intensiv bearbeitet worden. So sind in der Zwischenzeit Kombinationen einfach- [2] [3] sowie doppeltfokussierender [4] [5] Massenspektrometer mit gepackten [2] [4] wie auch Kapillarkolonnen [3] [5] beschrieben worden⁴⁾ [6]. Die hohe Trennleistung von Kapillarkolonnen ist jedoch unter Verwendung des Massenspektrometers als Detektor bis anhin kaum voll ausgeschöpft worden [5]. In der vorliegenden Arbeit wird über den Einsatz einer Anlage berichtet, die es ermöglicht, sowohl Kapillarkolonnen hoher Trennleistung als auch gepackte Kolonnen in direkter Kombination mit einem einfachfokussierenden Massenspektrometer im Routinebetrieb zu verwenden.

1. Apparatives. – Die Kopplung des Gas-Chromatographen mit dem Massenspektrometer ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Zur Reduktion des Druckes am Ausgang der Trennkolonne auf den Druck in der Ionenquelle sowie zur Anreicherung der Komponenten im Trägergas befindet sich zwischen Gas-Chromatograph und Massenspektrometer ein nach veröffentlichten Angaben [4] [7] [8] [9] hergestellter Molekelseparator. Dieser Separator sowie die Verbindungsleitungen

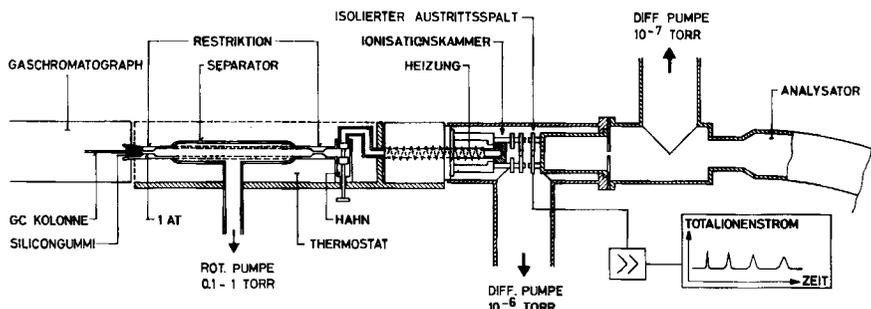


Fig. 1. Schematische Darstellung der Kopplung des Gas-Chromatographen mit dem Massenspektrometer

bestehen aus Glas und sind zusammen mit einem Hahn (vgl. Fig. 2) auf einem mit der Ionenquelle verschraubten Träger derart angeordnet, dass die Ionenquelle zusammen mit diesen Teilen vom restlichen Massenspektrometer ohne Trennung irgendwelcher Glasverbindungen entfernt werden kann. Der Separator, die Zuleitungen sowie der Hahn (Fig. 2) lassen sich auf maximal 250°C aufheizen. Der Wechsel von Kapillarkolonnen zu gepackten Trennsäulen ist ohne jegliche Modi-

¹⁾ Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: HITACHI, Central Research Laboratory, Kokubunji, Tokyo.

³⁾ F. J. BURRUS & CIE., Boncourt, und Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

⁴⁾ Eine ausführliche Literaturzusammenstellung ist in [6] zu finden.

fikation der Anlage möglich. Die Strömungsverhältnisse in den Kolonnen sowie am Eingang des Massenspektrometers lassen sich dabei mit Hilfe eines Ventils zwischen Molekelseparator und dazugehöriger Pumpe (EDWARDS «SPEEDIVAC» Typ ED 35) beeinflussen. Infolge der geringen ins Massenspektrometer eintretenden Gasmengen kann die Gasströmungsgeschwindigkeit in den Trennsäulen mit hinreichender Präzision mit Hilfe eines Seifenblasenströmungsmessers am Ausgang der Pumpe erfasst werden.

Gas-Chromatograph: Im Hinblick auf den Einsatz verschiedener Kolonnentypen ist der Gas-Chromatograph (PERKIN-ELMER Modell 800 ohne Detektor) zusätzlich mit einem Einspritzblock (DUPLEX-Einspritzblock zu FRACTOVAP D, CARLO ERBA mit Splitventil und Glaseinsätzen) versehen worden.

Massenspektrometer: Ein Gerät (HITACHI PERKIN-ELMER RMU-6D ohne Einlaßsystem) ist mit einer zusätzlichen Vorrichtung (Diffusionspumpe Typ EO2 (150 l s⁻³) der EDWARDS HIGH VACUUM LTD.) zum Auspumpen der Ionenquelle ausgerüstet worden (Fig. 1). Dadurch kann der Druck in der Ionenquelle klein gehalten werden. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,1 ml Helium/Min. in die Ionenquelle liegt der Druck bei 2–3 · 10⁻⁶ Torr. Der am Austrittsspalt der Ionenquelle erfasste Ionenstrom dient zur Registrierung des Gas-Chromatogrammes (HITACHI TOTAL ION CURRENT MONITOR Modell MD-1070) [2]. Die kürzeste Massendurchlaufzeit beträgt drei Sekunden für *m/e* 12 bis *m/e* 500.

