

EUR 553.d

REPRINT

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN
MIT DER DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHIE
I. QUALITATIVE ARBEITEN

von

F. GEISS, H. SCHLITT (Euratom)
F.J. RITTER, W.M. WEIMAR (T.N.O.)

1964



PROGRAMM ORGEL

Gemeinsame Kernforschungsstelle
Forschungsanstalt Ispra-Italien
Organische Chemie Dienst
Vertrag EURATOM/T.N.O. Nr. 027-61-10 ORGN

Sonderdruck aus
JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY
12 - 1963

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und alle in deren Namen handelnden Personen:

- 1° — keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;
- 2° — keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

This reprint is intended for restricted distribution only. It reproduces, by kind permission of the publisher, an article from "JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY", Vol. 12 - 1963, 469-487. For further copies please apply to Elsevier Publishing Co. — P.O. Box 211, Amsterdam-C (Nederland).

Dieser Sonderdruck ist für eine beschränkte Verteilung bestimmt. Die Wiedergabe des vorliegenden in „JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY“, Vol. 12 - 1963, 469-487 erschienenen Aufsatzes erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Herausgebers. Bestellungen weiterer Exemplare sind an Elsevier Publishing Co. — P.O. Box 211, Amsterdam-C (Nederland), zu richten.

Ce tiré-à-part est exclusivement destiné à une diffusion restreinte. Il reprend, avec l'aimable autorisation de l'éditeur, un article publié dans le « JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY », Vol. 12 - 1963, 469-487. Tout autre exemplaire de cet article doit être demandé à Elsevier Publishing Co. — P.O. Box 211, Amsterdam-C (Nederland).

Questo estratto è destinato esclusivamente ad una diffusione limitata. Esso è stato riprodotto, per gentile concessione dell'Editore, da « JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY », Vol. 12 - 1963, 469-487. Ulteriori copie dell'articolo debbono essere richieste a Elsevier Publishing Co. — P.O. Box 211, Amsterdam-C (Nederland).

Deze overdruk is slechts voor beperkte verspreiding bestemd. Het artikel is met welwillende toestemming van de uitgever overgenomen uit „JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY“, Vol. 12 - 1963, 469-487. Meer exemplaren kunnen besteld worden bij Elsevier Publishing Co. — P.O. Box 211, Amsterdam-C (Nederland).

EUR 553.d

REPRINT

ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN MIT DER DÜNNSCICHT-CHROMATOGRAPHIE - I. QUALITATIVE ARBEITEN von F. GEISS, H. SCHLITT (Euratom), F.J. RITTER and W.M. WEIMAR (T.N.O.).

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM.

Programm ORGEL.

Gemeinsame Kernforschungsstelle.

Forschungsanstalt Ispra-Italien.

Organische Chemie Dienst.

Vertrag EURATOM/T.N.O. Nr. 027-61-10 ORGN.

Sonderdruck aus „Journal of Chromatography“, Band 12 - 1963, Seiten 469-487.

Für die Trennung von Polyphenylgemischen sind Aluminiumoxidschichten am geeignetsten. Die R_F -Werte und auch das effektive Trennergebnis hängen sehr stark von den klimatischen Bedingungen während der Trocknung und Entwicklung der Platten ab. Der Einfluss von relativer Feuchte und Temperatur wird mit zahlreichen Experimenten abgeklärt. Durch Vorklimatisierung der Schichten bei niederen Feuchten wird die Trennung der Terphenyle, bei hohen Feuchten die der „Hochsiedenden“ begünstigt.

EUR 553.d

REPRINT

ANALYSIS OF POLYPHENYL MIXTURES BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY - I. QUALITATIVE WORK by F. GEISS, H. SCHLITT (Euratom), F.J. RITTER and W.M. WEIMAR (T.N.O.).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

ORGEL Program.

Joint Nuclear Research Center.

Ispra Establishment-Italy.

Organic Chemistry Service.

Work performed under EURATOM/T.N.O. contract No. 027-61-10 ORGN.

Reprinted from "Journal of Chromatography", Vol. 12 - 1963, pages 469-487.

For the separation of polyphenyls alumina layers are most efficient. The R_F values as well as the quality of the separations depend to a great extent on the hydrothermal conditions during drying and processing of the plates. The influence of the relative humidity and the temperature is elucidated by numerous experiments. Pre-conditioning at low relative humidities favours the separation of therphenyls, while preconditioning at higher humidities favours that of the "high boiling" polyphenyls.

EUR 553.d

REPRINT

ANALYSIS OF POLYPHENYL MIXTURES BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY - I. QUALITATIVE WORK by F. GEISS, H. SCHLITT (Euratom), F.J. RITTER and W.M. WEIMAR (T.N.O.).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

ORGEL Program.

Joint Nuclear Research Center.

Ispra Establishment-Italy.

Organic Chemistry Service.

Work performed under EURATOM/T.N.O. contract No. 027-61-10 ORGN.

Reprinted from "Journal of Chromatography", Vol. 12 - 1963, pages 469-487.

For the separation of polyphenyls alumina layers are most efficient. The R_F values as well as the quality of the separations depend to a great extent on the hydrothermal conditions during drying and processing of the plates. The influence of the relative humidity and the temperature is elucidated by numerous experiments. Pre-conditioning at low relative humidities favours the separation of therphenyls, while preconditioning at higher humidities favours that of the "high boiling" polyphenyls.

EUR 553.d

REPRINT

ANALYSIS OF POLYPHENYL MIXTURES BY THIN LAYER CHROMATOGRAPHY - I. QUALITATIVE WORK by F. GEISS, H. SCHLITT (Euratom), F.J. RITTER and W.M. WEIMAR (T.N.O.).

European Atomic Energy Community - EURATOM.

ORGEL Program.

Joint Nuclear Research Center.

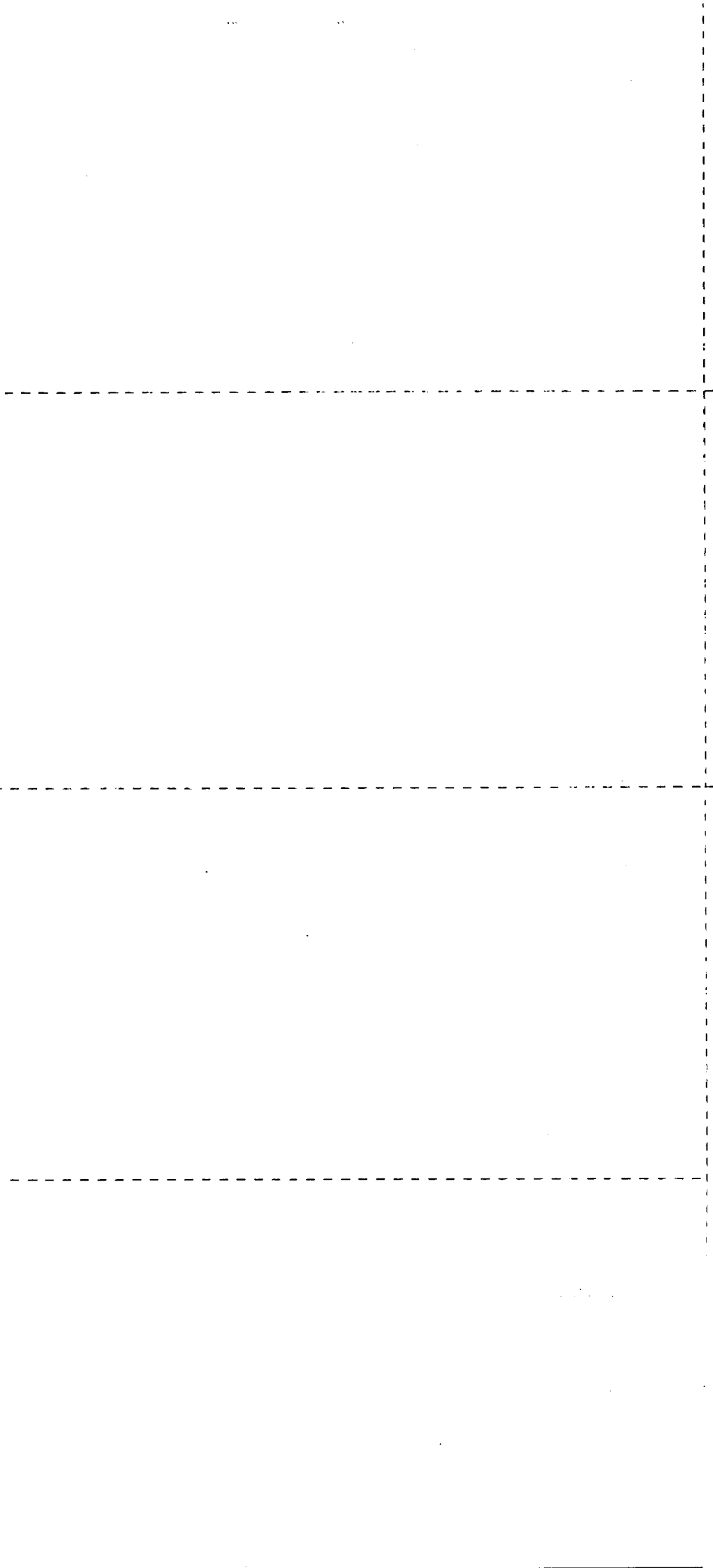
Ispra Establishment-Italy.

Organic Chemistry Service.

Work performed under EURATOM/T.N.O. contract No. 027-61-10 ORGN.

Reprinted from "Journal of Chromatography", Vol. 12 - 1963, pages 469-487.

