

CHROM. 8023

## SIMULTAN-REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHIE MIT REVERSIBLER REAKTION ERSTER ORDNUNG. II

ERIKA CREMER und REINHARD KRAMER

*Physikalisch-chemisches Institut der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)*

(Eingegangen am 3. September 1974; geänderte Fassung am 19. Oktober 1974)

### SUMMARY

#### *Simultaneous reaction gas chromatography with a reversible reaction of first order. II*

A simple explicit relationship is proposed for the peak shape of a pure substance in non-linear chromatography. The parameters used can be calculated from three points of the profile. Using this equation, the elution profile of two interconverting components in non-linear chromatography can be calculated. On the other hand, one can evaluate from an experimental concentration profile the rate constants of the reactions, the retention times of the pure components and the ratio of the initial sample sizes. The rate of interconversion of *p*-H<sub>2</sub> and *o*-H<sub>2</sub> found with this method and with a static method were identical within experimental errors.

### EINLEITUNG

Wenn während der chromatographischen Trennung zweier Substanzen gleichzeitig eine gegenseitige Umwandlung stattfindet, wird über die reinen getrennten Peaks eine breite Bande umgewandelter Substanz überlagert. Die Berechnung des resultierenden Profils, beziehungsweise die Ermittlung der charakteristischen Konstanten aus experimentellen Profilkurven wurde für lineare chromatographische Bedingungen<sup>1</sup> beschrieben.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität einer Oberfläche ist die Gas-Adsorptionschromatographie geeignet, bei der nur selten symmetrische Peaks erhalten werden. Da auch bei linearen Isothermen asymmetrische Peaks auftreten<sup>2</sup>, scheint auch für diesen Fall eine Auswertung nach erster Ordnung gerechtfertigt. Wenn der ungünstige Fall angenommen wird, dass der Grund der Asymmetrie gekrümmte Isothermen sind, war für die in dieser Arbeit verwendeten Reaktanten der Exponent der Freundlich-Isothermen über 0.9. Der Fehler, der durch die Annahme einer Reaktion erster Ordnung gemacht wird, dürfte daher gering sein.

Um Profilformen bei solchen Bedingungen zu berechnen, ist eine möglichst einfache explizite Beschreibung der Peakformen der reinen Substanzen notwendig.

## THEORETISCHER TEIL

*Empirische Beschreibung asymmetrischer Peakformen*

Unter zahlreichen Ansätzen zeigte folgende Funktion eine gute Übereinstimmung mit experimentell erhaltenen Banden

$$c_t = m_A \cdot A \cdot x^\kappa \cdot \frac{\exp(-\nu \cdot x)}{t_A} \quad (1)$$

mit

$$x = \frac{t}{t_a} - 1$$

$$c_{t \leq t_a} = 0$$

$t_a$  ist dabei die Retentionszeit der vordersten Front,  $t_A$  die Retentionszeit des Peak-schwerpunkts.  $t_a$  kann bei asymmetrischen Peaks, die meist steile Fronten besitzen, gut bestimmt werden. Die Parameter  $\kappa$  und  $\nu$  können aus den Durchbruchzeiten des Peakmaximums bzw. der halben Maximalkonzentration an der Rückfront berechnet werden.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{dc}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{m_A}{t_a \cdot t_A} \cdot A \cdot \exp(-\nu \cdot x) \cdot (\kappa \cdot x^{\kappa-1} - \nu \cdot x^\kappa) = 0 \text{ für } t = t_{\max} \quad (2)$$

Daraus folgt

$$\frac{\kappa}{\nu} = x_{\max} = \frac{t_{\max}}{t_a} - 1 \quad (3)$$

Für die halbe Maximalkonzentration gilt

$$c_{t_h} = m_A \cdot A \cdot x_h^\kappa \cdot \frac{\exp(-\nu \cdot x_h)}{t_A} = m_A \cdot A \cdot x_{\max}^\kappa \cdot \frac{\exp(-\nu \cdot x_{\max})}{2t_A} \quad (4)$$

