

CHROM. 3379

DÜNNSCHICHT-CHROMATOGRAPHISCHE AUSWERTUNG BEI DER  
BESTIMMUNG KLEINER DAMPFDRUCKE

B. KARLHUBER

*Analytische Laboratorien der J. R. Geigy A.G., Basel (Schweiz)*

(Eingegangen den 29. Dezember 1967)

## SUMMARY

*The use of thin-layer chromatography in the determination of low vapour pressures*

A procedure for the determination of vapour pressures using thin-layer chromatography is described, based on the saturation method. Vapour pressures in the order of  $10^{-5}$  to  $10^{-6}$  mm Hg can easily be determined. The separation of the compounds by thin-layer chromatography increases the selectivity of the method.

## EINLEITUNG

Ein einfaches Verfahren für die Bestimmung von kleinen Dampfdrücken in der Größenordnung von  $10^{-2}$  mm Hg und darunter bietet die Überführungs- oder Gassättigungs-Methode. Ein trockenes Inertgas wird derart über die zu untersuchende Substanz geleitet, dass ein gesättigter, mit seinem Bodenkörper im Gleichgewicht befindlicher Dampf entsteht. Der Sättigungsdruck der zu prüfenden Substanz stellt sich daher als Partialdruck ein.

Die aus einer Sättigungs-Säule austretende Substanz kann entweder in fester oder flüssiger Form kondensiert und gewogen, oder in einem Lösungsmittel absorbiert werden<sup>1</sup>. Es ist aber auch möglich, die flüchtige Substanz auf eine gas-chromatographische Säule zu kondensieren und anschliessend gas-chromatographisch aufzutrennen<sup>2</sup>. Die letztgenannte Technik hat den Vorteil einer grossen Selektivität, da Begleitsubstanzen mit geringerem oder höherem Dampfdruck das Resultat nicht verfälschen, was besonders bei der Bestimmung von niederen Dampfdrücken der Fall sein kann. Die gas-chromatographische Methode hat jedoch den Nachteil, dass bei thermisch instabilen Verbindungen eine Zersetzung bei der Gas-Chromatographie auftritt. Wir suchten deshalb nach einer Methode, welche einerseits die Vorteile der gas-chromatographischen Dampfdruck-Bestimmung besitzt und andererseits die überführten Dämpfe selektiv bestimmen lässt.

In der nachfolgend beschriebenen Methode wird nun der aus der Sättigungs-Säule austretende Dampf auf einer Dünnschicht-Platte adsorbiert, dünnschicht-chromatographisch entwickelt und ausgewertet.

## PRINZIP

Ein vollkommen getrockneter und gereinigter Inertgasstrom wird durch eine thermostatisierte Sättigungs-Säule geleitet, welche die auf einem inerten Träger aufgezugene Substanz enthält. Der aus der Sättigungs-Säule austretende Dampf wird direkt auf eine Dünnschicht-Platte (z.B. Kieselgel) adsorbiert. Für Substanzen, die einen Dampfdruck im Bereich von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  mm Hg besitzen, beträgt die überführte Menge bei einem Molekulargewicht von etwa 250 grössenordnungsmässig  $10^{-6}$  g/l Inertgas.

Aus der Kenntnis der total durchgeflossenen Gasmenge, der kondensierten Dampfmenge, des Molekulargewichtes und der verwendeten Temperatur errechnet sich der Sättigungsdruck nach der Zustandsgleichung idealer Gase:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Durch Umformen erhält man:

$$p_s = R \cdot \frac{m}{M} \cdot \frac{T}{V}$$

wobei

$p_s$  = Sättigungsdruck, in mm Hg

$$R = \frac{22.415 \cdot 760}{273} = 62.36 \frac{\text{Liter} \cdot \text{mm Hg}}{^\circ\text{K}}$$

$m$  = Menge der überführten Substanz, in Gramm

$M$  = Molekulargewicht

$V$  = Volumen des Inertgases, gemessen am Ausgang der Sättigungssäule, in Liter

$T$  = Temperatur der Sättigungssäule, in  $^\circ\text{K}$ .

