

Die Anwendung der Gas-Flüssigkeits-Verteilungs-Chromatographie für die Rektifikation von Gemischen von Methylchlorsilanen wird von E. V. SIVCOVA, V. B. KOGAN und S. K. OGORODNIKOV [1] untersucht. Sie bestimmten für eine Vielzahl von Substanzen die relativen Adsorptionsverteilungskoeffizienten α für die Systeme SiCl_4 /Dimethyldichlorsilan (I), Methylchlorsilan/Dimethyldichlorsilan (II), Trimethylchlorsilan/Dimethyldichlorsilan (III) und Methyltrichlorsilan/Dimethyldichlorsilan (IV). Die Untersuchungen wurden mit einem Gas-Chromatographen (2500×4 mm-Säule) mit Wärmeleitfähigkeitszelle durchgeführt. Die zu testenden Substanzen wurden auf porösem Ziegelmehl als Trägermaterial aufgetragen (20 Gew.-%). Vorversuche zeigten, daß das Trägermaterial selbst für die Trennung unwirksam ist. Die höchsten α -Werte wurden bei Verwendung von Dichlordiäthyläther (Chlorex), Äthylmonochloracetat, Sulfonal, Dinitrildipinsäure und 1,4-Dibrombutan erzielt: I: $\alpha = 3,85-8,00$; II: $\alpha = 2,66-3,22$; III: $\alpha = 2,06-2,98$; IV: $\alpha = 1,45-1,62$. — Versuche im Temperaturbereich $25-70^\circ\text{C}$ zeigten, daß α mit steigender Temperatur abnimmt.

1. Ž. Prikl. Chim. 38, 2609–2611 (1965) [Russisch].

K. BORMANN

Bestimmung einiger organischer Sauerstoffverbindungen der Kohlenstoffzahl C_2-C_4 in wäßrigen Lösungen mit Hilfe der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie. M. JAWORSKI und T. STARECZEK [1]. Zur qualitativen und quantitativen Untersuchung einiger sauerstoffhaltiger organischer Substanzen (Acetaldehyd, Propionaldehyd, Acrolein, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol, Allylalkohol), die in der petrochemischen Aufarbeitung der C_2-C_4 -Kohlenwasserstoffe (Oxydierung gasförmiger Alkane und Alkene, Reduktion des Acroleins zum Allylalkohol, u. dgl.) anfallen und in der Regel in Form verd. wäßriger Lösungen zur Analyse gelangen, wird die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie herangezogen. Die Versuche werden am mit Flammenionisationsdetektor ausgestatteten Gas-Chromatograph „Chrom 1“ (Laboratorní přístroj n.p., Praha, ČSSR) in gepackten Säulen (Säulenlänge 225 cm; Füllung 10% Gew. Polyäthylenglykol 600 auf Celite 545; Korngröße $0,25-0,34$ mm; Säulentemperatur 80°C ; Trägergasdurchfluß 60 ml Stickstoff/min) ausgeführt; das verwendete Detegierungsprinzip, dem die Unempfindlichkeit gegen Wasser zugrunde liegt, ermöglicht die Analyse auch von sehr verdünnten (bis zu 1% igen) wäßrigen Proben. Die angeführten Substanzen treten aus der Säule ausreichend voneinander getrennt und in Banden von zuverlässig symmetrischer Form mit Rückhaltezeiten heraus, die durch den eigentlichen Wassergehalt (bis 99,9% Wasser) der Proben ebenfalls unbeeinflusst bleiben. — Die quantitative Auswertung der Chromatogramme wird nach der Methode des inneren Standards vorgenommen. Das unterschiedliche [2] Ansprechvermögen des Flammenionisationsdetektors auf Aldehyde und Alkohole wird durch die Verwendung zweier Standardsubstanzen (Methyläthylketon für Aldehyde, Allylalkohol für Alkohole) berücksichtigt, die in die zu analysierende Probe zugewogen werden. Die durch Planimetrieren ermittelten Bandenflächen werden mit Koeffizienten [3] $f_k = S \cdot C_i / S_i \cdot C$ korrigiert, die für jede zu bestimmende Komponente durch Vorversuche an künstlichen Proben gesondert festzulegen sind; im angeführten Ausdruck bedeuten S die Flächeninhalte der Banden und C die Gewichtskonzentrationen, wobei mit Index i die sich auf die zu untersuchende Substanz beziehenden Werte gemeint sind, während die Symbole ohne Index die zugehörigen Werte für den betreffenden inneren Standard (Methyläthylketon bzw. Allylalkohol) bezeichnen. Die auf die beschriebene Weise interpretierten Gas-Chromatogramme geben die wahre Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben, wie an künstlich vorbereiteten Gemischen festgestellt wurde, auf $\pm 3-5\%$ relat. genau direkt in Prozentgewicht wieder; nur für Acetaldehyd-Gehalte werden systematisch bis um 15%