Daher ist

$$\kappa = \frac{\ln 2}{\frac{x_h}{x_{\max}} - \ln \frac{x_h}{x_{\max}} - 1} \quad (5)$$

Es muss nun nur noch der Proportionalitätsfaktor  $A$  und die Schwerpunktsretentionszeit  $t_A$  bestimmt werden.

$$\begin{aligned} m_A &= \int_{t_a}^{\infty} c_t \cdot dt = \frac{m_A \cdot A}{t_A} \cdot \int_{t_a}^{\infty} x^\kappa \cdot \exp(-\nu \cdot x) \cdot dt = \\ &= \frac{m_A \cdot A \cdot t_a}{t_A} \cdot \int_0^{\infty} x^\kappa \cdot \exp(-\nu \cdot x) \cdot dx = \frac{m_A \cdot A \cdot t_a}{t_A} \cdot \frac{\Gamma(\kappa+1)}{\nu^{\kappa+1}} \quad (6) \end{aligned}$$

$$A = \frac{t_A \cdot v^{x+1}}{t_a \cdot \Gamma(x+1)} = (v + x + 1) \cdot \frac{v^x}{\Gamma(x+1)} \quad (7)$$

$$t_A = \frac{\int_{t_a}^{\infty} t \cdot c_t \cdot dt}{\int_{t_a}^{\infty} c_t \cdot dt} = t_a \cdot \frac{\int_0^{\infty} (x+1) \cdot x^x \cdot \exp(-v \cdot x) \cdot dx}{\int_0^{\infty} x^x \cdot \exp(-v \cdot x) \cdot dx} = t_a \cdot \frac{x + v + 1}{v} \quad (8)$$

Die in Gleichung 6 und 7 vorkommende Gammafunktion kann entweder in Tabellen<sup>3</sup> nachgeschlagen oder durch eine Reihe<sup>4</sup> berechnet werden.

Fig. 1 zeigt als Beispiel experimentell erhaltene Peaks im Vergleich mit berechneten Profilformen.

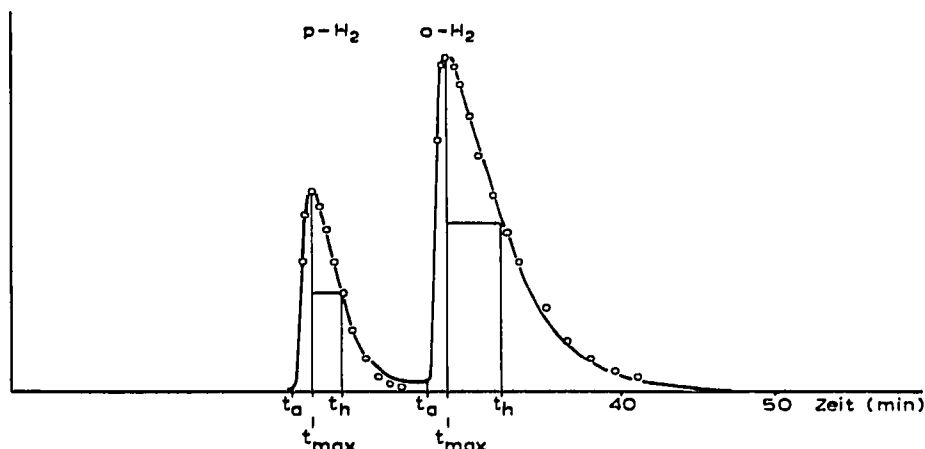


Fig. 1. Chromatogramm der Wasserstoffisomeren  $p\text{-H}_2$  und  $o\text{-H}_2$ . —, Experimentell erhaltene Kurve;  $\circ\text{---}\circ$ , berechneter Profilverlauf.

