

Gaschromatographie

Von Prof. Dr. ERIKA CREMER*) und Dr. L. ROSELIUS

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck

Es wird ein Überblick über die Entwicklung der Gaschromatographie sowie eine Beschreibung des Prinzips und der experimentellen Methodik gegeben. Die für ein Chromatogramm charakteristischen Größen — wie Durchbruchzeit, Verzögerungszeit, Verweilzeit, Halbwertsbreite, R_F -Wert und Retentionsvolumen — werden sowohl nach der kinetischen wie nach der thermodynamischen Betrachtungsweise eingeführt. Die Beziehungen dieser Größen zueinander sowie zu den als Maß der Trennschärfe oder Güte der Säule benutzten Größen werden dargelegt. Neuere Experimente der Autoren betreffen die Trennung der Gase Sauerstoff und Stickstoff, die Bestimmung der Adsorptionswärmen der Edelgase an Aktivkohle und die Testung von Katalysatoroberflächen.

I. Historischer Überblick

Nach der Wiederentdeckung der Tswett'schen Methodik¹⁾ durch R. Kuhn und E. Lederer²⁾ hat sich die Chromatographie schnell und vielgestaltig entwickelt. Unter den Begriff „Gaschromatographie“ fallen alle diejenigen chromatographischen Methoden, bei denen die als bewegliche Phase fungierende traditionelle Flüssigkeit durch ein strömendes Gas ersetzt wurde. Obgleich die Nutzbarmachung des Phänomens der Adsorption aus dem Gasraum schon Jahrzehnte zurückliegt³⁾ und sich bereits in dem 1931 erschienenen Buch von P. Schuftan⁴⁾ diesbezügliche Anwendungen finden, wurde die eigentliche Übertragung des chromatographischen Prinzips auf die Trennung von Gasen erst auffallend spät verwirklicht.

Die ersten auf Adsorption beruhenden Gastrennungsmethoden waren im Gegensatz zur Flüssigkeitschromatographie rein statischer Natur und arbeiteten diskontinuierlich in einem getrennten Adsorptions- und Desorptionsprozeß⁵⁾.

Einen großen Erfolg erzielte K. Peters⁶⁾ mit der quantitativen Trennung und Reindarstellung von Edelgasen durch Desorption unter vermindertem Druck. Die hohe Reinheit der gewonnenen Edelgase erlaubte sogar eine Neubestimmung ihrer physikalischen Konstanten. Durch mehrfache Adsorption und Desorption bestimmten Damköhler und Kahle⁶⁾ 1935 den Krypton- und Xenon-Gehalt der Luft. Ein ähnliches, immer noch streng diskontinuierlich arbeitendes Trennverfahren finden wir später bei Ferber und Luther⁷⁾.

Durch Eucken⁸⁾ und seine Schule wurden die theoretischen Grundlagen zur Entwicklung der Gaschromatographie geschaffen. Die bis dahin bekannten Adsorptionstrennungen wurden studiert und neue Trennmethoden entwickelt (Küchler und Weller⁹⁾, Wicke¹⁰⁾). Eucken und Knick⁸⁾ erreichten eine eindeutige Kolonnenwirkung dadurch, daß sie ihre Kolonne langsam und in Längsrichtung fortschreitend erwärmten und somit eine kontinuierliche Desorption erzielten. Diese Methodik wird auch heute noch vielfach bei gaschromatographischen Trennungen angewendet, wenn eine Verengung des gaschromatographischen Spektrums erwünscht ist.

Bei Henjes¹¹⁾, Edse und Harleck¹²⁾ zeigen sich die ersten Kombinationen der ursprünglich getrennten Adsorptions- und Desorptionsprozesse, die bereits zum modernen Kolonnenprinzip überleiten.

*) Prof. Dr. Paul Günther, Karlsruhe, zum 65. Geburtstag am 6. Dezember 1957 mit herzlichsten Glückwünschen gewidmet. Nach einem Vortrag auf dem 21. DECHEMA-Kolloquium, Frankfurt a. M., 23. März 1956.

¹⁾ M. Tswett, Ber. dtsch. chem. Ges. 24, 316 [1906].

²⁾ R. Kuhn u. E. Lederer, ebenda 64, 1349 [1931].