For the separation of polyphenyls alumina layers are most efficient. The R_F values as well as the quality of the separations depend to a great extent on the hydrothermal conditions during drying and processing of the plates. The influence of the relative humidity and the temperature is elucidated by numerous experiments. Pre-conditioning at low relative humidities favours the separation of therphenyls, while preconditioning at higher humidities favours that of the "high boiling" polyphenyls.



ANALYSE VON POLYPHENYLGEMISCHEN MIT DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE

I. QUALITATIVE ARBEITEN

F. GEISS, H. SCHLITT, F. J. RITTER UND W. M. WEIMAR

*Reaktorprojekt ORGEL,
Sektion Organische Chemie des Gemeinsamen Euratom-Forschungszentrums, Ispra (Italien)*

und

Centraal Laboratorium T.N.O., Delft (Niederlande)

(Eingegangen den 18. März 1963)

A. EINLEITUNG

Das rasch steigende Interesse an der Verwendung von organischen Gemischen auf Polyphenylbasis* zur Reaktorkühlung und/oder -moderierung, verlangt die Ausarbeitung geeigneter Analysenmethoden. Durch Radio- und Pyrolyse bei Temperaturen um 400° entstehen während des Reaktorbetriebes aus dem verhältnismässig einfachen Gemisch der drei Terphenyle und des Biphenyls äusserst komplexe Vielstoffgemische**, deren Zusammensetzung zu kennen, sowohl für den Verfahreningenieur als auch für den Chemiker, z.B. zur Aufstellung von Reaktionsmechanismen von grosser Bedeutung ist.

Unter den von den verschiedenen Forschungsgruppen angewandten Analysemethoden hat sich die Hochtemperaturgaschromatographie als die vielseitigste und erfolgreichste erwiesen. Nichtdestoweniger haben eine Reihe anderer Methoden wie U.V., I.R., Röntgenstreuung¹ und Massenspektrometrie^{2,3} ihren Platz.

Über die Anwendung anderer chromatographischer Trennmethode finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben: Eine spanische Arbeitsgruppe⁴ versuchte nach Vorschriften von SPOTSWOOD⁵ Trennungen der Terphenyle und des Biphenyls auf teilazetyliertem Papier mit sehr schlechtem Trennergebnis. Die Reihenfolge der Elution ist merkwürdig (nach zunehmendem R_F -Wert): *p*-Terphenyl, Biphenyl, *m*-Terphenyl, *o*-Terphenyl.

WEST⁶ UND HELLMAN und Mitarb.⁷ studierten eine säulenchromatographische Trennung von niederen Polyphenylen. Auch diese Ergebnisse waren wenig überzeugend. Eigene Versuche mit der Säule waren im Wesentlichen nur für die Reinigung ausgewählter Polyphenyle erfolgreich.

* Gruppe kettenförmiger organischer Verbindungen mit der Struktur $C_6H_5-(C_6H_4)_n-C_6H_5$ mit $n \geq 0$, nebst Verzweigungen.

** Wasserstoff, die niederen aliphatischen Kohlenwasserstoffe bis etwa Butan, Benzol, Toluol, *m*- und *p*-Xylol, alkylsubstituierte Biphenyle und Terphenyle, Quater-, Quinqua- und Sexiphenyle, sowie längere Ketten mit Häufigkeitsmaxima bei Dreiersequenzen (wenn Terphenyle eingesetzt werden), Phenanthren, Triphenylen und andere noch nicht identifizierte kondensierte Aromaten, sowie teilhydrierte und vor allem alkylsubstituierte Produkte der genannten kondensierten Aromaten.

B. SICHTBARMACHUNG UND IDENTIFIZIERUNG

1. *Dünnschichtchromatographie*

Auf diesen Erfahrungen fassend, bot sich die Dünnschichtchromatographie (DSC) an, bei der die Trägerschicht gegen aktive Sprühreagenzien beliebig beständig ist. Die besten Trennungen wurden auf „Aluminiumoxid G, Merck“ (nach STAHL) erhalten (auf Einzelheiten wird später eingegangen).

2. *Nachweis der Reinstoffe*

In Tabelle I sind die Reinstoffe zusammengestellt, die in dieser Arbeit untersucht werden. Tabelle II zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse der Versuche zur Sicht-

TABELLE I
ÜBERSICHT UND FORMELBILDER DER UNTERSUCHTEN POLYPHENYLE

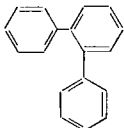
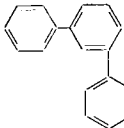
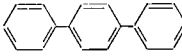
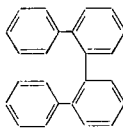
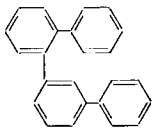
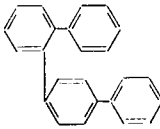

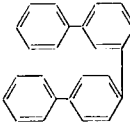
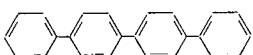
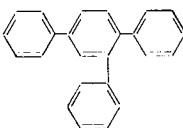
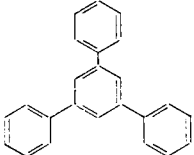
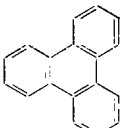
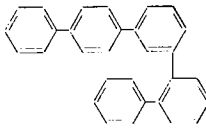
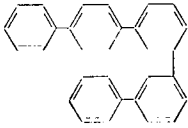
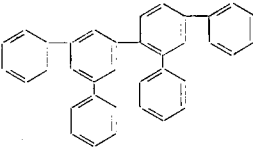
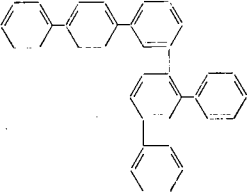
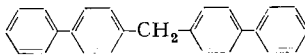
			
<i>o-φ 3 (I)</i>	<i>m-φ 3 (II)</i>	<i>p-φ 3 (III)</i>	<i>o', o''-φ 4 (IV)</i>
			
<i>o', m''-φ 4 (V)</i>	<i>o', p''-φ 4 (VI)</i>	<i>m', m''-φ 4 (VII)</i>	<i>m', p''-φ 4 (VIII)</i>
			
<i>p', p''-φ 4 (IX)</i>	<i>1,2,4-Triphenylbenzol (X)</i>	<i>1,3,5-Triphenylbenzol (XI)</i>	
			
<i>Triphenylen (XII)</i>	<i>p', m'', o'''-φ 5 (XIII)</i>	<i>p', m'', m'''-φ 5 (XIV)</i>	
			
<i>m', m', o'', p''-φ 6 (XV)</i>	<i>p', m'', o''', p'''-φ 6 (XVI)</i>	<i>Dixenylmethan (XVII)</i>	

TABELLE II

SICHTBARMACHUNG VON POLYPHENYLEN UND ERFASSUNGSGRENZE DER INDIKATOREN

	Unbesprüht				Besprüht mit													
	U.V.-Licht				$H_2SO_4-HCHO^8$		$SbCl_5$		HNO_3		$Ce(SO_4)_2-HNO_3$ konz.		$Ce(SO_4)_2-HNO_3$ konz. U.V.-Licht 366 m μ		Tetracyan- äthylen ^{10,24}		Tetrachlor- phthalsäure- anhydrid ⁸	
	254 m μ		366 m μ		Farbe	Empf.	Farbe	Empf.	Farbe	Empf.	Farbe	Empf.	Farbe	Empf.	Farbe	Empf.	Farbe	Empf.
	Farbe*	Empf.*	Farbe	Empf.														
<i>o</i> - ϕ_3	d	1	grau	1	grau	10	grün	1	d	10	d	10	grau	0.01	rot	10	h	1
<i>m</i> - ϕ_3	h	0.1	d	1	rot	1	rot	1	rot	1	rot	0.1	rot	0.01	rot	10	h	1
<i>p</i> - ϕ_3	h	0.1	d	1	grau	1	braun	1	d	1	d	1	gelb	0.01	viol.	10	h	1
Triphenylen	h	0.1	d	1	blau	1	grün	1	grau	1	d	0.1	hell- blau	0.01	—	—	h	1
<i>p'</i> , <i>m''</i> , <i>o'''</i> , <i>p''''</i> - ϕ_6	h	0.1	d	1	braun	1	gelb	1	grün	1	d	0.1	d	0.01	—	—	—	—

* d = Fleck dunkler als Untergrund; h = Fleck heller als Untergrund. Empfindlichkeit in γ .

barmachung auf der DSC-Platte. Die beschriebenen Farben verändern sich etwas mit der aufgetragenen Menge und dem Schichtmaterial. Der Nachweis von Biphenyl ist insofern problematisch, als die geringe vorhandene Menge (0.1 γ) meist schon vor der Sichtbarmachung wesublimiert.

3. Diskussion der Tabelle II

Die deutlichste und nuancenreichste Anfärbung wurde durch Besprühen mit einer Lösung von 0.3%igem Cer(IV)-sulfat in konzentrierter Salpetersäure erzielt. Interessanterweise sind die mit Cersulfat behandelten Chromatogramme im kurzwelligen U.V.-Licht (254 $m\mu$) erheblich schlechter erkennbar, wohingegen bei dieser Wellenlänge auf einer unbesprühten Platte alle Polyphenyle deutlich fluoreszieren (*o*-Terphenyl fluoresziert schwächer als der Untergrund; dunkler Fleck). Mit diesem Anfärbereagenz haben alle Stoffe, die ausschliesslich *meta*-Struktur besitzen die gleiche intensiv rotviolette Farbe; sie ergeben die erwarteten Mischfarben, wenn noch andere Bindungsarten vorliegen.