#### *Profilformen bei nichtlinearer Chromatographie mit gleichzeitiger reversibler Reaktion erster Ordnung*

Das Profil der umgewandelten Substanz bei idealer und linearer Chromatographie, wie es von Keller und Giddings<sup>5</sup> beschrieben wurde, kann auf nichtideale Bedingungen korrigiert werden, indem es in beliebig viele Profilstreifen unterteilt wird und diese dann durch nichtsymmetrische Peaks ersetzt werden. Durch Summierung aller Intervallbeiträge wird das Konzentrationsprofil für nichtideale nichtlineare Reaktionschromatographie erhalten.

$$c_{t'} = A \cdot \int_{t_A}^{t_B} c_{ld,t} \cdot x^x \cdot \exp(-v \cdot x) \cdot \frac{1}{t} \cdot dt \quad (9)$$

mit

$$x = \frac{t' \cdot t_A}{t \cdot t_a} - 1$$

$t_A$  und  $t_B$  sind dabei die Retentionszeiten der Peakschwerpunkte von A und B.

Die nichtumgewandelte Substanz bricht zusätzlich mit folgenden Profilen durch die Säule

$$c_{A,t} = m_A \cdot A \cdot x^\kappa \cdot \frac{\exp(-\nu \cdot x - k_1 t_A)}{t_A}$$

mit

$$x = \frac{t}{t_{A,a}} - 1$$

und

$$c_{B,t} = m_B \cdot A \cdot x^\kappa \cdot \frac{\exp(-\nu \cdot x - k_2 t_B)}{t_B}$$

mit

$$x = \frac{t}{t_{B,a}} - 1 \quad (10)$$

Die Zeiten  $t_{A,a}$  und  $t_{B,a}$  werden direkt aus dem Chromatogramm entnommen,  $\kappa$ ,  $\nu$ ,  $t_A$ ,  $t_B$  und  $A$  werden aus den Maximumsretentionszeiten und den Retentionszeiten der halben Maximalkonzentration an der Rückfront berechnet.

#### Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

In der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> wurde eine Methode zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante bei linearen Bedingungen angegeben. Eine analoge Berechnung kann auch für nichtsymmetrische Bedingungen angegeben werden.

Zur Maximumsretentionszeit der Substanz A ist der Beitrag der umgewandelten Substanz

$$\begin{aligned} c_{t_A} &= A \cdot \int_{t_A}^{t_B} c_{ld,t} \cdot x^\kappa \cdot \exp(-\nu \cdot x) \cdot \frac{1}{t} dt \approx A \cdot c_{ld,t_A} \cdot \int_0^{x_{\max}} x^\kappa \cdot \exp(-\nu x) \cdot \frac{dx}{1+x} = \\ &= c_{ld,t_A} \cdot i_1 \end{aligned}$$

mit

$$i_1 = A \cdot \int_0^{x_{\max}} x^\kappa \cdot \exp(-\nu x) \cdot \frac{1}{1+x} \cdot dx \quad (11)$$

$$c_{ld,t_A} = m_A k_1 \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot \frac{\beta_A + V_m Kr}{r - 1}$$

$$\beta_A = 1 + k_2 t_A$$

Das vorkommende Integral muss numerisch berechnet werden. Der Beitrag der nicht umgewandelten Substanz von A beträgt zu diesem Zeitpunkt

$$c_{A,t_A} = m_A \cdot A \cdot x_{\max}^\kappa \cdot \frac{\exp(-\nu x_{\max} - k_1 t_A)}{t_A} = m_A \cdot \phi_{A,\max} \cdot \frac{\exp(-k_1 t_A)}{t_A} \quad (12)$$

Im Zeitmittelpunkt zwischen  $t_{A,\max}$  und  $t_{B,\max}$  ist der durchbrechende Mengenstrom der umgewandelten Substanz etwa gleich wie bei idealen Bedingungen.