³⁾ H. Dohse u. H. Mark: Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. 3. Bd., I, Leipzig 1933.

⁴⁾ Vgl. P. Schuftan: Gasanalyse in der Technik; Leipzig 1931.

⁵⁾ K. Peters u. K. Weil, Z. physik. Chem. (A) 148, 1 [1930]; K. Peters, ebenda (A) 180, 44 [1937]; K. Peters u. W. Lohmar, diese Ztschr. 50, 40 [1937]; Z. physik. Chem. (A) 180, 51 [1937].

⁶⁾ G. Damköhler, Z. Elektrochem. 41, 74 [1935]; G. Damköhler u. H. Theile, Chemie 56, 353, 354 [1943]. Beih. Z. Ver. dtsch. Chemiker Nr. 49.

⁷⁾ E. Ferber u. H. Luther, diese Ztschr. 53, 31 [1940].

⁸⁾ A. Eucken u. H. Knick, Brennstoff-Chem. 17, 241 [1936].

⁹⁾ L. Küchler u. O. G. Weller, Mikrochem. verein. Mikrophim. Acta XXVI, 44 [1939].

¹⁰⁾ E. Wicke, Kolloid.-Z. 86, 295 [1939]; 90, 156 [1940]; 93, 129 [1940]; Oel u. Kohle verein. Erdöl u. Teer 37, 405 [1941].

¹¹⁾ R. Henjes, ebenda 34, 1079 [1938].

¹²⁾ R. Edse u. P. Harleck, diese Ztschr. 52, 32 [1939]; 53, 210 [1940].

Hesse und Mitarb.¹³⁾ taten zur Entwicklung der Gaschromatographie einen weiteren Schritt, indem sie bei ihrer Methode der Adsorptions-Destillation ein strömendes Spülgas verwandten, dem die Rolle eines Eluierungsmittels zukam. Im präparativen Maßstab gelang die Trennung von binären Gemischen, selbst wenn sie im azeotropen Verhältnis vorlagen. Äußerlich unterschied sich die von Hesse verwandte Anordnung kaum von einer Destillationsapparatur, jedoch mit dem wesentlichen Unterschied, daß die Fraktionierkolonne statt mit Raschig-Ringen oder ähnlichem bei der Adsorptions-Destillation mit einem Adsorbens wie Kieselgel oder Aktivkohle gefüllt wurde. Während der Destillation wurde die ganze Apparatur von einem Gas durchströmt, welches die in der Kolonne teils kondensierten, teils adsorbierten Komponenten beim Wiederverdampfen weiter transportierte.

In der Euckenschen Schule standen Bemühungen um eine Theorie der Elutionsentwicklung in den folgenden Jahren im Vordergrund. Eine solche Theorie hat in erster Linie den Einfluß der verschiedenen Formen der Adsorptionsisothermen auf die Konzentrationsverhältnisse in der durchströmten Schicht zu berücksichtigen. Wir verdanken namentlich E. Wicke¹⁴⁾ grundlegende Untersuchungen solcher Konzentrationsprofile von Gasgemischen, die sich beim Durchströmen einer Adsorbenschicht ausbilden und durch Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gases über der Adsorptionsschicht bestimmt wurden.

Der Grundstein zur heutigen Gaschromatographie als Trennmethode wurde von Damköhler und Theile⁶⁾ gelegt. Sie brachten das zu trennende Gemisch als Flüssigkeit auf eine Adsorptionssäule auf. Durch den Strom eines inerten Gases wurden die Substanzen durch die Säule getrieben und traten am andern Ende getrennt aus. Die Autoren beschreiben u. a. Trennungen von Methyl- und Äthylalkohol sowie von Benzol und Cyclohexan (Trenndauer 1 bis 6 Stunden).

Von anderer Seite her förderte S. Claesson¹⁵⁾ die Gaschromatographie. Seinen Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen Adsorptionsisothermen einerseits und den bei der Frontanalyse ausgewerteten Durchbruchzeiten andererseits, folgte die wichtige Einführung der Verdrängungsentwicklung in die Gaschromatographie. Während die Frontanalyse Gemische liefert, die umständlich und nur mit einigem rechnerischen Aufwand analytisch zu verwerten sind, können die in integraler Form vorliegenden Verdrängungsdiagramme leicht ausgewertet werden. Prinzipielle Schwierigkeiten bereitet jedoch die quantitative Trennung der einzelnen Gase wegen der unvermeidlich auftretenden Überlappungsfractionen.

