

Dans la perspective d'une utilisation pratique, les résultats montrent que, par sa plus grande stabilité, le deutérodiphényle pourrait être très intéressant comme fluide de refroidissement d'un réacteur de puissance. Le bilan économique dépend du coût de sa production et de sa régénération à l'échelle industrielle, questions qui sont aujourd'hui à l'étude.

Tableau 5. *Effet isotopique dans l'irradiation à température normale*

Dose (10 ⁸ rad)	21,9	38,3	55,1	73	93	116
Prod. de condens. R k*/k	0,56 0,55	0,57 0,55	0,58 0,56	0,61 0,57	0,60 0,55	0,62 0,56
$\frac{\text{ml gaz}}{\text{mole C}_{12}\text{D}_{10}} / \frac{\text{ml gaz}}{\text{mole C}_{12}\text{H}_{10}}$	0,70	0,57	0,51	0,52	0,45	0,45

Nous remercions ici tout spécialement M. le professeur Dr Hs H. GÜNTARD de l'Institut de Chimie physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, de son aide et ses précieux conseils tout au long de ce travail. Nous remercions aussi M. le Dr P. SCHMID de la REACTEUR S.A., de sa collaboration lors des irradiations au réacteur, ainsi que M. le professeur W. KUHN de l'Institut de Chimie physique de l'Université de Bâle, d'avoir mis à notre disposition le spectromètre de masse.

SUMMARY

The radiation stability and the thermal stability of ordinary (C₁₂H₁₀) and deuterio (C₁₂D₁₀) diphenyl have been measured and compared. Deuterodiphenyl is more stable than the ordinary diphenyl by a factor of about 2, for pyrolysis at 460°C as well as for radiolysis at 30–40°C and at 310°C. This difference is of practical importance for the consideration of deuterio-diphenyl as coolant for power reactors.

REACTEUR S.A., Würenlingen,
et Institut de Chimie physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Zürich.

64. Das Gas-Chromatogramm einer labilen Verbindung (System: A → B)

von J. Kallen¹⁾ und E. Heilbronner

Herrn Dr. M. STOLL zum sechzigsten Geburtstag gewidmet

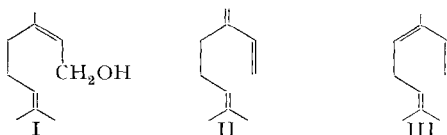
(1. XII. 59.)

Unterwirft man eine stabile Verbindung X der Gas-Chromatographie, so erhält man das typische, aus einer einfachen Zacke bestehende Gas-Chromatogramm, wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Wandelt sich hingegen eine labile Verbindung unter den Bedingungen, wie sie in der Kolonne des Gas-Chromatographen herrschen, während des Chromatographierens in eine (oder mehrere) Verbindungen um, so erhält man Chromatogramme, deren Habitus sich von dem der Fig. 1 deutlich unterscheidet.

¹⁾ Jetzige Adresse: J. R. GEIGY AG., Basel.

Das Problem der Analyse solcher Chromatogramme wurde bei Untersuchungen über die präparative gas-chromatographische Trennung von Terpengemischen ange-troffen, worüber an anderer Stelle berichtet werden wird²⁾.

So spaltet zum Beispiel der Terpenalkohol Nerol (I) während der Gas-Chromatographie bei ca. 190° an einer apolaren stationären Phase (Apiczon-L; Celite mit Säure gewaschen) Wasser ab, wobei sich primär Myrcen (II) bzw. Ocimen (III) bilden, die schneller durch die Kolonne wandern als der Alkohol I³⁾.



In der vorliegenden Notiz soll die Form der unter solchen Verhältnissen zu erwar-tenden Chromatogramme auf Grund des Zellen-Modells⁴⁾ der nicht idealen, linearen Chromatographie abgeleitet werden⁵⁾.

A. Das Chromatogramm einer stabilen Verbindung

Die Kolonne bestehe aus $N + 1$ Zellen des Volumens δW und der Laufzahl n ($n = 0, 1, 2, 3, \dots, N$). Der relative Volumen-Anteil der stationären Phase am Volumen δW einer Zelle betrage s , derjenige der mobilen Phase (Träger-Gas) m , so dass $s + m = 1$ sind⁶⁾. Eine Verbindung X verteilt sich zwischen der stationären (flüssigen) und der mobilen (gasförmigen) Phase entsprechend der linearen Verteilungs-Isotherme (1):

$$K_X = c_{s,n}^X / c_{m,n}^X, \quad (1)$$

wobei $c_{s,n}^X$ die Konzentration von X in der stationären, $c_{m,n}^X$ in der mobilen Phase der Zelle n bedeutet. Befindet sich die Menge M_n^X an Substanz X in der Zelle n , so sind

$$c_{s,n}^X = \sigma_X^* \cdot M_n^X, \quad \text{und} \quad c_{m,n}^X = \mu_X^* \cdot M_n^X, \quad (2)$$

wobei σ_X^* und μ_X^* die folgende Bedeutung haben:

$$\sigma_X^* = K_X / (\delta W (m + K_X s)) \quad \text{bzw.} \quad \mu_X^* = 1 / (\delta W (m + K_X s)). \quad (3)$$

Fließt nun das als inkompressibel angenommene Träger-Gas um den Volum-Anteil dV in Richtung auf das Kolonnenende zu, so ändert sich die in der Zelle n befindliche Menge M_n^X an Verbindung X um den Betrag dM_n^X :

$$dM_n^X = (-\mu_X^* M_n^X + \mu_X^* M_{n-1}^X) dV. \quad (4)$$

²⁾ A. WEHRLI & E. KOVÁTS, in Vorbereitung. Siehe auch W. SIMON, *Chimia* (1960), im Druck.

