

Untersuchungen über die gaschromatographische Bestimmung von Ameisensäure und Essigsäure neben SO₂ in wäßrigen Lösungen

Von

Hans Berbalk, Karl Eichinger und Paul Fricko

Abteilung für Analytische Chemie, Institut für Organische Chemie,
Technische Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 11. März 1976)

Investigation of the Gas Chromatographic Determination of Formic and Acetic Acid in the Presence of SO₂ in Aqueous Solutions

Preparation in an analytical scale from aqueous SO₂ containing solutions of the free acids and use of some esters and amides of formic and acetic acid are described. The piperidides of acetic and formic acid are obtained without interference from SO₂ and are easily determined with the column SP 1000 and a flame ionisation detector.

Das Problem der qualitativen und quantitativen Erfassung von 0 bis ca. 0,2 g/l Ameisensäure und ca. 0,2—20 g/l Essigsäure nebeneinander, in wäßrigen Lösungen, in Gegenwart von sehr unterschiedlichen Mengen an SO₂, tritt insbesondere bei der analytischen Untersuchung von Ablaugen und Schwadenkühlerkondensaten, die beim Holzaufschluß nach dem Sulfitverfahren anfallen, auf. Dabei ist die Bestimmung der Ameisensäure wegen des störenden Schwefeldioxidgehaltes schwierig.

Die diesbezüglichen, in der Praxis eingeführten älteren Methoden nach *Lechner*¹, *Braun* und *Krause*² sowie *Doering*³ beruhen auf destillativer bzw. extraktiver Anreicherung der Carbonsäuren und deren weitgehender Abtrennung von SO₂ und liefern meist nur ungefähre Werte für Ameisen- und Essigsäure. *Ahlen* und *Samuelson*⁴ fanden, daß die gravimetrische Ameisensäurebestimmung mit HgCl₂ von anderen Inhaltsstoffen in Schwadenkühlerkondensaten gestört wird und bei den vorhandenen geringen Konzentrationen an Ameisensäure fehlerhaft sein kann. In neueren Arbeiten werden Ionenaustauschchromatographie mit automatischem photometrischem Detektor (*Rexfelt* und *Samuelson*⁵) und Gaschromatographie sowohl der freien Carbonsäuren (*Monzie-Guillement*

et al.⁶, Ruus⁷) als auch der aus gefriergetrockneten Natriumsalzen der Säuren in einer, wegen der großen Flüchtigkeit der Ester, speziell konstruierten Reaktionsapparatur hergestellten Methyl- und Trimethylsilylester (Aronovic et al.⁸) beschrieben.

Während die Methoden von Rexfelt und Samuelson⁵ und von Aronovic et al.⁸ experimentell aufwendig sind, benötigt die Gaschromatographie der freien Carbonsäuren besonders präparierte Trennsäulen und kann nicht mit einem Flammenionisationsdetektor durchgeführt werden.

Um zu einer einfachen gaschromatographischen Analysenmethode zu gelangen, die Ameisensäure und Essigsäure neben SO₂ unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors und käuflicher Trennsäulen zu bestimmen gestattet, wurde versucht, schwerer flüchtige Ester und Amide von Ameisen- und Essigsäure aus deren wäßrigen, SO₂ enthaltenden Lösungen mit den der Problemstellung entsprechenden Konzentrationen darzustellen, da solche Derivate die geringsten Handhabungsschwierigkeiten erwarten ließen. Weiters sollte die Analysenmethode einen Anreicherungsschritt für die organischen Säuren enthalten, damit auch sehr verdünnte Lösungen einer einfachen gaschromatographischen Bestimmung zugänglich werden.

Die durch Neutralisieren, Eindampfen und azeotrope Entwässerung mit Toluol erhaltenen Natriumsalze von Ameisen- und Essigsäure setzten sich zwar mit Benzylbromid in absol. DMF um, doch konnte durch Gaschromatographie der Reaktionslösungen an den Säulentypen SE 30 (6 m), Dexsil 300 (3 m) und Apiezon (3 m) keine ausreichende Trennung der Reaktionsprodukte erzielt werden.

Andererseits verlief die Reaktion der durch Zugabe von überschüss. Triäthylamin zur Probelösung, Eindampfen und azeotrope Entwässerung mit CCl₄ erhaltenen wasserfr. Triäthylammoniumsalze mit Chloraceton in absol. Aceton zwar bei Vorliegen der reinen Säuren quantitativ und schnell, und es konnte auch mit der Säule SE 30 (3 m) eine ausreichende Trennung der Ester erzielt werden, Zusatz von SO₂ zur Probelösung vor dem Neutralisieren und Eindampfen führte jedoch zu langsamer Umsetzung des Acetats; Formiat reagierte unter diesen Bedingungen nicht. Eine Erklärung für dieses Ergebnis kann in einer konkurrierenden Reaktion des Chloracetons mit Triäthylammoniumsulfid unter Bildung einer Additionsverbindung zu suchen sein.

