

Short Communication

Dünnschichtchromatographie des Biphenyls und der Terphenyle auf graphitiertem Russ

Trennung der Polyphenyle auf dünner Schicht wurde in zwei Arbeiten von GEISS *et al.*^{1,2} beschrieben, welche diese Verbindungen auf Aluminiumoxid, Kieselgel G und Benton 38 oder 27 trennten; CHELACK UND RAYNER³ benützten zu diesem Zweck ebenfalls das Aluminiumoxid G. Die Trennung der Polyphenyle war auf diesen Adsorbentien erfolgreich, aber die Reproduzierbarkeit der R_F -Werte stellt immer gewisse Probleme dar.

Für diese Aufgabe überprüften wir nun graphitierten Russ als ein nichtspezifisches Adsorbens.

Experimenteller Teil

Trennung der Polyphenyle. Platten aus rostfreiem Stahl 20 × 10 cm mit Längsfurchen von 0.1 mm Tiefe wurden mit graphitiertem Russ ohne Gipszusatz bedeckt. Substanzen wurden in üblicher Weise mit einer Mikrospritze in 10 bis 50 µg Mengen aufgetragen. Lösungen einzelner Komponenten wurden in Tetrachlormethan zubereitet, der auch als Elutionsmittel verwendet wurde.

Graphitierter Russ. In dieser Arbeit wurde Retortruss (Ukhtinsk, U.S.S.R.) benützt, der bei 3100° während 4 Std. graphitiert wurde. Seine spezifische Oberfläche war 125 m²/g. Auf diesem Russ wurden Anfangsabschnitte der Adsorptionsisothermen einzelner Komponenten gemessen. Die Messung der Adsorptionsisothermen selbst wurde mit der statistischen Methode⁴ durchgeführt.

Adsorption. Die Adsorption auf graphitiertem Russ wird nach KISELEV *et al.*⁵ durch Dispersionskräfte und nichtspezifische Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Russes und des Moleküls des Adsorbates beurteilt. Die Zeit, die zur Erreichung des Gleichgewichtes der Polyphenyle notwendig ist, beträgt etwa 7 Std.

Der Verlauf der Adsorptionsisothermen einzelner Terphenyle wird in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Aus der Abbildung der Adsorptionsisothermen ist offensichtlich, dass *o*-Terphenyl auf graphitiertem Russ am schwächsten adsorbiert wird. Die Adsorption ist von der Raumstruktur des Moleküls beeinflusst, dessen Phenylringe stark gegenseitig gedreht sind. Die Dispersionswechselwirkung ist deshalb schwächer. Die Adsorption des *m*-Terphenyls ist grösser als beim *o*-Isomer. Die Raumanordnung des *m*-Terphenyls ist flächer. Die Adsorption des *p*-Terphenyls aus dem Tetrachlormethan ist bei den Terphenylen auf graphitiertem Russ aus denselben Gründen am stärksten.

Dünnschichtchromatographie. Biphenyl und Terphenyle waren Produkte der Chemischen Werke Chemko (Strážske, Č.S.S.R.). Die Reinheit war besser als 99.9% (überprüft mit Hilfe der Gaschromatographie). Die Entwicklung der Chromatogramme wurde in einer S-Kammer durchgeführt. Die Durchflusszeit der Front 15–16 cm von der Startlinie betrug etwa 6 Std. bei einer Raumtemperatur von 22° ± 1°.

Für den Nachweis einzelner Polyphenyle in dem Chromatogramm am Russ entwickelten wir folgende Technik (vgl. Lit. 6). Das Plättchen mit dem Adsorbens trocknet man nach der Entwicklung an der Luft. Man saugt chromatographisches Papier Whatman 1 mit gesättigter Lösung von Tetracyanoquinodimethan (TCQM)