## EXPERIMENTELLES

*Apparatur (Fig. 1)*

Als Inertgas wird für die Messung Stickstoff 99.99 % verwendet. Dieser gelangt nach doppelter Druckregelung durch eine Gasuhr in ein mit Magnesiumperchlorat gefüllten Trockenturm und von dort zur Entfernung letzter Feuchtigkeitsspuren durch ein mit Trockeneis/Äthanol gekühltes und mit Linde Molekularsieb 5A gefülltes Trockenrohr. Das trockene Gas gelangt nun in die Sättigungs-Säule, welche aus einem 1.5 m langen Pyrex-Glasrohr mit einem inneren Durchmesser von 4 mm besteht. Dieses Rohr wird mit einem mechanischen Gemisch von einem Teil der zu untersuchenden Substanz und 2-6 Teilen Kieselgur (20-30 mesh) gefüllt. Experimentelle Untersuchungen ergaben die gleichen Dampfdrucke, gleichgültig ob die Säule mit einem mechanischen Gemisch Substanz-Kieselgur gefüllt, oder ob die Substanz vorher mittels eines Lösungsmittels auf den Träger aufgezugene wurde. Durch Zugabe des Kieselgurs erreicht man eine Verbesserung der Permeabilität und eine Vergrößerung der Oberfläche. Die Sättigungs-Säule wird mit einem Thermostaten auf der

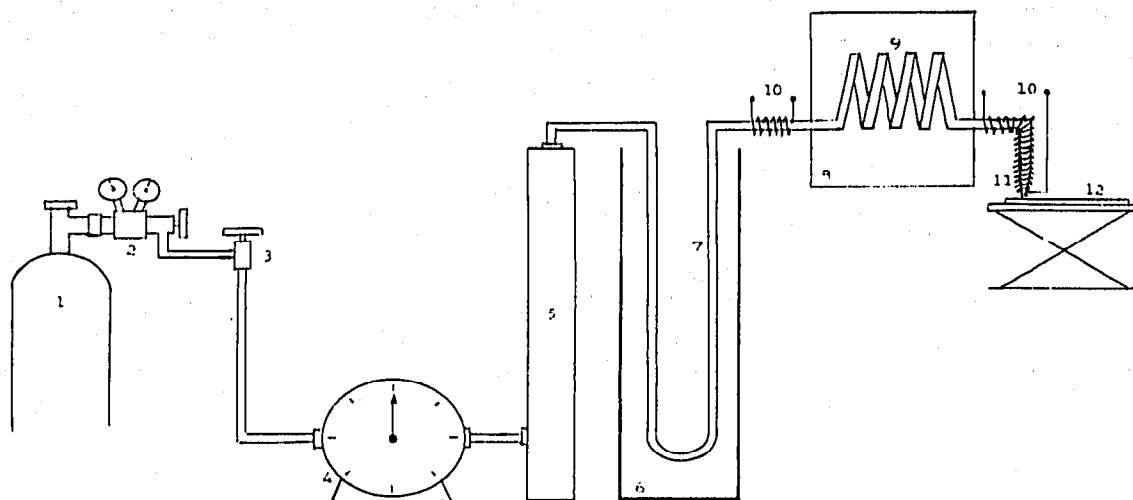


Fig. 1. Schema der Dampfdruck-Apparatur. (1) Stickstoff-Bombe, (2) Druckventil, (3) Feindruckregler, (4) Gasuhr, (5) Trockenturm, (6) Dewar-Gefäß, (7) Trockensäule (Molekularsieb 5A), (8) Temperaturbad, (9) Sättigungs-Säule, (10) Heizung für Säuleneingang und -ausgang, (11) Kapillarrohr, (12) Dünnschicht-Platte.

gewünschten Temperatur gehalten (Genauigkeit  $\pm 0.3$  °C). Als Temperaturbad eignet sich ein gut isolierter Chromatographie-Tank, in welchen die Sättigungs-Säule eingesetzt wird. Am Ende dieser Säule befindet sich ein kurzes gebogenes Zwischenstück, das zu einer Kapillare ausgezogen ist. Der innere Durchmesser der Kapillarspitze beträgt *ca.* 1 mm. Eingang und Ausgang der Säule, sowie das Kapillarrohr werden elektrisch beheizt, um Kondensation der mitgeführten Substanz zu vermeiden. Über einen Regeltransformator wird die Heizleistung so eingestellt, dass der Säulenausgang die gleiche Temperatur aufweist wie das Heizbad.

Die Glasverbindungen bestehen aus ätherdichten Schlifften. Am Ende des gebogenen Kapillarrohres befindet sich in einem Abstand von *ca.* 0.5 mm die 0.25 mm dick beschichtete Dünnschicht-Platte. Die Herstellung dieser Platte erfolgt nach den üblichen Vorschriften<sup>3</sup>.

Der Durchfluss des Inertgases kann mit einem Feindruckregler konstant gehalten werden. Die Durchflussmenge wird mit einem Seifenblasen-Strömungsmesser, den man für kurze Zeit an den Säulenausgang anschliesst, einreguliert und gemessen.