2. Leistungsfähigkeit der Apparatur. – Bei der Messung des Total-Ionenstromes zur Ermittlung von Komponenten im Trägergas ist mit einer Verbreiterung der Elutionsprofile zu rechnen, die durch Totvolumina zwischen Trennkolonne und Ionisationsstelle bedingt ist und mit abnehmender Trägergasgeschwindigkeit grösser wird. Dieser Einfluss ist dementsprechend bei der Verwendung von Kapillarkolonnen

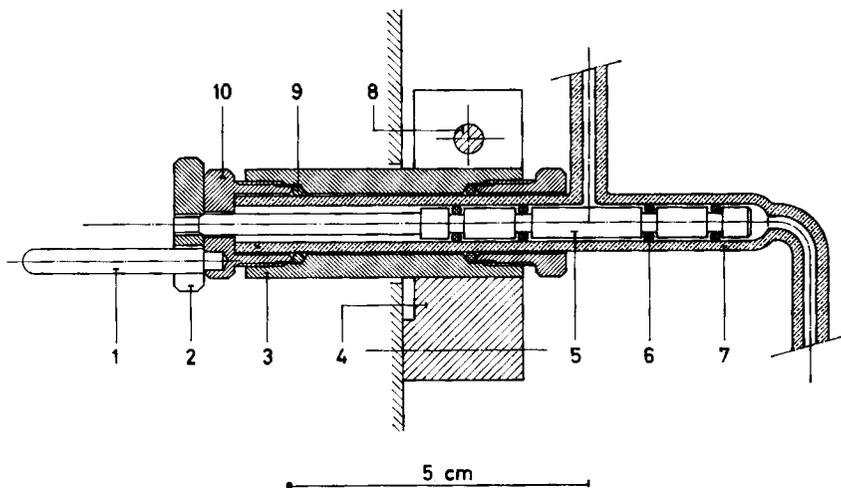


Fig. 2. Hahn zwischen Molekelseparator und Massenspektrometer

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1 Kolbenarretierstift | 6, 9 Viton-O-Ringe |
| 2 Kolbengriff | 7 Präzisionsglaszylinder |
| 3 Ventilhalterhülse | 8 Klemmschraube |
| 4 Ventilhalterung | 10 Klemmbüchse |
| 5 Kolben (rostfreier Stahl) | |

kleinen Durchmessers besonders gross. Auf Grund theoretischer Betrachtungen [10] sind in Kapillarkolonnen bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas gegenüber Helium und Stickstoff die etwa 20fachen linearen Gasströmungsgeschwindigkeiten

ohne grossen Verlust an Trennleistung zulässig. Es zeigte sich, dass dies in besonders hohem Masse bei den verwendeten Glaskapillaren dünnen Flüssigkeitsfilmes [11] (Filmdicke 0,05–0,1 μ) der Fall ist. In Fig. 3 ist ein Gas-Chromatogramm, das im Hinblick auf eine optimale Trennung unter instrumentell idealen Voraussetzungen

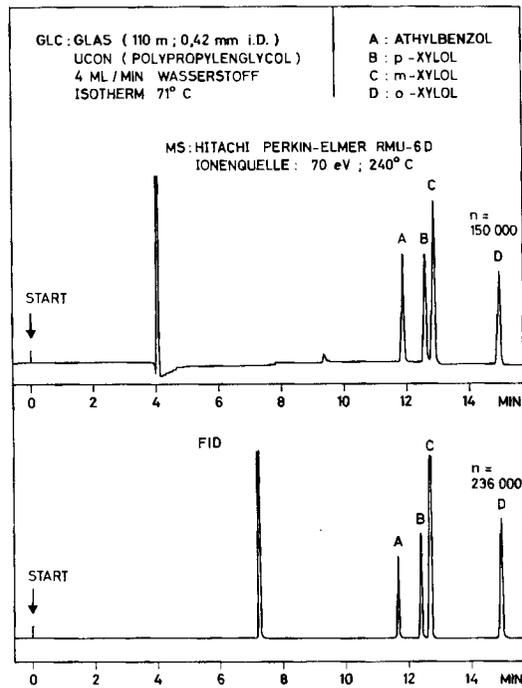


Fig. 3. Testchromatogramme

unter Verwendung eines Flammen-Ionisationsdetektors (FID) aufgenommen wurde, jenem gegenübergestellt, das bei analogen Trennbedingungen an derselben Glaskapillarkolonne [11] mittels Total-Ionenstromdetektion erhalten wird. Wie zu erwarten ist, hat sich durch die direkte instrumentelle Kopplung ein Verlust an der Anzahl theoretischer Böden n ergeben, jedoch ist die effektive Trennleistung nur unwesentlich verschlechtert worden.