1946–51 wurde in Innsbruck eine empfindliche gaschromatographische Methode ausgearbeitet, die eine vollständige Trennung sowie gleichzeitig eine qualitative und

¹³⁾ G. Hesse u. H. Eilbrecht, Liebigs Ann. Chem. 546, 405 [1941].

¹⁴⁾ E. Wicke, Chemie-Ing.-Techn. 19, 15 [1947].

¹⁵⁾ St. Claesson, Ark. Kemi, Mineralog. Geol. Ser. A 23 Nr. 1 [1946]; Discuss. Faraday Soc. 7, 34 [1949].

quantitative Analyse erlaubt^{16, 17, 18, 19}). Die wichtigsten Abhängigkeitsverhältnisse von Konzentration, Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur wurden geprüft. Die Einführung der Adsorptionswärmen als charakteristischer Größen gestattet gegenüber früheren empirischen Reihenfolgen²⁰) die Einordnung der trennbaren Gase in eine physikalisch sinnvolle Stufenleiter, das sogenannte „Gaschromatographische Spektrum“ (Trenndauer meist wenige Minuten).

Diese Methode bezeichnet man nach der heute üblichen Terminologie als „Eluierende Gaschromatographie“. Sie wurde in den folgenden Jahren in vieler Hinsicht verbessert. So gelang es *Turkeltaub*²¹) und Mitarbeitern bereits 1951, in einem Arbeitsgang Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Butan und Isobutylen durch eine kombinierte Elutions- und Temperaturgradiententwicklung (Chromatothermographie) zu trennen. Sehr ausführliche und systematische Untersuchungen über die Trennung einer großen Zahl organischer und anorganischer Gase hat *Janak*²²) vorgenommen und die Methode für spezielle Anwendungsgebiete verfeinert. *N. H. Ray*²³) in England sowie *Patton, Lewis und Kaye*²⁴) in den USA bedienten sich ähnlicher Techniken.

1952 nahm die Gaschromatographie mit der Einführung des Verteilerprinzips durch *James und Martin*²⁵) einen weiteren bedeutsamen Aufschwung. Die ersten an reinen Adsorbentien gewonnenen Chromatogramme von Mehrstofftrennungen wiesen eine störende Asymmetrie der Kurven auf, die die Trennschärfe der Adsorptionskolonnen herabsetzte. Überzieht man hingegen das Adsorbens mit einer flüssigen Schicht, so erhält man auch bei höheren Konzentrationen noch symmetrische Profile. Außerdem bietet die Benützung fixierter flüssiger Phasen größere experimentelle Variationsmöglichkeiten für die Gaschromatographie.

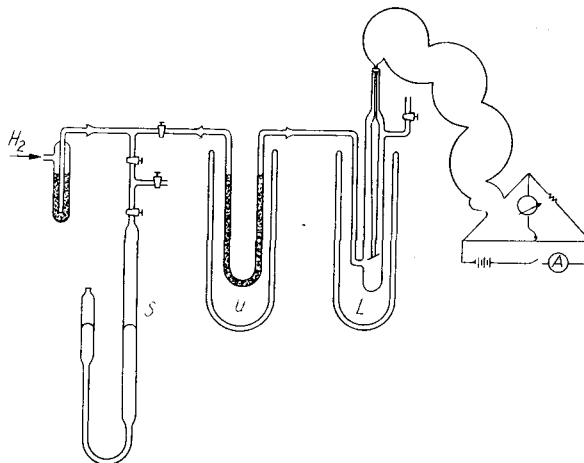
Heute erlauben moderne, im Handel erhältliche Apparate²⁷) einwandfreie Gemischanalysen bis zu zehn Komponenten, was besonders in der Petroleumchemie als bemerkenswerter Fortschritt empfunden wurde. Dauerte eine komplizierte Benzinanalyse mit mehreren Isomeren und ähnlich siedenden Homologen früher zwei bis drei Tage, so kann dieselbe Aufgabe mit einem für Routineanalysen konstruierten Gaschromatographen in weniger als einer Stunde gelöst werden.