$$c_{\bar{t}} \approx c_{id,\bar{t}} = m_A k_1 \cdot (a_A + V_m Kr \cdot a_B) \cdot \frac{\exp [-k_1 t_A (1 - \vartheta) - k_2 t_B \vartheta]}{r - 1} \quad (13)$$

mit

$$a_A = \sum_0^{\infty} \left\{ \left[ 1 + \frac{k_2 t_A (1 - \vartheta)}{j + 1} \right] \cdot \frac{[k_1 t_A k_2 t_B \cdot \vartheta (1 - \vartheta)]^j}{j! \cdot j!} \right\}$$

$$a_B = \sum_0^{\infty} \left\{ \left[ 1 + \frac{k_1 t_B \vartheta}{j + 1} \right] \cdot \frac{[k_1 t_A k_2 t_B \cdot \vartheta (1 - \vartheta)]^j}{j! \cdot j!} \right\}$$

$$\vartheta = \frac{\bar{t} - 1}{r - 1}$$

Die Konzentration der reinen Komponente A zu diesem Zeitpunkt beträgt

$$c_{A,\bar{t}} = m_A \cdot A \cdot \bar{x} \cdot \frac{\exp (-v \bar{x} - k_1 t_A)}{t_A} = m_A \cdot \exp (-k_1 t_A) \cdot \frac{\Phi_{A,\bar{t}}}{t_A} \quad (14)$$

Bei linearer Detektoranzeige verhalten sich die Schreiberausschläge wie die durchbrechenden Konzentrationen

$$V_A = \frac{S_{t_A}}{S_{\bar{t}}} = \frac{c_{t_A} + c_{A,t_A}}{c_{\bar{t}} + c_{A,\bar{t}}} \quad (15)$$

Mit Gleichungen 11 bis 14 ergibt dies eine Beziehung, in der nur  $k_1$  als Unbekannte vorkommt

$$k_1 = \frac{\Phi_{\max} - V_A \cdot \Phi_{A,\bar{t}}}{V_A \cdot \gamma \cdot (a_A + V_m Kr a_B) - i_1 \cdot (\beta_A - V_m Kr)} \cdot \frac{r - 1}{t_A} \quad (16)$$

mit

$$\gamma = \exp [-k_1 t_A (1 - \vartheta) - k_2 t_B \vartheta]$$

Die Werte für  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $\beta_A$  und  $\gamma$  werden bei kleinen Geschwindigkeitskonstanten gleich 1 und können daher in erster Näherung gleich eins gesetzt werden. Mit dem dann aus Gleichung 16 resultierenden  $k_1$  werden Näherungswerte neu berechnet und  $k_1$  iterativ immer genauer angenähert.

Aus dem Verhältnis von  $S_{t_B}$  zu  $S_{\bar{t}}$  kann analog eine Kontrollbestimmung der Geschwindigkeitskonstante durchgeführt werden.

*Berechnung der Aufgabemengen aus dem Verhältnis der Maximumspeakhöhen*

Für das Verhältnis der Maximumspeakhöhen gilt

$$V_c = \frac{S_{t_B}}{S_{t_A}} = \frac{c_{B,t_B} + c_{A,t_B} + c_{t_B}}{c_{A,t_A} + c_{t_A}} \quad (17)$$

Die Beziehungen für  $c_{tA}$  und  $c_{A,tA}$  wurden in den Gleichungen 11 und 12 schon gegeben, für die anderen Konzentrationen gilt

$$c_{A,tB} = m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot \frac{\Phi_{A,tB}}{t_A} \quad (18)$$

$$c_{B,tB} = m_B \cdot \exp(-k_2 t_B) \cdot \frac{\Phi_{\max}}{t_B} \quad (19)$$

$$c_{tB} = \int_{t_A}^{t_B} c_{td,t} \cdot A \cdot x^{\infty} \cdot \exp(-v \cdot x) \cdot \frac{1}{t} \cdot dt \approx \\ \approx c_{td,tB} \cdot A \cdot \int_{x_{\max}}^{\infty} x^{\infty} \cdot \exp(-v \cdot x) \cdot \frac{1}{1+x} \cdot dx = c_{td,tB} \cdot i_2 \quad (20)$$