Cer-Salze in schwach salpetersaurer Lösung wurden schon von DUKE UND SMITH¹¹ zum Nachweis von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen benutzt (Rotfärbung); in stark schwefelsaurer Lösung reagieren sie auch mit Harnstoffderivaten zu farbigen Lösungen¹². Schliesslich dienen sie zur Sichtbarmachung von jodhaltigen Verbindungen. Keine der anderen untersuchten Nachweismethoden hatte eine Empfindlichkeit, die unter 1 γ lag (mit Ausnahme der Fluoreszenz im kurzwelligen U.V.-Licht).

4. Identifizierung

(a) *R_{St}-Wert*. Wie später noch erwähnt wird, sind die Laufstrecken der Polyphenyle bei der DSC sehr stark von einer Reihe von Parametern abhängig, sodass oft die Angabe der *R_F** fragwürdig wird. Wir hatten deshalb zunächst die Laufstrecken der Substanzen auf einen *inneren Standard* bezogen (*R_{St}*), um von einer Reihe von Zufälligkeiten unabhängiger zu werden** und *o*-Terphenyl gewählt:

$$R_{St} = \frac{\text{Laufstrecke Substanz}}{\text{Laufstrecke } o\text{-Terphenyl}}$$

(b) *Identifizierung durch Fluoreszenz*. Bei den höheren Polyphenylen, insbesondere bei praktischen Gemischen, folgen die Flecke oft sehr eng aufeinander, sodass die Identifizierung mit Hilfe des *R_{St}* und von Farbreaktionen schwierig wird. In vielen Fällen konnten wir diese dennoch durch Registrierung des Fluoreszenzspektrums vornehmen. Die gesamte Platte wird dazu, ohne dass die Substanzen ausgekratzt wurden, direkt in den Probenraum der Fluoreszenz-Anbaueinheit zum Cary 14-Spektralphotometer gebracht. In Fig. 1 sind die Fluoreszenz-Emissionsmaxima einer Reihe von synthetisierten Polyphenylen wiedergegeben***. Kurvenform und

* Nach einem Vorschlag von BRENNER und Mitarbeiter¹³ verwenden wir für den Ausdruck *R_F*-Wert „das *R_F*“ (Singular) und „die *R_F*“ (Plural), dementsprechend: „das *R_{St}*“ und „die *R_{St}*“.

** Verfälschungen durch querlaufende Inhomogenitäten der Schicht und Randeffekte lassen sich dadurch nicht eliminieren. Man muss dabei auch in Kauf nehmen, dass *R_{St}* > 1 auftreten können, z.B. bei Biphenyl.

*** Messungen von S. SANDRONI.

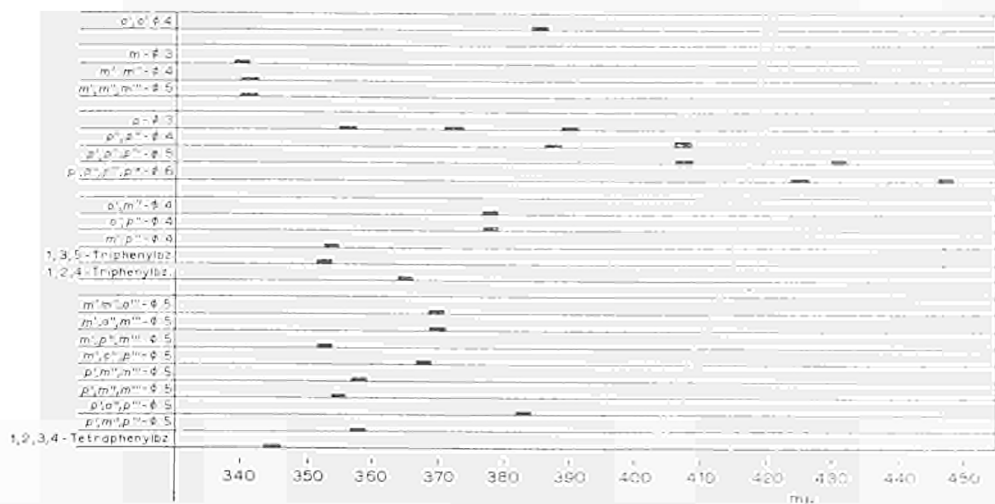


Fig. 1. Fluoreszenz-Emissions-Maxima ausgewählter Polyphenyle in Aluminiumoxid-Matrix. Erregerlicht: Quecksilberlinie 253 $m\mu$.

Emissionsmaxima können von Gerät zu Gerät schwanken, sodass zur sicheren Identifizierung das Mitlaufen einer Vergleichsprobe angezeigt ist.

C. EINFLUSSE AUF DIE AKTIVITÄT VON ALUMINIUMOXIDSCHICHTEN

I. Allgemeines

In einem vorläufigen Bericht⁹ und in einem Vortrag, den einer von uns (F.G.) kürzlich gehalten hat¹¹, wiesen wir bereits auf stark variierende Trennergebnisse hin. Da wir dafür schwer zu kontrollierende Parameter wie Temperatur, Kammersättigung, Korngrößenverteilung, Ungleichheiten der Schicht und Struktur der Oberfläche verantwortlich machten, glaubten wir für das vorliegende Trennproblem an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode angekommen zu sein.

Bei den vorgenannten Arbeiten hatten wir auch festgestellt, dass die Entwicklung auf einer heißen Platte meist günstigere Trennergebnisse brachte, als die auf einer kalten. Systematische Studien zeigten jedoch, dass diese erhöhte Trennleistung primär nicht durch einen *Temperatureffekt* zu erklären war (siehe Abschnitt C.3).

Fig. 2a zeigt schematisch den Verlauf dreier Chromatogramme desselben Testgemisches, in einer doppelwandigen Kammer isotherm bei 20°, 40° und 60° entwickelt. Das Gesamtbild der drei Trennungen ist ähnlich; mit zunehmender Temperatur verkürzt (!) sich die Laufstrecke der Höhermolekularen. Eine Erklärung dafür wird im Abschnitt C.2 gegeben.

Zwei weitere Experimente zum Studium des Einflusses der Temperatur wurden in einem Klimaschrank bei konstanter relativer Feuchte (nachfolgend „r.F.“ abgekürzt) (45%, Fig. 2b, 65%, Fig. 2c) ausgeführt. Hier sind die praktischen Trennergebnisse einander noch ähnlicher, obwohl die Laufstrecken jetzt mit zunehmender Temperatur grösser geworden sind, d.h., dass die R_{St} im Wesentlichen gleich geblieben sind. Auch darauf wird unter C.2 noch näher eingegangen.

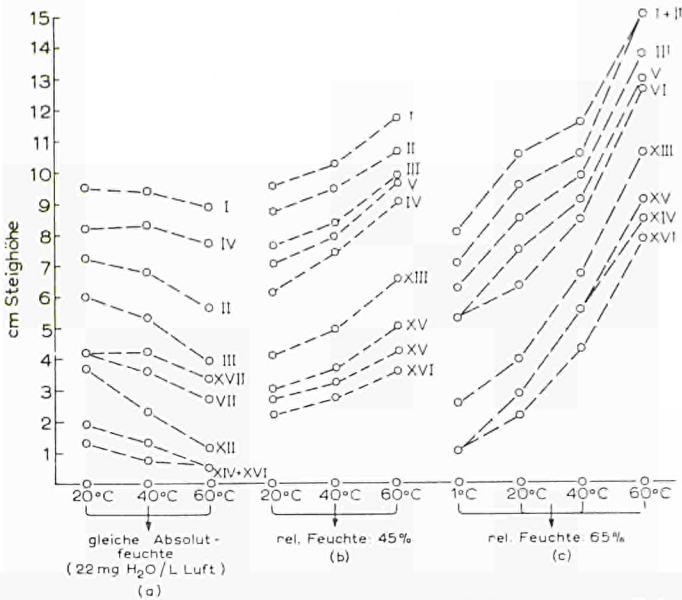


Fig. 2. Einfluss von Temperatur und Feuchte auf die DSC-Trennung von Polyphenylgemischen (schematisch). (a) Einfluss der Temperatur bei gleichbleibender absoluter Raumfeuchte. Die durch die Temperaturerhöhung verringerte Aktivität wird hinsichtlich der Laufstrecken durch den Effekt der abnehmenden relativen Feuchte kompensiert. (b) und (c) Die relative Feuchte bleibt konstant; mit zunehmender Temperatur verringert sich die Aktivität: Die Laufstrecken werden grösser. Sorbens: Al_2O_3 , Merck; Eluens: *n*-Heptan.

2. Einfluss der Luftfeuchte*

Die ursprüngliche Annahme, dass die Nichtreproduzierbarkeit der Trennung auf Fabrikationsschwankungen des Aluminiumoxids beruhe, war nicht mehr haltbar, als sich herausstellte, dass dasselbe Schichtmaterial an zwei Orten verschiedenen Klimas einmal etwa 10 Verbindungen aufgetrennt hatte, einmal unter sonst gleichen Bedingungen praktisch keine Trennung mehr zustande brachte. Damit blieb als entscheidender Parameter noch die Feuchtigkeit übrig. Es zeigte sich, dass die Trennung eines Testgemisches, das 9 Stoffe (von *o*-Terphenyl bis zu Hexaphenylen) enthielt, völlig zusammenbrach, wenn die relative Feuchte während Vorbereitung und Elution ca. 70% überstieg. Die Zusammenhänge von Adsorptions-Aktivität** und Luftfeuchte wurden durch folgende Versuchsreihe klar (Fig. 3):

Sieben gleiche, „klassisch“ vorbehandelte Aluminiumoxidplatten wurden einzeln in Klimakammern während 20 Stunden bei Zimmertemperatur relativen Feuchten von 1–82% ausgesetzt und dann in einer Kammer bei der jeweils gleichen Feuchte entwickelt. Das Ergebnis ist eindeutig: bei 1% r.F. hat sich nur das *o*-Terphenyl deutlich vom Startpunkt abgehoben ($R_F = 0.3$). Mit zunehmender Feuchte lösen sich auch die höhersiedenden Polyphenyle (nachfolgend kurz „HS“ genannt) vom Startpunkt ab, bis sich zwischen 37 und 50% r.F. ein Trennoptimum einstellt.