³⁾ Es sei bemerkt, dass solche Reaktionen durch die Bedingungen, die bei der Gas-Chromatographie herrschen, gefördert werden, da eventuell vorliegende Gleichgewichte durch den kontinuierlichen Abtransport der leichter flüchtigen Komponenten einseitig ausgeschöpft werden.

⁴⁾ A. J. P. MARTIN & R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* (London) **35**, 1358 (1941); E. GLUECK-AUF, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 34 (1955); A. KLINKENBERG & F. SJENITZER, *Chem. Eng. Sci.* **5**, 258 (1956).

⁵⁾ Vgl. A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromatography*, New York 1957, Seite 106, sowie R. L. PECSOC (Edit.), *Principles and Practice of Gas Chromatography*, London 1959, und E. BAYER, *Gas Chromatographie*, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959. Die hier verwendeten Symbole lehnen sich an jene an, die in einer früheren Arbeit verwendet worden sind: E. KOVÁTS, *Helv.* **47**, 1915 (1958).

⁶⁾ Das Volumen des eigentlichen Trägers der stationären Phase wird nicht berücksichtigt.

Integriert man (4) unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen, dass für $V = 0$, $M_n^X = 0$ wenn $n = 1, 2, 3, \dots, N$ und $M_0^X = \mathfrak{M}_0$ ist, so findet man für den Inhalt M_N^X der letzten Zelle N folgenden Ausdruck:

$$M_N^X = \frac{\mathfrak{M}_0 (\mu_X^* V)^N \exp(-\mu_X^* V)}{N!} \quad (5)$$

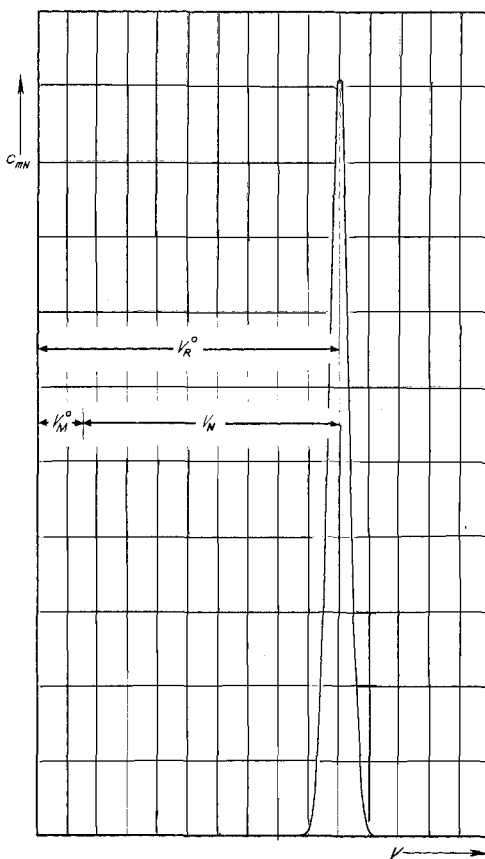


Fig. 1

Für $N \gg 1$ erhält man, wenn man zunächst $N!$ durch die STIRLING'sche Formel approximiert und ausserdem die POISSON'sche Funktion durch eine GAUSS'sche Glockenkurve ersetzt, die für alle praktischen Bedürfnisse genügende Näherung (6):

$$M_N^X = \frac{\mathfrak{M}_0 \exp(-(N - \mu_X^* V)^2 / 2N)}{\sqrt{2\pi N}} \quad (6)$$

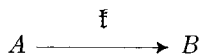
Da nach (2) $c_{m,N}^X = \mu_X^* M_N^X$ ist, erhält man aus (6) direkt den in Fig. 1 dargestellten Kurvenzug für das Chromatogramm einer stabilen Verbindung X.

Die Lage des Maximums der Zacke wird mit V_R° = korrigiertes Retentions-Volumen bezeichnet⁷⁾. Für dieses gilt, wenn $V_M = N m \delta W$ das Volumen der gesamten mobilen Phase der Kolonne («gas hold up») bedeutet⁸⁾:

$$V_R^{\circ} = N/\mu_X^* = V_M^{\circ}(1 + K_X(s/m)). \quad (7)$$

B. Das Chromatogramm einer labilen Verbindung

Wir nehmen an, dass sich eine Verbindung A unter den Bedingungen, wie sie in der Kolonne des Gas-Chromatographen herrschen, entsprechend dem Schema



in eine Verbindung B umwandelt. Der Fall, dass mehrere Produkte simultan aus einem Edukt A entstehen, stellt eine triviale Verallgemeinerung der abzuleitenden Regelmässigkeiten dar, da sich das Resultat in einem solchen Fall additiv aus den Teilresultaten zusammensetzt. Hingegen wird das Problem wesentlich komplizierter, wenn Folgereaktionen auftreten. Eine Reaktion zwischen verschiedenen Verbindungen, die gleichzeitig der Gas-Chromatographie unterworfen werden, braucht man nicht zu berücksichtigen, da solche Verbindungen kurz nachdem man sie in den Kolonnen-Kopf eingeführt hat, die Kolonne in getrennten Zonen durchlaufen und somit nicht miteinander reagieren können. Wir nehmen ferner an, dass die Reaktion $A \rightarrow B$ nur in der kondensierten Phase stattfindet und dementsprechend auch dann kinetisch von 1. Ordnung ist, wenn es sich um eine höhermolekulare Reaktion mit der stationären Phase handelt, da diese immer in grossem Überschuss vorliegt.

