EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED XVII KOIDE KEEMIA • GEOLOOGIA. 1968, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968. № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1968.4.04

Р. КРАСНОЩЕКОВА, И. КЛЕСМЕНТ

МИКРОРЕАКТОРНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРЯМОЛИНЕЙНОЙ СТРУКТУРОЙ

Введение

Многие природные продукты содержат, кроме углеводородов, еще и соединения, в молекулах которых имеется гетероатом. Среди последних важное место принадлежит кислородным соединениям.

В последнее время при анализе летучих углеводородов все больше применяется очень быстрый и удобный метод — газохроматографический. Идентификация соединений при этом методе производится с помощью эталонных веществ.

Однако для соединений, содержащих гетероатом, в частности для кислородных, применение данного метода затрудняется в первую очередь из-за огромного количества изомеров, образующихся при различном положении гетероатома и отсутствия в необходимом количестве эталонных веществ.

В связи с этим анализ кислородных соединений целесообразно проводить иначе [1-3].

Для определения структуры углерод-углеродной цепи как в СССР, так и за рубежом [1] применяется микрореакторный газохроматографический метод, отличающийся точностью, быстротой, требующий минимальных количеств пробы для анализа и т. д.

Однако при анализе чистых углеводородов, содержащих в молекуле восемь или больше углеродных атомов, для их идентификации недостаточно знать только время удерживания. Необходимы еще и дополнительные данные. Часто с этой целью определяют структуру соединений (характер цепи — парафины, ароматика, нафтены). Эти сведения нужны и при определении структуры гетеромолекулы реакционной хроматографией. Важно знать также, имеют ли данные соединения прямолинейную структуру.

Раньше в лабораторных анализах и при промышленной переработке прямолинейные углеводороды и их кислородные соединения из природных продуктов (нефти и т. д.) выделялись с помощью карбамидов. В настоящее время для этого применяются также молекулярные сита [4]. Одним из преимуществ последних является возможность использования их для анализа веществ, находящихся как в жидкой, так и в паровой фазе, в то время как карбамиды применяются только для анализа жидких продуктов. Можно предположить, и это подтверждают данные литературы, что сита типа СаА хорошо задерживают нормальные углеводороды с длинной цепью, сорбция которых увеличивается с удлинением их цепи.

Цель настоящей работы заключалась в превращении кислородных ссединений при каталитическом гидрировании в углеводороды и в выделении с помощью молекулярных сит соединений с прямолинейной структурой.

Методика работы

Исследование поведения кислородных соединений в условиях микрореакторногазохроматографического анализа проводилось в двух направлениях:

- 1) с микрореактором, расположенным перед хроматографической колонкой, т. е. с доколоночным микрореактором;
- 2) с микрореактором, расположенным за хроматографической колонкой, т. е. с заколоночным микрореактором.

Различное положение микрореактора в микрореакторной установке объясняется различными его функциями.

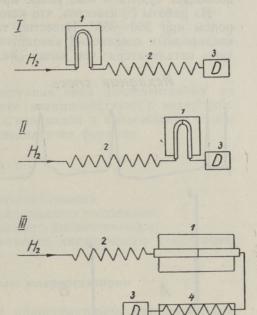
В доколоночном микрореакторе протекают следующие процессы: на катализаторе от соединений, содержащих гетероатом, отщепляется атом кислорода и происходит гидрирование соответствующего соединения до углеводорода. На колонку для разделения поступают только соединения, не имеющие нормальной структуры, т. е. изо-

соединения, циклические и др. Соединения с нормальной структурой задерживаются СаА. Поэтому данное (до колонки) положение микрореактора обладает рядом недостатков: например, неизвестно исходное количество реагирующего вещества, из какого соединения образовался данный углеводород и т. д.