Jenseits dieser Grenze werden die Chromatogramme wieder unbrauchbar. Bei

* Alle in diesem Kapitel beschriebenen Chromatogramme wurden mit *n*-Heptan als Laufmittel ausgeführt.

** Im BROCKMANN'SCHEN¹⁵ Sinne die Grösse einer „Intensitäts-Bindungsstärke“.

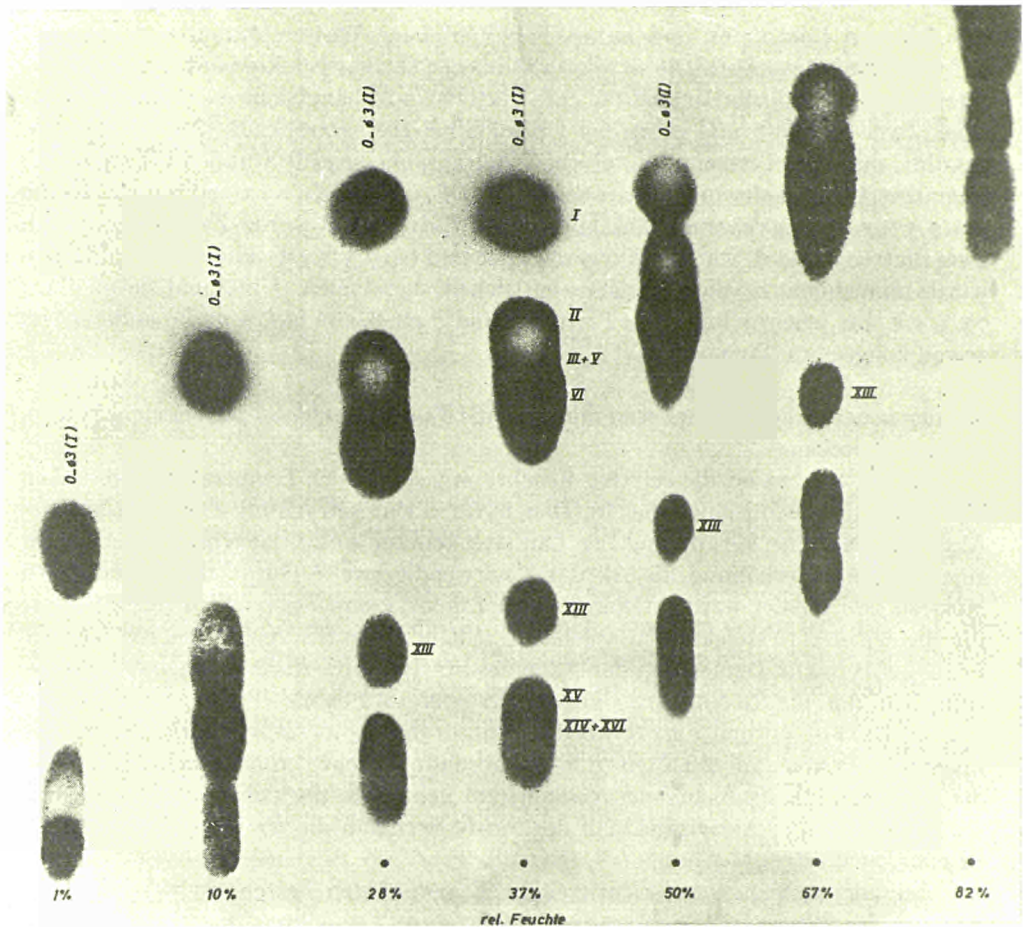


Fig. 3. Isotherme Trennung eines Polyphenyltestgemisches bei verschiedenen Klimata (Photomontage). Aufgetragene Menge/Startpunkt $0,5 \gamma$ insgesamt. Eluens: *n*-Heptan; Sorbens: Al_2O_3 , Merck; Sichtbarmachung: Besprühen mit $0,2\%$ iger $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung in konz. HNO_3 ; Photographie im U.V.-Licht $366 \text{ m}\mu$. Die Platten wurden 24 Stunden vorklimatisiert und bei der jeweils gleichen Feuchte auch eluiert.

82 % r.F. befinden sich praktisch alle Substanzen zusammen an der Front. Am Start bleiben jeweils geringe Mengen stark fluoreszierender Verunreinigungen zurück, die von der Synthese her stammen. In dieser Reihe ist das Verhalten des *o*-Terphenyls am auffälligsten: Zwischen 28 und 50 % r.F. scheint sich ein reproduzierbares „Plateau“ auszubilden. CORNELIUS und Mitarb.¹⁶ untersuchten die Wasseraufnahme von bei 538° kalziniertem Aluminiumoxid als Funktion der relativen Feuchte und fanden nach einem steilen Anstieg zwischen 0 und 10 % r.F. ebenfalls eine Art „Plateau“ zwischen 10 und 50 % relativer Feuchte. Jenseits dieses Wertes stieg die Wasseraufnahme wieder stark an. Im Bereich bis zu 10 % r.F. postulieren diese Autoren die Ausbildung einer monomolekularen Schicht, bei höheren Feuchten sollen sich Mehrschichten bilden*.

* Zu ähnlichen Resultaten kamen DE BOER und Mitarb.¹⁷ in ihrer Studie über den Aufbau „aktiver“ Aluminiumoxide. Bei 15 % r.F. soll sich schon die erste Schicht physikalisch gebundenen Wassers aufgebaut haben. Oberhalb 50 % r.F. soll dann die Kapillarkondensation in den Poren einsetzen.

Die von CORNELIUS und Mitarb.¹⁶ beschriebene Wassersorption war zwischen 30° und 500° reversibel. Die in Fig. 3 wiedergegebenen Effekte sind innerhalb des Messfehlers reproduzierbar, die Feuchte-Aktivitäts-Abhängigkeit ist ebenfalls reversibel. Zwei Platten a und b wurden 1 Stunde bei 105° getrocknet, über Blaugel abgekühlt, mit dem Testgemisch versehen und anschliessend 6 Stunden bei 73 % r.F. klimatisiert. Hernach wurde Platte a bei 73 % r.F. entwickelt, während b einem Klima von 7.5 % r.F. ausgesetzt und anschliessend dort entwickelt wurde. Zusätzlich wurden zwei Platten c und d, wie a und b getrocknet und bei 7.5 % r.F. klimatisiert. Platte c wurde unmittelbar bei dieser Feuchte entwickelt, d erst nach „Umklimatisierung“ bei 73 % r.F. bei jenem Klima. Die Platten a und d einerseits und b und c andererseits zeigen kongruente Trennungen.

Mit den neuen Erkenntnissen sind nun auch die *Temperatureffekte* der Versuche (Fig. 2, a-c) zu verstehen:

(a) Bei Fig. 2a ist die relative Feuchte mit steigender Temperatur abgesunken (die absolute Feuchte blieb gleich). Dies hätte, allein betrachtet, eine Zunahme der Aktivität und eine Verkürzung der Laufstrecken zur Folge. Gleichzeitig setzt aber eine Temperaturerhöhung die Aktivität notwendigerweise herab, die Laufstrecken müssten also grösser werden. Diese beiden Effekte kompensieren sich (insbesondere für die leichteren Moleküle) weitgehend; lediglich die HS zeigen die für niedrige Feuchten typische Tendenz, in der Nähe des Startpunktes zusammengeballt zurückzubleiben, d.h. *die R_F sind eine Funktion der relativen Feuchte*.

(b) Bei Fig. 2b und Fig. 2c wurde ebenfalls die Temperatur erhöht, die relative Feuchte aber konstant gehalten (d.h. die absolute Feuchte erhöhte sich). Jetzt sind die nur feuchtigkeitsabhängigen R_{St} konstant geblieben, der durch die Temperaturerhöhung bedingte Aktivitätsabfall der Platte verschob die R_F jedoch gleichförmig zu höheren Werten.

Bei vorausgegangenen orientierenden Experimenten hatten wir versucht, den *Einfluss der Plattenpräparierung und „-aktivierung“* zu klären. Die Ergebnisse erschienen zunächst kurios:

(a) Zwei Platten, von denen eine 1 Stunde an der Luft getrocknet worden war, die andere 1 Stunde bei 105° im Trockenschrank, zeigten die gleiche Aktivität, wohingegen oft

(b) zwischen bei 105° getrockneten Platten der gleichen Streich-Charge bei Entwicklungen an verschiedenen Tagen oder Stunden enorme Unterschiede bestanden.

(c) Selbst Platten, die bei 105° aktiviert, mit den Substanzen bereits aufgetragen über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt wurden, gaben während eines längeren Zeitraumes keine Aktivtrennung.

(d) Sechs Platten wurden bei sechs verschiedenen Feuchten klimatisiert (Tabelle III) und dann alle bei Raumfeuchte (die bei 70 % lag) entwickelt. Die Platte mit 91 % r.F. bringt „ihr Klima“ mit, das von der niedrigeren Luftfeuchte während der kurzen Zeit der Entwicklung nicht mehr wesentlich beeinflusst wird; alle anderen Platten nehmen die dem Raumklima entsprechende Aktivität an.

