

CHROM. 6817

## TEMPERATUREFFEKTE BEI DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE; IHRE NUTZUNG FÜR QUANTITATIVE MESSUNGEN; ZUSAMMEN- HÄNGE ZWISCHEN KONSTITUTION UND CHROMATOGRAPHISCHEM VERHALTEN

GERHARD PASTUSKA, RENATE KRÜGER und VOLKER LEHMANN\*

*Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Unter den Eichen 87, Berlin-Dahlem (B.R.D.)*

(Eingegangen am 14. März 1973)

---

### SUMMARY

*Thin-layer chromatographic temperature effects; application to quantitative measurements; correlations between structure and chromatographic behaviour*

During the chromatographic process the sorption of the substance, gives rise to a temperature effect, which may be used for quantitative analysis. It is not possible to describe the chromatographic behaviour of substances only by the adsorption-affinity of the substituents: The major process in the chromatographic behaviour is desorption.

---

### EINLEITUNG

Die üblichen Methoden der Dünnschichtchromatographie (DC) sind mindestens anteilig mit Adsorptionseffekten verbunden. Die mit der Adsorption verknüpfte Adsorptionswärme kann mit Hilfe temperaturabhängiger Widerstände gemessen werden. Diese "Thermistoren" besitzen bei etwa 20° Raumtemperatur einen Temperaturkoeffizienten von etwa 4 % pro °C. Mit Hilfe einer Brückenschaltung wird diese Widerstandsänderung gemessen; die verstärkte Ausgangsspannung der Brücke wird registriert. Fig. 1-3 zeigen die Schaltskizze, die chromatographische Kammer und die Versuchseinrichtung. Mit Hilfe dieses Systems konnten wir<sup>1</sup> die Einwirkung des Fliessmittels auf das Adsorbens studieren. Dabei kamen wir zu prinzipiell gleichen Ergebnissen wie Dengler und Krückels<sup>2</sup> bei Untersuchungen zur Wasserdampfadsorption am Einzelkorn.

Für die analytische Praxis ist jedoch das Verhalten der dritten Komponente im System Trägerschicht-Fliessmittel-Substanz von entscheidender Bedeutung. Erst die Kenntnis vom Verhalten der Substanz bzw. des Substanzgemisches im chromatographischen System führt zur analytischen Aussage. Grundsätzlich zeigten bereits Hesse und Engelhardt<sup>3</sup>, dass auch die zu chromatographierende Substanz den ther-

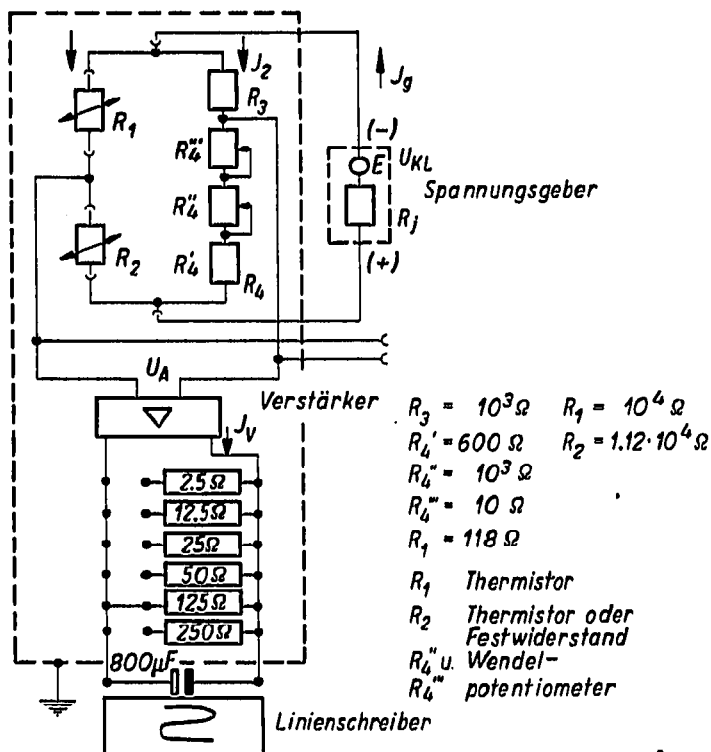


Fig. 1. Schaltskizze der Versuchseinrichtung.

mischen Zustand des chromatographischen Systems beeinflusst. Dieser Einfluss wird sowohl durch die chemische Konstitution als auch durch die Quantität des zu chromatographierenden Körpers bewirkt. Der Einfluss der Konstitution einer Substanz auf das chromatographische Verhalten wird in der Literatur an zahlreichen Beispielen studiert<sup>4-7</sup>, aber stets wird aus dem Wanderungsverhalten definierter Verbindungen auf den Beitrag bestimmter Konstitutionsgruppen zu diesem Wanderungsverhalten geschlossen.

Die Quantität der Verbindung wird entweder durch die Fleckengröße, durch photometrische oder andere Methoden erfasst.

In dieser Arbeit soll an ausgewählten Beispielen studiert werden, welche Temperatureffekte durch die einzelnen Gruppierungen bewirkt werden und welchen Einfluss die Stellung der Gruppen in der Molekel auf das chromatographische Verhalten besitzt. Wenn die Konstitution der Verbindungen die Wärmetönung des chromatographischen Systems beeinflusst, dann muss sich die Menge dieser Verbindungen im gleichen Sinne auswirken. Bereits Bayer<sup>8</sup> wies auf diese Tatsache hin. Damit wird es möglich, die Wärmemessung für quantitative Bestimmungen auszunutzen.