Die über Verteilungschromatographie erschienenen Arbeiten sind durch das Interesse der Petroleumindustrie an dieser Frage so zahlreich geworden, daß wir im Rahmen

dieses Überblickes nur auf zusammenfassende Referate verweisen können^{28, 29, 30}).

II. Experimentelle Methode und Beispiele

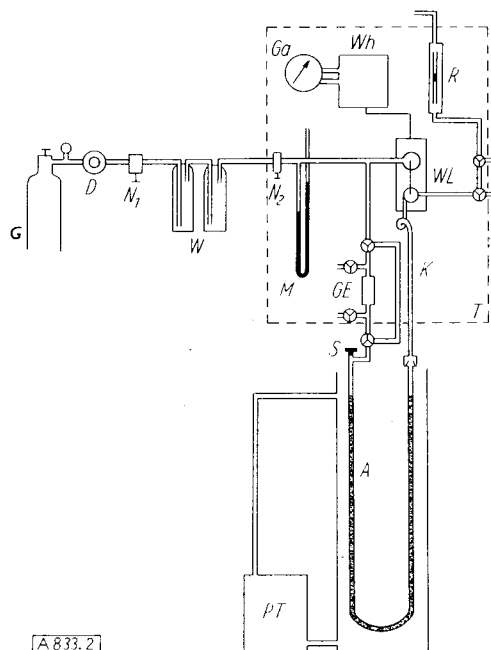
Das Prinzip der heute am häufigsten angewandten, eluierenden Gaschromatographie ist das Folgende: Die zu trennenden Substanzen werden gasförmig (oder auch als Flüssigkeitstropfen) auf eine Adsorptionssäule aufgebracht, die laufend von einem Trägergas (H_2 , N_2 , CO_2 u. a.) durchspült wird, wobei die Registrierung der getrennt durch-



A 833.1

Bild 1

Einfache Laboratoriums-Apparatur für gaschromatographische Trennung und quantitative Analyse nach *Cremer und Prior*¹⁶). S = Vorrat des zu trennenden Gemisches; U = mit Adsorbens gefüllte Säule; L = Wärmeleitfähigkeitszelle (relativ zu U vergrößert gezeichnet)



A 833.2

Bild 2

Weiterentwickelte Apparatur, mit der die in den Bildern 4, 8, 12, 13 und 15 wiedergegebenen Messungen ausgeführt wurden³¹). G Gasvorratsflasche, D Druckregler, N Nadelventile, W Waschflaschen, M Manometer, GE Gaseinlaßsystem, S Serumflaschenverschluß zur Injektion von Flüssigkeiten, A Adsorptionskolonne, K Kupferkapillare, WL Wärmeleitfähigkeitsblock, T Thermostatenkammer, P Probeentnahme, R Rotameter, Wh Wheatstonesche Brücke, Ga Galvanometer, PT Pumpenthermostat

²⁸) C. Phillips: Gaschromatographie, Butterworths Scientific Publ., London 1956.

²⁹) VPC-Symposium 1956, London; vgl. D. H. Desty u. C. L. A. Harbourn, „Vapour Phase Chromatography“. Proceedings of the Symposium sponsored by the Hydrocarbon Research Group of the Institute of Petroleum, London 1956. Butterworths Scientific Publ., London 1957.

³⁰) W. Leithe, Österr. Chemiker-Ztg. 58, 141 [1957].

³¹) L. Roselius, Dissert. Innsbruck Juli 1957.

¹⁶) F. Prior, Dissert. Innsbruck, März 1947; Vortrag auf der Tagung österr. Chemiker, Linz 1949; Ref. Österr. Chemiker-Ztg. 51, 161 [1950]; E. Cremer u. F. Prior, Z. Elektrochem. 55, 66 [1951].

¹⁷) E. Cremer, Diskussionsbemerkg. z. Vortrag Hesse, Dtsch. Bunsen-Ges., Marburg 1950; Z. Elektrochem. 55, 65 [1951].

¹⁸) E. Cremer, Vortrag auf d. Intern. Mikrochem. Tagung, Graz 1950; E. Cremer u. R. Müller, Mikrochim. Acta 36/37, 553 [1951].