Relative Signalintensität der Massenspektren: Bedingt durch das Konzentrationsprofil einer Komponente ergeben sich innerhalb der Ionenquelle Änderungen im Partialdruck der massenspektrometrisch zu bestimmenden Komponente. Somit sind entsprechende Änderungen der Signalintensität im Massenspektrum zu erwarten, die bei vorgegebener Halbwertsbreite der Elutionskurve mit zunehmender Aufnahme- geschwindigkeit des Massenspektrums abnehmen. In Tabelle 1 sind für zwei Massendurchlaufgeschwindigkeiten und unterschiedliche Startpositionen des Massendurch- laufs am Elutionsprofil (Fig. 4) die mittels Äther als Testsubstanz beobachteten relativen Intensitäten zusammengefasst. Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Durch- schnitte von je drei Messwerten und ihr Vergleich mit Referenzspektrn (konstanter

Partialdruck der Probe, Tabelle 2) zeigen, dass die hier beobachteten Intensitätsschwankungen mit jenen zu vergleichen sind, die sich durch den Einsatz unterschiedlicher Massenspektrometer ergeben.

Tabelle 1. *Massenspektren von Diäthyläther*

A (vgl. Fig. 4)

Position	<i>m/e</i>				
	31	45	59	74	
1	100	31	42	23	} <i>m/e</i> 26–74 in 0,35 s
2	100	30	38	20	
3	100	29	36	20	
4	100	33	39	19	

B (vgl. Fig. 4)

Position	<i>m/e</i>				
	31	45	59	74	
1	100	37	53	36	} <i>m/e</i> 26–74 in 1,0 s
2	100	33	38	23	
3	100	28	37	21	

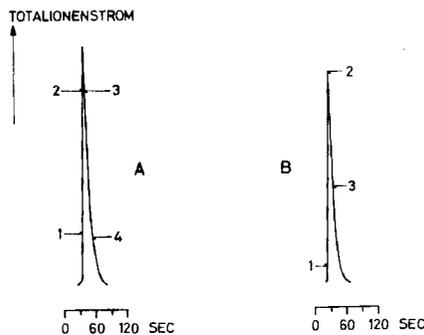


Fig. 4. *Elutionsprofile*

Tabelle 2. *Massenspektren von Diäthyläther (konstanter Partialdruck der Probe)*

<i>m/e</i>				Literatur Bemerkungen	Temperatur der Ionenquelle (°C)
31	45	59	74		
100	38	47	30	[12]	—
100	39	53	36	[13]	—
100	39	51	35	[14]	250
100	43	62	39	RMU-6A	180–200
100	33	42	26	ATLAS CH ₄ ^{5a)}	272
100	33	39	22	CEC 21-103 ^{5b)}	270
100	32	42	25	ATLAS CH ₄ ^{5c)}	210
100	35	42	21	MS-9 ^{5d)}	280

⁵⁾ Für die Überlassung von Massenspektren sei den Herren Dres. B. WILLHALM^{a)}, D. HENNEBERG^{b)}, H. HÜRZELER^{c)} und W. VETTER^{d)} bestens gedankt.

Empfindlichkeit: Hexanon-(2) als 0,1-proz. Lösung in Aceton lieferte in Mengen von 0,01 bis 0,05 μg (Eingang des Gas-Chromatographen) bei Trägergas-Strömungsgeschwindigkeiten von 3 ml Wasserstoff pro Minute und einer Temperatur der Ionenquelle von 240°C ein deutlich erkennbares Signal in der Total-Ionenstromregistrierung (Signal zu Rauschverhältnis von etwa 5). Das entsprechende Massenspektrum zeigt eine für die Interpretation hinreichende Signalintensität.

Molekelseparator: Für Trägergasgeschwindigkeiten von 2 bis 10 ml/Min. sind folgende Anreicherungsfaktoren gemessen worden: Isobutylen in Helium: 20–30 [6]; Isobutylen in Wasserstoff: 5–10; Kohlendioxid in Helium: 7–10. Die Anfangskonzentrationen der Komponenten im Trägergas lagen dabei um 1%. Bedingt durch die hier getroffene Auswahl von Komponenten kleinen Molekulargewichts ist anzunehmen, dass in der Praxis bei grossen Trägergas-Strömungsgeschwindigkeiten mit einer unteren Grenze von 10 als Anreicherungsverhältnis zu rechnen ist. Für Komponenten höheren Molekulargewichtes finden WATSON & BIEMANN [8] Anreicherungsfaktoren von 50 bzw. 200 und RYHAGE [2] von 100. Unter der Annahme, dass die anzureichernden Komponenten im günstigsten Falle quantitativ ins Massenspektrometer gelangen, lässt sich ein Maximalwert K_{max}

$$K_{max} = (1 - x) / \left(\frac{V_M}{V} - x \right) \quad (1)$$

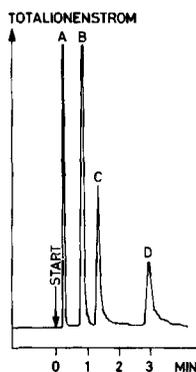
des Anreicherungsfaktors

$$K = \frac{x_M}{y_M} \cdot \frac{y}{x} \quad (2)$$

berechnen.