Эти недостатки устраняются в микрореакторе, расположенном за Смесь, предварительно разделенная на хроматографической колонке, поступает на катализатор, где происходит гидрирование соединения и отщепление гетероатома. Затем сита СаА задерживают образующиеся углеводороды с нормальной структурой, и

Рис. 1. Схемы аппаратуры: Гис. 1. Схемы аппаратуры;
 1 — схема аппаратуры с микрореактором до колонки;
 11 — схема аппаратуры с микрореактором за колонкой;
 111 — схема аппаратуры с микрореактором и двумя хроматографическими колонками.
 1 — микрореактор;
 2 — хроматографическая колонка;
 3 — детектор;
 4 — колонка с дибутирования с дибутиро

тилфталатом.



на самописец детектируются только циклические и различные изосоединения, имею-

Сравнивая хроматограммы исходной смеси и продуктов реакции, снятые в тождественных условиях, по отсутствующим пикам можно судить о наличии соединений с прямолинейной структурой.

Использованные в настоящей работе схемы аппаратуры изображены на рис. 1.

Опыты с доколоночным микрореактором

В качестве доколоночного микрореактора использовалась металлическая трубка внутренним диаметром 4 мм, длиной 30 см, заполненная $(\sim 1 \, \text{мл})$ катализатором 5% Pd, нанесенным на молекулярные сита типа CaA, размерами 0,3—0,5 мм [5]. Микрореактор устанавливали на место первой колонки в двухколоночный хроматограф УХ-1, помещали в трубчатую печь с обогревом и снабжали ртутным термометром, заключенным в металлическую трубку, с целью приближения условий нахождения термометра к условиям, в которых находился катализатор.

В качестве аналитической колонки применяли 6-метровую трубку, заполненную полиэтиленгликолем 4000 на силоцеле С-22. Внугренний диаметр трубки 4 мм, температура 90° С.

Общая схема микрореактора изображена на рис. 1 (схема I).

Свежеприготовленный катализатор 5% Pd/CaA восстанавливался в течение 1,5—2 ч при температуре 300—350° в медленном токе водорода. Одновременно проходила и осушка молекулярных сит. Анализ проводился с микроколичествами смеси — 5—10 мкл. В качестве газа-носителя применялся водород (60 мл/мин); температура микрореактора менялась в пределах 200—355°.

Исследуемая смесь подавалась на катализатор, оттуда поступала на

колонку и затем детектировалась на самописец.

Сравнение полученных хроматограмм и соответствующих расчетов позволяет судить о том, какие процессы происходят на катализаторе.

Из работы [3] известно, что кетоны хорошо взаимодействуют с водородом при 250-350°. Известно также, что реакционная способность кислородных соединений находится в тесной зависимости от температуры катализатора: чем выше она, тем легче отщепляется гетероатом.

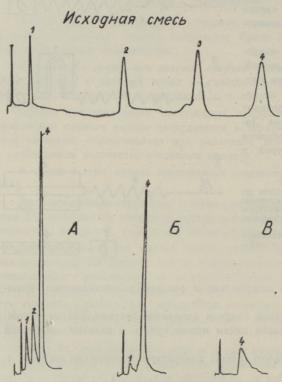


Рис. 2. Хроматограммы опытов с доколоночным микрореактором: 300°; В — то же при 355°; Б — то же при 300°; В — то же при 200°. — метилэтилкетон; 2 — диэтилкетон; толуол: 4 — метил А — хроматограммы катализа при 355°;

Компоненты: 7 — метилятилистон, 2 — дизличестон, 3 — толуол; 4 — циклопентанон. Колонка для разделения продуктов катализа: 20% ПЭГ 4000 на силоцеле С-22, длина 6 м, температура 90°, расход водорода 60 мл/мин.

При температурах 350° может происходить также разрушение углеродного скелета. С другой стороны, сорбция нормальных углеводородов молекулярными ситами также зависит от температуры, но с повышением температуры она уменьшается. Эти факторы необходимо было учитывать при выборе оптимальной температуры микрореактора.