Es gilt demzufolge für jede Zelle n der Ansatz (8)⁹⁾:

$$-\frac{dc_{s,n}^A}{dt} = \text{f} c_{s,n}^A = -\frac{dc_{s,n}^B}{dt}. \quad (8)$$

Bedeutet \dot{V} die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, so kann unter Berücksichtigung der Beziehungen (2) die Relation (8) in (9) umgeformt werden, wobei die neue Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k nun von der Strömungsgeschwindigkeit \dot{V} abhängt.

$$-\frac{dM_n^A}{dV} = k M_n^A = -\frac{dM_n^B}{dV}, \quad (9)$$

$$k = \text{f}/\dot{V}. \quad (10)$$

⁷⁾ Dieses wird in der Praxis aus dem unkorrigierten Retentions-Volumen V_R durch Multiplikation mit dem Korrekturfaktor γ für den Druckgradienten der Kolonne erhalten: $V_R^{\circ} = \gamma V_R$. Vgl. A. T. JAMES & A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.* (London) **52**, 238 (1952).

⁸⁾ Die Differenz $V_R^{\circ} - V_M^{\circ} = V_N$ bezeichnet man als Netto-Retentions-Volumen, entsprechend einem Vorschlag der Arbeitsgruppe für die Standardisierung der Nomenklatur der Gas-Chromatographie (IUPAC). (Mitteilung von Dr. E. KOVÁTS.) Wie aus (7) ersichtlich, ist $V_N = K_X(s/m) V_M^{\circ}$.

⁹⁾ Um die Formeln (8) bis (10) nicht mit Indices zu überlasten, sollen in ihnen die Differentiale $dc_{s,n}^A$, $dc_{m,n}^B$ und dM_n^B nur jene Änderungen bedeuten, die ausschliesslich durch die Reaktion $A \rightarrow B$ bedingt sind, die dem Trennvorgang überlagert ist.

¹⁰⁾ Von hier ab sollen die totalen Differentiale wieder ihre ursprüngliche Bedeutung haben (vgl. Fussnote ⁹⁾).

Die totalen Änderungen $dM_n^{A(10)}$ und dM_n^B der Mengen M_n^A und M_n^B an Substanz A und B , die in der Zelle n vorliegen, werden analog der Beziehung (4) des vorhergehenden Abschnittes A durch (11) und (12) beschrieben, wobei hier im Gegensatz zu (4) noch der durch (9) bedingte Term hinzukommt.

$$dM_n^A = (-\mu_A^* M_n^A + \mu_A^* M_{n-1}^A - k M_n^A) dV, \tag{11}$$

$$dM_n^B = (-\mu_B^* M_n^B + \mu_B^* M_{n-1}^B + k M_n^A) dV. \tag{12}$$

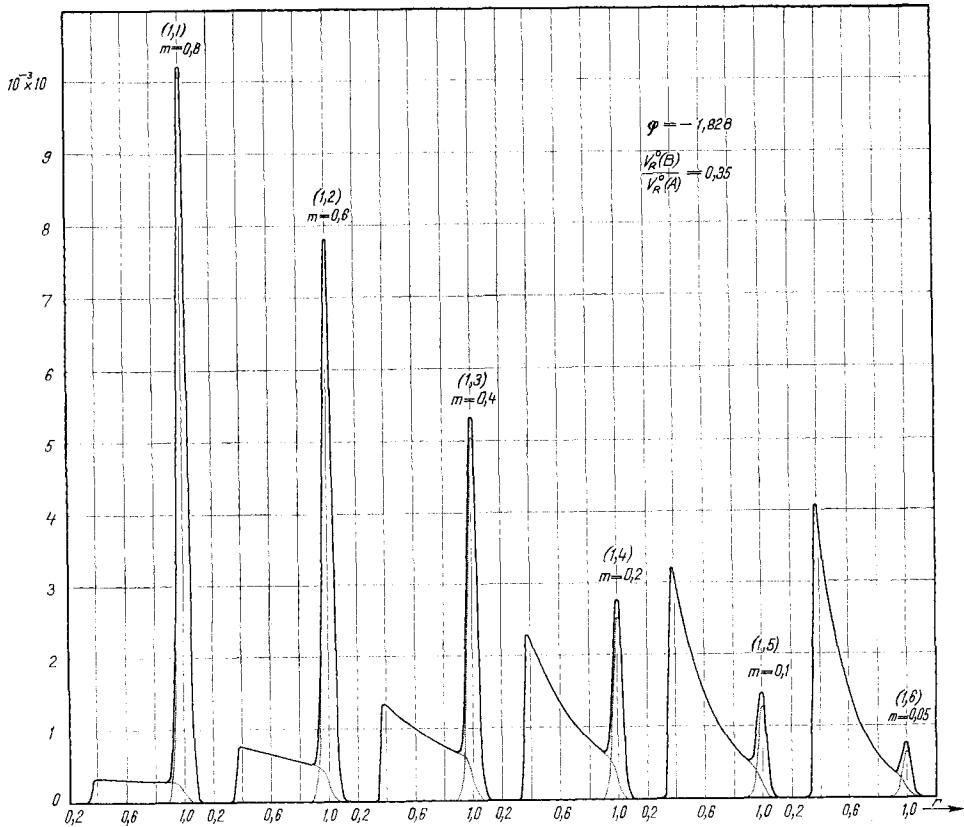


Fig. 2

Die Anfangsbedingungen für $V = 0$ lauten: $M_n^A = 0$ für $n = 1, 2, 3, \dots, N$ und $M_0^A = M_0$ sowie $M_n^B = 0$ für $n = 0, 1, 2, 3, \dots, N$ d. h. inklusive die Zelle $n = 0$. Wie ersichtlich, kann (11) direkt gelöst werden, während die Lösung von (12) die Kenntnis der Lösung von (11), d. h. von $M_n^A = M_n^A(V)$ voraussetzt.