#### Arbeitsbedingungen

*Konditionierung der Sättigungs-Säule.* Die Sättigungs-Säule kann vor Beginn der eigentlichen Messung konditioniert werden, um einen Teil der leichter flüchtigen Komponenten zu entfernen. Die Konditionierungsbedingungen hängen von der Reinheit und der Flüchtigkeit der zu untersuchenden Substanz ab.

*Wahl der Durchflussgeschwindigkeit.* Durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit des indifferenten Gases ist zu prüfen, ob die Sättigung des Gasstromes mit dem Dampf der Untersuchungssubstanz vollständig ist. Es ist bekannt, dass bei zu grosser Strömungsgeschwindigkeit wegen ungenügender Sättigung zu kleine Mengen übergeführt werden. Bei den vorgenommenen Prüfungen wurde der Durchfluss auf 1.2 l/Std. eingestellt. Eine doppelte Strömungsgeschwindigkeit ergab noch keine Abnahme der Überführung.

*Ausführung der Bestimmung.* Während einer bestimmten Zeit lässt man die Substanz auf der Dünnschicht-Platte adsorbieren. Dauer der Adsorption und Menge des Transportgases richten sich nach der approximativen Grösse des Dampfdruckes bei der vorgegebenen Temperatur. Je nach Identifizierungsmöglichkeiten (Eigenfarbe, Reagens, Fluoreszenzlösung, etc.) genügen Mengen zwischen 0.1 und 50  $\mu\text{g}$ . Anschliessend wird eine Eichreihe von der zu untersuchenden Substanz auf dieselbe Platte aufgetragen und mit einem passenden Laufmittel mitchromatographiert.

Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte können in vielen Fällen aufgrund ihres verschiedenartigen Verhaltens im Dünnschicht-Chromatogramm von der Hauptkomponente getrennt werden. Die Bestimmung der überführten Substanzmenge kann mit Hilfe einer Eichreihe bei einiger Übung mit genügender Genauigkeit visuell erfolgen.

#### BEISPIELE UND DISKUSSION

Aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung<sup>1,2,4</sup>

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H}{R}$$

wobei

$T$  = absolute Temperatur

$\Delta H$  = molare Verdampfungswärme

$R$  = Gaskonstante

erhält man die bekannte Abhängigkeit für den Dampfdruck:

$$\log p_s = a - \frac{b}{T}$$

( $a$  und  $b$  = Dampfdruckkonstante<sup>4</sup>).

Der Dampfdruck von *p*-Aminoazobenzol ( $F = 126$  °C) wurde im Bereich von 50–70 °C bestimmt (vgl. Tabelle I). Die Regressionsgerade kann mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet werden. Für die Dampfdruckkonstanten  $a$  und  $b$  wurden aus neun Messungen mit 95 % statistischer Sicherheit folgende Werte ermittelt:

$$a = 15.276 \pm 3.245$$

$$b = 6388 \pm 1080$$

Die Methode lässt sich sehr einfach mittels Spektralphotometrie überprüfen. Zu diesem Zweck wird das Inertgas nach dem Verlassen der Sättigungs-Säule durch 2–3 Absorptionsgefässe geleitet und anschliessend die überführte Substanzmenge spektralphotometrisch bestimmt.

Die Dampfdruckmessung mittels Dünnschicht-Chromatographie ergänzt die bisherigen gebräuchlichen Methoden, da sie gestattet, die Dampfdrucke bei niedrigeren Temperaturen zu erfassen. Bedingt durch die visuelle Auswertung der Eichreihe auf der Dünnschicht-Platte ist sie weniger genau als die Effusions- und die spektral-

TABELLE I

VERGLEICH DER EINZELNEN BESTIMMUNGSMETHODEN \*

Temp. (°C)	Dampfdruck (mm Hg)			
	Überführungsmethode			
	(a) dünn- schicht- chromatographisch	(b) spektral- photometrisch	(c) gas- chromatographisch	(d) Knudsen Effusions- methode <sup>1</sup>
50	$2.80 \cdot 10^{-5}$			
60	$1.62 \cdot 10^{-4}$			
70	$4.00 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-4}$		
80		$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	
90		$2.9 \cdot 10^{-3}$	$3.17 \cdot 10^{-3}$	
100			$1.16 \cdot 10^{-2}$	$7.15 \cdot 10^{-3}$
110			$3.15 \cdot 10^{-2}$	$1.82 \cdot 10^{-2}$
120				$4.40 \cdot 10^{-2}$

\* (a) und (b) eigene Messungen, Mittelwerte aus je drei Bestimmungen;  
(c) private Mitteilung von K. FRIEDRICH, Mittelwerte aus je drei Bestimmungen;  
(d) Messwerte entnommen aus Lit. 4.