Es sind:

- x_M Molenbruch der angereicherten Komponente am Eingang des Massenspektrometers.
- y_M Molenbruch des Trägergases am Eingang des Massenspektrometers.
- x Molenbruch der anzureichernden Komponente am Ausgang des Gas-Chromatographen.
- y Molenbruch des Trägergases am Ausgang des Gas-Chromatographen.
- V Gasströmungsgeschwindigkeit am Separatoreingang.
- V_M Gasströmungsgeschwindigkeit in die Ionenquelle.



Kolonne: PE Z (SE 30), 6', $\frac{1}{8}$ " (Metall)

Trägergas: 50 ml He/Min.

Injektor: 300°C

Kolonne: 285°C

Verbindung GC/MS: 240°C

Probe: 0,2 μl einer Lösung der Steroide in Benzol

Ionenquellentemperatur: 240°C

Fig. 5. Gas-Chromatogramm von Steroid-Gemisch

A: Benzol; B: 17-Acetoxy- Δ^4 -androsten; C: Testosteron; D: Cholesterin

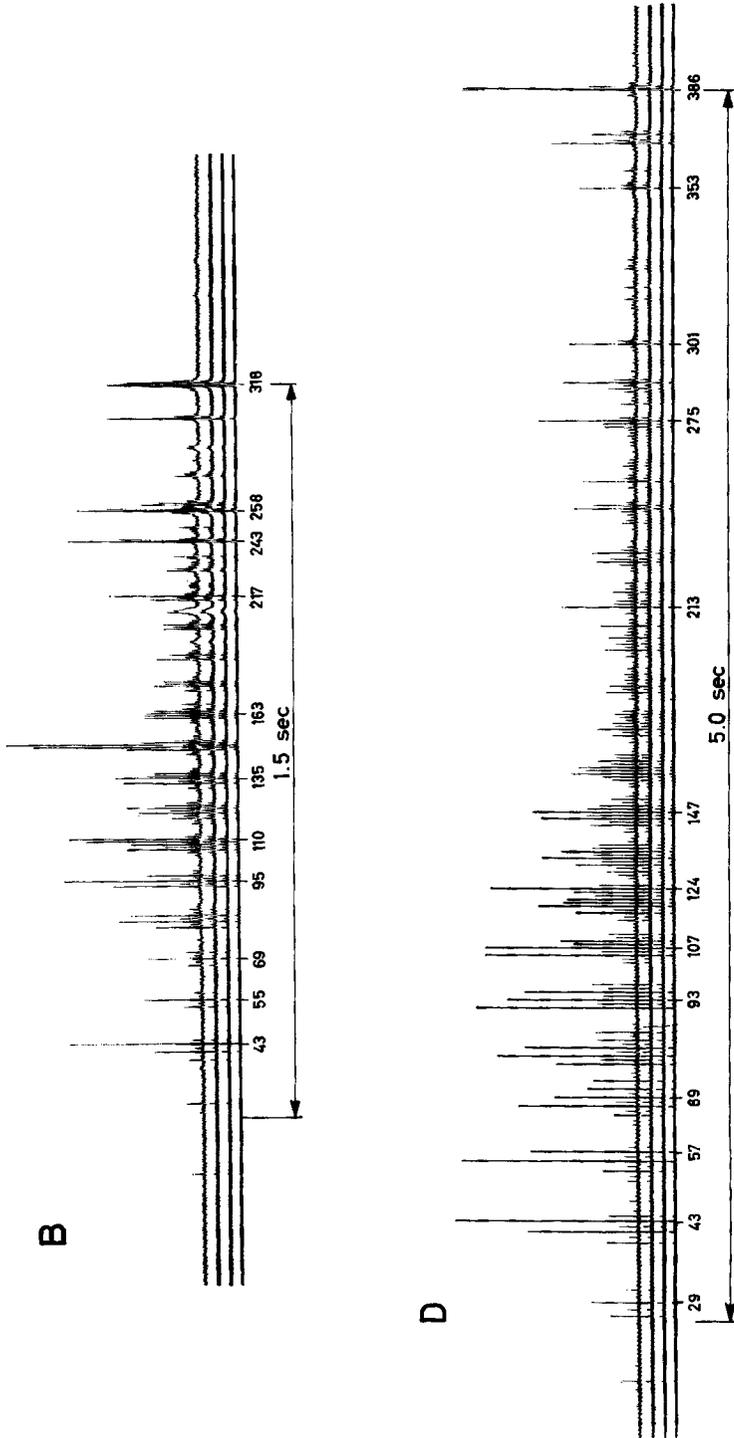


Fig. 6. Massenspektren von Steroiden

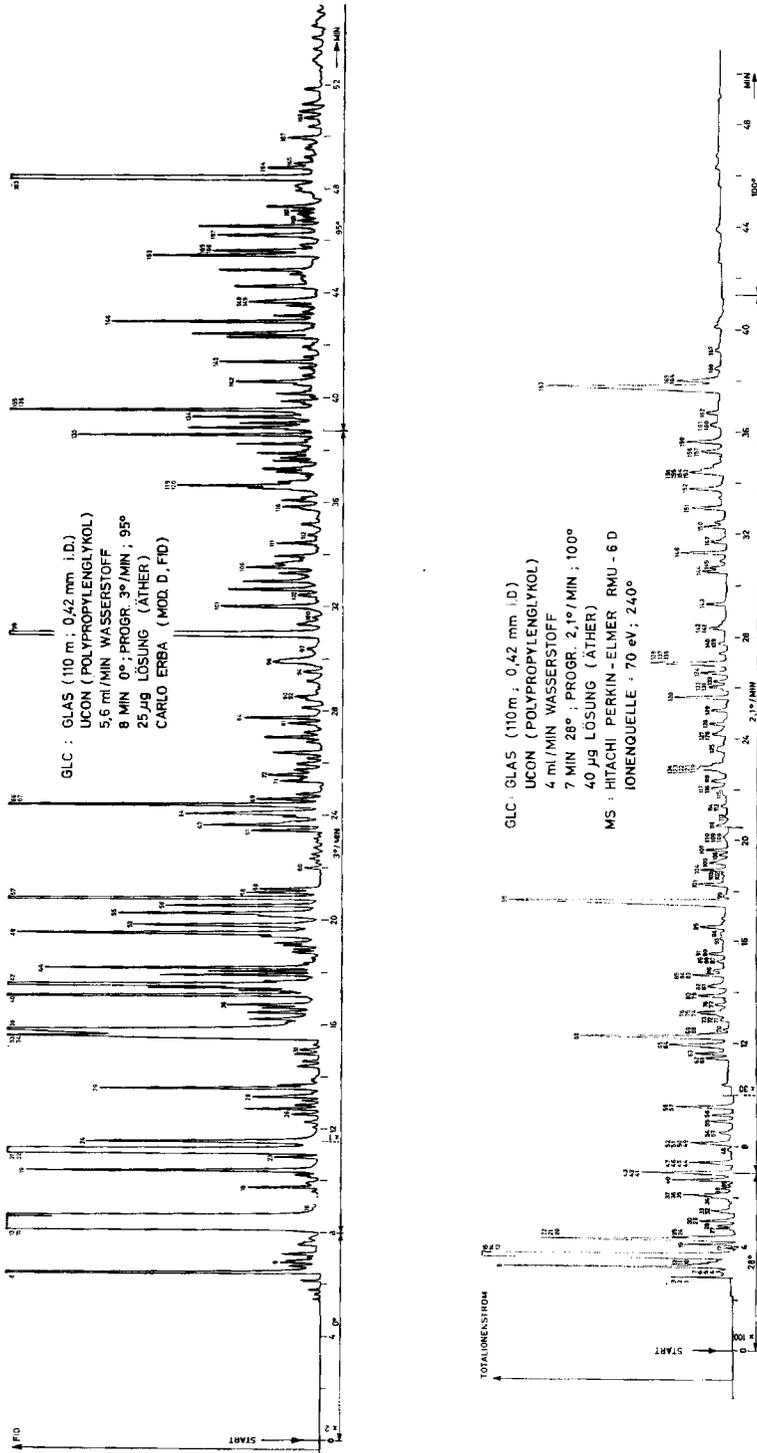


Fig. 7. Gas-Chromatogramme von Zigarettenrauch

Tabelle 3. *In Zigarettenrauch erfasste Komponenten*

[MS]: Massenspektrometrisch ermittelt; [GC]: Gas-chromatographisch ermittelt

1. Kohlenmonoxid ?	[MS]	54. C ₆ H ₆	[MS]
2. Stickstoffmonoxid ?	[MS]	55. 3-Methylbutanal	[GC] [MS]
3. Kohlendioxid	[MS]	56. 2-Methylbutanal	[GC] [MS]
4. Schwefelwasserstoff	[MS]	57. Benzol	[GC] [MS]
5. Methylchlorid	[MS]	58. 3-Methylbutanon-(2)	[GC] [MS]
6. C ₄ H ₈	[MS]	59. Isobutyronitril	[GC]
7. Butadien	[MS]	60. <i>n</i> -Heptan	[GC]
8. Äthanal	[GC] [MS]	61. 2-Methylbuten-(1)-on-(3)	[GC] [MS]
9. <i>n</i> -Pentan	[GC]	62. C ₇ H ₁₀	[MS]
10. Methylmercaptan	[MS]	63. 2-Butenal	[GC] [MS]
11. 1-Penten	[MS]	64. 2-Pentanon	[GC] [MS]
12. Äthylchlorid ?	[MS]	65. MG 112	[MS]