¹⁹) E. Cremer u. R. Müller, Z. Elektrochem. 55, 217 [1951].

²⁰) G. Hesse: Adsorptionsmethoden im chem. Laboratorium, W. de Gruyter-Verlag 1943.

²¹) N. M. Turkeltaub, J. analyt. Chem. URSS 5, 200 [1950]; N. M. Turkeltaub, A. A. Zuchovickij, O. V. Zolotareva u. V. A. Sokolov, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 77, 435 [1951].

²²) J. Janak, Chem. Listy 47, 464, 700, 817 [1953]; 49, 1403 [1955] sowie ebenda (29), 235, 247.

²³) N. H. Ray, J. appl. Chem. J, 21, 82 [1954].

²⁴) H. W. Patton, J. S. Lewis u. W. I. Kaye, Analytic. Chem. 27, 2, 170 [1955].

²⁵) A. T. James u. A. J. P. Martin, Biochem. J. 50, 679 [1951]; A. T. James, ebenda 52, 242 [1952]; A. T. James, A. J. P. Martin u. G. Howard Smith, ebenda 52, 238 [1952]; A. T. James u. A. J. P. Martin, Analyst 77, 915 [1952]; Brit. Medical Bull. 1954, 170.

²⁶) A. J. P. Martin u. R. L. M. Synge, Biochem. J. 35, 1385 [1941].

²⁷) Siehe z. B. Perkin-Elmers: Instrument News, Bd. 6, No. 4 [1955]. H. H. Hausdorff, ebenda (29), S. 377; Beckman Instruments G.m.b.H. München, Gaschromatography Manual; Virus K.G., Bonn; Kipp and Zonen, Delft, u. a.

brechenden Substanzen gleichzeitig mit einer quantitativen Bestimmung durch ein Anzeigegerät (meist eine Wärmeleitfähigkeitszelle) nach dem Durchbruch hinter der Säule vorgenommen wird.

Eine einfache, in jedem Laboratorium leicht erstellbare Apparatur, die nach diesem Prinzip arbeitet und mit der z. B. die Trennung und quantitative Bestimmung einiger früher schwer trennbaren Kohlenwasserstoffe durchgeführt werden konnte, zeigt Bild 1. Sie stammt aus dem Jahre 1946. Bild 2 zeigt eine weiterentwickelte Form, wie wir sie heute verwenden³¹⁾. Das Prinzip ist das gleiche geblieben.

Die Wärmeleitfähigkeitsmessung ist zu einer Differentialmethode entwickelt worden. Um eine scharfe Anzeige zu erhalten, werden statt des Drahtes (in L, Bild 1) punktförmige Resistoren²⁷⁾ verwendet. Die Meßzelle sowie das Verbindungsrohr zwischen Säule und Zelle besitzen ein kleineres Volumen und die Adsorptionssäule eine größere Länge. Die Temperatur wird durch Thermostaten konstant gehalten, die Strömung durch Einbau von Strömungsmessern kontrolliert. Als Beispiel für das Arbeiten der Apparatur nach Bild 1 sei die Trennung von Acetylen, Äthylen und Luft bei 18 °C¹⁸⁾ angeführt (Bild 3). Es handelt sich hier um eine kurze Säule mit relativ grobkörnigem Material. Der nach 12 min durchbrechende Acetylen-Berg ist bereits

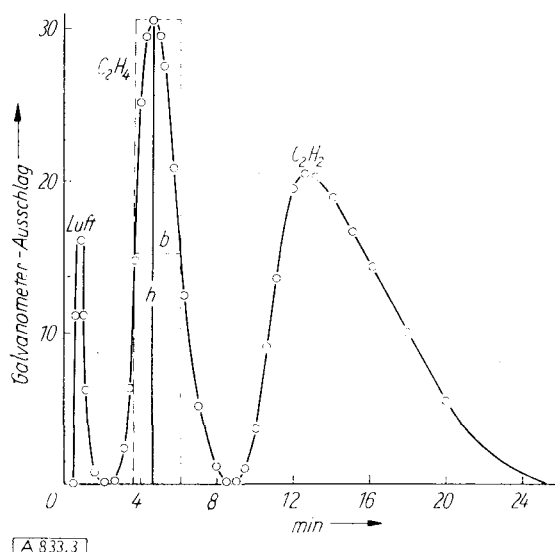


Bild 3

Beispiel einer mit Apparatur Bild 1 vorgenommenen Trennung und Analyse nach der Methode der eluierenden Gaschromatographie; Cremer und Müller¹⁸⁾. Trennung von Luft, C₂H₄, C₂H₂ an Kieselgel mit H₂ als Trägergas

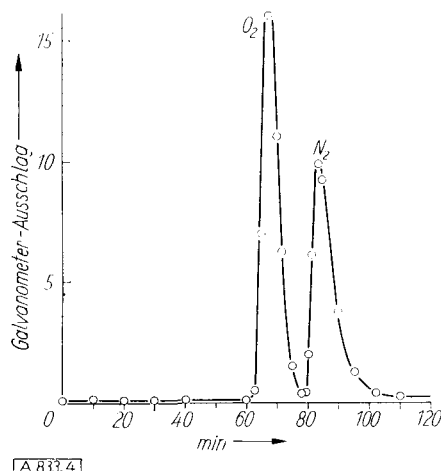


Bild 4

Trennung von Sauerstoff und Stickstoff bei -78 °C und Wasserstoff als Trägergas an Kohle, ausgeführt mit Apparatur Bild 2³¹⁾.

stark verbreitert und das Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff kommt ungetrennt als eine einzige Zacke durch. Mit der Apparatur von Bild 2 gelingt es hingegen, Sauerstoff und Stickstoff zu trennen. Die Temperatur ist tiefer (-78 °C), das Rohr viel länger und entsprechend auch die Durchlaufzeit. Die Verbreiterung der Profile ist aber trotzdem gering (Bild 4).

Es ist heute meist üblich, die Chromatogramme durch automatische Schreiber registrieren zu lassen. Da wir jedoch kein solches Gerät zur Verfügung haben, wurden in allen hier veröffentlichten Kurven die in gewissen Zeitintervallen gemessenen Galvanometerausgänge als Meßpunkte eingetragen und die Kurven von Hand gezeichnet.

III. Gaschromatographie als quantitative Analyse. Bedeutung der Halbwertsbreite

Da der Galvanometerausgang des Gerätes der Gaskonzentration proportional ist, läßt sich durch Ausplanimetrieren des Flächeninhaltes einer Zacke die Gasmenge quantitativ bestimmen¹⁸⁾. Um den Faktor f festzustellen, mit dem man die erhaltene Fläche multiplizieren muß, um die Substanz in Gramm zu erhalten, eicht man einmal mit einer genau bekannten Menge. Es genügt meist, den Flächeninhalt der Zacke aus dem Produkt von Halbwertsbreite (b) und Höhe (h) zu bestimmen (vgl. Bild 3). Man erhält also die Menge m in Gramm nach der Gleichung:

$$m = f \cdot b \cdot h$$

Befindet man sich im Gebiete des linearen Verlaufes der Adsorptionsisotherme, so sind die Profile annähernd symmetrisch und lassen sich durch eine Gauss-Kurve darstellen. Bild 5 zeigt den Durchbruch verschiedener Mengen Kohlen-

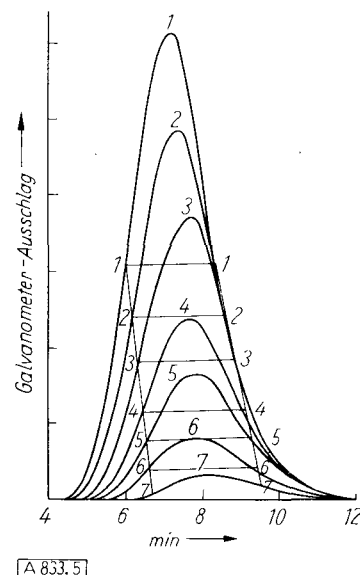


Bild 5

Chromatogramme verschiedener Mengen von Kohlensäure an Kieselgel bei 20 °C und mit Wasserstoff als Trägergas. Aufgabe bei Kurve 1 0,4 mg, bei Kurve 7 0,03 mg CO₂. Messungen von Haupt³²⁾ mit einer Apparatur nach Bild 1

säure durch eine mit Blaugel beschickte Säule bei konstant gehaltener Strömungsgeschwindigkeit³²⁾. Die Durchbruchzeit t_m der Maxima zeigt bei den größeren Mengen eine kleine Verschiebung nach kürzeren Zeiten, hat aber bei kleinen aufgegebenen Mengen — sonst konstante Bedingungen vorausgesetzt — einen für die jeweilige Substanz charakteristischen Wert. Bezeichnet man mit t_0 die Zeit, die das Trägergas zum Durchströmen der Säule braucht, (am besten gemessen durch Beifügung einer Spur eines sehr wenig adsorbierbaren Gases, das dann nach der Zeit t_0 als

³²⁾ R. Haupt, Als Teil einer Dissert. am hiesigen Institut durchgeführte Messungen, die sich bis in den Bereich von 0,1-1 γ erstrecken.

erste Zacke durchtritt (z. B. Helium oder Stickstoff), so kann man für jede durchbrechende Komponente eine charakteristische Verzögerungszeit (Δt , in früheren Arbeiten mit t_n bezeichnet¹⁸⁾) angeben:

$$\Delta t = t_m - t_0 \quad (1)$$

Bild 5 zeigt, daß die Halbwertsbreite von der aufgegebenen Menge fast unabhängig ist. Vergleicht man die Halbwertsbreiten b verschiedener Substanzen auf derselben Säule (z. B. in Bild 3 und 4), so läßt sich die Beziehung aufstellen¹⁹⁾:

$$b = \alpha t_m \quad (2)$$

Der Faktor α gibt also an, wie stark in einem Chromatogramm die Breite der Zacken mit der Durchbruchzeit anwächst. Da die Verbreiterung die Trennung erschwert, ist $1/\alpha$ ein Maß für die Güte der Säule. Je kleiner α , desto bessere Trenneffekte kann man erzielen. So ist in Bild 3 $\alpha = 0,5$, in Bild 4 $\alpha = 0,09$.

IV. Konzentrationsprofile bei Adsorptionschromatographie

Hat man gute Adsorptionsmittel und relativ viel aufgebene Substanz, so erhält man Profile wie sie in Bild 6¹⁹⁾ dargestellt sind. Man kann daraus entnehmen, daß bereits eine gegenseitige Behinderung der adsorbierten Molekeln

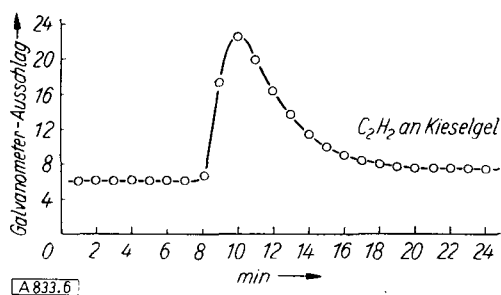


Bild 6
Beispiel eines unsymmetrischen Konzentrationsprofils;
Cremer und Prior¹⁶⁾

durch Platzversperrung eingetreten ist. Die Form der Konzentrationsverteilung wurde schon bei der Flüssigkeitschromatographie eingehend³³⁻³⁶⁾ diskutiert.

Bild 7 soll die Verhältnisse in der Adsorptionsschicht veranschaulichen. Die als Kreise gezeichneten Molekeln seien zunächst alle adsorbiert. Es möge Molekel 1 zufällig als erste verdampfen. Sie wird dann vom Strom mitge-

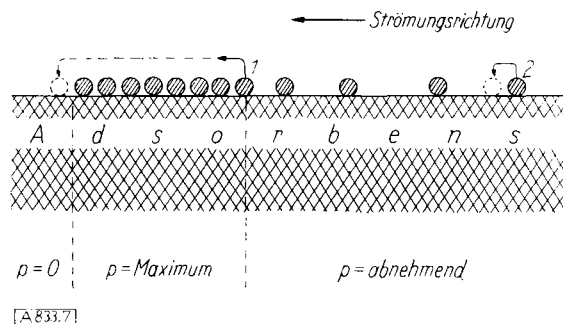


Bild 7
Skizze zur Erklärung des Zustandekommens frontscharfer Konzentrationsprofile (p = Druck im Gasraum über dem Adsorbens)

³³⁾ J. N. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 62, 1583 [1940].