## MESSVERFAHREN

Für unsere Untersuchungen benutzen wir die an anderer Stelle näher erläuterte Versuchseinrichtung<sup>1</sup>. Da jedoch die durch das Fließmittel bewirkte Wärmetönung um

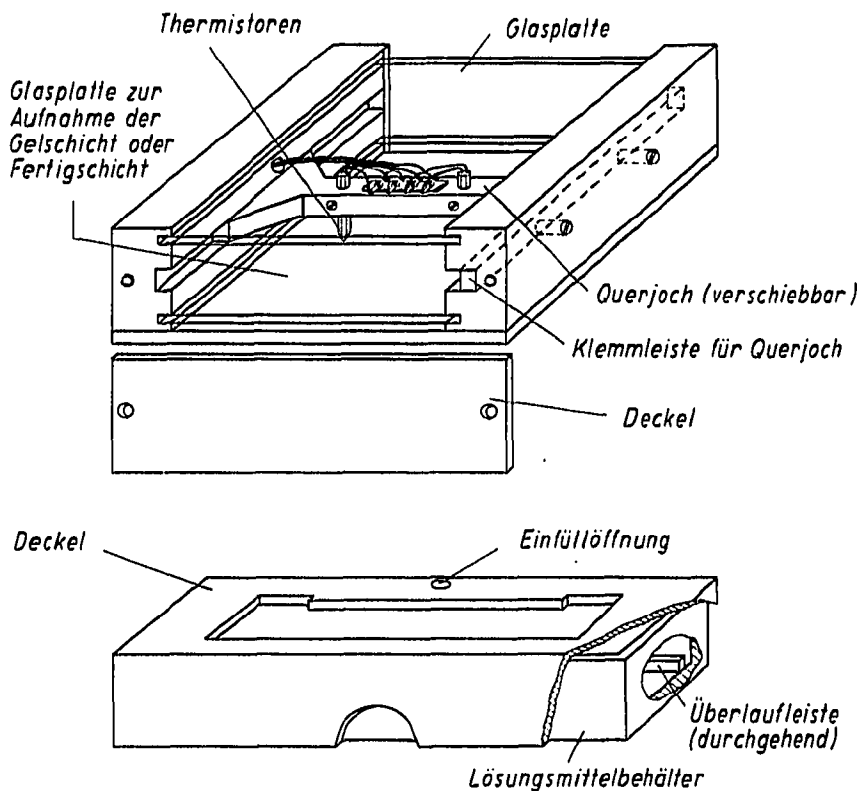


Fig. 2. Chromatographische Kammer aus Polypropylen.

ein Mehrfaches grösser ist als die Wärmeeffekte der zu studierenden Substanz, wird stets mit Kompensationsmessungen gearbeitet. Dabei befindet sich ein Thermistor in der Laufbahn der Substanz, während der zweite Thermistor allein das System Trägerschicht–Fließmittel erfasst. Die Thermistoren bilden zwei Glieder der Messbrücke, so dass die durch das Fließmittel bewirkten Temperaturänderungen kompensiert werden; dadurch wird vom Schreiber allein die Temperaturänderung in der Trennschicht durch die Substanz registriert. Dabei ist vorausgesetzt, dass beide Thermistoren aufeinander abgestimmt sind, sich auf genau gleicher Höhe in der Trägerschicht befinden und dass das Fließmittel beide Thermistoren im gleichen Augenblick erreicht. Da dieser Idealfall kaum zu realisieren ist, wird in der Praxis meist ein kurzes durch das Fließmittel bewirktes Signal registriert, ehe die Kompensation einsetzt.

Um Wärmeübertragungen in der Schicht quer zur Laufrichtung möglichst zu vermeiden, haben wir die Trennschicht in zwei Laufbahnen getrennt, wie es in Fig. 4 schematisch dargestellt ist.

Wenn eine Substanz in einem chromatographischen Trägermaterial wandert, dann ist dieser Vorgang immer mit dem Auftreten von Adsorptionswärme und von Desorptionswärme verknüpft. Die auftretenden Wärmen werden bei unseren Versuchen ausgedrückt durch die Flächen zwischen der Basislinie der Messung und der Temperaturänderungskurve, die durch die Substanz bewirkt wird.

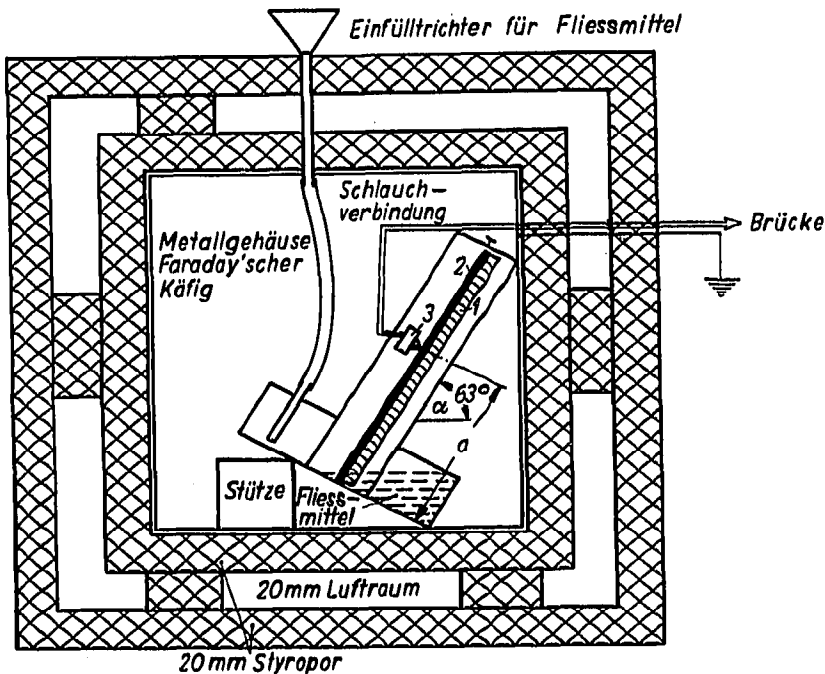


Fig. 3. Versuchseinrichtung (schematisch). 1 = Kupferplatte; 2 = DC-Schicht; 3 = Joch mit Thermistoren; a = variabler Abstand der Thermistoren;  $\alpha$  = Neigungswinkel der Kammer =  $63^\circ$ .