mit

$$i_2 = \int_{x_{\max}}^{\infty} A \cdot x^{\infty} \cdot \exp(-v \cdot x) \cdot \frac{1}{1+x} \cdot dx$$

$$c_{td,tB} = m_B k_2 \frac{\beta_B + \frac{1}{V_m K r}}{1 - \frac{1}{r}} \cdot \exp(-k_2 t_B)$$

$$\beta_B = 1 + k_1 t_B$$

Daraus ergibt sich für das Verhältnis der Aufgabemengen

$$V_m = \frac{\frac{V_c \cdot \Phi_{\max} - \Phi_{A,tB}}{t_A} + k_1 \frac{V_c i_1 \beta_A - i_2 q}{r - 1}}{q \cdot \left[ \frac{\Phi_{\max}}{t_B} + k_2 \frac{i_2 \beta_B - \frac{V_c i_1}{q}}{1 - \frac{1}{r}} \right]} \quad (21)$$

mit

$$q = \exp(-k_1 t_A + k_2 t_B)$$

#### Korrektur der Maximumsretentionszeiten

Durch die Überlagerung der Brücke der umgewandelten Substanz werden die Maxima der beiden Peaks zueinander verschoben. Um genaue Parameter des chromatographischen und des kinetischen Vorgangs zu erhalten, sollten die Retentionszeiten der Maxima korrigiert werden. Für das unkorrigierte Maximum gilt

$$\frac{dc}{dt} = 0 = m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot \Phi_{\max} \cdot \frac{\frac{x}{x_{\text{corr}}} - v}{t_A} + c_{td,tA} \cdot \frac{\Phi_{\max}}{t_A} \quad (22)$$

Die Korrektur der Retentionszeit kann daraus errechnet werden

$$\begin{aligned} t_{A,\text{corr}} - t_{A,\text{max}} &= c_1 \cdot \kappa \cdot \frac{t_{A,a}^2}{v^2} \\ t_{B,\text{corr}} - t_{B,\text{max}} &= -c_2 \cdot \kappa \cdot \frac{t_{B,a}^2}{v^2} \end{aligned} \quad (23)$$

mit

$$\begin{aligned} c_1 &= k_1 \cdot \frac{\beta_A + V_m Kr}{r - 1} \\ c_2 &= k_2 \cdot \frac{\beta_B + \frac{1}{V_m Kr}}{1 - \frac{1}{r}} \end{aligned}$$

Da die Retentionszeiten der Maxima nach Gleichung 23 verändert wurden, müssen auch die zugehörigen Peakhöhen korrigiert werden. Analog zur vorigen Arbeit<sup>1</sup> ergibt sich dafür

$$\begin{aligned} S_{t_{A,\text{corr}}} &= S_{t_A} \cdot \frac{\Phi_{\text{max}} + i_1 c_1 t_A}{\Phi_{\text{max}} + c_1 \left( i_1 t_A + \Phi_{\text{max}} \cdot \frac{t_{A,\text{corr}} - t_A}{2} \right)} \\ S_{t_{B,\text{corr}}} &= S_{t_B} \cdot \frac{\Phi_{\text{max}} + i_2 c_2 t_B}{\Phi_{\text{max}} + c_2 \left( i_2 t_B - \Phi_{\text{max}} \cdot \frac{t_{B,\text{corr}} - t_B}{2} \right)} \end{aligned} \quad (24)$$

Die Retentionszeit der halben Maximalkonzentration an der Rückfront wird durch Überlagerung ebenfalls verschoben. Da bei relativ hohen Umsätzen diese Zeit nur bei der Komponente B abgelesen werden kann, genügt es, die Korrektur nur für diesen Fall anzugeben. (Bei geringen Umsätzen sind Korrekturen meist unnötig.) Eine Berechnung analog zur vorigen Arbeit<sup>1</sup> führt zu

$$t_{B,h,\text{corr}} - t_{B,h} = \frac{c_2 \cdot \left[ t_B \cdot (2i_4 - i_2) + \Phi_{\text{max}} \cdot \frac{t_{B,\text{corr}} - t_B}{2} \right]}{\Phi_{\text{max}} \cdot \left[ \frac{\kappa}{t_{B,a}} - v + \frac{c_2}{t_{B,h}} \right]} \quad (25)$$