Gesucht ist die Gesamtkonzentration $c_{m,N}$ an Verbindung A und B im das Kolonnenende verlassenden Trägergas. Sie setzt sich additiv aus den Konzentrationen $c_{m,N}^A$ und $c_{m,N}^B$ der einzelnen Komponenten zusammen:

$$c_{m,N} = c_{m,N}^A + c_{m,N}^B. \tag{13}$$

beziehungsweise

$$c_{m,N} = \mu_A^* M_N^A + \mu_B^* M_N^B. \tag{14}$$

a) *Integration von (11): Beitrag $c_{m,N}^A$.* Auf dem Weg über die LAPLACE-Transformation¹¹⁾ erhält man zunächst aus (11) das Resultat (15), das sich von (5) nur durch den zusätzlichen Term $\exp(-kV)$ unterscheidet.

$$M_N^A = \frac{\mathfrak{M}_0 (\mu_A^* V)^N \exp(-\mu_A^* V)}{N!} \exp(-kV). \quad (15)$$

Berücksichtigt man wie vorher, dass $N \gg 1$ ist (STIRLING'sche Formel, Übergang von

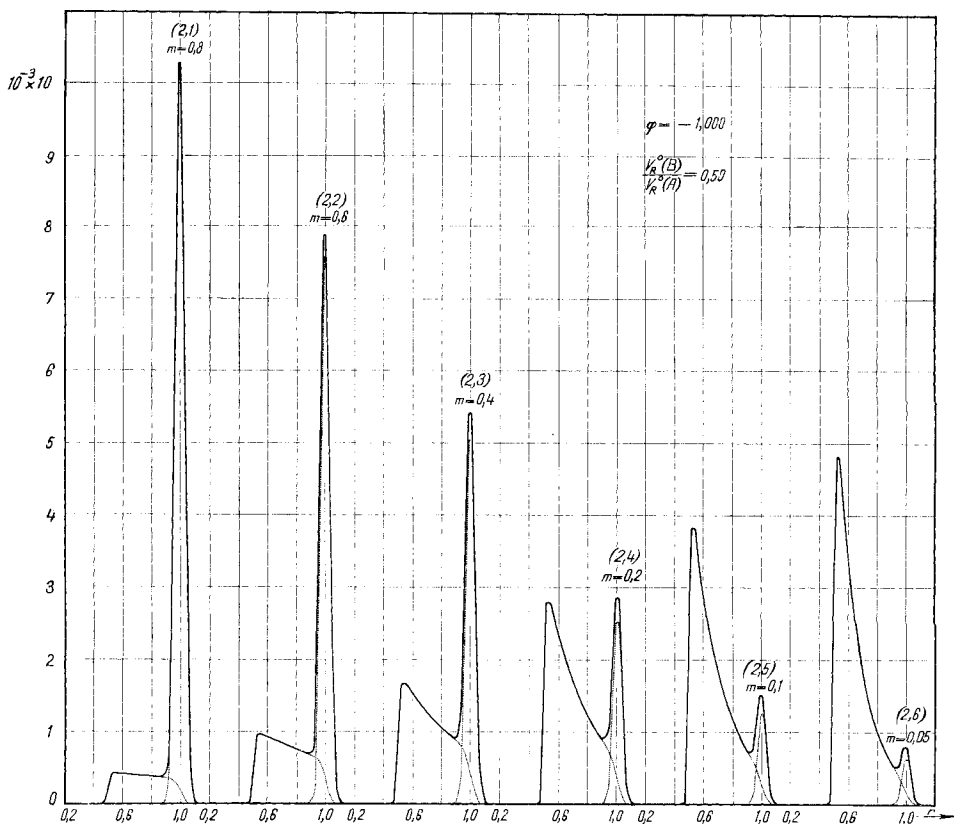


Fig. 3

der POISSON'schen Funktion zur GAUSS'schen Glockenkurve), so erhält man (16),

$$M_N^A = \frac{\mathfrak{M}_0 \exp(-(N - \mu_A^* V)^2 / 2N)}{\sqrt{2\pi N}} \exp(-kV). \quad (16)$$

Das scheinbare korrigierte Retentionsvolumen $V_R^{\circ}(A)$ der Verbindung A berechnet sich aus (15) bzw. (16) zu (17), wobei das Verhältnis $k/\mu_A^* = \varkappa$ gesetzt worden ist.

$$V_R^{\circ}(A) = (N/\mu_A^*) / (1 + \varkappa) = V_R^{\circ}(A) / (1 + \varkappa). \quad (17)$$

Es unterscheidet sich demzufolge vom korrigierten Retentionsvolumen $V_R^{\circ}(A)$ einer sich nicht umwandelnden, stabilen Verbindung A um den Faktor $(1 + \varkappa)^{-1}$. Die

durch diesen Faktor bedingte Korrektur ist allerdings für alle praktisch in Frage kommenden Fälle vernachlässigbar klein, wie ein numerisches Beispiel erkennen lässt.

Nehmen wir an, dass im Moment der Elution des Maximums des Gipfels der Verbindung A, das heisst wenn $V = V_R^o(A)$, sich bereits ca. 90% von A in B umgesetzt haben, so ist dann $\exp(-kV_R^o(A)) \approx 10^{-1}$ oder $kV_R^o(A) = 2,3$. Da definitionsgemäss $\kappa = k/\mu_A^*$ ist und entsprechend der Beziehung (7) $\mu_A^* = N/V_R^o(A)$, so findet man schliesslich, dass $\kappa = 2,3/N$ beträgt. Der Korrekturfaktor $(1 + \kappa)^{-1}$ beläuft sich auf $N/(N + 2,3)$ und ist demzufolge für N in der Gegend von 10^3 um nur $2,3^0/00$ von 1 verschieden. Analog kann gezeigt werden, dass der Einfluss der