Wenn die Thermistoren in die Trägerschicht eingebettet sind, dann wird dementsprechend zuerst eine positive und danach eine negative Wärmetönung registriert (Fig. 5a). Bei unseren Versuchen arbeiten wir jedoch mit Thermistoren, bei denen nur die Spitze der Glasummantelung die Trägeroberfläche berührt, aber praktisch nicht in die Trägerschicht eindringt, wie Aufnahmen mit dem Raster-Elektronenmikroskop zeigen. Bei dieser Versuchsanordnung wird zunächst eine negative Wärmetönung und erst danach ein positiver Effekt registriert. Diese Beobachtung ist so zu erklären: Durch die Substanz wird das Fließmittel von der Adsorptionsstelle verdrängt. Dieser Fließmittelanteil verdampft; dazu wird Energie verbraucht und dementsprechend eine negative Wärmetönung registriert. Wenn dann die Substanz von der Messstelle unter Desorption abwandert, kann am freigewordenen Platz erneut Fließmittel adsorbiert werden, so dass eine positive Wärmetönung erkennbar wird (Fig. 5b). Bei dieser Versuchsanordnung wird also nicht das Substanzverhalten unmittelbar erfasst, sondern es wird das durch die Substanz bewirkte Fließmittelverhalten am Messpunkt kenntlich. In zahlreichen Versuchen konnten wir jedoch sicherstellen, dass beide Messmethoden, in der Schicht und auf der Schicht, zu identischen Aussagen führen. Da die Messung auf der Schicht sehr viel bequemer auszuführen ist, haben wir diese Methode bevorzugt. Nur bei dieser Versuchsanordnung können handelsübliche Fertigschichten verwendet werden und nur diese Anordnung ermöglicht die Benutzung variabler Messpunkte. Bei Messungen in der Schicht dagegen müssen die Thermistoren mit den elektrischen Anschlüssen im Schichtträger fixiert werden und erst dann kann eine manuell bereitete Trennschicht aufgebracht werden.

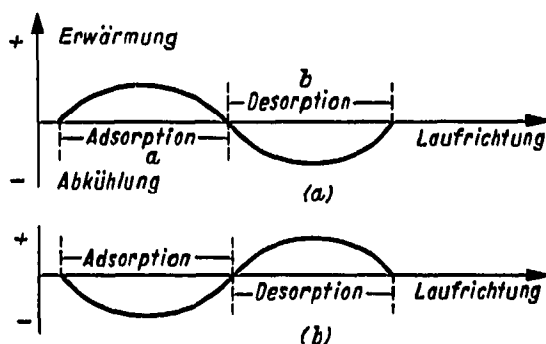
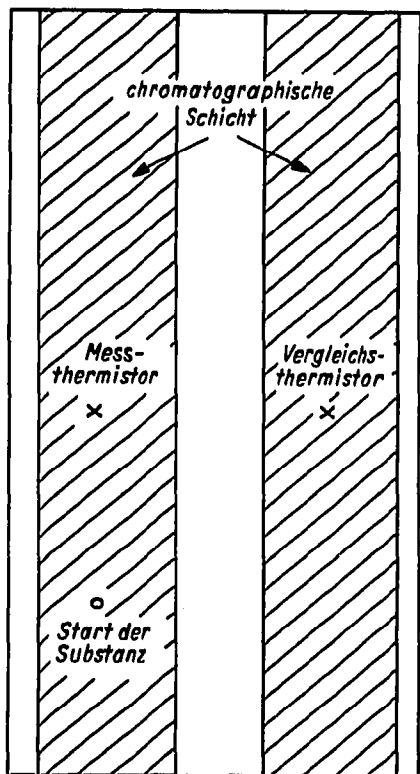


Fig. 4. Chromatographieschicht zur Messung der Sorptionswärme mit Kompensation des Lösungsmiteleinflusses.

Fig. 5. (a) Wärmetönung bei Substanzdurchgang, Thermistor in der Trennschicht (schematisch); (b) Wärmetönung bei Substanzdurchgang, Thermistor über der Trennschicht (schematisch).

Die Verwendung von Thermistoren, die eine relativ grosse Messfläche anstelle der Spitzen besitzen, hat sich bei unseren Arbeiten nicht bewährt, weil sich an und unter den Thermistorflächen ein festhaftender Fließmittelfilm bildet, durch den das chromatographische Verhalten der zu studierenden Substanz nachteilig beeinflusst wird.

QUANTITATIVE CHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE

Die quantitative chromatographische Bestimmung von Substanzen mit Hilfe der Wärmemessung geht von der Überlegung aus, dass der Wärmeumsatz im chromatographischen System sich mit der Menge der zu analysierenden Substanz ändern muss. Fig. 6 zeigt, dass der Gesamtwärmeumsatz, ausgedrückt durch die Fläche der adsorbierten und desorbierten Wärmen, mit der Substanzmenge ansteigt. Damit ist eine quantitative Substanzbestimmung im Rahmen der für chromatographische Messungen vertretbaren Genauigkeit möglich. Untersucht man jedoch die Anteile an Adsorptions- und Desorptionswärme, so erkennt man, dass allein die Desorptionswärme mit der Substanzmenge steigt, während die Adsorptionswärme ein unklares

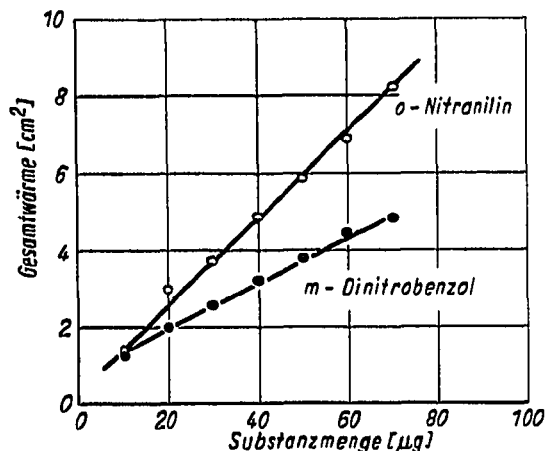


Fig. 6. Quantitative Bestimmung chromatographierter Substanzen; Gesamtwärmetönung.