(e) Als Kontrollexperiment wurden vier Platten mit dem Testgemisch, die verschieden vorbehandelt worden waren, ohne vorherige Klimatisierung bei 10 % r.F. entwickelt. Die eine Stunde an der Luft getrocknete Platte lieferte nur einen amorphen Fleck an der Front, die zweite, die drei Stunden an der Luft gelegen hatte, zeigte eine

TABELLE III

AUFHEBUNG DER VORKLIMATISIERUNG VON DSC-PLATTEN (Al_2O_3) BEIM AUFTRAGEN UND ENTWICKELN BEI RAUMKLIMA

Die Platten mit *p*-Terphenyl (III) wurden bei verschiedenen Feuchten (1. Spalte) klimatisiert und dann bei Raumklima (70% relative Feuchte) entwickelt. Nur die feuchteste Platte behält „ihr“ Klima, die anderen werden nivelliert.

Rel. Feuchte (%)	Temp. (°C)	Einstellzeit (Stunden)	R_F von <i>p</i> - ϕ_3
21	26	24	0.48
32	25	72	0.46
51	25	24	0.45
63	26	24	0.50
75	25	27	0.48
91	24	18	0.86

Andeutung einer Trennung an der Front*; die bei 105° und 220° vorbehandelten Platten lieferten identische Trennungen, wie sie etwa nach Vorklimatisierung bei 60° erhalten worden wären (siehe Fig. 3).

Aus diesen und aus den vorstehenden Versuchen lässt sich auch entnehmen, dass die Wassersorption an Aluminiumoxid erheblich schneller vonstatten geht als die Desorption**. Dies ist in der Praxis der Plattenvorbereitung insbesondere hinsichtlich der während des Auftragens der Substanzen verstreichenden Zeit von Bedeutung.

(f) Die Gewichtszunahme einer Platte mit Aluminiumoxid, die bei 105° vortrocknet war und an der Luft (65% r.F.) abkühlte, betrug bei 2 mm Schichtdicke nach 6 Min. schon 2%, nach 20 Min. über 3%. Wie Fig. 4 zeigt, ist die prozentuale Wasseraufnahme deutlich von der Schichtdicke abhängig. Die Wasseraufnahme einer

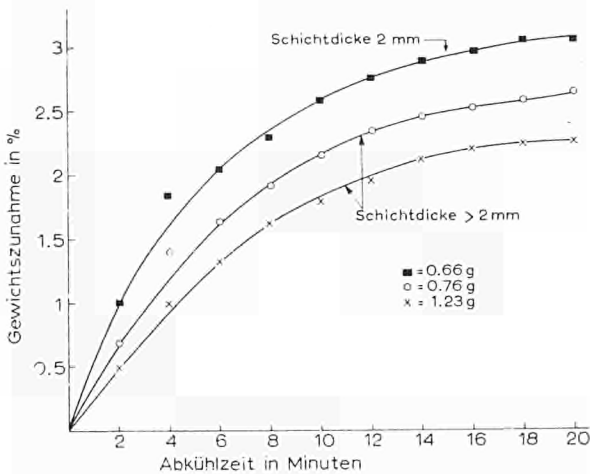


Fig. 4. Wasseraufnahme von Al_2O_3 -Schichten während des Abkühlens von 105° auf 20° . Schicht bei 0.76 g und 1.23 g mit dem Spatel, bei 0.66 g mit einem Streichergerät bestrichen. Raumfeuchte: 65%.

* Dieses Resultat steht nicht im Widerspruch zu dem des Versuchs (a): In diesem Falle betrug die Raumfeuchte 65% r.F., in jenem nur 40%.

** Eine echte Hysterese scheint jedoch nicht vorzuliegen.

normal dicken Schicht (0.25 mm) dürfte also noch wesentlich höher sein, als die der 2 mm dicken Schicht. Diese Nivellierung der Aktivität der Platten auf die gerade herrschende Raumfeuchte hin wird auch durch die Tabelle III verdeutlicht.

Fig. 5 demonstriert die Wasserde- und -absorption von Aluminiumoxidproben, die, ausgehend von einer Gleichgewichtsfeuchte bei 20% r.F. — willkürlich als

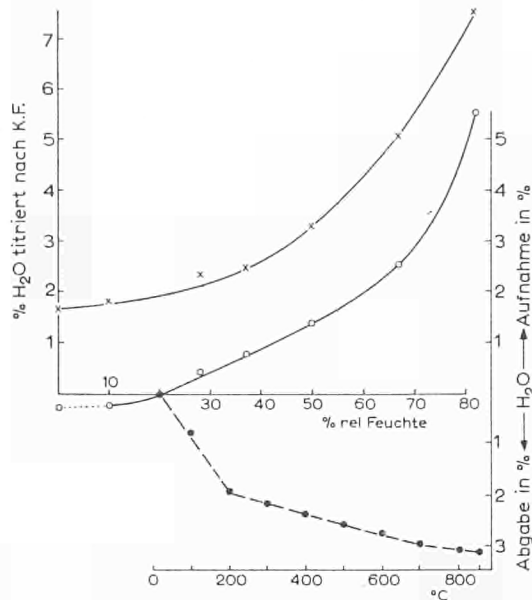


Fig. 5. Wasserhaushalt von Al_2O_3 -Schichten für DSC. (Der darin enthaltene Gips ist totgebrannt.) Oberer Teil: Isotherme Wasseraufnahme (bzw. Abnahme) in Abhängigkeit des Klimas. Linke Kurve: Wassertitration nach der Karl-Fischer-Methode (linke Ordinate). Rechte Kurve: Gewichtsmässige Wasserab- bzw. -desorption. Der Nullpunkt ist willkürlich bei 20% Gleichgewichtsfeuchte gewählt. Unterer Teil: Thermogravimetrische Messung der Wasserabspaltung bis 850° (Probe bei 20% relativer Feuchte vorklimatisiert.)

Bezugspunkt 0% angenommen — parallel zu Versuchen der Fig. 3 jeweils 24 Stunden verschiedenen Klimata ausgesetzt wurden.

Dass die Kurve „mit Karl-Fischer-Reagenz titrierbarer Wassergehalt“ der Kurve „Gewichtszunahme“ praktisch parallel läuft, ist ein weiterer Beweis dafür, dass das aufgenommene Wasser nur schwach, physikalisch, gebunden sein kann. Aus Fig. 4 und 5 lässt sich weiter entnehmen, dass eine Platte, die bei 105° „klassisch“ aktiviert wurde, nach einer Abkühlzeit von 5 Min. (der Zeit, die normalerweise zum Auftragen des Substanzen benötigt wird), schon 1.5% Wasser, bezogen auf das Schichtmaterial oder 70% des Gleichgewichtswassergehaltes bei 55% Raumfeuchte aufgenommen hat. Das Trennergebnis unseres Polyphenyl-Testgemisches ist darum dann nicht mehr das einer Aktivplatte, sondern entspricht etwa dem einer Gleichgewichtsklimatisierung bei 45% relativer Feuchte. Bei noch höheren Feuchten steigt diese Absorptionsgeschwindigkeit für Wasser exponentiell an.

Der Gasraum in einer klassischen Desaga-Kammer beträgt ca. 3500 cm^3 , in einer „S-Kammer“* ca. 100 cm^3 . Mit Luft von 72% r.F. gefüllt, entspricht dies einer

* Siehe Praktischer Teil, Abschnitt E.2.

Wassermenge von 80 mg bzw. 2.4 mg²⁵ (Verhältnis 35:1). In diese beiden wurde je eine mit Blaugel (ca. 20 % r.F.) vorgetrocknete Platte direkt eingestellt und mit *n*-Hexan eluiert. *o*-Terphenyl liegt bei beiden dann wieder auf der gleichen Höhe, während die Differenzen für die anderen R_F beträchtlich sind. Wie zu erwarten, verlief die Trennung in der Normalkammer viel „feuchter“ als in der anderen. Die Chromatogramme entsprechen etwa denen einer Entwicklung bei 50 % bzw. 28 % Gleichgewichtsfeuchte (siehe Fig. 3). Wurden hingegen die beiden Platten bei derselben relativen Feuchte, bei der sie auch entwickelt wurden, vorklimatisiert, so blieb die Art der Kammer ohne Einfluss.

Auf Grund dieser quantitativen Ergebnisse lässt sich jetzt auch schlüssig erklären, warum oberhalb einer bestimmten Raumfeuchte, praktisch unablässig von der Aktivierungstemperatur, eine hohe Aktivität *dann nicht* mehr erreicht wird, wenn die Platten auch nur einige Minuten der Raumluft ausgesetzt gewesen sind. Wie dieses Handicap des Aluminiumoxidadsorbens* in vielen Fällen umgangen werden kann, wird im Abschnitt C.3 „Heisselution“ ausgeführt.

Oberflächenbedeckung. Die der Fig. 6 (oberer Teil) zugrunde liegende Probe Aluminiumoxid G wog 3.8 g, dem entspricht bei einem Gipsgehalt von 15 % 3.2 g Aluminiumoxid. Nach Herstellerangabe¹⁸ besitzen Aluminiumoxide für die Chromatographie spezifische Oberflächen von ca. 150 m²/g**. 3.2 g besitzen dann 480 m² Oberfläche. Wenn man annimmt, dass ein Wassermolekül 10.8 Å² beansprucht, so haben darauf 4.4 · 10²¹ Moleküle oder 0.13 g Wasser in einer monomolekularen Schicht Platz; das sind ca. 3.7 % bezogen auf 3.8 g Aluminiumoxid G mit dem darin enthaltenen Gips als Hemihydrat, oder: bei der Annahme einer Ungenauigkeit der spezifischen Oberfläche von ± 20 % bauen sich oberhalb eines Bereiches von 3.0–4 % Gewichtszunahme (bei Bezug auf 1 % r.F. entsprechend oberhalb 73–78 % Gleichgewichtsfeuchte, siehe Fig. 6) *Mehrfachschicht* m auf***.