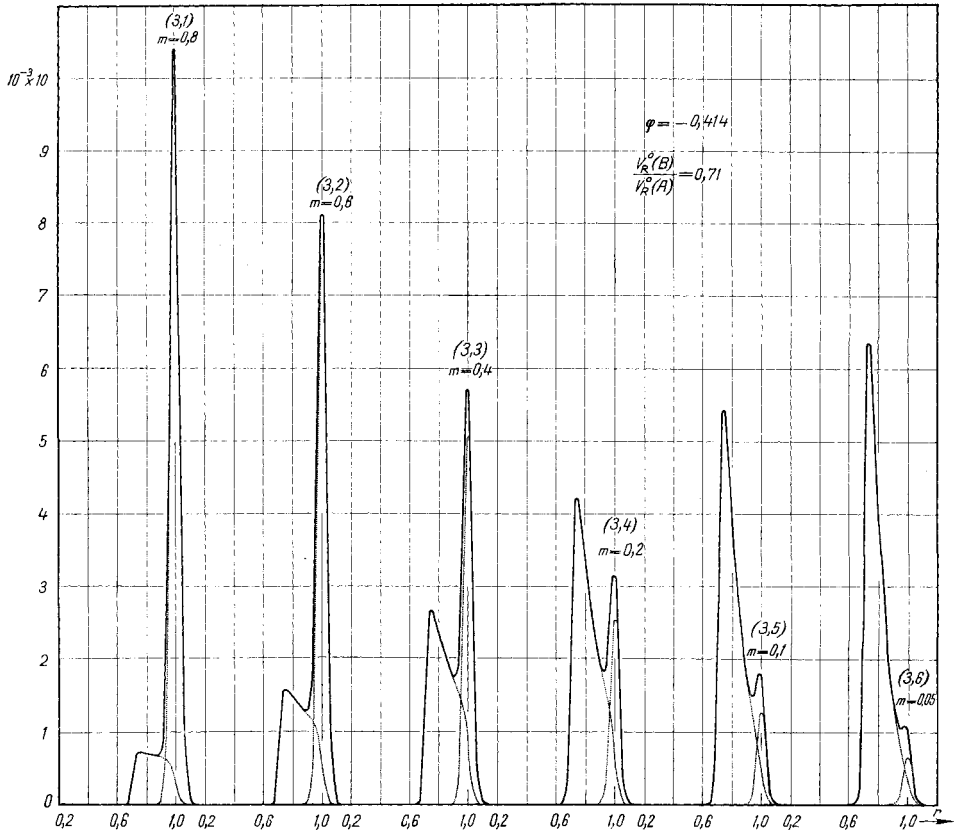


Fig. 4

überlagerten Reaktion $A \rightarrow B$ auf die Halbwertsbreite der Zacke der restlichen Verbindung A ebenfalls vernachlässigbar klein ist, wenn N genügend gross wird.

b) *Integration von (12): Beitrag $c_{m,N}^B$.* Die Integration von (12), welche die bereits für M_N^A erhaltene Lösung (16) bzw. deren LAPLACE-Transformierte voraussetzt, lässt sich auf dem Weg über den Faltungs-Satz der Theorie der LAPLACE-Transformation¹¹⁾ und unter Berücksichtigung der oben zitierten Anfangs-Bedingungen durchführen. Auf die Angabe der längeren Zwischenrechnungen soll verzichtet werden. Führt man die Abkürzung (18) ein:

$$\lambda = 1 + k/(\mu_A^* - \mu_B^*), \tag{18}$$

¹¹⁾ G. DOERSCH, Anleitung zum praktischen Gebrauch der LAPLACE-Transformation, München 1956.

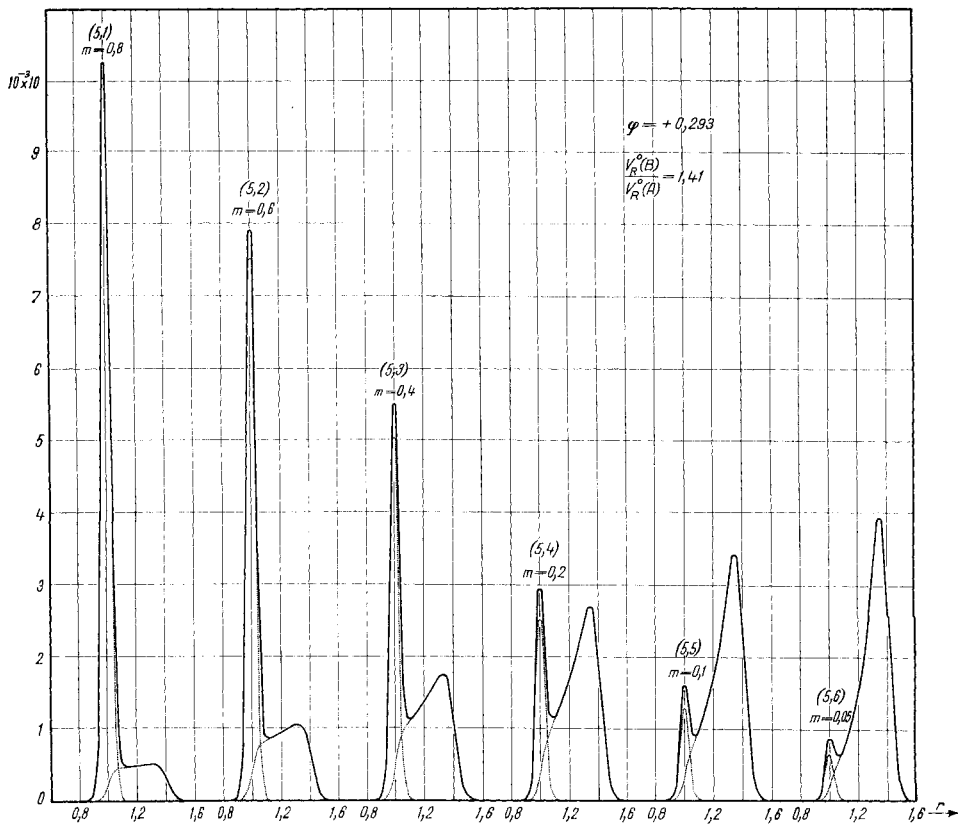


Fig. 5

so lautet das Resultat der Integration für $n = N$, d. h. für die letzte Zelle N der Kolonne, wie folgt:

$$M_N^B = \frac{\mathfrak{M}_0 k \exp((\lambda - 1) \mu_B^* V)}{N! \lambda^{N+1} (\mu_A^* - \mu_B^*)} (\Gamma_{\lambda \mu_A^* V}(N + 1) - \Gamma_{\lambda \mu_B^* V}(N + 1)). \quad (19)$$

Die Funktionen $\Gamma_{\xi}(N + 1)$ sind die unvollständigen Γ -Funktionen¹²⁾ (20):

$$\Gamma_{\xi}(N + 1) = \int_0^{\xi} \exp(-\xi) \cdot \xi^N d\xi. \quad (20)$$

Für alle praktischen Zwecke stellt (21) eine genügende Näherung von (19) dar, wenn $N \gg 1$ ist, wobei wiederum die gleichen Vereinfachungen wie für (6) und für (16) eingeführt wurden.

$$M_N^B = \frac{\mathfrak{M}_0 k \exp((\lambda - 1) \mu_B^* V)}{\lambda^{N+1} (\mu_A^* - \mu_B^*)} \int_{\lambda \mu_B^* V}^{\lambda \mu_A^* V} \frac{\exp(-(t - N)^2 / 2N)}{\sqrt{2\pi N}} dt. \quad (21)$$

¹²⁾ K. PEARSON, Tables of the Incomplete Γ -Function, Cambridge 1951.

Um die durch (21) beschriebene Abhängigkeit der Menge M_N^B – und damit der gesuchten Konzentration $c_{m,N}^B = \mu_B^* M_N^B$ – von V bequemer diskutieren zu können, soll (21) zunächst auf die folgenden Variablen umgeschrieben werden:

1. Das Trägergas-Volumen V soll in Einheiten des korrigierten Retentionsvolumens $V_R^\circ(A)$ gemessen werden:

$$V = r V_R^\circ(A) . \tag{22}$$

Dies bringt mit sich, dass das Gipfel-Maximum des restlichen Eduktes A immer an die Stelle $r = 1$ zu liegen kommt, wenn man von den durch (17) definierten, minimalen

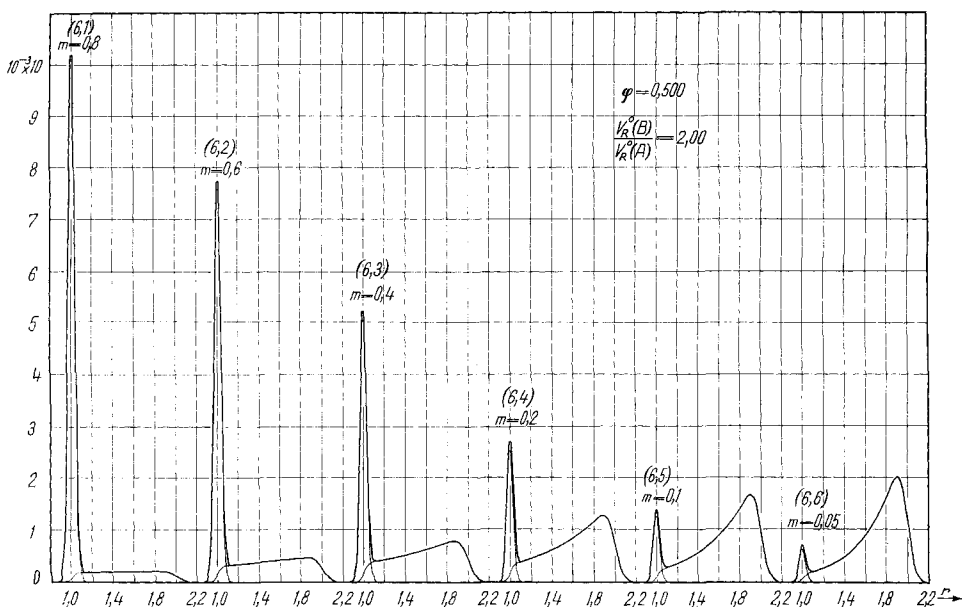


Fig. 6

Korrekturen absieht. Das korrigierte Retentions-Volumen $V_R^\circ(B)$, das man durch Chromatographieren der reinen Verbindung B bestimmen könnte, liegt dann bei $r < 1$, wenn $\mu_B^* > \mu_A^*$, bzw. bei $r > 1$, wenn $\mu_B^* < \mu_A^*$ ist.

2. Das Verhältnis der beiden Konstanten μ_B^* und μ_A^* betrage

$$\mu_B^*/\mu_A^* = 1 - \varphi . \tag{23}$$

Ist φ positiv, so wandert die Verbindung A schneller durch die Kolonne als die Verbindung B (d. h. $V_R^\circ(A) < V_R^\circ(B)$); ist φ hingegen negativ, so liegen die Verhältnisse umgekehrt.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k sei anschaulich so definiert, dass im Zeitpunkt der Elution die Zacke der noch verbleibenden Menge A (d. h. im Zeitpunkt, wo $V = V_R^\circ(A)$ bzw. $r = 1$ ist), diese noch nicht umgesetzte Menge A den m^{ten} Teil ($0 \leq m \leq 1$) der ursprünglichen Menge M_0 ausmacht. Formelmässig ausgedrückt:

$$\exp(-V_R^\circ(A) k) = m . \tag{24}$$

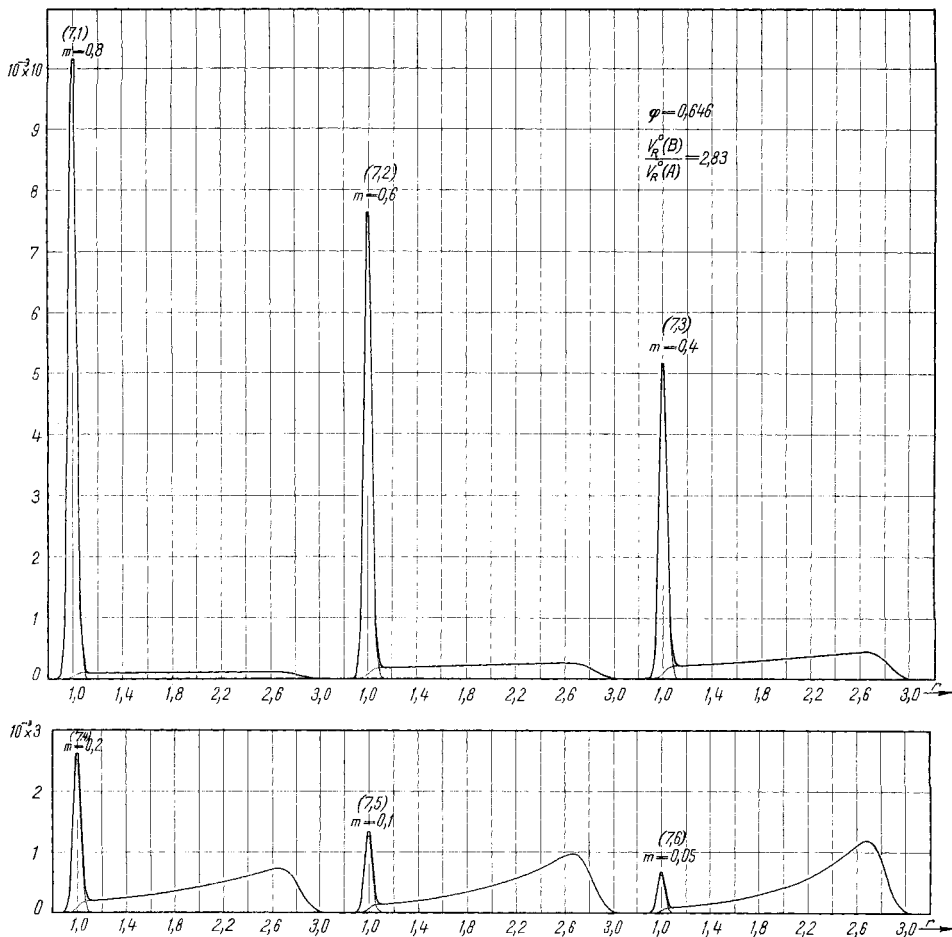


Fig. 7

Andererseits ist es praktisch, die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k über eine neue Variable $\varrho = k V_R^0(A)$ auszudrücken, die mit m wie folgt zusammenhängt:

$$\varrho = \ln(1/m) = -2,303 \log m. \quad (25)$$

Auf diese Art erhält man die für die numerischen Berechnungen günstigere Form (26) der Beziehung (21), wobei die untere Integrationsgrenze α und die obere Integrationsgrenze β entsprechend (27) definiert sind.

$$\frac{M_N^B}{M_0^B} = [\varrho/(N\varphi + \varrho)] \exp[\varrho(r(1-\varphi) - 1)/\varphi] \int_{\alpha}^{\beta} \frac{\exp(-u^2/2)}{\sqrt{2\pi}} du \quad (26)$$

$$\alpha = r(1-\varphi)(\sqrt{N} + \varrho/\varphi\sqrt{N}) - \sqrt{N}, \quad \beta = r(\sqrt{N} + \varrho/\varphi\sqrt{N}) - \sqrt{N}. \quad (27)$$

Die Konzentration $c_{m,N}^B$ erhält man, wie in der Formel (2) angegeben, durch Multiplikation von M_N^B mit μ_B^* .

c) *Resultate für einige typische Modelle.* In den Fig. 2 bis 7 ist das durch die Formeln (16) und (26), (27) definierte Resultat für eine Reihe ausgewählter Werte der Parameter φ und ϱ graphisch dargestellt.

Die Berechnungen wurden für einen Rechenautomaten IBM 650 programmiert¹³⁾, wobei das Integral der Formel (26) für die Grenzen $\alpha = 0$; $0 \leq |\beta| \leq 2$ durch eine Reihenentwicklung, für $\alpha = 0$, $|\beta| > 2$ durch einen Kettenbruch approximiert wurde. In der Tabelle sind der Satz von Werten der Parameter φ und ϱ sowie die sich

Werte der Parameter φ und ϱ der Modelle der Fig. 2 bis 7

Sämtliche Modelle wurden für eine Zahl $N = 1000$ berechnet. Die einzelnen Modelle sind in den Fig. 2 bis 7 durch die Index-Paare (i, j) gekennzeichnet.

i	φ	$V_R^0(B)$ $V_R^0(A)$	Fig.	j	ϱ	m
1	-1,828	0,35	2	1	0,223	0,80
2	-1,000	0,50	3	2	0,511	0,60
3	-0,414	0,71	4	3	0,962	0,40
4	0	1,00	—	4	1,609	0,20
5	+0,293	1,41	5	5	2,303	0,10
6	+0,500	2,00	6	6	2,996	0,05
7	+0,646	2,83	7			

daraus ergebenden anschaulicheren Grössen $V_R^0(B)/V_R^0(A)$ und m zusammengestellt. Die Werte für φ sind untereinander logarithmisch äquidistant, während die für ϱ so gewählt wurden, dass sie im Bereich $\varrho = 0,9$ bis $3,0$ äquidistant sind, im Bereich $0,9$ bis $0,2$ aber äquidistanten Werten von m entsprechen (vgl. dazu die Formel (25)). Auf diese Art wird erreicht, dass für intermediäre Werte die Resultate leicht unter Zuhilfenahme orthogonaler Polynome interpoliert werden können¹⁴⁾. Die Schrittweite Δr entlang der Abszisse betrug bei den den Fig. 2 bis 7 zu Grunde liegenden Berechnungen $0,025$. Als Ordinate ist M_N^A/\mathfrak{M}_0 und $(1 - \varphi) M_N^B/\mathfrak{M}_0$ aufgetragen. Die Fläche unter der Gesamtkurve $(M_N^A + (1 - \varphi) M_N^B)/\mathfrak{M}_0$ beträgt somit $1/N = 10^{-3}$, da $N = 1000$ gewählt wurde¹⁵⁾.