Verhalten zeigt. Dieses unklare Verhalten der Adsorptionswärme steht in enger Beziehung mit der Belegungsdichte der Adsorptmolekeln auf dem Adsorbens. Mit steigender Belegungsdichte wird der Abstand zwischen den Adsorptmolekeln kleiner, damit wird die gegenseitige Beeinflussung grösser. Allgemein kann gesagt werden, dass mit steigender Konzentration des Adsorpts die Adsorptionswärme kleiner wird<sup>9</sup>. Im Rahmen der Genauigkeit dieses Messsystems entsprechen unsere Versuchsergebnisse der theoretischen Überlegung. Für eine allgemein nutzbare quantitative Bestimmungsmethode ist nach unseren Versuchsergebnissen der gesamte Umsatz an Reaktionswärme als Massstab heranzuziehen; die Genauigkeit der Versuchsergebnisse gleicht mindestens der der anderen chromatographischen Verfahren.

Ein wesentlicher Faktor für die Genauigkeit der Flächenauswertung und damit der quantitativen Aussage ist die Festlegung der Grundkurve, die sich ohne die zu bestimmende Substanz ergeben hätte. Dieser Kurvenzug stellt die eine Flächenbegrenzung im Wärmeumsatzdiagramm dar. Diese Grundkurve kann in der Laborpraxis durch graphische Interpolation gewonnen werden. Sie ist wegen der unvermeidlichen Unterschiede — auch ausgewählter Thermistoren — keine Gerade. Wenn jedoch ein elektronischer Rechner zur Verfügung steht, dann kann die Festlegung dieses Kurvenverlaufs über ein Polynom 5. oder 6. Ordnung erfolgen. Die unmittelbare quantitative Auswertung der Messung mit Hilfe eines Rechners ist uns bisher nicht gelungen. Die Übereinstimmung der Flächenauswertungen bei Festlegung der Grundkurve mit der graphischen Methode und der errechneten Kurve ist recht gut. Fig. 7 zeigt die graphische (7a) und die mathematisch begründete (7b) Auswertung einer quantitativen Bestimmung. Es wurden 20 µg *o*-Nitranilin chromatographiert. Die Auswertung auf der Basis der graphisch ermittelten Grundkurve ergibt eine Gesamtfläche des Wärmeumsatzes von 5.15 cm<sup>2</sup> gegenüber einer Fläche von 5.20 cm<sup>2</sup>, wenn die Grundkurve errechnet wurde. Daraus ergibt die Ausgleichsrechnung einen mittleren Fehler von 0.0155 und einen maximalen Fehler von 2% zwischen beiden Methoden der Auswertung. Bei weiteren Versuchen mit anderen Substanzen lag der Fehler bei der einfachen graphischen Auswertung in der gleichen Größenordnung.

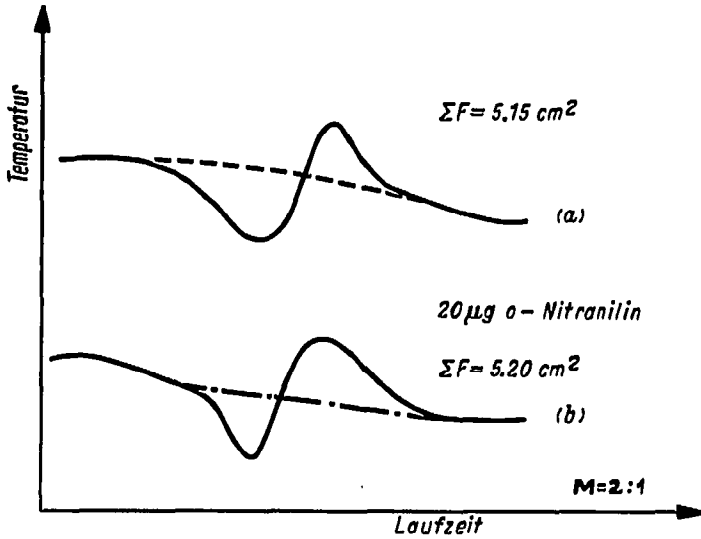


Fig. 7. Quantitative Bestimmung von *o*-Nitranilin. (a) Graphische Festlegung der Grundlinie; (b) Berechnete Grundlinie als Polynom 6. Ordnung.