13. Diäthyläther	[GC] [MS]	66. 2,5-Dimethylfuran	[GC] [MS]
14. C ₅ H ₁₀	[MS]	67. <i>n</i> -Pentanal	[GC]
15. Isopren	[GC] [MS]	68. C ₇ H ₁₂	[MS]
16. 2-Methylpentan	[GC]	69. 3-Pentanon	[GC] [MS]
17. C ₆ H ₁₂	[MS]	70. MG 84	[MS]
18. Pentadien-(1,3)	[GC]	71. 1-Pentenon-(3)	[GC] [MS]
19. Propanal	[GC] [MS]	72. Crotonsäurenitril	[GC] [MS]
20. Pentadien-(1,4) ?	[MS]	73. MG 96	[MS]
21. Furan	[GC] [MS]	74. C ₈ H ₁₈	[MS]
22. Aceton	[GC] [MS]	75. 1-Pentenon-(4)	[MS]
23. <i>n</i> -Hexan	[GC]	76. C ₇ H ₁₀	[MS]
24. Propenal	[GC] [MS]	77. C ₇ H ₁₂	[MS]
25. C ₆ H ₁₂	[MS]	78. C ₈ H ₁₆	[MS]
26. 2,4-Dimethylpentan	[GC]	79. C ₈ H ₁₆	[MS]
27. 3,3-Dimethylbuten-(1)	[MS]	80. MG 94	[MS]
28. Methylacetat	[GC] [MS]	81. Butyronitril	[GC] [MS]
29. Methylpropanal	[GC] [MS]	82. MG 112	[MS]
30. C ₆ H ₁₂	[MS]	83. MG 94	[MS]
31. 2,2-Dimethylpropanal	[GC]	84. Pentandion-(2,3)	[GC] [MS]
32. C ₆ H ₁₀	[MS]	85. MG 112	[MS]
33. Methanol	[GC] [MS]	86. C ₇ H ₁₀	[MS]
34. 2-Methylpropenal	[GC] [MS]	87. MG 96	[MS]
35. Cyanwasserstoff	[MS]	88. MG 110	[MS]
36. Acetonitril	[GC] [MS]	89. MG 112	[MS]
37. C ₆ H ₁₀	[MS]	90. 4-Methylpentanon-(2)	[GC] [MS]
38. Butanal	[GC] [MS]	91. C ₇ H ₈	[MS]
39. C ₆ H ₁₀	[MS]	92. 2-Methylpentanon-(3)	[GC]
40. 2-Methylfuran	[GC] [MS]	93. MG 94	[MS]
41. 3-Methylhexan ?	[MS]	94. 3-Methylpentanon-(2)	[GC] [MS]
42. 2-Butanon	[GC] [MS]	95. C ₆ H ₈ O	[MS]
43. C ₆ H ₈	[MS]	96. Allylcanid	[GC]
44. 1-Butenon-(3)	[GC] [MS]	97. <i>n</i> -Octan	[GC]
45. C ₆ H ₈	[MS]	98. Toluol	[GC] [MS]
46. C ₇ H ₁₄	[MS]	99. MG 110	[MS]
47. MG 82	[MS]	100. 2,4-Dimethyl- pentanon-(3)	[GC]
48. C ₇ H ₁₄	[MS]	101. Isovaleronitril	[GC] [MS]
49. Butandion-(2,3)	[GC] [MS]	102. MG 136	[MS]