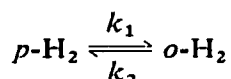
mit

$$\begin{aligned} i_4 &= \int_{x_h}^{\infty} x \kappa \cdot \exp(-vx) \cdot \frac{1}{1+x} \cdot dx \\ x_h &= \frac{t_{B,h}}{t_{B,a}} - 1 \end{aligned}$$

Diese Korrekturen müssen iteriert werden und führen rasch zu in sich konsistenten Parametern, die die experimentelle Peakform hinreichend genau beschreiben. Das der Theorie zugrundeliegende Modell kann daher zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten verwendet werden.

#### EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Das als Modellfall untersuchte System war die Trennung und gleichzeitige Umwandlung der beiden Kernspinisomeren des Wasserstoffs



Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umwandlung wurde von Bachmann *et al.*<sup>6</sup> durch Vergleich der Peakflächen der reinen Peaks mit der Fläche der "Brücke" abgeschätzt.

Als Trägergas für die Auftrennung der beiden Wasserstoffisomeren fungierte Helium. Beide Gase wurden in einem reduzierenden Kupferturm und mit Kieselgel vorgereinigt. In einer Kühlfalle, die mit Linde 5A Molekularsieb gefüllt war und auf 77°K gekühlt war, wurden letzte Verunreinigungen ausgefroren. Die chromatographische Säule war ein 500 mm langes Glasrohr mit 3.5 mm lichter Weite. Als Säulenfüllung wurde zunächst ein eisenfreies Molekularsieb vom Faujasit-Typ nach einer Vorschrift von Turkevich und Ciborowski<sup>7</sup> hergestellt, dessen BET-Oberfläche 208 m<sup>2</sup>/g betrug. Bei der Präparation des Molekularsiebs wurde jede Verunreinigung mit paramagnetischen Ionen peinlichst vermieden. Mit dieser Säulenfüllung wurde bei 77°K eine Trennung von *p*- und *o*-Wasserstoff erreicht, eine gegenseitige Umwandlung jedoch nicht beobachtet. Das spezifische Retentionsvolumen für *p*-H<sub>2</sub> betrug 186.5 ± 13 ml/g; für *o*-H<sub>2</sub> betrug es 286 ± 20 ml/g. Der Wasserstoff wurde in einem mit Cu<sub>2</sub>O gefüllten geheizten Glasrohr zu Wasser verbrannt und dieses von einer Wärmeleitfähigkeitszelle angezeigt.

Durch eine Dotierung des Molekularsiebes mit Ni<sup>2+</sup>-Ionen wurden in diesen Träger paramagnetische Zentren eingebaut, die eine Spinklappung im H<sub>2</sub>-molekül ermöglichen. Die Dotierung betrug 12 · 10<sup>-6</sup> Mol Ni/g, das sind 3.46 · 10<sup>12</sup> Nickelionen pro cm<sup>2</sup> Oberfläche. Durch diese Dotierung wurde zwar das spezifische Retentionsvolumen um etwa 7% erhöht, die relative Retention jedoch nicht verschlechtert. Es zeigte sich aber eine deutliche *o* → *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung.

Die experimentell erhaltenen Chromatogramme wurden nach dem beschriebenen Verfahren ausgewertet. Fig. 2 zeigt eines der experimentell erhaltenen Profile. Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion wurde für die betreffende Temperatur von 77°K aus den Rotationszustandssummen der Wert von 1.0847 berechnet. Die Auswertung der Kurven ergab für die Reaktion *p*-H<sub>2</sub> → *o*-H<sub>2</sub> eine Geschwindigkeitskonstante von 0.00509 ± 0.00073 min<sup>-1</sup>, für die Rückreaktion von 0.00552 ± 0.00079 min<sup>-1</sup>. Nach dieser Auswertung konnte noch zur Kontrolle der Rechnung aus den ermittelten Parametern nach Gleichung 9 und 10 das Profil berechnet werden. Die Kreise in Fig. 2 geben diesen berechneten Profilverlauf wieder.



