

GRUPPENMÄSSIGE IDENTIFIZIERUNG
NICHTFLÜCHTIGER AROMATISCHER STOFFE
MIT HILFE DER GASCHROMATOGRAPHIE

JAROSLAV FRANČ UND JAN BLAHA

*Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví
(Tschechoslowakei)*

(Eingegangen den 30. Januar 1961)

Zur Identifizierung von organischen Stoffen werden die verschiedensten analytischen Methoden angewandt, nicht in letzter Linie die Papier- und Gas-Chromatographie. Die Gaschromatographie bleibt aber nur auf solche Stoffe beschränkt, die man bei höheren Temperaturen in Dämpfe überführen kann. In letzter Zeit zeigte sich aber auch die Möglichkeit selbst nichtflüchtige Stoffe mittels Gaschromatographie zu identifizieren. Die Identifizierung beruht auf der Erscheinung, dass sich diese Stoffe bei höheren Temperaturen pyrolytisch spalten lassen. Die gasförmigen Produkte lassen sich gaschromatographisch trennen und mit dem Chromatogramm eines in gleicher Weise gespaltenen Standardstoffes vergleichen.

In der analytischen Chemie sind schon früher einige Arbeiten erschienen, die sich mit der Identifizierung organischer Stoffe mittels Spaltung beschäftigten. So führt z.B. FEIGL¹ den mikroanalytischen Nachweis von Wasserstoff in organischen Stoffen mittels Pyrolyse in Gegenwart von Schwefel durch. Er bestimmt den entstandenen Schwefelwasserstoff. Derselbe Autor² verwendet die Pyrolyse und wasserentziehende Stoffe zum Nachweis von Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gruppen oder zum Nachweis von aromatischen und aliphatischen Cyaniden³. Durch Kombination der Pyrolyse und wasserentziehenden Stoffen identifiziert dieser Autor⁴ auch eine Reihe von organischen Verbindungen. In einer anderen Arbeit beschäftigt sich HARMS⁵ mit der Identifizierung komplizierter organischer Materialien unter Benützung der pyrolytischen Produkte, die er spektroskopisch im Infrarot analysiert.

Aber die Verbindung von Pyrolyse mit der Gaschromatographie gestattet eine vielseitigere Anwendung. JANÁK⁶ befasst sich mit der pyrolytischen Spaltung einiger Barbiturate und schlägt die Durchführung der Pyrolyse an einem glühenden Platindraht vor. Die Gaschromatographie verwendete auch MARTIN⁷ zur Auffindung zerfallender Produkte organischer Stoffe. Dieser benützt aber zur Spaltung U.V.-Strahlung. Die Pyrolyse in Verbindung mit der Gaschromatographie zum Nachweis von Akrylaten und Methakrylaten benützt RADELL⁸. Die Spaltung erfolgt in einem besonderen Kupferrohr das in Wood'schem Metall auf 500° erhitzt wird.

Bei Verfolgung des Verlaufes der pyrolytischen Spaltung verschiedener Stoffe (deren in der Literatur eine grosse Anzahl angeführt wird) kommt man zu folgendem

Schluss: Den Verlauf der Pyrolyse kann man durch Temperatur, durch die Gasatmosphäre in der sie verläuft, und durch Zusatz verschiedener Katalysatoren zu den zu pyrolysierenden Stoffen beeinflussen.

Um gute Resultate bei der Verbindung von Pyrolyse und Gaschromatographie zu erreichen, ist es nötig, für beide Vorgänge optimale Bedingungen zu wählen. Für die Pyrolyse aromatischer Verbindungen wird es nötig sein eher bei höheren Temperaturen und inerte Atmosphäre zu arbeiten. Die Gaschromatographie hingegen erfordert eher niedrigere Temperaturen und eine optimale Trennung der Gasbestandteile.