Die Modelle mit $\varphi = 0$ sind nicht graphisch dargestellt worden, weil in ihnen die Umwandlung $A \rightarrow B$ nicht vom Auftreten einer zweiten, dem Produkt B entsprechenden Zacke begleitet ist. Da die Verbindungen A und B gleich schnell durch die Kolonne wandern, d. h., da $V_R^0(A) = V_R^0(B)$ ist, weist das Chromatogramm für alle Werte ϱ eine einzige, immer gleiche Zacke an der Stelle $r = 1$ auf (vgl. Fig. 1).

Der Grenzfall $\varrho = 0$, d. h. $k = \bar{k} = 0$, ist trivial. Er entspricht der Chromatographie einer stabilen Verbindung A mit einer Zacke an der Stelle $r = 1$. Der Grenzfall $\varrho = \infty$ d. h. $k = \bar{k} = \infty$ bedeutet, dass sich das Edukt A bereits in der Zelle $n = 0$ vollständig in das Produkt B umgewandelt hat, welches dann als stabile Verbindung durch die

¹³⁾ M. H. WRUBEL, A Primer of Programming for Digital Computers, New York, Toronto, London 1959. (Beschreibung des interpretativen BELL-Systems für die Programmierung der IBM 650.)

¹⁴⁾ O. L. DAVIES (Edit.), Statistical Methods in Research and Production, 3. Ed., London, Edinburgh 1957, Seite 242.

¹⁵⁾ Interessenten stehen die numerischen Resultate der Berechnungen oder das Programm im IBM-BELL-Code als Kartensatz zur Verfügung.

Kolonne wandert. Das Resultat ist dann ebenfalls eine einzelne Zacke an der Stelle $1/(1 - \varphi)$, d. h. an derjenigen Stelle, die in unserer Darstellung dem korrigierten Retentionsvolumen $V_R^0(B)$ entspricht.

E. HEILBRONNER dankt der Firma FIRMENICH & CIE., Genève, für die grosszügige Unterstützung der vorliegenden Arbeit, sowie Herrn A. REBER, Leiter der Lochkarten-Sektion der Eidg. Post-, Telephon- und Telegraphen-Verwaltung, für die Erlaubnis zur Benützung der IBM-650-Rechenanlage. Schliesslich danken wir Herrn W. DÜRIG für seine Geduld und seine tatkräftige Hilfe bei der Programmierung und der Ausführung der numerischen Berechnungen.

SUMMARY

The gas-chromatogram for the reacting system $A \rightarrow B$ has been derived from the cell model of non-ideal, linear chromatography, assuming first-order kinetics.

Organisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule Zürich

65. Photochemische Reaktionen

7. Mitteilung¹⁾

Zum photochemischen Zerfall von 3-Keto-10 β ,17 β -diacetoxy- $\Delta^{1,4}$ -östradien

von R. Warszawski, K. Schaffner und O. Jeger

(19. I. 60)

Im Zuge unserer Arbeiten über lichtkatalysierte Umwandlungen von Steroiden mit homoannularer, gekreuzter Dienon-Gruppierung im Ring A²⁾³⁾ war es von Interesse, auch das photochemische Verhalten analoger Verbindungen zu untersuchen, die in Stellung 10 anstatt einer Methylgruppe andersartige Substituenten tragen. Zu diesem Zweck wurde 3-Keto-10 β ,17 β -diacetoxy- $\Delta^{1,4}$ -östradien (I)⁴⁾ in Dioxan mit weitgehend monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 m μ bestrahlt.

¹⁾ 6. Mitt.: Helv. 43, 367 (1960).

²⁾ H. DUTLER, H. BOSSHARD & O. JEGER, Helv. 40, 494 (1957); E. C. UTZINGER, H. DUTLER, K. WEINBERG, D. ARIGONI & O. JEGER, Chimia 12, 332 (1958); E. C. UTZINGER, Diss. ETH. (1959); K. WEINBERG, E. C. UTZINGER, D. ARIGONI & O. JEGER, Helv. 43, 236 (1960).

³⁾ Vgl. auch D. H. R. BARTON & W. C. TAYLOR, Proc. chem. Soc. 1957, 96, 147; J. chem. Soc. 1958, 2500; J. Amer. chem. Soc. 80, 244 (1958).

⁴⁾ A. M. GOLD & E. SCHWENK, J. Amer. chem. Soc. 80, 5683 (1958); E. HECKER, Chem. Ber. 92, 1386 (1959). Die erwähnten Autoren liessen die Frage der Stereochemie des 10-Acetoxy-Substituenten von I offen. Der Vergleich der Rotationsdispersions-Kurven von I und von seinem Hydrolysenprodukt 3-Keto-10-hydroxy-17 β -acetoxy- $\Delta^{1,4}$ -östradien mit derjenigen von O-Acetyl-1-dehydro-testosteron (III, R₁ = R₂ = H) ergab eine weitgehende Übereinstimmung derselben. Auf Grund dieser Beobachtungen kann man der 10-Acetoxy-Gruppe von I die β -Konfiguration zuschreiben. – Wir danken Prof. C. DJERASSI sowie Dr. TH. BÜRER für die Bekanntgabe ihrer Rotationsdispersions-Messungen.