Для исследования была приготовлена искусственная смесь (см. рис. 2). В результате реакции гидрирования нормальные кетоны превратились в нормальные углеводороды, которые задерживались СаА (рис. 2). Циклопентанон, превратившийся в циклопентан, молекулярными ситами не задерживался и служил для наших расчетов в качестве внутреннего При анализе стандарта. микрошприцем Гамильтона вводили равные количества смесн — 5 мкл. При таком количестве вешества поверхность пика циклопентанона на хроматограмме исходной смеси составляла 230 При температуре катализа

355°, когда следовало ожидать полного гидрирования циклопентанона, поверхность его пика была 205 мм² (табл. 1). Уменьшение поверхности

Таблица 1

пика объясняется понижением молекулярной чувствительности компонента при отщеплении атома кислорода.

Как видно из хроматограмм (рис. 2) и табл. 1, циклопентанон при 300° и выше реагирует с водородом почти полностью. Поэтому можно утверждать, что взаимодействие с водородом и остальных соединений смеси проходит почти целиком (в тех же условиях). Оставшиеся на хроматограммах пики (рис. 2, 1, 2) принадлежат образующимся бутану и пентану, которые, как известно, при высоких температурах удерживаются молекулярными ситами СаА значительно слабее своих высокомолекулярных гомологов. Результаты катализа в доколоночном микрореакторе на катализаторе 5% Pd/CaA

Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Ca Ca Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Carona Ca Ca Canona Ca Ca Ca Ca Ca Ca Ca Ca Ca Ca Ca Ca Ca	PAR PAR	Степень взаимодействия с водородом и прохождения соединений, %				
Температура реактора, °C	Площадь пика цикло- пентанона, мм²	Циклопен- танон	Метилэтил- кетон	Диэтил- кетон		
355 325 300 250 200	205 196 186 168 102	100 95 91 82 51	88 83 49	68 59 —		

При температуре 200° заметна деформация пика циклопентанона: он медленнее десорбируется и медленнее взаимодействует с водородом.

Расчет процента взаимодействия с водородом и прохождения соединений, приведенных в табл. 1, производился по формуле

$$\% = \frac{a'}{c'} \cdot \frac{c}{a} \,,$$

где с — площадь пика исходного циклопентанона;

а — площадь пика исходного кислородного соединения;

с' — площадь пика прореагировавшего циклопентанона;

а' — площадь пика прореагировавшего кислородного соединения.

Опыты с заколоночным микрореактором

Были проведены исследования с микрореактором, расположенным за колонкой (рис. 1, схема II). Использовался аналогичный описанному выше металлический микрореактор. Отличие его от предыдущего заключалось в том, что катализатор и сита были разделены между собой перегородкой из стекловаты.

В процессе исследования применялись два катализатора: 5% Рt/диатомит ТЗК и 5% Рd/диатомит ИНЗ-600. По своему действию они

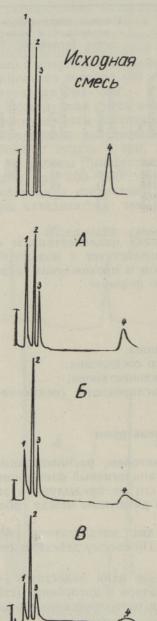
оказались очень похожими.

Однако металлические микрореакторы имеют один недостаток — они не позволяют проверить состояние катализатора и адсорбента (степень отравляемости его и пр.). Поэтому, кроме металлического микрореактора, применялся еще и стеклянный.

К микрореактору присоединялась вторая хроматографическая колонка длиной 10 см, заполненная 10%-ным дибутилфталатом на силоцеле С-22. Дибутилфталат обладает свойством хорошо разделять смесь бензол — циклогексан при реакции гидрирования-дегидрирования.

Стеклянный реактор представлял собой трубку из термостойкого стекла длиной 30 см, внутренним диаметром 5 мм, заполненную до половины катализатором 5% Рd/диатомит ИНЗ-600; вторая его половина

заполнялась CaA. В другой серии опытов использовался аналогичный стеклянный микрореактор, заполненный катализатором, нанесенным на молекулярные сита.



Исследовались искусственно приготовленные смеси I и II. Из них первая — на металлическом микрореакторе, вторая — на стеклянном.

Результаты наблюдений сведены в табл. 2, а их качественная характеристика графически интерпретирована на хроматограммах (рис. 3). В табл. 2 приведены данные расчета относительно пика толуола, хорошо проходившего через молекулярные сита.

Известно, что величина адсорбции последних увеличивается с возрастанием молекулярного веса углеводородов. Этим, очевидно, и объясняется наличие пиков 1, 3 (рис. 3) на хроматограммах при температурах катализа 300—350°. В результате реакции гидрогенолиза образуются бутан и гексан, которые сравнительно легко проходят через молекулярные сита СаА. Следует отметить, что количества веществ, прошедших через реактор, были значительно больше, чем в опытах с доколоночным реактором. Степень взаимодействия с водородом и прохождения метилбутилкетона и н-гексилового спирта, имеющих нормальный гексильный скелет, одинаковая. Расширение пиков компонентов вследствие их адсорбции на катализаторе в данных условиях, как видно из хроматограмм, было минимальным.

Смесь II исследовалась на микрореакторе, заполненном катализатором 5% Pd/CaA. Следует указать на различие в результатах опытов, проводимых с носителями CaA и диатомитом ТЗК [6].

Если катализатор наносился непосредственно на молекулярные сита, то при темпера-

Рис. 3. Хроматограммы опытов с заколоночным микрореактором: A — хроматограммы катализа при 350° ; B — то же при 300° ; Компоненты: I — дибутиловый эфир; 2 — толуол; 3 — метилбутилкетон; 4 — n-гексиловый спирт. Колонка для разделения исходных веществ: 20% ПЭГ 4000 на хромосорбе W, длина 6 m, температура 100° , расход водорода 100 m/мик.

турах выше 300° наблюдалось интенсивное расщепление углерод-углеродной связи (табл. 3). Расчеты данных табл. 3 произведены относительно пика м-ксилола, который полностью проходит через молекулярные сита. При 330° степень взаимодействия с водородом и прохождение через CaA всех соединений были выше 100%. Это объясняется разрушением С—С-связи, в результате чего образуются метан и другие

Таблица 2
Результаты катализа в заколоночном микрореакторе на катализаторе 5% Pt/диатомит ТЗК

Результаты катализа в заколоночном микрореакторе на катализаторе 5% Pd/CaA

Timenspurse de la				THE PROPERTY.	3,0 . 4, 54. 1				
Температура реактора, °C	1	Степень взаимодействия с водородом и прохож- дения соединений, %			Степень взаимодействия с водородом и прохож- дения соединений, %				
	Площадь пика толуола, мм²	Дибутиловый эфир	Метилбутил- кетон	н-Гексиловый спирт	Температура реактора, °C	Метилэтил- кетон	Диэтил- кетон	Циклопен- танон	н-Гексиловый спирт
350 330 300 275 250	94 99 115 112 85	75 69 42 17 21	63 63 54 55 52	69 64 53 37 46	330 300 275 255 230 200	199 69 24 —	127 47 37 49 44 39	121 86 54 40 —	126 93 63 54 30 26

низкомолекулярные углеводороды, которые хорошо проходят через молекулярные сита СаА. Этого не наблюдалось в том случае, когда катализатор и молекулярные сита были разделены между собой (рис. 3; табл. 2).

Данные табл. 2 и 3 наглядно указывают на различное действие двух катализаторов (5% Pt/диатомит ТЗК и 5% Pd/CaA). Сравнение показывает, что в случае применения катализатора 5% Pd/CaA степень прохождения и взаимодействия с водородом значительно больше зависит

от температуры, чем при катализаторе 5% Рt/диатомит ТЗК.

В обеих смесях присутствует нормальный гексиловый спирт. Известно [7], что в соединениях, имеющих функциональную группу в конце цепи, С—С-связи легко подвергаются гидрогенолизу. Это хорошо подтверждается данными табл. 3. Например, при 330° процент взаимодействия с водородом μ -гексилового спирта — 126, при 255° — 54, отношение 2,3 (см. табл. 3). В табл. 2 те же показатели при 350° — 69, при 250° — 46, отношение 1,5.

Причина этого различия пока не выяснена. В данных опытах в роли катализаторов применялись различные металлы (Pt и Pd), что также оказывает влияние при воздействии на С—С-связь. Повышенная активность катализатора гидрогенолиза в заколоночном реакторе, по сравнению с его свойствами до колонки, наблюдалась и раньше [2].

Данная методика применялась для анализа некоторых кислородсодержащих фракций, выделенных из подсмольной воды перегонки

горючего сланца [8].

Исследовались три фракции:

Фракция I — температура кипения 94,0—97,5° при 50 мм рт. ст;

Фракция II — температура кипения 99,0—100,0° при 150 мм рт. ст.;

Фракция III — температура кипения 95,2—97,2° при 150 мм рт. ст.

На рис. 4 изображены хроматограммы указанных выше фракций и

их катализатов при температуре 300°.

Сравнение хроматограмм исходной фракции (фр. I; рис. $4, A_I, B_I$) и катализата показало, что пики 1 и 2 характеризуют соединения с прямолинейной структурой, о чем свидетельствует их исчезновение с хроматограммы катализата. Пик 1 соответствует октанону-2, пик 2—

ди-n-бутилкетону, пик 3 принадлежит, вероятно, производному циклогенсанона.

На хроматограммах фракции II (рис. 4, $A_{\rm II}$, $B_{\rm II}$) отмечается исчезновение пика 1a при пропускании фракции через реактор. Установлено, что это — гептанон-2. Пик 2a принадлежит циклогексанону.

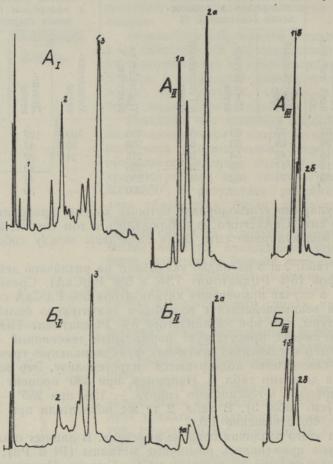


Рис. 4. Хроматограммы анализа фракций кислородных соединений:

 $A_{\rm I},\ A_{\rm II},\ A_{\rm III}$ — исходные хроматограммы фракций I, II, III; $\mathcal{B}_{\rm I},\ \mathcal{B}_{\rm II},\ \mathcal{B}_{\rm III}$ — хроматограммы катализа фракций I, II, III.

Идентифицированные компоненты: I — октанон-2; 2 — дибутил-кетон; 3 — производное циклогексанона; 1a — гептанон-2; 2a — циклогексанон; 16 — октанон-3.

Колонки для разделения исходных соединений: для фракции I—6 м, 20% ПЭГ/силоцел С-22, 200°, расход водорода 75 мл/мин; для фракции II—3 м, 15% ПЭГ/целлит-545, 135°, расход водорода—60 мл/мин; для фракции III—6 м, 20% ПЭГ/хромосорб W, 125°, расход водорода—100 мл/мин.

Хроматограммы фракции III (рис. 4, $A_{\rm III}$, $B_{\rm III}$) показывают, что в ее состав входит соединение с прямолинейной структурой. Об этом свидетельствует уменьшение пика 16 при пропускании фракции через реактор. Это соединение — октанон-3. Остальные пики принадлежат соединениям с изо- или циклической структурой. Они не идентифицированы, Следует отметить, что в данных условиях пики соединений, входящих

в состав фракций, получаются достаточно симметричными, несмотря на высокую температуру кипения фракций. Помимо того, почти не наблюдалось расширения пиков вследствие их адсорбции на катализаторе. Катализ проходил хорошо.

Наряду с этим заслуживает внимания факт насыщения молекулярных сит, т. е. быстрого выхода из строя. Данное явление наблюдалось только при анализе фракций, а при анализе искусственных смесей отсутствовало. Выход из строя молекулярных сит определялся с помощью смеси нормальных парафинов состава C_7 — C_{10} , которая периодически пропускалась через микрореактор. Регенерация молекулярных сит CaA производилась в медленном токе водорода при температуре 370— 400° в течение 1—2 часов.

Обсуждение результатов

Изложенное показывает, что данный метод пригоден для анализа кислородных соединений при температуре катализа 300°. При этом идентифицируются кислородные соединения с прямолинейной структурой и устанавливается присутствие в смеси циклических и изосоединений. Вариации в выборе молекулярных сит могут расширить диапазон применения этого метода. Однако он не лишен недостатков.

При анализе высококипящих соединений прежде всего наблюдается быстрое насыщение молекулярных сит, а также отравление катализатора. Дополнительная трудность заключается в том, что катализатор и молекулярные сита находятся в одном микрореакторе. Очевидно, их раздельное нахождение упростит анализ (например, появится возможность периодической замены сит и т. д.).

В опытах с заколоночным реактором уже не в первый раз наблюдается ухудшение пиков, т. е. усиление адсорбции [3]. При анализе высококипящих фракций кислородных соединений степень адсорбции меньше, что, вероятно, объясняется уменьшением доли кислорода в молекуле, а следовательно, и влиянием его на величину адсорбции.

Все же, несмотря на указанные недостатки, данный метод можно использовать для анализа кислородных соединений с прямолинейной структурой. Эффективность его применения увеличивается при сочетании с другими методами: с прямым газохроматографическим определением, установлением структуры углеродного скелета и пр.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Beroza M., Coad R. A., J. Gas Chromatogr., 4, No. 6, 199 (1966).
- 2. Klesment I., J. Chromatogr., 31, No. 1, 28 (1967).
- 3. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, № 3, 201 (1967).
- 4. Соколов В. А. и др., Молекулярные сита и их применение, М., «Химия», 1964.
- 5. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3, 225 (1968).
- Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 605 (1965).
- 7. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 4, 3<u>0</u>5 (1964).
- Эйзен О., Халлик А., Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук. 15, № 2, 230 (1966).

Институт химии Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию 12/I 1968

R. KRASNOŠTŠOKOVA, I. KLESMENT

MIKROREAKTOR-GAASIKROMATOGRAAFILINE MEETOD SIRGE AHELAGA HAPNIKUUHENDITE IDENTIFITSEERIMISEKS

Ühendid hüdreeriti süsivesinikeks Pt- või Pd-katalüsaatoril 300° C juures. Hüdreerimisreaktor sisaldas ka molekulaarsõelu CaA, mis adsorbeerisid moodustunud sirge ahelaga parafiinid täielikult. Et reaktor asus gaasikromatograafilise kolonni ees, siis saadi kromatogrammil lähteaines olevate tsükliliste ja isostruktuuride piigid. Kui ühendeid hüdrogenolüüsiti alles pärast nende gaasikromatograafilist lahutamist, oli võimalik reaktsioonikromatogrammi ja lähteaine kromatogrammi võrdlemisel identifitseerida sirge ahelaga komponente — esimesel kromatogrammil puudusid nende piigid. Selle meetodi abil uuriti põlevkiviõlist eraldatud ketoonide koosseisu.

R. KRASNOTSCHOKOVA, I. KLESMENT

MIKROREAKTOR-GASCHROMATOGRAPHISCHE METHODE ZUR IDENTIFIZIERUNG DER SAUERSTOFFVERBINDUNGEN NORMALER STRUKTUR

Die Verbindungen wurden auf einem Pt- oder Pd-Katalysator bei 300°C zu Kohlenwasserstoffen hydriert. Der Hydrierungsreaktor enthielt auch Molekularsiebe CaA, welche die entstandenen geradkettigen Parafiine vollständig adsorbierten. Bei der Einschaltung des Reaktors vor der gaschromatographischen Säule wurden deswegen auf dem Chromatogramm nur zyklische und Isostrukturen des Ausganggemisches erhalten.

Wurden die Reaktionen mit den Sauerstoffverbindungen erst nach ihrer gaschromatographischen Trennung durchgeführt, so konnte man beim Vergleich des Reaktions- und des Ausgangchromatogramms die Komponenten mit Normalstruktur identifizieren — auf dem ersten Chromatogramm fehlten ihre Peaks.

Mit Hilfe dieser Methode wurde die Zusammensetzung aus dem Brennschieferteer getrennter Ketone untersucht.