EXPERIMENTELLER TEIL

Das Gerät

Die chromatographische Trennung erfolgte in einem Gerät eigener Konstruktion, mit einem Thermostaten ausgestatteten künstlichen Luftzirkulation und mit einer Wärmeleitfähigkeitzelle mit der Möglichkeit bis zu 250° zu arbeiten. Die chromatographische Kolonne ist so angebracht, dass ihr Beginn durch die obere Wand des Thermostaten durchgesteckt ist, so dass man an dieser Stelle die Zugabe der Probe

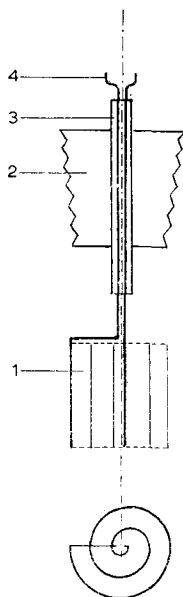


Fig. 1. 1. Platinnetz; 2. Butazinstopfen; 3. Keramische Einlage; 4. Platindrähte.

entweder mittels Injektionspritze (bei normaler chromatographischer Trennung) oder durch Einlegen eines Platinnetzes mit der Probe durchführen kann, worauf die pyrolytische Spaltung erfolgt. Die Wärmeleitfähigkeitzelle steht in Verbindung mit dem Kompensationsschreiber der einen Bereich von 1 mV besitzt (Honywell-Brown).

Zum Unterschied von JANÁK⁶ musste beim Probezusatz so vorgegangen werden, dass die Wärmeleitfähigkeitzelle ein hinreichend deutliches Signal gab. Das heisst dass die zugesetzte Probe 2–5 mg betragen muss. Auf einen Platindraht eine solche Menge aufzutragen ist nicht möglich und selbst wenn, so wären keine reproduzierbaren Resultate zu erreichen⁶.

Deshalb trat an Stelle des Platindrahtes ein Platinnetz aus feinem Gewebe. Das Netz hat die Ausmasse 50×25 mm und ist in eine Spirale gewunden (siehe Fig. 1), damit es bequem in die Öffnung der chromatographischen Kolonne eingeführt werden kann. An beiden Enden der Spirale sind 0.5 mm dicke Platindrahte befestigt,

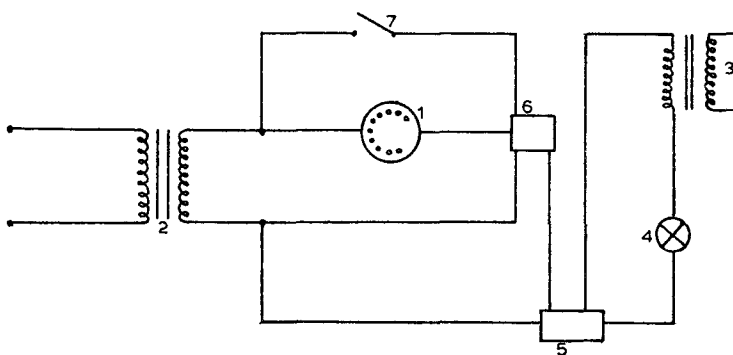


Fig. 2. 1. Telefonwähler; 2. Transformator 220/24; 3. Transformator 220/15–20; 4. Platinnetz; 5. Quecksilberrelais; 6. Telefonrelais; 7. Druckschalter.

welche gleichzeitig die Zuführung des elektrischen Stromes bilden. Diese Drähte durchbrechen eine zweiwegige keramische Einlage welche einen Butazinstopfen trägt. Dieser Stopfen wird beim Versuch mit der Spirale in das offene Ende der chromatographischen Kolonne eingeführt.

Zum Glühen wird das Platinnetz durch Wechselstrom niedriger Spannung gebracht. Als Spannungsquelle dient ein Transformator von 15–20 V. Das Glühen muss aber in genau gleichen Zeitintervallen erfolgen im Bereich von 0–2 Sekunden. Um einen elektronischen Zeitschalter zu vermeiden, haben wir einen gewöhnlichen Telefonwähler verwendet, der es ermöglichte reproduzierbare Zeitintervalle von 0.3–1.4 Sekunden in Abständen von 0.1 Sekunden herzustellen. In Hinsicht darauf, dass der Strom der das Netz durchfliesst genug stark ist (55 A), ist es nötig den Telefonwähler in Verbindung mit einem Quecksilberrelais anzuwenden. Damit es bei einer zufälligen Störung nicht zur Verbrennung des Platinnetzes kommt, ist in den Glühkreis ein Druckschalter angeschaltet (siehe Fig. 2). Das Netz wird von den Resten der pyrolytischen Spaltung durch Glühen an der Luft gereinigt, allenfalls von Zeit zu Zeit durch Glühen mit KHSO_4 .