Zur Herstellung von Amidn der Ameisen- und Essigsäure wurden Diäthylamin und Piperidin herangezogen. Dabei ergab sich die Möglichkeit zu einer wesentlich vereinfachten Reaktionsführung.

Die Umsetzungen mit Diäthylamin erwiesen sich jedoch als schlecht reproduzierbar. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß die Diäthylammoniumsalze beim Kochen dissoziieren und ein Teil der Säuren und des Diäthylamins mit dem Reaktionswasser überdestilliert werden. Auch die Verwendung von Molekularsieben (3 Å und 4 Å) als wasserbindende Mit-

tel, an Stelle des Kochens mit Wasserabscheider, brachte keine Verbesserung der Reproduzierbarkeit.

Als zielführend erwies sich schließlich die Darstellung der Piperidine mit CCl_4 als Schlepptmittel, die reproduzierbar war und von SO_2 nicht gestört wurde. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgte durch gaschromatographischen Vergleich mit nach *Blicke* und *Lu*⁹ dargestelltem N-Formylpiperidin und nach *Hofmann*¹⁰ erhaltenem N-Acetylpiperidin.

Acetyl- und Formylpiperidin konnten an einer 3 m langen Säule SP 1000 gut getrennt werden. Die Peaks zeigten nur geringes Tailing, das eine quantitative Auswertung nicht störte. Mit dieser Methode waren, als untere Grenze für die Ameisensäurekonzentration, noch 0,016 g/l Ameisensäure neben 0,34 g/l Essigsäure und 10 g/l SO_2 in 250 ml Probelösung mittels linearer Eichkurven und manueller Peakflächenmessung bestimmbar.

Eichwerte

Tabelle 1. Konzentrationen an Ameisensäure [g/l] und Essigsäure [g/l] in der 10 g/l SO_2 enthaltenden Probelösung und zugehörige Peakflächen [mm²] von Formyl- und Acetylpiperidin in den Gaschromatogrammen der Derivate

Versuch	c_{HCOOH} , g/l	Peakfläche, mm ²	$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, g/l	Peakfläche, mm ²	Probelösung (ml)
1	0,16	72	12,0	2200	50
2	0,10	45	17,0	3164	50
3	0,30	135	15,0	2660	50
4	0,40	181	20,0	3500	50
5	0,016	7,5*	0,34	42*	250

* Wert auf gleiche Detektorempfindlichkeit und gleiches Probevolumen wie bei den anderen Versuchen umgerechnet.

Unter Verwendung größerer Probenmengen sollte die Methode auch für noch geringere Säurekonzentrationen anwendbar sein.

Experimenteller Teil

Alle Gaschromatogramme wurden mittels eines Gerätes 3920 und gepackten ($\frac{1}{4}$ " Standardsäulen der Fa. Perkin-Elmer erhalten. Detektor: Flammenionisationsdetektor, Trägergas N_2 , Doppelsäulenbetrieb.

Darstellung von Formyl- und Acetyl-piperidin aus wäßrigen, SO₂ enthaltenden Lösungen von Ameisen- und Essigsäure

50 ml bzw., bei geringen Säurekonzentrationen, 250 ml der 10 g/l SO₂ und variable Mengen an Ameisen- und Essigsäure enthaltenden Probelösungen wurden mit überschüss. Piperidin im Wasserstrahlvak. am Rotavapor zur Trockene gedampft und der Rückstand zur Bildung des Amids mit 50 ml CCl₄, mittels eines Wasserabscheiders, bis zur Beendigung der Wasserabscheidung gekocht (etwa 4 Stdn.). Nach Filtration wurde mit CCl₄ auf 50 ml aufgefüllt und die Lösung gaschromatographiert.

Daten der Gaschromatographie: 3 m lange Säule SP 1000, Einspritzblock-Temperatur 300°, Säulentemperatur 160° isotherm, Detektorzuleitungen 300°. Retentionszeiten: N-Formylpiperidin 20 Min., N-Acetyl-piperidin 21,9 Min., Trägergas: 30 ml/Min. N₂.

Literatur

- ¹ R. Lechner, Z. Spiritusind. **53**, 155 (1940).
- ² K. Braun und G. Krause, Das Papier **4**, 44 (1950).
- ³ H. Doering, Papierfabrikant **41**, 215 (1943).
- ⁴ L. Ahlen und O. Samuelson, Svensk Papperstidn. **58**, 421 (1955).
- ⁵ J. Rexfelt und O. Samuelson, Svensk Papperstidn. **73**, 689 (1970).
- ⁶ D. Monzie-Guillement, H. Rooux und P. Monzie, Tech. Rech. Papet. **7**, 37 (1966).
- ⁷ L. Ruus, Svensk Papperstidn. **67**, 221 (1964).
- ⁸ S. M. Aronovic, E. P. Crowell, D. M. Whalen und B. B. Burnett, Tappi **54**, 1693 (1971).
- ⁹ F. F. Blöcke und Chi-Jung Lu, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3933 (1952).
- ¹⁰ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 588 (1883).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Berbalk
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich