

In this method the components leaving the G.L.C. column are burned over copper oxide at 1000° , after which the carbon dioxide formed is detected by the katharometer. In this way the smallest detectable amount was lowered to 2γ .

This sensitivity, however, does not yet allow the determination of the minute amounts of the insecticides often present in biological material. This analysis requires application of ionisation detectors as developed by LOVELOCK AND MCWILLIAM^{5,6}. Then quantities as small as 0.01γ can be estimated.

Acknowledgement

We should like to thank Prof. Dr. H. J. DEN HERTOOG for critical reading of the manuscript.

Laboratory of Organic Chemistry, Agricultural University,
Wageningen (The Netherlands)

M. D. ABDALLAH
C. A. LANDHEER

¹ L. R. JONES AND J. A. RIDDICK, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 569.

² H. P. BURCKFIELD AND E. E. STORRS, *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 17 (1953) 333.

³ J. C. GAGE, *Biochem. J.*, 54 (1953) 426.

⁴ R. K. BEERTHUIS, G. DIJKSTRA, J. G. KEPPLER AND J. H. RECOURT, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 72 (1959) 616.

⁵ I. G. MCWILLIAM AND R. A. DEWAR, *Second Symposium on Gas Chromatography*, Amsterdam, 1958 (Editor: D. H. DESTY).

⁶ J. E. LOVELOCK, *Third Symposium on Gas Chromatography*, Edinburgh, 1960 (Editor: R. P. W. SCOTT).

Received March 13th, 1962

J. Chromatog., 9 (1962) 245-247

Bestimmung des Methylbromids und Äthylbromids nebeneinander

Äthylbromid wird weitgehend in der organischen Industrie verwendet. Es wurde von uns bei einer Gelegenheit verlangt es zu prüfen, ob und wieviel Methylbromid darin enthalten ist.

Obwohl in der Literatur viele und die verschiedensten Methoden zur Äthylbromid- bzw. Methylbromidbestimmung vorliegen¹⁻¹², fanden wir keine Beschreibung einer Methode, welche die Bestimmung dieser Verbindungen nebeneinander behandelt. Inbetracht der physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen (Tabelle I) nahmen

TABELLE I

Formel	Molgewicht	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C	Dampfdruck Torr (20°C)
CH ₃ Br	94.95	— 93.66	+ 3.56	1250.0
CH ₃ CH ₂ Br	108.98	— 119	+ 38.0	386.0

wir es vor, ihre Trennung bzw. Bestimmung mittels Gaschromatographie zu versuchen.

J. Chromatog., 9 (1962) 247-249

In der Literatur konnten in erster Linie für das Äthylbromid gaschromatographische Angaben gefunden werden¹³⁻¹⁶. Die Angaben beziehen sich aber auf die verschiedensten Versuchsbedingungen. Wir begannen deshalb unserer Versuche mit der Bestimmung der Retentionszeiten und der relativen Retentionsfaktoren der reinen Substanzen, bei einheitlichen Versuchsumständen. Da das chromatographische Verhalten von halogenierten Kohlenwasserstoffverbindungen häufig auf Tetrachlorkohlenstoff bezogen wird¹⁶, wurden auch Bestimmungen mit Tetrachlorkohlenstoff weiterhin mit Azeton unternommen, das bei der industriellen Verwendung oft als Lösungsmittel dient. Bei den Versuchen wurde ein mit Wärmeleitfähigkeitszelle versehener, ungarischer Gaschromatograph, Typ Labor, benützt. Die für geeignetst gefundenen Versuchsbedingungen sind in der Tabelle II beschrieben.

TABELLE II

Temperier-temperatur	52°
Trägergas	gereinigter Wasserstoff
Trägergasdruck	1,1-0,95 kg/cm ²
Trägergasgeschwindigkeit	75 ml/min
Kolonnenlänge	3 m
Innerer Durchmesser der Kolonne	5 mm
Füllung der Kolonne	20% β, β' -Oxydipropionitril auf Schamotteziegelpulver von 30/60 mesh Korngrösse
Einwage	20 μ l
Detektor	Wärmeleitfähigkeitszelle
Detektortemperatur	52°
Brückenstromintensität	110 mA
Empfindlichkeit des Kompensographen	200 mm/mV
Empfindlichkeitsstufe	20%
Geschwindigkeit des Kompensographpapiers	1 cm/min

Die Kolonnenfüllung wurde nach West *et al.*¹⁶ gewählt, doch mit dem Unterschied, dass als Trägersubstanz anstatt Chromosorb hitzebeständiges Ziegelpulver diente. Als Bezugsverbindung gebrauchten wir ebenfalls Tetrachlorkohlenstoff. Die Ergebnisse von unter angegebenen Versuchsbedingungen unternommenen Messungen sind in Tabelle III zusammengestellt.

TABELLE III

Verbindung	Relativer Retentionsfaktor
Methylbromid	0,496
Äthylbromid	0,783
Tetrachlorkohlenstoff	1,000
Azeton	2,342

Aus den Daten lässt es sich feststellen, dass Methylbromid neben Äthylbromid auch in Gegenwart von Azeton und Tetrachlorkohlenstoff bestimmt werden kann. Letzterer Bestimmung kommt besonders in den organischen Betriebsanalysen eine Bedeutung zu. Fig. 1. zeigt das Chromatogramm eines quaternären Gemisches unter den angegebenen Versuchsbedingungen.

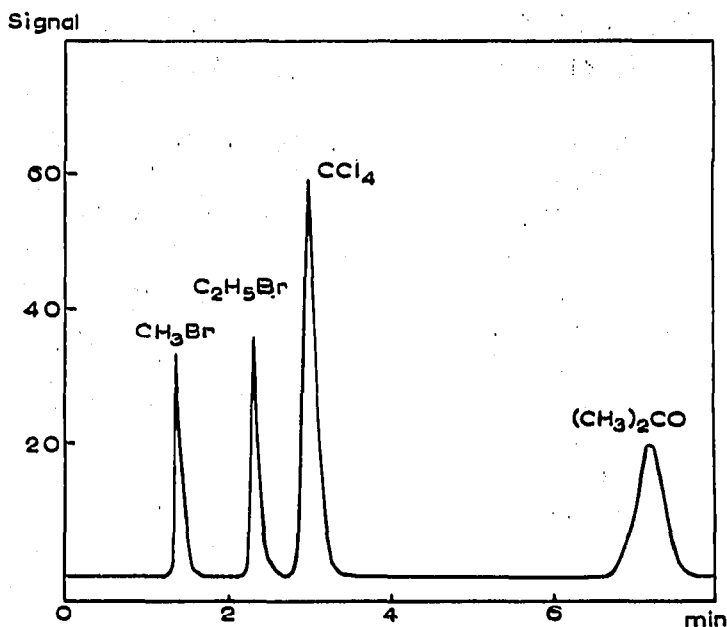


Fig. 1. Chromatogramm eines quaternären Gemisches (10% Methylbromid, 10% Äthylbromid, 40% Tetrachlorkohlenstoff und 40% Azeton).

Es wurden auch Versuche ausgeführt um die geringste Methylbromidmenge zu bestimmen, die sich neben bestimmbarer Äthylbromidmenge mit genügender Genauigkeit noch erkennen lässt. Bei Einwägen von 20 μ l konnte, vorausgesetzt, dass während der Elution des Methylbromids volle Empfindlichkeit eingeschaltet wurde, 0.1% Methylbromid in Äthylbromid noch nachgewiesen, 1% mit befriedigender Genauigkeit bestimmt werden. Diese untere Grenze kann durch höhere Apparatsempfindlichkeit und grössere Einwägen noch weiter herabgesetzt werden, wobei jedenfalls die Bestimmung des Äthylbromids dieser Bestrebungen Grenzen setzt.

Institut für Allgemeine Chemie,
Technische Universität,
Budapest (Ungarn)

J. TAKÁCS
J. INCZÉDY
L. ERDEY

- ¹ G. A. LUGG, *Analyst*, 80 (1955) 290.
- ² H. GUTBIER, *Z. Naturforsch.*, 9a (1954) 348.
- ³ F. CALL, *J. Sci. Food Agr.*, 3 (1952) 463.
- ⁴ R. SATO, I. MUTA UND T. VESHIMA, *Botyu-Kagaku*, 18 (1953) 57; *C.A.*, 47 (1953) 9215.
- ⁵ F. H. POLLARD UND C. J. HARDY, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 135.
- ⁶ W. H. MCFADDEN, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 479.
- ⁷ J. JANÁK UND M. RUSEK, *Chem. Listy*, 48 (1954) 207; *C.A.*, 48 (1954) 6321.
- ⁸ G. L. PHILLIPS UND J. W. BULGER, *Bur. Entomol. and Plant Quarantine*, E-851 (1953); *C.A.*, 47 (1953) 2926.
- ⁹ G. S. HAINES UND F. D. HEINDEL, *U.S. Pat.*, 2,593,878 (1952); *C.A.*, 46 (1952) 7477.
- ¹⁰ R. C. BLINN UND F. A. GUNTHER, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 1289.
- ¹¹ R. D. CHISHOLM UND L. KOBLITSKY, *Anal. Chem.*, 16 (1944) 538.
- ¹² O. F. LUBATTI, *Nature*, 155 (1945) 109.
- ¹³ D. H. DESTY, *Vapour Phase Chromatography*, Butterworths, London, 1957, S. 336.
- ¹⁴ E. BAYER, *Gaschromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1959, S. 119.
- ¹⁵ R. KAISER, *Gaschromatographie*, Akad. Verlag, Leipzig, 1960, S. 210.
- ¹⁶ P. W. WEST, B. SEN, B. R. SANT, K. L. MALLIK UND J. G. SEN GUPTA, *J. Chromatog.*, 6 (1961) 220.

Eingegangen den 13. März 1962