Die Länge der Kolonne für die chromatographische Trennung betrug 90 cm, Durchmesser 5 mm, sie war mit aktiver Kohle (Korngrösse 0.4–0.6 mm) gefüllt, Temperatur 27° und Stickstoff als Trägergas von einer Geschwindigkeit von 5.0 l/Stunde.

Pyrolyse organischer Stoffe

Die Durchführung der pyrolytischen Spaltung erfolgte folgendermassen: Der feste, zur Identifizierung bestimmte organische Stoff, wird in einem geeigneten flüchtigen Lösungsmittel gelöst zu 2–5 %. Die Lösung erfolgt in einem niedrigen breiten Reagensglas in das man das Platinnetz leicht einführen kann. Nach Anschluss des Netzes wird das Lösungsmittel verflüchtigt. Dann wird das Netz in die chromatographische Kolonne eingeführt und auf angegebene Weise zur Glut gebracht. Der Schreiber zeichnet dann das chromatographische Spektrum der Spaltprodukte. Zum Studium der Identifizierung fester organischer Stoffe mittels pyrolytischer Spaltung wählten wir eine Reihe aromatischer Stoffe und zwar verschieden substituierte aromatische Säuren. Die einzelnen gebildeten Pyrolysenprodukte wurden in Tabellen I–IV zusammengefasst. Die Schätzung der Menge der einzelnen Spaltprodukte geschah folgendermassen: + kleine, ++ mittlere, +++ grosse Menge.

Pyrolyse organischer Stoffe unter Zusatz eines Katalysators

Der bisher beschriebene Verlauf der pyrolytischen Spaltung geschah ohne Zusatz eines Katalysators. Informativ versuchten wir den Einfluss eines Zusatzes von CoCl_2 auf die Spaltung festzustellen. Es wurde eine 5 %-ige Lösung von CoCl_2 in absolutem Alkohol hergestellt und davon wurden 3–4 Tropfen zu 5 ml Substanzlösung, die zur Identifizierung bestimmt war, zugesetzt.


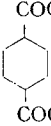
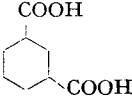
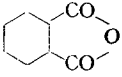
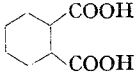
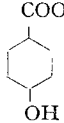
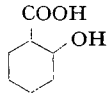
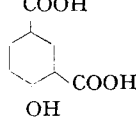
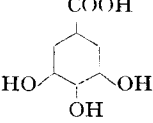
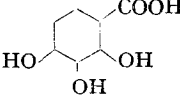
RESULTATE UND IHRE DISKUSSION

Die Arbeit, die im Grunde an die Arbeit von JANÁK⁶ über Identifizierung organischer Stoffe mittels definierter Pyrolyse anschliesst, umfasst im Ganzen die Spaltung von 56 aromatischen Stoffen. Die Spaltung wurde unter solchen Bedingungen durchgeführt, dass es zur Spaltung des aromatischen Kernes kam, so dass die Spaltprodukte verhältnismässig einfache gasförmige Substanzen waren.

Durch Verarbeitung der Tabellen I–IV, in denen die einzelnen gespaltenen Substanzen angeführt sind, erhielten wir die Tabelle VI, aus der der Anteil der einzelnen Funktionsgruppen des aromatischen Kernes an der Entstehung der Spaltprodukte ersichtlich ist. Z.B. kann man aus dieser Tabelle ablesen, dass durch Spaltung von Carbonsäuren immer nur Wasserstoff und Kohlendioxyd entsteht, aus aromatischen Nitrossubstanzen nur Wasserstoff und Kohlenoxyd. Falls sich am aromatischen Kern mehrere verschiedene Funktionsgruppen befinden, summiert sich der Einfluss der einzelnen Funktionsgruppen. Selbstverständlich gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel, die in der Bemerkung zur abschliessenden Tabelle enthalten sind.

Wenn man auch aus dieser Tabelle nicht den Stoff genau identifizieren kann, lässt der Befund doch auf charakteristische Eigenschaften schliessen, allenfalls welcher Stoffgruppe die Substanz angehört. Die Tabelle gibt bloss eine grobe Übersicht, eine feinere Aufteilung kann man durch semiquantitative Auswertung des Auftretens der einzelnen pyrolytischen Produkte erreichen, was in den Tabellen

TABELLE I
 PYROLYSENPRODUKTE VON CARBON- UND OXYCARBONSÄUREN

	H_2	CO	CH_4	CO_2
	+++	—	—	+
	+++	—	—	++
	+++	—	—	++
	+++	+	+	+
	+++	+	—	+
	+++	+	—	++
	+++	+	+	+
	++	+	+	++
	+	+++	+	+
	+	+++	+	+

(Fortsetzung S. 401)

TABELLE I (Fortsetzung)

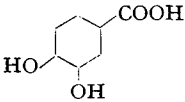
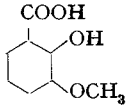
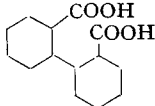

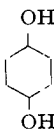
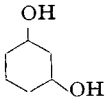
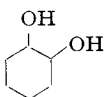
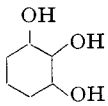
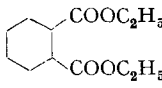
	H_2	CO	CH_4	CO_2
	++	++	+	+
	++	+	++	+
	+++	—	—	++

TABELLE II

PYROLYSENPRODUKTE VON PHENOLE, CARBONSÄUREN UND ESTERN

	H_2	CO	CH_4	CO_2
	+++	+	+	—
	+++	++	++	—
	+++	++	+++	—
	+++	++	+++	—
	++	+++	++	—
	+++	+	++	+

(Fortsetzung S. 402)

TABELLE II (Fortsetzung)

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	++	—	+	++
	+++	Spuren	+	+
	+++	Spuren	+	+
	+++	—	+	+
	+++	+	+++	—
	+++	+	+	+
	+++	+	+++	+

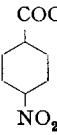
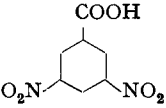
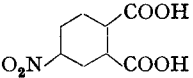
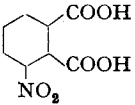
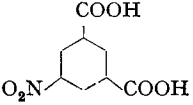
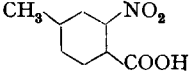
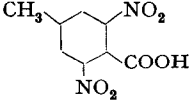
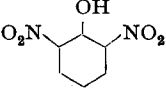
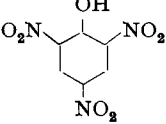
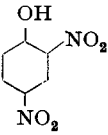
TABELLE III

PYROLYSENPRODUKTE VON NITROSÄUREN UND NITROPHENOLE

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	+++	++	—	—
	+++	+	—	+

(Fortsetzung S. 403)

TABELLE III (Fortsetzung)

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	+++	+	—	+
	++	++	—	+
	++	+	++	++
	++	+	—	++
	++	+	—	++
	++	+	+	+
	++	++	+	+
	+	++	—	+
	+	+++	—	+
	+	++	—	—

(Fortsetzung S. 404)

TABELLE III (Fortsetzung)

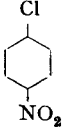
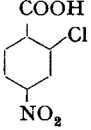
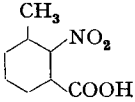
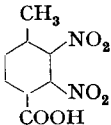
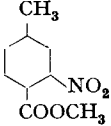
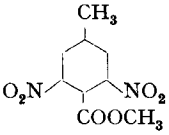
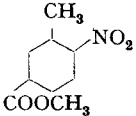
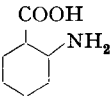
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	++	+	+++	—
	++	+	+++	+

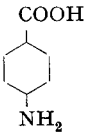
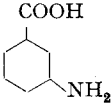
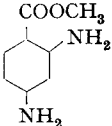
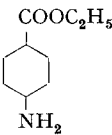
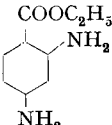
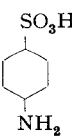
TABELLE IV