In vielen Fällen ist jedoch nicht nur die quantitative Bestimmung einer Substanz das Ziel des Versuches, sondern es sollen mehrere Substanzen voneinander getrennt und die Mischungsanteile bestimmt werden. Wir haben ein Gemisch aus je  $20 \mu\text{g}$  *m*-Dinitrobenzol und *o*-Nitranilin chromatographiert. Das erhaltene Diagramm (Fig. 8) wurde von drei Personen selbständig und unabhängig voneinander mehrfach nach graphischer Festlegung der Bezugskurve ausgewertet. Die statistische Auswertung dieser Ergebnisse ergab einen Variationskoeffizienten von etwa 9% bei 12 Auswertungen. Der Mittelwert aller graphischen Auswertungen lag für das *m*-Dinitrobenzol um 10% und für das *o*-Nitranilin um 3% unter dem Ergebnis, welches mit einer berechneten Grundkurve erhalten wurde. Es ergibt sich, dass auch die Tren-

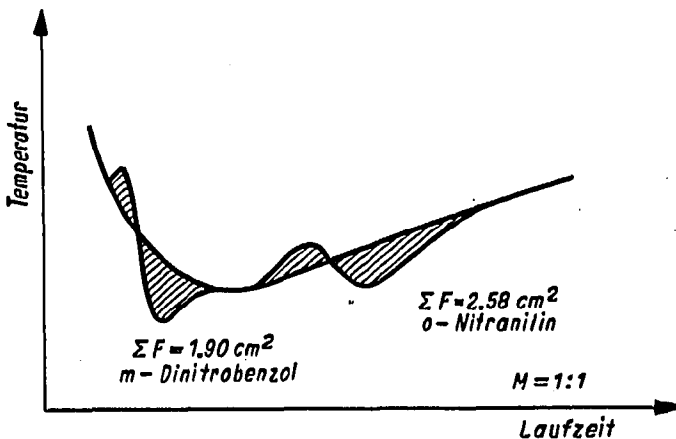


Fig. 8. Trennung vom *m*-Dinitrobenzol und *o*-Nitranilin.

nungen quantitativer Auswertungen mit recht hoher Zuverlässigkeit in der Aussage möglich sind.

Die hier vorgestellte Versuchsmethodik erlaubt es, neben dem durch die zu chromatographierenden Substanzen bewirkten Wärmeumsatz auch Adsorptions- und die Desorptionszeiten zu betrachten. Die entsprechende Zeit wird durch die Strecke in Millimeter im Messdiagramm ausgedrückt, die vom Beginn des Signals bis zum Vorzeichenwechsel bzw. vom Beginn des Vorzeichenwechsels bis zum Signalende gegeben ist. Dies ist in Fig. 5 durch die Strecken a und b dargestellt. Wir haben die Sorptionszeiten bei verschiedenen Konzentrationen von *o*-Nitranilin, *m*-Dinitrobenzol und  $\alpha$ -Nitronaphthalin ermittelt. Die Versuche ergaben, dass die Sorptionszeiten nur wenig von der Substanzkonzentration abhängen. Dies steht in Übereinstimmung mit der bekannten Beobachtung, dass die  $R_F$ -Werte in begrenzten Konzentrationsbereichen nur wenig konzentrationsabhängig sind<sup>10</sup>. Fig. 9 zeigt die Abhängigkeit der Sorptionszeiten des *o*-Nitranilins von der Konzentration.

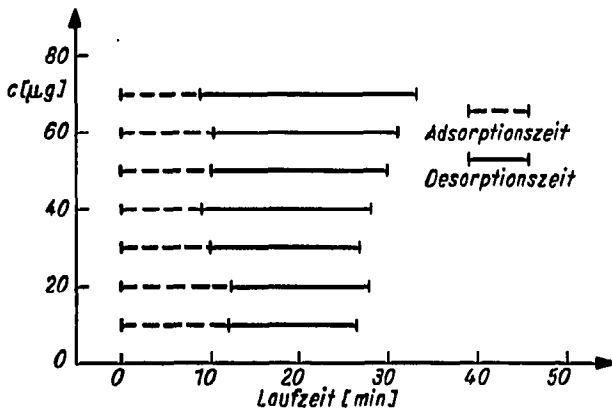


Fig. 9. Zusammenhang zwischen Adsorptionszeit bzw. Desorptionszeit und der Konzentration von *o*-Nitranilin auf Kieselgel. Fließmittel, Benzol. Höhe der Messstelle über dem Startpunkt, 4.5 cm.

Neben der Substanzkonzentration kann bei unserer Versuchseinrichtung auch die Höhe der Messstellen verändert werden. Dies kann bei Substanztrennungen wichtig sein, wenn die Substanzen im Messdiagramm untereinander und auch vom Lösungsmittelsignal deutlich getrennt erfasst werden sollen. Fig. 10 zeigt den Einfluss der Messstellenhöhe auf eine Trennung von *o*- und *m*-Nitranilin mit Benzol als Fließmittel auf Kieselgel. Es wurde die Zeit bis zum Signalbeginn bestimmt. Fig. 10 lässt erkennen, dass bei einer Messstellenhöhe von 1.5 cm über Startpunkt der Substanz die Signale für das Benzol und das *o*-Nitranilin noch dicht beieinander liegen, d.h. eine verlässlich erkennbare Trennung ist noch nicht gegeben, weil zwischen dem Ende des ersten Signals und dem Beginn der zweiten Substanz ein deutlicher Zeitraum bleiben muss. Erst bei Messstellenhöhen von 2.5–3.0 cm und darüber sind die Signale klar voneinander getrennt, wie aus Fig. 10 zu erkennen ist. Der Einfluss der Messstellenhöhe auf die Sorptionszeit-Messung der zu chromatographierenden Substanzen ist erheblich (Fig. 11). Besonders bemerkenswert ist, dass die Adsorptionszeit unabhängig von der Messstellenhöhe konstant bleibt, während die Desorptionszeit mit der Messstellenhöhe steigt.