Dieser Grenzwert beruht auf einer Überschlagsrechnung. Weitere Unsicherheitsfaktoren sind die Messwerte der relativen Feuchte (Haarhygrometer) und nicht zuletzt der schwer kontrollierbare Einfluss der Gipsbeimischung. Die errechneten Werte befinden sich dennoch in guter Übereinstimmung mit den Resultaten in Fig. 3. Bei 82 % r.F. ist die Adsorptionschromatographie praktisch in eine Verteilungschromatographie übergegangen; entsprechend den Löslichkeiten liegt das Verteilungsgleichgewicht praktisch auf der Seite der organischen Phase§.

Diese Ergebnisse erlauben wahrscheinlich auch noch folgenden Schluss: Mit fortschreitender Wasseraufnahme wird nicht etwa eine bestimmte Anzahl *gleichartiger* aktiver Zentren sukzessive besetzt, sondern es müssen zuerst aktivere Plätze bevorzugt belegt werden, wenn man von der Beobachtung ausgeht, dass dann nicht eine Parallelverschiebung der Laufstrecken stattfindet, was auf ein allmähliches Verschwinden gleichartiger Adsorptionsstellen schliessen liesse, sondern eine Diskriminierung bestimmter R_{St} mit der wechselnden Feuchte.

* N.B. Aluminiumoxid „Fluka“ zur DSC besitzt gegenüber dem Merck'schen Produkt eine etwas erhöhte Grundaktivität, doch sind die Veränderungstendenzen bei Feuchtigkeitseinfluss gleichförmig.

** Bestimmt nach der BET-Methode mit flüssigem Stickstoff.

*** Wenn solche nicht vorher schon existierten.

§ Bei Erhitzen einer solchen bei 25 % vorklimatisierten Aluminiumoxidprobe bis 850° auf einer Thermowaage (Raumklima 40 %), gibt diese noch einmal 3.1 % Wasser ab, das wohl in den verschiedenen möglichen Hydratformen, grösstenteils chemisch gebunden, vorliegt (Fig. 5 unten).

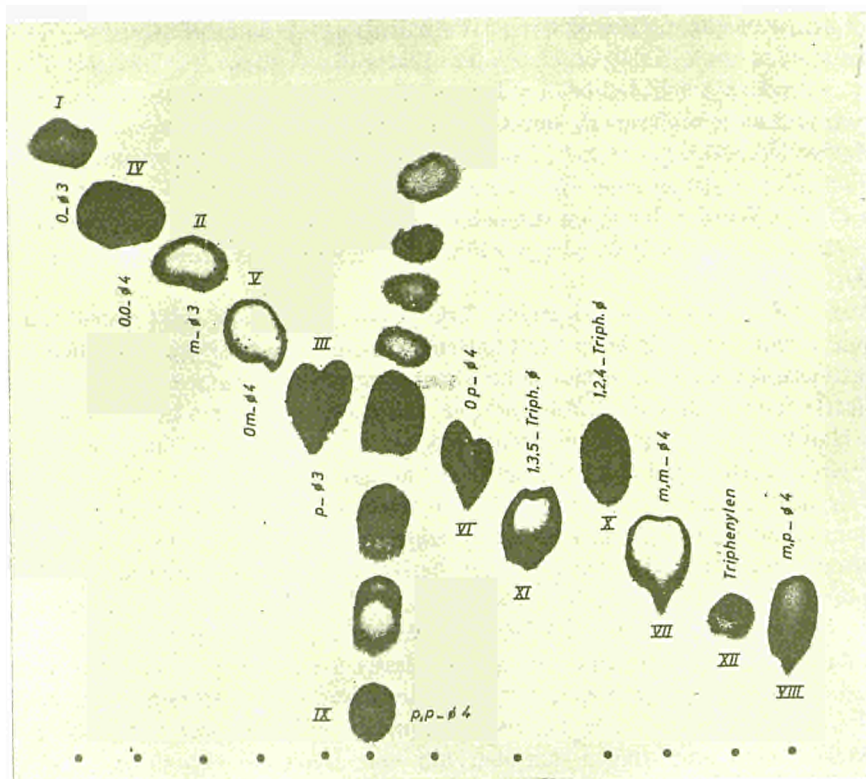


Fig. 6. Trennung der Quaterphenyle mit „Heisselution“. Relative Feuchte: 40 %. Sonstige Daten wie bei Fig. 3.

Es werden bei einigen Stoffpaaren sogar Inversionen beobachtet. So haben z.B. die Substanzen: (1) *p*-Terphenyl (III), (2) *o,p*-Quaterphenyl (VI) und (3) *o,m*-Quaterphenyl (V) nach zunehmendem R_F geordnet bei 5 % r.F. die Reihenfolge: 1, 2, 3, bei 15 % r.F.: 2, 1, 3 und bei 45 % r.F.: 2, 3, 1. Untersuchungen über Zusammenhang dieser Diskriminierung und dem sterischen Bau dieser Substanzen sind im Gange.

3. „Heisselution“

Werden DSC-Platten mit Polyphenylen noch warm (ca. 40°) in die Entwicklungskammer gebracht, so ist meistens die Aktivität höher und auch die Trennung der Substanzen besser, als bei kalten Platten. Die Trennung durchläuft für unser Problem ein Optimum bei 40 % r.F. in der Trennkammer. Bei der Feuchte um 80 % ist die Trennung dementsprechend nur noch schwach.

Bei dieser „Heisselution“ überlagern sich zwei Effekte:

(a) Während des Hantierens der heissen Platte an der Luft schlägt sich weniger Feuchtigkeit nieder, als dies bei einer kalten aus dem Exsikkator kommenden geschähe. Während der weiteren Abkühlung in der Trennkammer setzt sich das Schichtmaterial erst allmählich ins Gleichgewicht mit dem der Kammerfeuchte.

(b) Durch die erhöhte Temperatur tritt auf der Platte auch stärkere Verdampfung

des Eluens ein, d.h. die Wanderungsgeschwindigkeit der Front wird verlangsamt, der Fließmitteldurchsatz aber erhöht (siehe auch JAKUBEK¹⁹). Das Resultat ist dann eine stärkere Elution und damit ein Höherwandern der Flecken, ohne dass damit die Aktivität geändert wurde.

Die Wirkung dieser „Heisselution“ in der klassischen Entwicklungskammer, in der der Dampfraum noch viel Lösungsmittel aufnehmen kann, ist deutlich stärker als in der sogenannten „S-Kammer“ der Desaga (siehe Praktischer Teil), bei der der Raum zwischen Schicht und der darauf aufliegenden Deckplatte schnell gesättigt ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Front in dieser Kammer ist erheblich grösser, als die in der klassischen Kammer.

In Fig. 6 ist die Trennung von acht isomeren Quaterphenylen zusammen mit den Terphenylen wiedergegeben (durch Heisselution). Keine der vorerwähnten Temperatur-Feuchtepaare ermöglichte eine so weitgehende Trennung. Weitere Chromatogramme mit der Trennung technischer Polyphenylgemische sind an anderer Stelle^{9, 20} veröffentlicht.

4. Zusammenfassung der Resultate auf Aluminiumoxid

(a) Durch Vorklimatisierung der Platten und späterer Entwicklung bei gleicher Feuchte können beliebige Aktivitäten eingestellt und entsprechende Trennergebnisse erzielt werden.

(b) Bei Polyphenylgemischen steht den leichteren Verbindungen bei niedriger Feuchte praktisch der gesamte Raum zwischen Start und Front zur Verfügung, da die HS am Start zurückbleiben. Umgekehrt, wird der Bereich der Quinqua- und Sexiphenyle gut aufgetrennt, wenn mittlere Feuchten eingestellt wurden, während sich die Terphenyle, nur knapp aufgetrennt, in der Nähe der Front befinden.

(c) Steht ein Klimaschrank zur Verfügung, so ist es möglich, für ein Trennproblem die jeweils günstigste Temperatur-Feuchtekombination auszusuchen*.

(d) Dem Ziel, konstante R_F auch bei der DSC zu erreichen, rückt man näher, wenn die hydrothermalen Bedingungen kontrolliert werden können. Dazu müssen allerdings Sorbentien ähnlicher Grundaktivität, gleichartige Lösungsmittel und eventuell Entwicklungskammern eingesetzt werden. Um insbesondere Herstellungsschwankungen zu eliminieren, schlagen BRENNER und Mitarb.¹³ vor, die einzelnen Chargen durch theoretisch begründete Konstanten zu sichern.

(e) Inwieweit die bei der Trennung der Polyphenyle beobachtete starke Abhängigkeit der R_F und R_{St} von den klimatischen Bedingungen auf diese hydrophobe Stoffklasse beschränkt bleibt, muss noch untersucht werden.

5. Elution mit Lösungsmittelgemischen

Das schon mehrmals, insbesondere beim *o*-Terphenyl beobachtete Plateau scheint sich auch auszubilden, wenn man die hydrothermalen Bedingungen (20 % r.F.) konstant hält und dem Fließmittel *n*-Heptan sukzessiv Benzol zusetzt (Fig. 7). Hier ersetzen offenbar die Benzolmoleküle bevorzugt (an Stelle der oben postulierten Wassermoleküle) die aktive Sorbensoberfläche.