PYROLYSENPRODUKTE VON VERSCHIEDENSTEN AROMATISCHEN VERBINDUNGEN

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	++	+	—	+
	+	+++	—	+
	++	++	++	—
	+	++	+	+
	++	++	+	—
	++	—	—	+

(Fortsetzung S. 405)

TABELLE IV (Fortsetzung)

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	++	—	—	+
	++	—	—	+
	++	—	+	+
	++	—	—	+
	++	—	—	+
	++	—	—	—

durch die Anzahl von Kreuzen bezeichnet wird. Z.B. bei Mono-, Di-, und Trihydroxybenzolen steigt die Kohlenoxydmenge (im Vergleich zu anderen Bestandteilen) mit steigender Anzahl von Hydroxylgruppen. Dieselbe Regel gilt ebenfalls bezüglich des entstandenen CO₂, in Hinsicht auf die Anzahl von Carboxygruppen im Molekül.

Es ist auch nötig zu vermerken, dass im Laufe der pyrolytischen Spaltung manchmal Stoffe von längerer Retentionszeit auftreten als CO₂ (z.B. C₂H₆ bei der Spaltung von Äthylestern), welche aber nicht in Betracht gezogen wurden, da ihre Entfernung aus der Kolonne höhere Temperaturen erfordert, was den ganzen Vorgang verlängern würde. Diese Bestandteile bleiben also in der Kolonne adsorbiert und nach Beendigung des Arbeitszyklus können sie durch Erwärmen aus der Kolonne entfernt werden. Durch die Pyrolyse entstehen auch immer Kondensationsprodukte, welche noch weniger flüchtig sind, als der der Pyrolyse unterworfenen Stoff und gewöhn-

lich an den Wänden des Eintrittsendes der Kolonne abgeschieden werden. Es ist möglich sie durch Auswischen mit einem Wattebausch aufzufangen und aufzulösen und allenfalls weiter zu identifizieren (z.B. auf papierchromatographischem Wege).

Die Pyrolyse von Nitrosubstanzen zeigt die Eigentümlichkeit, dass die Substanzen früher sublimieren, ehe es zum Zerfall kommt. Dem Zerfall unterliegt nur ein kleiner Anteil der Moleküle und deshalb ist es für das chromatographische Spektrum der Nitrostoffe charakteristisch, dass es nur geringe Stufenhöhen aufweist, deren gegenseitige Beziehungen aber der Anzahl der Substituenten entsprechen, ebenso wie es bei den Spektren anderer Stoffe der Fall ist (siehe Fig. 3).

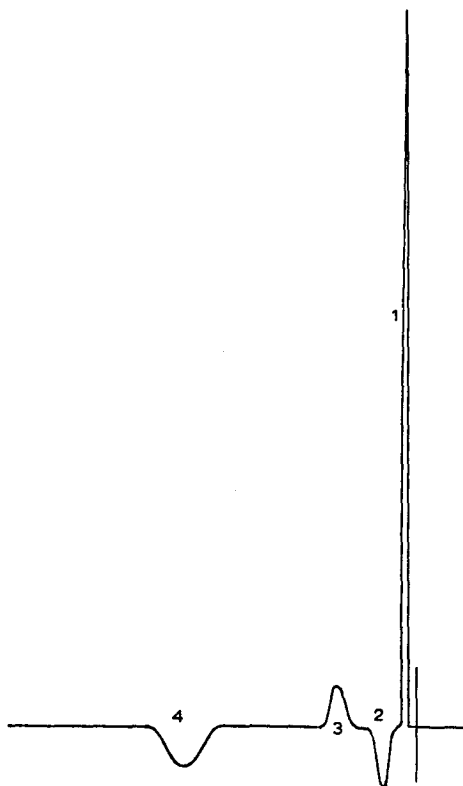


Fig. 3. 1. Wasserstoff; 2. Kohlenoxyd; 3. Methan; 4. Kohlendioxyd.

Zeigt sich bei einem Stoff eine auffällig geringe Menge von Wasserstoff, so zeugt das für gewöhnlich von einer grösseren Anzahl von Substituenten am aromatischen Kern.

Es ist selbstverständlich, dass der Verlauf der pyrolytischen Spaltung ohne Zusatz eines Katalysators ein anderer ist, als mit Zusatz (siehe Tabelle V). Weiter werden sich auch Unterschiede bei Verwendung verschiedener Katalysatoren zeigen, so dass man die Identifizierung noch genauer durchführen kann.

TABELLE V
PYROLYTISCHE ZERSETZUNG MIT DEM KATALYSATOR (CoCl₂)

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	++	+	—	+
	++	+	—	—
	++	+	+	+
	++	+	—	+

TABELLE VI
PYROLYTISCHE ZERSETZUNG OHNE KATALYSATOR
DER ANTEIL DER EINZELNEN FUNKTIONSGRUPPEN
DES AROMATISCHEN KERNS AN DER ENTSTEHUNG DER PYROLYSENPRODUKTE

Gruppe	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
-COOH	+	—	—*	+
-OH	+	+	+	—**
-NO ₂	+	+	—	—
-CH ₃	+	—	+***	—
-COOCH ₃	+	+	+	±
-COOC ₂ H ₅	+	+	+	±
-Cl	+	—	+	—
-NH ₂	+	—	—	—
-SO ₃ H	+	—	—	—

* Ausser o-Stellung bei den Carbonsäuren.

** 2,6-Dinitrophenole geben auch CO₂.

*** Bei o-Stellung -CH₃ und Gruppe die Sauerstoff enthält, erscheint CH₄ nicht.

Wir haben versucht zwecks Information den Einfluss eines Zusatzes von CoCl₂ (Kobalt(II)chlorid) festzustellen und es hat sich z.B. gezeigt, dass Stoffe, die ohne Katalysator nur Wasserstoff anzeigen, bei Verwendung von Co eine deutliche Stufe von Kohlenoxyd (allenfalls auch von Kohlendioxyd) aufweisen.

Wie aus der Arbeit hervorgeht, wurde vorläufig nur eine kleine Anzahl von Faktoren, die die pyrolytische Spaltung beeinflussen geprüft. Der Zweck der Arbeit war aber auf neue Möglichkeiten einer Identifizierung fester organischer Stoffe hinzu-

weisen. Wenn dieser Vorgang auch keinesfalls die bisherigen Methoden der Identifizierung ersetzen kann, wird sie doch in vielen Fällen eine geeignete Ergänzung darstellen.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Arbeit befasst sich mit der Identifizierung fester nichtflüchtiger organischer Stoffe unter Benützung der Gaschromatographie. Im Prinzip beruht das Verfahren auf der pyrolytischen Spaltung dieser Stoffe und der chromatographischen Analyse der Spaltprodukte die durch Erwärmung der festen Stoffe unter reproduzierbaren Bedingungen entstehen.

Sie befasst sich mit der Beziehung zwischen der Bildung der einzelnen pyrolytischen Produkte und fallweise ihrer Menge und ihrer Struktur.

SUMMARY

The identification of non-volatile organic solids by means of gas chromatography is discussed. In principle, the proposed method consists in a pyrolysis of the substances and a chromatographic analysis of the degradation products obtained under reproducible conditions.

The relation between the formation of the various products and their respective quantities and structure is discussed.

LITERATUR

- ¹ F. FEIGL UND E. JUNGREIS, *Mikrochim. Acta*, (1958) 812.
- ² F. FEIGL UND J. R. AMARAL, *Mikrochim. Acta*, (1958) 337.
- ³ F. FEIGL, V. GENTIL UND E. JUNGREIS, *Mikrochim. Acta*, (1959) 47.
- ⁴ F. FEIGL, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 166.
- ⁵ D. L. HARMS, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 1140.
- ⁶ J. JANÁK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1780.
- ⁷ S. B. MARTIN, *J. Chromatog.*, 2 (1959) 272.
- ⁸ E. A. RADELL UND H. C. STRUTZ, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1890.

J. Chromatog., 6 (1961) 396-408