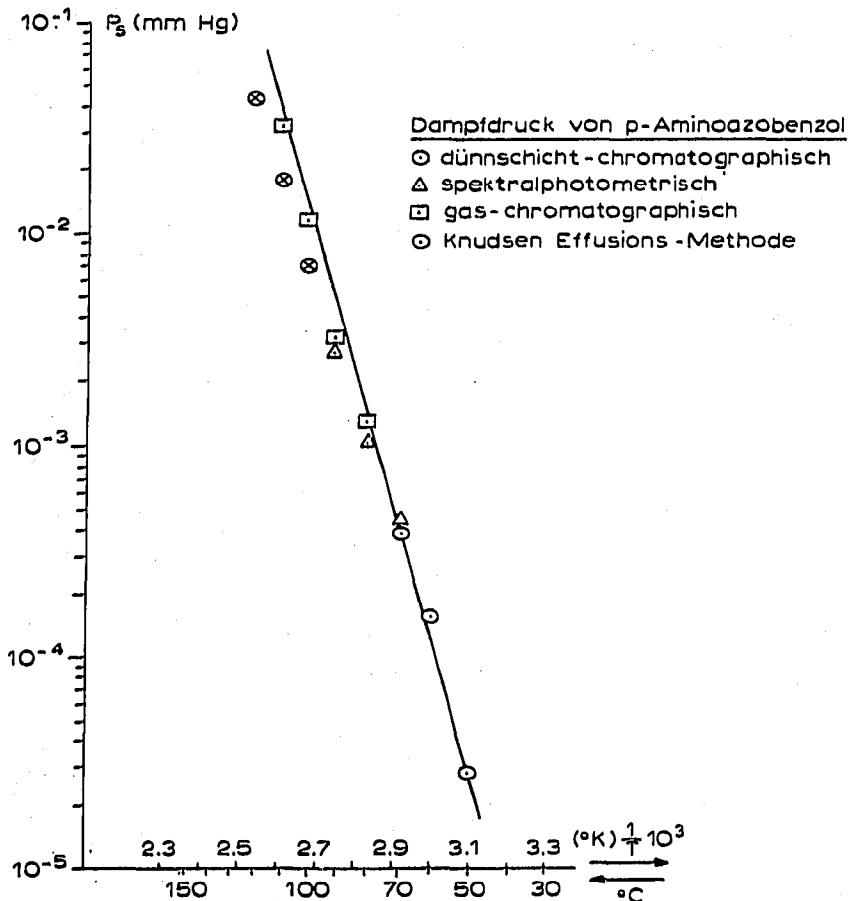


Fig. 2. Dampfdruckkurve von *p*-Aminoazobenzol, berechnet und extrapoliert aus der dünn-  
schicht-  
chromatographischen Methode.

photometrische Methode. Sie besitzt aber den Vorteil, dass mit einem geringen apparativen Aufwand die überführten Dämpfe selektiv bestimmt werden können.

Die Dampfdrucke verschiedener Triazin-Herbizide, Fungizide, Insektizide und Farbstoffe wurden nach der dünn-schicht-chromatographischen Methode gemessen (Fig. 2). Die Resultate wurden mit sehr guter Übereinstimmung durch die spektralphotometrische- und gaschromatographische Überführungsmethode sowie mit den bereits publizierten Literaturwerten<sup>5-7</sup> überprüft.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein einfaches Verfahren für die Bestimmung von Dampfdrucken bis zu  $10^{-6}$  mm Hg mit Hilfe der Gassättigungsmethode beschrieben. Die überführte Substanzmenge wird auf einer Dünnschicht-Platte adsorbiert, entwickelt und ausgewertet.

#### LITERATUR

- 1 A. WEISSBERGER, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Vol. 1, Part 1, Interscience, New York, 1959, S. 401.
- 2 K. FRIEDRICH UND K. STAMMBACH, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 22.
- 3 E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie, ein Laboratoriumshandbuch*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
- 4 T. G. MAJURY, *J. Soc. Dyers Colourists*, 72 (1956) 41.
- 5 F. JONES UND R. SEDDON, *Textile Res. J.*, 35 (1965) 334.
- 6 F. JONES UND J. KRASKA, *J. Soc. Dyers Colourists*, 82 (1966) 333.
- 7 H. HOYER UND W. PEPPERLE, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 61.

*J. Chromatog.*, 34 (1968) 351-356