* SCOTT²¹ beeinflusste mit der Feuchtere regulierung einer gaschromatographischen Aluminiumoxidsäule die relativen Rückhaltewerte gesättigter und ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

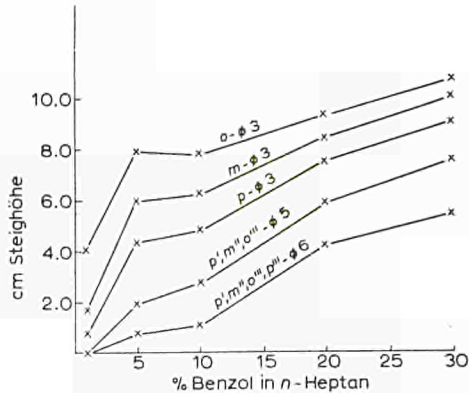


Fig. 7. Einfluss der Benzolkonzentration im Eluens (Schematische Chromatogramme). Sorbens: Al_2O_3 .

D. TRENNVERSUCHE MIT ANDEREN SORBENTIEN

1. Fluoreszierende Schichten

Fluoreszierende Schichten (Al_2O_3) bringen keinen Vorteil hinsichtlich Erkennbarkeit der aufgetragenen Substanzen.

2. Nylon

Nylon als Schichtmaterial (mit Gipszusatz als Haftmittel) ermöglicht mit Aceton-Wasser (2:1) als Fließmittel eine Trennung der drei Terphenyle untereinander und von den HS, die allerdings selbst nicht unterschieden werden. Die Nylon-schicht erschwert die Sichtbarmachung der Substanzen, weil sie selbst stark fluoresziert.

3. Magnesiumsilikat

Magnesiumsilikat („Florosil[®]“)* mit Gipszusatz und Cyclohexan als Laufmittel ermöglicht eine mässige Trennung der Höhersiedenden. Eventuell bringt auch hier eine Vorklimatisierung, die nicht näher untersucht wurde, dem Aluminiumoxid gleichwertige Trennergebnisse.

4. Kieselgel

Kieselgelschichten geben bei dem vorliegenden Trennproblem nur magere Ergebnisse. Es findet andeutungsweise eine Trennung nach Molekulargewicht statt. Mit Vorteil lassen sich diese Schichten jedoch zur Untersuchung von Verunreinigungen nicht polyphenylischer Natur in reinen Polyphenylen verwenden. Bei diesem Sorbens ist der Einfluss der Feuchte auf die Trennaktivität noch gravierender als bei Aluminiumoxid: Das Hexaphenyl (XVI) hat auf Kieselgel G (Merck) mit Tetrachlorkohlenstoff als Laufmittel bei 40% ein R_F von 0.15, bei 65% r.F. schon 0.72 (500% Differenz!).

* Floridin Comp., Tallahassee, Fla.

E. PRAKTISCHER TEIL

1. Herstellung der Platten

Die Herstellung der Platten wurde nach der klassischen Vorschrift von STAHL²² vorgenommen.

2. Entwicklungskammern (nicht klimatisiert)

Ausser der in der Grundausrüstung Nr. 600 der Firma Desaga* enthaltenen Entwicklungskammer, wurde ein von STAHL entwickeltes und als „S-Kammer“ bezeichnetes Gerät** benutzt: Eine beschichtete Platte wird über einen 2 mm dicken Abstandhalter gegen eine zweite leere Platte gestellt und zur Entwicklung in einen „Rohr-tank“, der das Laufmittel enthält, eingetaucht.

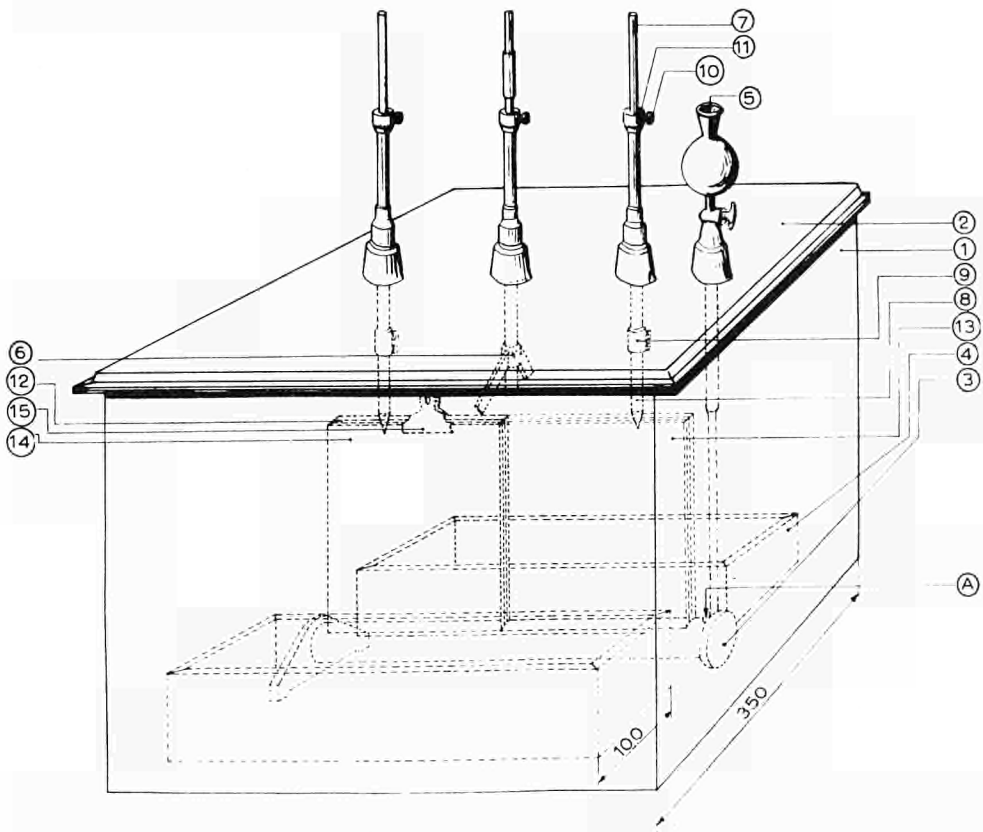


Fig. 8. Grosse Klimakammer zur Vorklimatisierung und Entwicklung von DSC-Platten. Handhabung siehe Praktischer Teil. 1 = Kammer aus Glas; 2 = Deckel mit 4 Bohrungen und 3 KPG-Hülsen; 3 = Rohrtank („Desaga“) für 200 × 400 mm Platten mit zusätzlicher Bohrung A; 4 = Trog für Schwefelsäure; 5 = Tropftrichter mit NS 29; 6 = KPG-Rührwelle mit Polyäthylenflügeln; 7 = KPG-Welle; 8 = Teflonkeil; 9 = Teflonmuffe; 10 = Schraube aus Teflon zu 9 und 11; 11 = Haltering aus Teflon; 12 = Rahmen (Distanzstreifen); 13 = Rahmenplatte und Platte 200 × 400 mm; 14 = Rahmenplatte und Platte 200 × 200 mm; 15 = Metallklammer zum Zusammenhalten von Rahmen- und DSC-Platte; A = Zusätzliche Bohrung zum Einfüllen des Lösungsmittels.

* Heidelberg, Hauptstrasse 60.

** Vom gleichen Hersteller zu beziehen.

3. Klimatisierung und Entwicklung der Platten

(a) Die der Fig. 3 zugrundeliegenden Versuche wurden in folgender Kammer ausgeführt (siehe Fig. 8). In einem mit einem Deckel mit vier Bohrungen versehenen Glasgefäß wird die gewünschte Feuchte durch Aufstellen von Schwefelsäure verschiedener Dichte²³ eingestellt. Ein durch eine KPG-Hülse geführter und von einem Rührmotor angetriebener Wedel sorgt für gute Umwälzung der Atmosphäre. Die normal beschichteten und getrockneten Platten werden mit Substanzen versehen, mit der (leicht modifizierten) Rahmenplatte bedeckt und in den Rohrtank eingestellt. Diese gesamte „S-Kammer“ wird dann in die Klimakammer eingebracht; danach werden Rahmenplatte und Adsorbentsträger mit Hilfe einer von aussen zu bedienenden Vorrichtung mit einem Keil gespreizt, dass die klimatisierte Atmosphäre Zugang zum Adsorbens hat. Nach 24 Stunden (nachdem sich das Gleichgewicht sicher eingestellt hat) zieht man den Keil zurück, eine vorher aufgesetzte Klammer presst nun die

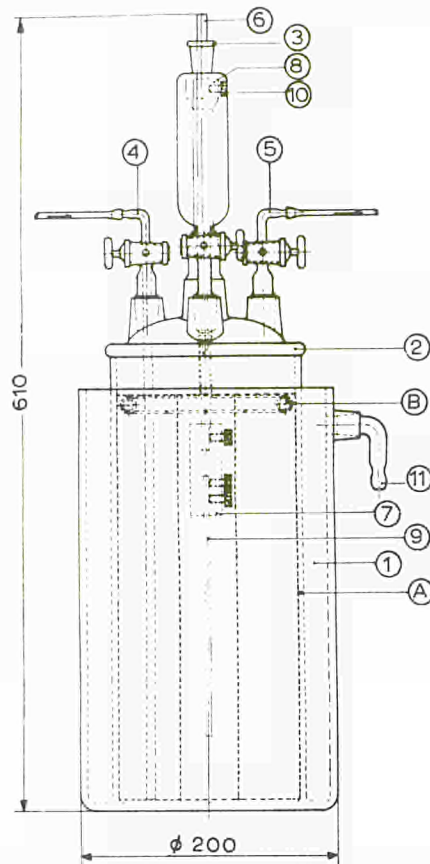


Fig. 9. Kleine Klimakammer. Handhabung siehe Praktischer Teil. 1 = Zylindrisches Entwicklungsgefäß aus Glas; 2 = Deckel mit 4 KPG-Hülsen; 3 = Tropftrichter; 4 = Gasleitungsrohr mit Hahn; 5 = Gasauslass mit Hahn; 6 = KPG-Welle; 7 = Muffe aus Teflon; 8 = Haltering aus Teflon; 9 = DSC-Platte; 10 = Schrauben aus Teflon zu 8; 11 = Überlauf für Thermostatflüssigkeit; A = Filterpapiereinlage an der Kammerinnenwand; B = Glasring mit Bohrung zur Verteilung des Eluens.