relat. niedrigere Werte gefunden. Resultate derselben Genauigkeit werden auch bei der Untersuchung der künstlichen, zusätzlich mit Wasser im Verhältnis 1:10 bis 1:100 verd. Proben erhalten. — Sollte eine rasche und genaue Ermittlung der Alkohole unter Verzicht auf dieselbe Genauigkeit in der Bestimmung der ebenfalls in der Probe vorhandenen Aldehyde ausgeführt werden, kann der in der zu analysierenden Probe vorhandene Allylalkohol als innerer Standard zur Auswertung der Chromatogramme herangezogen werden; sein Gehalt wird gesondert mercurimetrisch [4] [Behandlung eines Aliquots der betreffenden Probe mit Überschuß an Quecksilber(II)-nitrat und nachfolgende Rücktitration der Hg^{2+} -Ionen mit wäßriger Natronlauge gegen Diphenylcarbazid als Indicator] ermittelt. Auf den so gefundenen Wert werden dann die Flächeninhalte anderer Alkohole und der Aldehyde bei der quantitativen Interpretierung des erhaltenen Gas-Chromatogramms bezogen.

1. Chem. Anal. (Warsaw) **11**, 483—490 (1966) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. für schwere organische Synthese, Blachownia Śl. (Polen).
2. SCHOMBURG, G.: diese Z. **189**, 1 (1962).
3. HALÁSZ, I., and W. SCHNEIDER: Anal. Chem. **33**, 978 (1961).
4. JAWORSKI, M.: Chem. Anal. (Warsaw) **9**, 35 (1964); vgl. diese Z. **207**, 213 (1965). M. HÁRVNÁČ

Einen polarographischen Analysator zur kontinuierlichen Bestimmung von Acrolein beschreiben M. JAWORSKI, J. BOGACZEK und M. DZIEKAN [1]. Die Einrichtung soll zur Kontrolle der Acroleinherstellung durch Oxydation von Propylen dienen. Als Meßelektrode wird eine Quecksilbertropfelektrode angewendet, an die ein konstantes Potential von $-1,4$ V gelegt wird, als Vergleichselektrode eine zweite Quecksilbertropfelektrode in der Schaltung nach NOVÁK. Als Grundlektrolyt dient eine Lösung, die $0,07$ M an Lithiumhydroxid und $0,03$ M an Lithiumchlorid ist; in dieser Lösung wird Acrolein in zwei Stufen bei $-0,9$ und $-1,4$ V reduziert. Im Bereich der Acroleinkonzentrationen von $0,005$ — $0,2\%$ ist die Stufenhöhe von der Konzentration linear abhängig. — *Beschreibung des Gerätes.* Acrolein wird aus dem Stromgas in Wasser auf eine $0,01$ — 2% ige Lösung absorbiert. Diese Lösung wird auf einer Glasfritte von mechanischen Verunreinigungen befreit und mit konstanter Durchflußgeschwindigkeit von $4,5$ ml/min in eine Mischeinrichtung geleitet, wo sie mit dem Grundlektrolyten ($0,5$ ml/min) vermischt wird. Acroleinlösungen mit einer Konzentration oberhalb $0,2\%$ werden noch vorher mit zehnfachem Wasserüberschuß in einer ähnlichen Mischeinrichtung verdünnt. Die Lösung fließt dann durch die Polarographierzelle, die so konstruiert ist, daß der Diffusionsstrom von dem Durchfluß bis zu einem Wert von 10 ml der Lösung/min nicht abhängig ist. Die Höhe der Quecksilbersäulen der beiden Tropfelektroden wird automatisch auf $25 \pm 0,2$ cm reguliert. Der Diffusionsstrom wird entweder mit einem elektronischen Kompensationsschreiber eKBT3EN (Siemens) oder mit einem Sechspunktschreiber Typ R2 (KFAP) registriert. Bei einem Gehalt von $0,05\%$ Acrolein betrug der Bestimmungsfehler während einer zehnstündigen Messung $\pm 8,4\%$.

1. Chem. Anal. (Warsaw) **11**, 71—76 (1966) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Anal. Abt., Inst. f. org. Synthese, Blachownia Śląska (Polen). M. PŘIBYL

Zur Bestimmung von 2-Thenoyl-trifluoraceton (TTA) beschreiben I. AKAZA, M. KOSAKA und T. IMAMURA [1] ein *photometrisches Verfahren*, bei dem das TTA als Chelat mit überschüssigem Eisen(III) bei pH 3—4 zur Reaktion gebracht und die Extinktion bei 530 nm gemessen wird. In Gegenwart einiger Fremdionen, die ebenfalls mit TTA extrahiert werden, muß mit ÄDTA maskiert werden. Mit diesem