50. 2-Propanol ?	[MS]	103. MG 98	[MS]
51. MG 98	[MS]	104. <i>N</i> -Methylpyrrol	[GC] [MS]
52. MG 96	[MS]	105. MG 84	[MS]
53. Propionitril	[GC] [MS]		

Tabelle 3 (Fortsetzung)

106. Hexanon-(3)	[GC]	[MS]	138. C ₉ H ₁₆	[MS]
107. C ₈ H ₁₄		[MS]	139. MG 138	[MS]
108. 2,4-Pentadienal ?		[MS]	140. 2-Methylpenten-(4)-al	[MS]
109. MG 124		[MS]	141. MG 138	[MS]
110. MG 122		[MS]	142. Isocapronitril	[GC] [MS]
111. Hexanon-(2)	[GC]	[MS]	143. 1,2-Dimethylbenzol	[GC] [MS]
112. Hexanal	[GC]	[MS]	144. Sylvestren ?	[MS]
113. MG 110		[MS]	145. C ₅ H ₆ O	[MS]
114. MG 102		[MS]	146. Styrol	[GC] [MS]
115. MG 114		[MS]	147. 1-Decen	[MS]
116. <i>n</i> -Nonan	[GC]	[MS]	148. Capronitril	[GC]
117. C ₈ H ₁₂		[MS]	149. Cyclohexanon ?	[GC]
118. C ₉ H ₁₆		[MS]	150. C ₁₀ H ₁₈	[MS]
119. Cyclopentanon	[GC]	[MS]	151. MG 138	[MS]
120. Valeronitril	[GC]		152. MG 138	[MS]
121. MG 110		[MS]	153. Furfural	[GC] [MS]
122. MG 122		[MS]	154. Myrcen ?	[MS]
123. MG 124		[MS]	155. 4-Äthyltoluol	[GC] [MS]
124. MG 126		[MS]	156. 3-Äthyltoluol	[GC] [MS]
125. C ₉ H ₁₆		[MS]	157. Anisol ?	[GC] [MS]
126. C ₁₀ H ₁₈		[MS]	158. MG 96	[MS]
127. MG 126		[MS]	159. 1-Methyl-4-isopropyl- cyclohexen-(1)	[MS]
128. MG 122		[MS]	160. 1,3,5-Trimethylbenzol	[GC] [MS]
129. MG 108		[MS]	161. 2-Äthyltoluol	[GC] [MS]
130. Äthylbenzol	[GC]	[MS]	162. C ₁₀ H ₁₆	[MS]
131. MG 86		[MS]	163. Limonen	[GC] [MS]
132. MG 122		[MS]	164. 1,2,4-Trimethylbenzol	[GC] [MS]
133. 3-Methylcyclopentanon ?		[MS]	165. Pyrrol	[GC] [MS]
134. 1,4-Dimethylbenzol	[GC]	[MS]	166. MG 136	[MS]
135. 1,3-Dimethylbenzol	[GC]	[MS]	167. 4-Isopropyltoluol	[GC] [MS]
136. Heptanon-(4)	[GC]		168. 2-Acetylfuran	[GC]
137. MG 98		[MS]		

Aus (1) ist ersichtlich, dass z.B. bei $V = 0,5 \text{ ml} \cdot \text{Min}^{-1}$ und $V_M = 0,1 \text{ ml} \cdot \text{Min}^{-1}$ (bei $x \rightarrow 0$) ein maximaler Anreicherungsfaktor von 5 und somit höchstens eine Vergrößerung des Signal/Rausch-Verhältnisses um diesen Faktor erzielt werden kann. Entsprechende zuverlässige experimentelle Daten sind noch ausstehend.

Analyse relativ schwerflüchtiger Verbindungen: In der beschriebenen Anlage lassen sich auch Verbindungen geringer Flüchtigkeit analysieren. Ein Gas-Chromatogramm eines Steroidgemisches ist in Fig. 5 und die dazugehörigen Massenspektren von zwei Komponenten sind in Fig. 6 wiedergegeben. Aus Fig. 6 ist ersichtlich, dass auch bei grossen Massendurchlaufgeschwindigkeiten eine durchaus adäquate Auflösung im Massenspektrum erzielt werden kann.

3. Analyse eines komplexen Gemisches⁶⁾. – Ein Hinweis auf die Information, welche die direkte Kopplung von Massenspektrometrie mit Gas-Chromatographie in

⁶⁾ Eine Ergänzung zu dieser Arbeit, welche die den Rauchanalytiker interessierenden Analyseprobleme und Ergebnisse diskutiert, wird im Heft 6/1966 der «Beiträge zur Tabakforschung» erscheinen.

kurzer Zeit zu liefern vermag, ist z. B. aus einer Analyse von Zigarettenrauch zu entnehmen. In Fig. 7 sind Gas-Chromatogramme gegenübergestellt, die einerseits durch Total-Ionenstrommessung sowie andererseits unter vergleichbaren Bedingungen in einem konventionellen Gas-Chromatographen (CARLO ERBA, Modell D) mit Flammen-Ionisationsdetektion erhalten wurden. Bedingt durch den erwähnten geringen Verlust an Trennleistung sind bei der Total-Ionenstrommessung ca. 150 Signale deutlich erkennbar, während die Flammen-Ionisationsdetektion ca. 250 Signale zu liefern vermag. Im wesentlichen auf Grund von Retentionsdaten (Analyse von Referenzverbindungen) wurden früher 75 Verbindungen mit Sicherheit und weitere 2 mit grosser Wahrscheinlichkeit identifiziert [15]. Dagegen liessen sich in der Kombination nach der Aufnahme von lediglich 3 Gas-Chromatogrammen mit total etwa 300 Massenspektren ohne Verwendung von jeglichen Referenzverbindungen, 68 Verbindungen mit Sicherheit und weitere 11 mit grosser Wahrscheinlichkeit identifizieren. Zudem