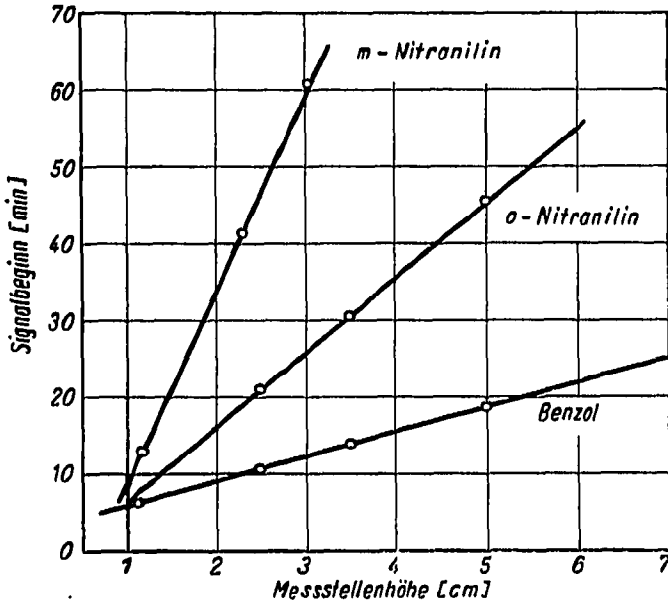


Fig. 10. Zusammenhang zwischen der Messstellenhöhe über dem Startpunkt und Zeit bis zum Messsignal. Substanzmenge, 20 µg. Trennschicht, Kieselgel. Fließmittel, Benzol.

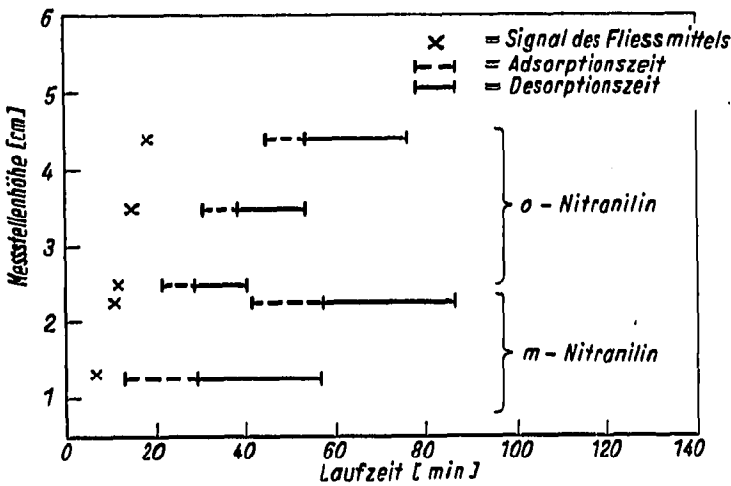


Fig. 11. Abhängigkeit der Sorptionszeiten von der Messstellenhöhe. Substanzmenge, 50 µg. Trennschicht, Kieselgel. Fließmittel, Benzol.

WÄRMETÖNUNG UND KONSTITUTION

In zahlreichen Arbeiten wurde versucht, einen Zusammenhang zwischen dem chromatographischen Verhalten und der chemischen Struktur der zu studierenden Verbindungen herzustellen<sup>4-7</sup>. In allen Fällen wurde phänomenologisch den Substituenten eine bestimmte "Adsorptionsaffinität" zugeschrieben und das Verhalten mehrerer

gleichartiger oder verschiedener Substituenten wurde additiv ermittelt. Wenn diese Annahme richtig ist, dann muss jeder Substituent eine charakteristische Wärmetönung im Chromatogramm aufweisen und bei mehreren Substituenten in der Molekel muss die Summe ihrer Wärmetönungen ein Kennzeichen für die zu trennende Substanz sein. Unsere Versuche ergaben, dass diese Annahme zu einfach ist. Zwar ergaben auch unsere Messungen der gesamten Wärmetönung, dass mit der Zahl der Substituenten an einem Phenylkern die Wärmetönung steigt; dies bedeutet, dass jeder Substituent einen eigenen Beitrag zur Wärmetönung der sorbierten Molekel liefert, aber es ist nicht möglich, die einzelnen Sorptionswärmen additiv zu behandeln. Ebenso kann nur eine relativ grobe Reihe der "Adsorptionsaffinität" ermittelt werden. Auf Kieselgelschichten mit Benzol als Fliessmittel fanden wir eine steigende Gesamtwärmetönung für die Substituentenreihe  $\text{NO}_2 < \text{F} < \text{Cl} < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{CHO}$ .

Nach den Ergebnissen dieser Messungen ist der von Brockmann und zahlreichen anderen Autoren<sup>1,4,5,11,12,16</sup> verwendete Begriff der "Adsorptionsaffinität" nicht völlig ausreichend zur Beschreibung des Substanzverhaltens in einem System der DC. Es muss, vielmehr berücksichtigt werden, dass nicht nur ein Zweistoffsystem aus Adsorbens und Adsorbat vorliegt, sondern dass auch das Fliessmittel am Trennsystem beteiligt ist. Dieses Fliessmittel bildet einerseits die mobile Phase, die um die Kieselgelkörner herumfließt, und andererseits eine quasi stationäre Phase, die in den weiten Poren des Kieselgels steht oder langsam durch diese fließt. So kann die zu chromatographierende Substanz nicht nur adsorbiert werden, sie kann sich auch zwischen den flüssigen Phasen verteilen und sie kann in das Hohlräumssystem des Kieselgels eindringen; dann liegt der Übergang zur Gel-Permeationschromatographie vor<sup>13-15</sup>.

Es ist recht interessant zu untersuchen, wie sich die Adsorptionszeiten bzw. die Desorptionszeiten einer Molekel in Abhängigkeit von ihrer Konstitution bzw. von der Trägerschicht und dem Fliessmittel verhalten. Unter "Quantitative chromatographische Analyse" in dieser Arbeit wurde die Bestimmung dieser Zeiten erläutert.

Unsere Versuche ergaben, dass in unpolaren bzw. in wenig polaren Fliessmitteln wie Benzol oder Benzol-Methanol (8:2) die Desorptionszeiten stets wesentlich grösser sind als die Adsorptionszeiten. Dies bedeutet, dass die Adsorption der Substanz relativ schnell erfolgt, die für den Weitertransport wesentliche Desorption jedoch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Fig. 12 und 13 zeigen das Verhalten von *o*-, *m*-, *p*-Nitranilin und von *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd auf Kieselgel mit Benzol bzw. Benzol-Methanol (8:2) als Fliessmittel. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Desorptionszeit etwa doppelt so gross ist wie die Adsorptionszeit. Dies entspricht recht gut den Messungen von Dengler und Krückels<sup>2</sup>, die für die Adsorption bzw. Desorption von Wasserdampf am Einzelkorn ein Verhältnis von 1:2 für die Zeit fanden, die benötigt wird, um die Hälfte der jeweiligen Endbeladung zu erreichen. Unsere Versuche zeigen aber auch, dass auch die Sorptionszeiten nur in grober Näherung mit den von uns<sup>16</sup> ermittelten  $R_F$ -Werten parallel gehen. Lediglich die recht geringen Sorptionszeiten des *o*-Nitranilins deuten auf die Wirkung der Wasserstoffbrücke in der Molekel hin. Das *p*-Nitranilin mit dem grössten Dipolmoment wird am stärksten adsorbiert<sup>17,18</sup>.

Verwendet man nun zur Trennung der Nitraniline statt der Kieselgelschicht eine Trennschicht aus einer handelsüblichen Mischung von Kieselgel und Kieselgur, die weniger stark adsorbierend wirken soll und deshalb schnellere Trennungen erlaubt, so ergibt sich aus Fig. 14, dass bei der Verwendung von Benzol als Fliessmittel

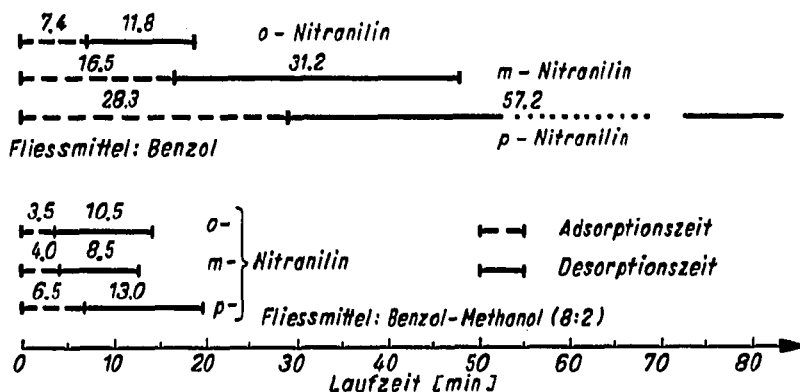


Fig. 12. Adsorptionszeiten und Desorptionszeiten von 50 µg Nitranilin auf Kieselgel. Messstellenhöhe, 3 cm.

die Adsorptions- bzw. Desorptionszeiten kürzer sind. Auch die Sorptionswärme ist kleiner als auf Kieselgel.

Wenn auf Kieselgel als Sorptionsschicht die Polarität des Fließmittels erhöht wird, dann wird sowohl die Adsorptionszeit als auch die Desorptionszeit herabgesetzt. Bei wenig polaren Gemischen wie Benzol-Methanol (8:2) bleibt dabei ebenfalls das Zeitverhältnis 1:2 erhalten, wiederum mit Ausnahme des o-Nitranilins (Fig. 12). Im Gegensatz zu den Sorptionsgeschwindigkeiten wird der gesamte Wärmeumsatz, d.h. die Summe von Adsorptions- und Desorptionswärme nur wenig verändert; da der gesamte Wärmeumsatz im Benzol-Methanol-Gemisch jedoch in wesentlich kürzerer Zeit erfolgt als in reinem Benzol, ist im polaren Fließmittel eine deutlich höhere Reaktionstemperatur messbar. Da angenommen werden kann, dass das Metha-

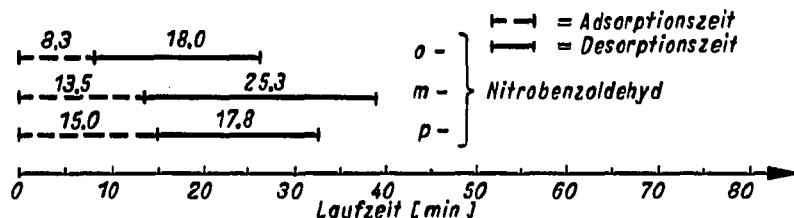


Fig. 13. Adsorptionszeiten und Desorptionszeiten von 50 µg o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd auf Kieselgel. Fließmittel, Benzol. Messstellenhöhe, 4.5 cm.

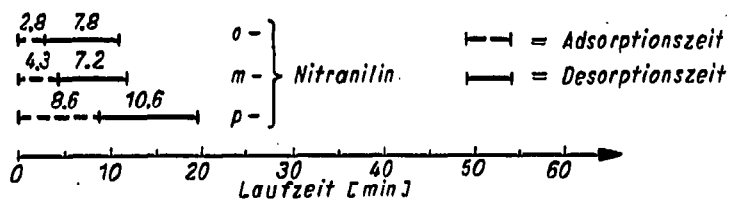


Fig. 14. Adsorptionszeiten und Desorptionszeiten von 20 µg Nitranilin auf Kieselgel/Kieselgur-Trennschicht. Fließmittel, Benzol. Messstellenhöhe, 4.5 cm.