Platten zusammen. Das Laufmittel wird von aussen durch einen Tropftrichter in den Rohrtank eingefüllt. Die relative Feuchte wurde mit einem Haarhygrometer* bestimmt.

Andere Versuche wurden in kontrolliertem Klima mit der normalen eckigen Desaga-Kammer vorgenommen. In diesem Falle sind die Manipulationen jedoch schwieriger auszuführen und beeinflussen den Ablauf der Versuche.

(b) Klimatisierung durch Spülen des Gasraumes. Um die zum Teil recht langen Klimatisierungszeiten zu verkürzen, wurde ein Teil der beschriebenen Trennungen in einem weiteren Kammertyp ausgeführt (Fig. 9). Eine von der Firma Jenaer Glaswerke, Schott & Gen. hergestellte zylindrische Entwicklungskammer für die Papierchromatographie wird mit Filterpapier „ausgeschlagen“. Durch die mittlere Bohrung im Deckel des Gefässes wird ein KPG-Stab eingeführt, an dem die präparierte Platte über eine Teflonmuffe in der Weise befestigt wird, dass sie den Boden des Gefässes zunächst noch nicht berührt. Durch seitliche Stutzen wird nun solange trockener Stickstoff durchgeblasen, bis der an einem Hygrometer abzulesende gewünschte Feuchtegrad erreicht ist. Durch eine weitere Bohrung wird das Eluens auf einen ringförmigen Verteiler (die Kammerwand benetzend) zugegeben, so dass das Filterpapier gleichmässig befeuchtet wird. Nach 5 Min. wird dann die Platte eingetaucht.

(c) Die Versuche der Fig. 2b und 2c wurden in einem Klimaprüfschrank**, regelbar von 10 % bis 95 % relativer Feuchte und von -70° bis $+100^{\circ}$ ausgeführt.

4. „Heisselution“

Die als „Heisselution“ bezeichneten Trennungen fanden auf Platten statt, deren Temperatur höher als die des Lösungsmittels und die der Kammer war. Die Platten wurden vor der Elution auf 100° erwärmt und auf die für die jeweilige Trennung optimale Temperatur (meist ca. 40°) abkühlen lassen.

5. Adsorptionsmittel

Als Adsorptionsmittel wurde mit Ausnahme der in Abschnitt D.4 aufgeführten Trennungen Aluminiumoxid G zur Dünnschichtchromatographie nach STAHL der Firma Merck; Chargennummer 6356 verwendet.

6. Wasseraufnahme durch Aluminiumoxid

Eine Probe Aluminiumoxid G wurde 10 Stunden bei 350° gegläht, um den darin enthaltenen Gips „totzubrennen“. Diese wurde dann über Blaugel (r.F. ca. 25 %) aufbewahrt. Parallel zu den Versuchen der Fig. 3 wurden dann kleinere Mengen davon bei verschiedenen Feuchten klimatisiert. Danach wurde jeweils die Gewichtszu- oder Abnahme bestimmt (willkürlicher Bezugspunkt 20 % r.F.). In der gleichen Probe wurde anschliessend Wasser nach KARL FISCHER titriert. Ein Überschuss von Karl-Fischerlösung wurde nach einer Reaktionszeit von 30 Min. mit wasserhaltigem Methanol zurücktitriert. Es wurde mit der Apparatur zur Wasserbestimmung nach KARL FISCHER der Firma „Metrohm“ gearbeitet.

7. Geschwindigkeit der Wasseraufnahme an der Luft (Tabelle III)

Drei 3.5×10 cm grosse Glasplatten wurden mit (a) 0.67; (b) 0.75; (c) 1.23 g Aluminiumoxid bestrichen. Das Verhältnis der Flächengewichte beträgt also 1:1.12:1.84.

* Firma Lambrecht, Göttingen.

** Firma DWM, Berlin, Modell LKL 25/70.

Nur bei (a) konnte die Schichtdicke zu 2 mm bestimmt werden; die anderen wurden mit dem Spatel aufgetragen.

8. Gewichtsverlust des Aluminiumoxids beim Erhitzen

Der Gewichtsverlust einer Probe Aluminiumoxid beim Erhitzen auf 800° wird thermogravimetrisch bestimmt. Eine wie unter E.6 vorbehandelte Probe wurde auf einer Thermowaage* bei einer Programmiergeschwindigkeit von 2.2°/Min. auf 800° erhitzt (vgl. Fig. 5).

DANK

Wir danken Frau COEN (Gruppe Metallurgie, Ispra) für die Messungen mit der Thermowaage. Wir danken auch Herrn Prof. E. STAHL, der uns den Beginn unserer Arbeiten in seinem Institut ermöglichte und den Fortgang der Untersuchungen durch wertvolle Ratschläge stimuliert hat.

Die Mehrzahl der genannten Polyphenyle wurden unter Euratom-Kontrakt Nr. 002-60-12-ETUB bei der Firma S.E.R.A.I. (Brüssel) synthetisiert²⁶.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Trennung von Polyphenylgemischen sind Aluminiumoxidschichten am geeignetsten. Die R_F -Werte und auch das effektive Trennergebnis hängen sehr stark von den klimatischen Bedingungen während der Trocknung und Entwicklung der Platten ab. Der Einfluss von relativer Feuchte und Temperatur wird mit zahlreichen Experimenten abgeklärt. Durch Vorklimatisierung der Schichten bei niederen Feuchten wird die Trennung der Terphenyle, bei hohen Feuchten die der „Hochsiedenden“ begünstigt.

SUMMARY

For the separation of polyphenyls alumina layers are most efficient. The R_F values as well as the quality of the separations depend to a great extent on the hydrothermal conditions during drying and processing of the plates. The influence of the relative humidity and the temperature is elucidated by numerous experiments. Pre-conditioning at low relative humidities favours the separation of terphenyls, while pre-conditioning at higher humidities favours that of the "high boiling" polyphenyls.

LITERATUR

- ¹ G. VOS, *Vortrag auf dem 7. Nuklearkongress, Rom* (Juni 1962).
- ² R. T. KEEN, R. A. BAXTER, L. J. MILLER, R. C. SHEPARD UND M. A. ROTHERAM, *U.S. At. Energy Comm.*, NAA-SR-4356 (Jan. 1961).
- ³ R. T. KEEN, R. A. BAXTER, R. H. J. GERCKE UND W. L. ORR, *U.S. At. Energy Comm.*, NAA-SR-4355 (März, 1962).
- ⁴ R. BARRERA PINERO, *Junta Energia Nuclear*, 91-DQ/I 25, Madrid (1961).
- ⁵ T. M. SPOTSWOOD, *J. Chromatog.*, 2 (1959) 90.
- ⁶ W. W. WEST, *U.S. At. Energy Comm.*, AECU-4699 (1960).
- ⁷ H. HELLMAN, R. L. ALEXANDER UND C. F. COYLE, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1206.
- ⁸ L. SILVERMANN UND W. BRADSHAW, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 96.
- ⁹ F. GEISS UND H. SCHLITT, *Euratom-Bericht*, EUR-19 d, (Nov. 1961).
- ¹⁰ F. GEISS UND S. SANDRONI, *Euratom-Bericht*, EUR-87 f (1962).
- ¹¹ F. R. DUKE UND G. F. SMITH, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12 (1940) 201.

* Firma D.A.M., Lyon, System Ugine-Eyraud. Modell B-60.

- ¹² *Anfärbereagenzien für Dünnschicht- und Papierchromatographie*, Merck-Bibliographie, S. 8.
- ¹³ M. BRENNER, A. NIEDERWIESER, G. PATAKI UND A. R. FAHMY, *Experientia*, 18 (1962) 101.
- ¹⁴ M. J. NORMAND UND F. GEISS, *Vortrag auf dem 7. Nuklearkongress, Rom* (Juni 1962).
- ¹⁵ H. BROCKMANN, *Angew. Chem.*, A 59 (1947) 201.
- ¹⁶ E. B. CORNELIUS, T. H. MILLIKEN, G. A. MILLS UND A. G. OBLAD, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 809.
- ¹⁷ J. H. DE BOER, J. J. STEGGERDA, J. M. H. FORTUIN UND P. ZWIETERING, *Proc. 2nd Intern. Congr. Surface Activity, London, 1957*, Vol. II, p. 93.
- ¹⁸ *Fluka-Bulletin I*, Alox-1-61-D; siehe auch H. HEINEMANN, K. A. KRIEGER UND W. S. W. MCCARTER, *Ind. Eng. Chem.*, 38 (1946) 839.
- ¹⁹ I. JAKUBEC, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 24 (1959) 616.
- ²⁰ E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, 1962, Abb. 150.
- ²¹ C. G. SCOTT, *J. Inst. Petrol.*, 45 (1959) 118.
- ²² E. STAHL, *Pharm. Rundschau*, 1 (1959) 1.
- ²³ *Handbook of Chemistry and Physics*, 43. Aufl., Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, S. 2536.
- ²⁴ D. S. TARBELL UND T. HUANG, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 887.
- ²⁵ BADGER-McCABE-KUTZNER, *Chemie-Ingenieurwesen*, Springer-Verlag, Berlin, S. 182.
- ²⁶ C. BEAUDET, J. HORLAI, A. MARCQ UND G. BELPAIRE, *Euratom-Bericht*, 31 f (1962).

CDNA00553DEC