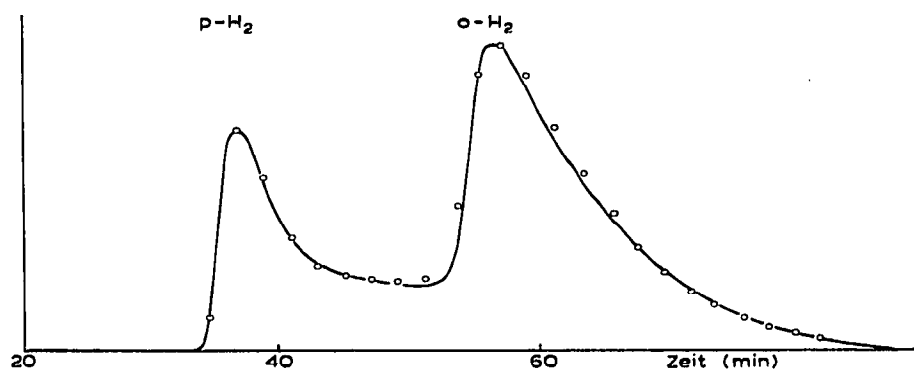


Fig. 2. Chromatogramm der Wasserstoffsomeren  $p\text{-H}_2$  und  $o\text{-H}_2$  bei gleichzeitiger gegenseitiger Umwandlung. —, Experimentell erhaltene Kurve;  $\circ$ — $\circ$ , berechneter Profilverlauf.

*Statische Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der  $o \rightarrow p$ -Wasserstoffumwandlung*

Die Reaktion wurde auch mit einer statischen Methode untersucht. Dabei wurde ein  $\text{H}_2$ -Puls bei Zimmertemperatur auf die mit Ni dotierte Säule aufgegeben. Wenn der  $\text{H}_2$ -Puls sicher ganz im Säulenbereich war, wurde der Trägergasstrom unterbrochen und die Säule auf  $77^\circ\text{K}$  gekühlt. Nach 5 bis 90 min wurde wieder auf Zimmertemperatur erwärmt. Da bei Zimmertemperatur keine Spinumklappung eintritt, konnte die Reaktion nur während der Kühlperiode stattfinden. Nach dem Wiedererwärmen wurde der  $\text{H}_2$ -Puls in eine Trennsäule mit undotiertem Faujasit gespült und dort analysiert. Aus der Verschiebung des  $p\text{-H}_2$ -Anteiles  $x_p$  während der Reaktion wurde die Geschwindigkeitskonstante für diese statischen Bedingungen berechnet. Für eine reversible Reaktion erster Ordnung gilt das Zeitgesetz

$$\frac{1}{1+K} \cdot \ln \left[ \frac{1 - \left(1 + \frac{1}{K}\right) \cdot x_{p,0}}{1 - \left(1 + \frac{1}{K}\right) \cdot x_{p,t}} \right] = k_1 \cdot t \quad (26)$$

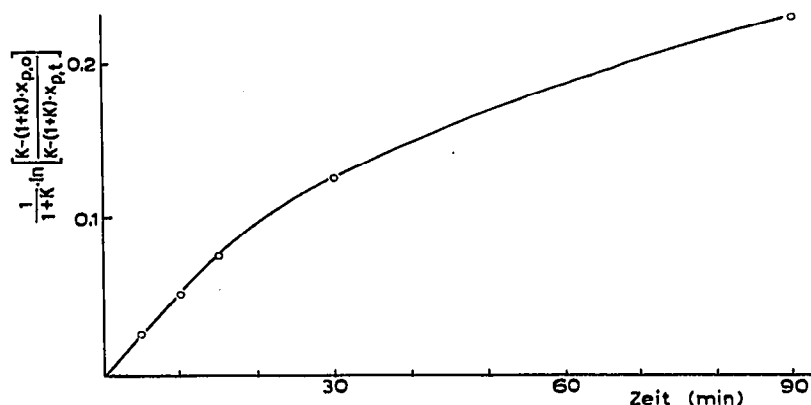


Fig. 3. Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach der statischen Methode.