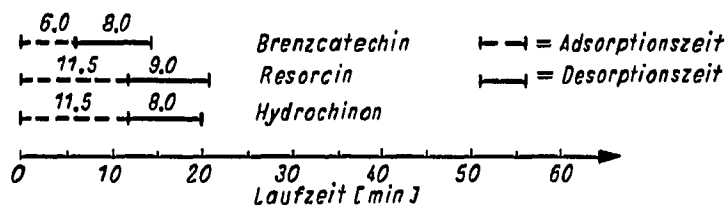


Fig. 15. Adsorptionszeiten und Desorptionszeiten von Phenolen auf Kieselgel. Substanzmenge, 50  $\mu$ g. Fließmittel, Benzol-Dioxan (7:3). Messstellenhöhe, 3 cm.

nol die Verteilung der Substanz zwischen der quasi stationären Phase und der flüssigen Phase nur wenig beeinflusst, muss die Sorptionswärme angenähert gleich bleiben; unsere Ergebnisse bestätigen diese Annahme und belegen gleichzeitig, dass durch die Polaritätserhöhung nur die Sorptionsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Bei Fließmittelgemischen, die selbst mit den zu chromatographierenden Substanzen in Wechselwirkung treten können, wird das Verhältnis zwischen Adsorptions- und Desorptionszeiten verschoben; chromatographiert man Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon in Benzol-Dioxan (7:3), so zeigt Fig. 15, dass die Sorptionszeiten des Brenzcatechins kleiner sind als die des Resorcins und des Hydrochinons, wobei diese sich in den Sorptionszeiten fast nicht unterscheiden. Dies kann darauf beruhen, dass das Brenzcatechin intramolekulare Wasserstoffbrücken ausbildet, während Resorcin und Hydrochinon intermolekulare Wasserstoffbrücken zum Dioxan zu bilden vermag, dieses Ergebnis entspricht den Messungen von Kohlschütter, Sunkel und Mitarbeitern<sup>19,20</sup> an anderen Phenolen. Wenn man voraussetzt, dass das Benzol-Dioxan-Gemisch eine quasi stationäre Phase um und in den Kieselgelkörnern bildet, die an der Adsorption und Desorption der Phenole beteiligt ist, dann wird dieses Ergebnis verständlich.

#### DANK

Frau Dipl.-Phys. L. Vogel und Herrn Dipl.-Phys. J. Kelm danken wir für die Unterstützung bei der mathematischen Auswertung der quantitativen Messungen.

#### KONKLUSION

Es wird eine Versuchseinrichtung zur Messung der Sorptionswärme der zu chromatographierenden Substanzen beschrieben.

Die Sorptionswärmemessung kann zur quantitativen Bestimmung der Substanz verwendet werden.

Betrachtungen über Zusammenhänge zwischen dem chromatographischen Verhalten und der Struktur einer Substanz können nicht allein auf die Addition der "Adsorptionsaffinitäten" der einzelnen Substituenten bezogen werden; die messbare Sorptionswärme hängt nur von der Art und Zahl der auftretenden Substituenten ab, nicht von ihrer Stellung in der Molekel. Der Einfluss der Stellung eines Substituenten wird leichter an der Sorptionsgeschwindigkeit erkennbar; dabei ist die Desorptionsgeschwindigkeit der charakteristische Schritt. Bei unpolarem oder wenig polarem Fließmittel ist das Verhältnis der Adsorptionsgeschwindigkeit zur Desorptionsge-

schwindigkeit etwa 1:2, vorausgesetzt, dass keine Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, zwischen Substanz und Fliessmittel auftreten.

Wird die Polarität des Fliessmittels erhöht, dann steigt die Sorptionsgeschwindigkeit; dementsprechend treten höhere Temperatureffekte auf.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Sorption von Substanzen an chromatographischen Trennschichten bewirkt Wärmeeffekte. Dies können für quantitative Bestimmungen genutzt werden. Das chromatographische Verhalten einer Substanz ist nicht allein der Adsorptionsaffinität der Substituenten zuzuschreiben. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des chromatographischen Verhaltens ist die Desorption.

#### LITERATUR

- 1 G. Pastuska, R. Krüger und V. Lehmann, *Chem.-Ztg.*, 95 (1971) 414.
- 2 W. Dengler und W. Krückels, *Chem.-Ing.-Tech.*, 42 (1970) 1332.
- 3 G. Hesse und H. Engelhardt, *J. Chromatogr.*, 21 (1966) 233.
- 4 L. S. Bark und R. J. T. Graham, *J. Chromatogr.*, 23 (1966) 120.
- 5 I. Gemzova und J. Gasparič, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 2525.
- 6 R. Mayer, P. Rosmus und J. Fabian, *J. Chromatogr.*, 15 (1964) 153.
- 7 G. Pastuska und H.-J. Petrowitz, *Chem.-Ztg.*, 86 (1962) 311.
- 8 E. Bayer, *Detektoren zur Flüssigkeits-Chromatographie*, 4. Int. Tagung über Trennmethode, Heidelberg, 1967.
- 9 G. Wedler, *Adsorption*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1970, S. 21.
- 10 F. Geiss, *Die Parameter der Dünnschicht-Chromatographie*, Vieweg, Braunschweig, 1972, S. 328.
- 11 H. Brockmann, *Angew. Chem.*, 59 (1947) 199.
- 12 H. Brockmann und F. Volpers, *Chem. Ber.*, 82 (1949) 98.
- 13 H. W. Kohlschütter, A. Rich, K. Unger und K. Vogel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 69 (1965) 849.
- 14 F. Kamiyama und H. Matsuda, *Polym. J.*, 1 (1970) 518.
- 15 N. Donkai und H. Inagaki, *J. Chromatogr.*, 71 (1972) 473.
- 16 G. Pastuska und H.-J. Petrowitz, *Chem.-Ztg.*, 88 (1964) 311.
- 17 H. Hoyer, *Angew. Chem.*, 62 (1950) 386.
- 18 P. A. Ongley, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3634.
- 19 H. W. Kohlschütter und H. Daum, *Z. Anal. Chem.*, 250 (1970) 310.
- 20 J. Sunkel und H. Staude, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72 (1968) 657.