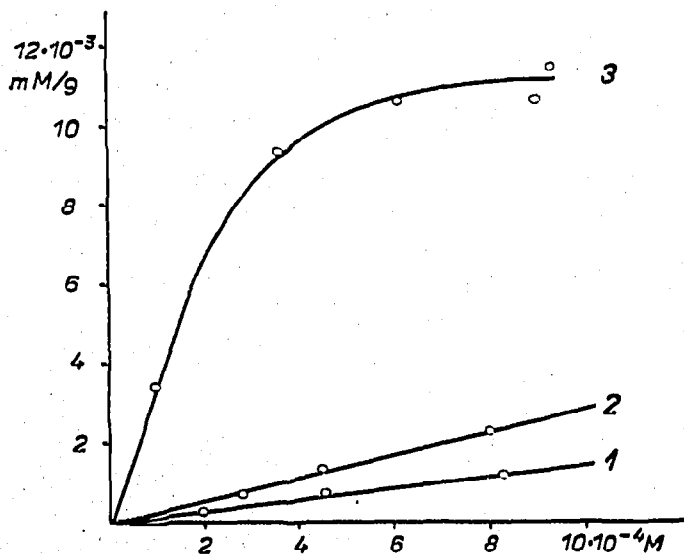


Fig. 1. Die Adsorptionsisothermen einzelner Terphenyle. 1 = *o*-Terphenyl, 2 = *m*-Terphenyl, 3 = *p*-Terphenyl.

(Lachema, Brno, Č.S.S.R.) in Azetonitril p.a. (Merck, Darmstadt, BRD) vor. Man legt in einem Rahmen noch feuchtes Papier ungefähr 1–2 mm über das Adsorbens. Dann erwärmt man das Stahlplättchen mit dem Adsorbent auf etwa 300° . Durch Sublimierung der Substanzen aus dem Russ kommt es zur Bildung von intensiv gefärbten π -Komplexen der desorbierten Polyphenyle und dem Tetracyanoquinodimethan. Der Nachweis von Farbkomplexen wird aber durch die Reinheit der Lösungsmittel stark beeinflusst. Technische Sorten der Azetonitrils verursachten einen schnellen Zerfall der π -Komplexe und gleichzeitig Entstehung eines grün gefärbten Hintergrundes.

Ähnliche Farbreaktionen geben auch Tetracyanoäthylen (TCE) und 2,4,7-Trinitro-9-fluorenol. Gleichfalls kommt es im U.V.-Licht zur Fluoreszenz von Polyphenylen.

R_F -Werte sind in der Tabelle I angeführt.

TABELLE I

R_F -WERTE VON BIPHENYL UND POLYPHENYLEN AUF GRAPHITIERTEM RUSS

Substanz	$R_F \pm \sigma$	Färbung des TCQM-Komplexes
Biphenyl	0.70 ± 0.03	himbeerrot
<i>o</i> -Terphenyl	0.48 ± 0.02	orange
<i>m</i> -Terphenyl	0.30 ± 0.09	gelbgrün
<i>p</i> -Terphenyl	0.21 ± 0.05	grün
<i>o,m</i> -Quaterphenyl	0.03 ± 0.01	braungrau

Die mittlere Fehler wurden immer aus 10 Messungen verschiedener Chromatogramme berechnet.

Dank

Die Autoren danken Herrn Prof. A. V. KISELEV und Dr. YU. A. EL'TEKOV (Institut der Physikalischen Chemie, Akademie der Wissenschaften der U.S.S.R., Moskau) für Gewährung graphitierten Russes und für Ermöglichung, während des Studiumaufenthaltes von F.O., Abmessen der Adsorptionsisothermen durchzuführen.

*Chemische Werke Chemko, Abteilung für die Technische
Entwicklung, Strážske (Tschechoslowakei)*

F. ONUŠKA

*Institut der Instrumentellen Analytischen Chemie,
Tschechoslovakische Akademie der Wissenschaften,
Brno (Tschechoslowakei)*

J. JANÁK

1 F. GEISS, H. SCHLITT, F. J. RITTER UND W. M. WEIMAR, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 469.

2 F. J. RITTER, G. M. MEYER UND F. GEISS, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 304.

3 W. S. CHELACK UND H. L. RAYNER, *J. Chromatog.*, 22 (1967) 476.

4 F. ONUŠKA, *Thesis*, Universität J. E. Purkyně, Brno, 1967.

5 A. V. KISELEV, E. A. PASKOVA, R. S. PETROVA UND K. D. SHCHERBAKOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, 38 (1964) 161.

6 B. BAECHLER, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 309.

Eingegangen den 7. November 1967

J. Chromatog., 32 (1968) 403-405