Fig. 3 zeigt eine Auftragung des Ausdrucks auf der linken Seite von Gleichung 26 gegen die Zeit. Die Steigung dieser Kurve, die der Geschwindigkeitskonstanten entspricht, ist bei geringen Kontaktzeiten etwa  $0.005 \text{ min}^{-1}$ . Da das katalytisch aktive Nickel beim Ionenaustausch vermutlich nur an den Kornoberflächen deponiert wird, täuscht bei längeren Kontaktzeiten der mangelnde Massentransport bei der statischen Methode eine zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit vor. Dies kommt in Fig. 3 durch das Umbiegen der Kurve bei längeren Kontaktzeiten zum Ausdruck.

#### DANK

Die zu dieser Arbeit notwendigen Berechnungen wurden an einem Hewlett-Packard 9730 Tischrechner am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck durchgeführt.

#### SYMBOLE

$c_t$	Mengenstrom aus der Säule, Masse/Zeit
$m, m_A, m_B$	Aufgabemenge, Masse
$\Phi$	Elutionsprofil einer reinen Substanz
$A, \kappa, \nu$	Parameter der Elutionskurve
$t_a$	Retentionszeit des ersten Durchbrechens aus der Säule, Zeit
$t_{\max}$	Retentionszeit des Maximums, Zeit
$t_h$	Retentionszeit der halben Maximalkonzentration an der Rückfront, Zeit
$t_A, t_B$	Retentionszeit des Peakschwerpunkts von A bzw. B
$x = t/t_a - 1$	relativer Zeitparameter
$r = t_B/t_A$	relative Retention
$V_m = m_B/m_A$	Aufgabemengenverhältnis
$k_1, k_2$	Geschwindigkeitskonstanten der Hin- bzw. Rückreaktion, $\text{Zeit}^{-1}$
$K = k_2/k_1$	Gleichgewichtskonstante der Reaktion
$S_t$	Schreibersignal zur Zeit $t$
$\bar{t} = (t_{A,\max} + t_{B,\max})/2$	

#### ZUSAMMENFASSUNG

Für die Peakform einer reinen Substanz bei nichtlinearer Chromatographie wird eine einfache explizite Beziehung angegeben, deren Parameter leicht aus drei Punkten des Profils errechnet werden können. Mit dieser Beziehung kann das Durchbruchprofil bei nichtlinearer Chromatographie zweier sich ineinander umwandelnder Komponenten berechnet werden. Umgekehrt können aus einem experimentellen Konzentrationsprofil die Werte für die Geschwindigkeitskonstante, die Retentionszeiten der reinen Komponenten und das Verhältnis der Aufgabemengen ermittelt werden. Für die gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit von  $p\text{-H}_2$  und  $o\text{-H}_2$  wurden mit dieser Methode und mit einer statischen Methode übereinstimmende Werte gefunden.

## LITERATUR

- 1 R. Kramer, *J. Chromatogr.*, 107 (1975) 241.
- 2 O. Grubner, *Advan. Chromatogr.*, 8 (1968) 173.
- 3 *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 1955, p. 278.
- 4 J. Ranft, *Fortran Programmierung und numerische Methoden für Naturwissenschaft und Technik*, Teubner, Leipzig, 1972, S. 56.
- 5 R. A. Keller und J. C. Giddings, *J. Chromatogr.*, 3 (1960) 205.
- 6 L. Bachmann, E. Bechtold und E. Cremer, *J. Catal.*, 1 (1962) 113.
- 7 J. Turkevich und S. Ciborowski, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3208.