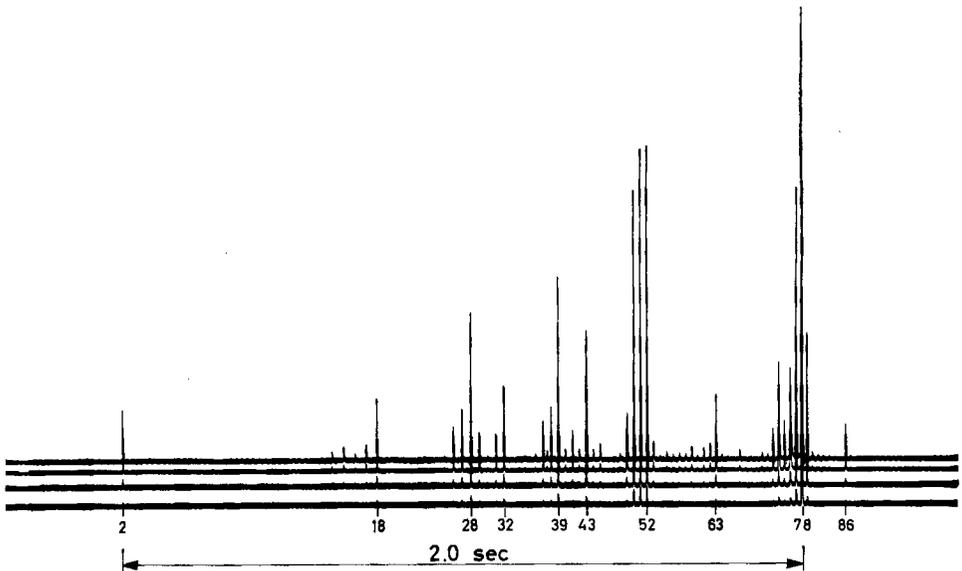


Fig. 8. *Massenspektrum von Komponentengemisch*

liegen von weiteren 32 Verbindungen die Bruttoformeln vor und von zusätzlichen 39 Komponenten ist das Molekulargewicht ermittelt worden. Die Auswertung und Interpretation der Massenspektren bedingte einen gegenüber der gas-chromatographischen Charakterisierung um wenigstens eine Grössenordnung kleineren Zeitaufwand und erfolgte lediglich auf Grund von Literaturdaten. Eine Zusammenstellung der erfassten Komponenten findet sich in Tabelle 3. Das Massenspektrum der Komponenten 57 und 58, die in der Total-Ionenstrommessung ein einziges Signal liefern, ist in Fig. 8 wiedergegeben.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Forschungsprojekt Nr. 3602) unterstützt.

SUMMARY

A routine instrument for the combination of a single focusing mass spectrometer with high efficiency tubular as well as packed GC columns using a molecule separator is described. The application of the unit in the analysis of cigarette smoke is given.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
F. J. BURRUS & CIE., Boncourt, und
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. C. HOLMES & F. A. MORELL, *Appl. Spectroscopy* **11**, 86 (1957).
- [2] R. RYHAGE, *Analyt. Chemistry* **36**, 759 (1964).
- [3] J. A. DORSEY, R. H. HUNT & M. J. O'NEAL, *Analyt. Chemistry* **35**, 511 (1963).
- [4] J. T. WATSON & K. BIEMANN, *Analyt. Chemistry* **36**, 1135 (1964).
- [5] D. HENNEBERG, *Analyt. Chemistry* **38**, 495 (1966).
- [6] J. VÖLLMIN, P. KRIEMLER, I. OMURA, J. SEIBL & W. SIMON, *Microchem. J.* **11**, 73 (1966).
- [7] J. T. WATSON & K. BIEMANN, *Analyt. Chemistry* **37**, 844 (1965).
- [8] J. T. WATSON & K. BIEMANN, *Inst. Petrol/ASTM Mass Spectrometry Symp.*, Paris 1964.
- [9] K. BIEMANN & J. T. WATSON, *Monatsh. Chem.* **96**, 305 (1965).
- [10] R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase*, Band II. Bibliographisches Institut, Mannheim 1961; L. S. ETTRE, *Open Tubular Columns in Gas Chromatography*, Plenum Press, Oxford 1964.
- [11] K. GROB, *Helv.* **48**, 1362 (1965).
- [12] *Index of Mass Spectral Data*, American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication Nr. 356, Philadelphia 3, Pa., 1963.
- [13] F. W. McLAFFERTY, *Analyt. Chemistry* **29**, 1782 (1957).
- [14] *Uncertified Mass Spectral Data*, Spectrum No. 706, Ed. R. S. GOHLKE, Eastern Research Laboratory, The Dow Chemical Company, Framingham, Mass.
- [15] K. GROB, *J. Gas Chromatogr.* **3**, 52 (1965); *idem*, *Beiträge zur Tabakforschung* **3**, 243 (1965).

211. Über Struktur und Aktivität der den H_2O_2 -Zerfall katalysierenden Cu^{2+} -Komplexe

V¹). Vergleich der katalytischen Aktivität der Cu^{2+} -Komplexe isomerer β -Hydroxythiophen-Derivate

Metallionen und H_2O_2 , 9. Mitteilung²)

von S. Petri³), H. Sigel und H. Erlenmeyer

(18. VI. 66)

Für die Cu^{2+} -Chelate von 2-Acetyl-3-hydroxy-thiophen (I) und 3-Acetyl-4-hydroxy-thiophen (II) wurde in einer vorhergehenden Arbeit [3] eine unterschiedliche Stabilität gefunden und auf die verschiedene π -Bindungsordnung der in den Chelat-

¹) IV = [1].

²) 8. Mitteilung: [2].

³) Adresse: Akademia Medyczna, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Łódź (Polen), Kilińskiego 24.