³⁴⁾ Don de Vault, ebenda 65, 532 [1943].

³⁵⁾ J. Weiss, J. chem. Soc. [London] 1943, 297.

³⁶⁾ E. Glückauf, ebenda 1947, 1303; Discuss. Faraday Soc. 7, 34 [1949].

nommen und wandert mit diesem, also sehr schnell, an die vordere Grenze der belegten Schicht. Erst hier findet sie wieder eine freie Oberfläche, an der sie sofort wieder adsorbiert wird. Wir haben also einen schroffen Übergang von einer nicht belegten Oberfläche zu einer dichtbelegten und eine entsprechend scharfe Durchbruchfront in der Gasphase. Zufällig zurückgebliebene Molekeln, wie etwa Molekel 2, wandern viel langsamer als die Molekeln in der Nähe der Front. Die ersteren finden bereits in unmittelbarer Nähe wieder freie Plätze, um adsorbiert zu werden. Sind Zentren verschiedener Stärke vorhanden, so können Nachzügler besonders lange aufgehalten und besonders gründlich vereinsamt werden. Dies führt zu einem Breiterwerden der Zacke, zur Ausbildung des sogen. „tails“, der natürlich eine gute Trennung verhindert und daher unerwünscht ist.

Zur Vermeidung dieser Erscheinung ist es günstig, die Oberfläche des Adsorbens zu homogenisieren. Dies kann z. B. durch Sintern geschehen oder auch dadurch, daß man durch stark adsorbierbare Stoffe die aktivsten Adsorptionszentren vergiftet.

V. Übergang von der Adsorptions- zur Verteilungschromatographie

Bringt man sehr viel einer stark adsorbierbaren Substanz auf die Unterlage, so führt dies zur Ausbildung geschlossener Schichten, die schließlich das Adsorbens völlig bedecken. Wir kommen so kontinuierlich in das Gebiet der Verteilungschromatographie, die von Martin und Synge 1942²⁶⁾ in die Flüssigkeitschromatographie und von Martin und James 1952²⁵⁾ in die Gaschromatographie eingeführt wurde. Doch beschreiben bereits Damköhler und Theile 1943, daß sie ihr Adsorbens mit Glycerin imprägnierten. Sie dürften in diesem Falle schon ein Verteilungschromatogramm erhalten haben.

Es ist für das Trennungsprinzip auch nicht wesentlich, ob die Verzögerung durch Aufenthalt einer Molekel in der Adsorptionsschicht oder in einer das Adsorbens bedeckenden Schicht einer anderen Substanz bewirkt wird. Der Übergang von einem zum anderen Mechanismus geschieht oft unmerklich. So sind z. B. die von Müller¹⁹⁾ 1949 ausgeführten Trennungen an feuchtem Kieselgel bereits nach dem Mechanismus der Verteilungschromatographie verlaufen.

Bild 8 zeigt sehr deutlich einen solchen Übergang von der Adsorptionschromatographie zur Verteilungschromato-

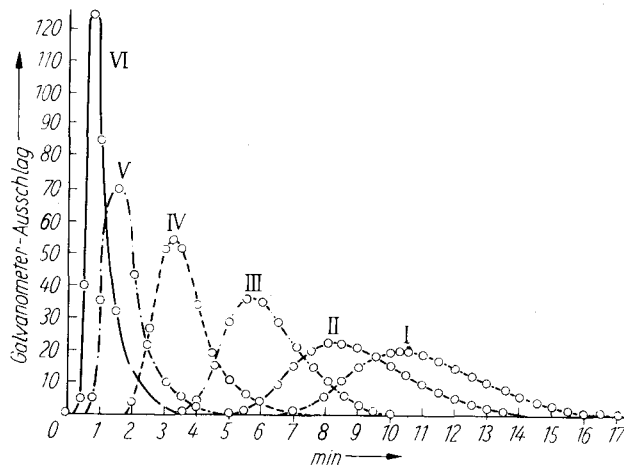


Bild 8
CO₂-Testchromatogramme für Kieselgel mit verschiedener Vorbelegung mit Wasser⁴²⁾; Trägergas H₂

graphie, wobei von rechts nach links der Wassergehalt des verwendeten Silicagels (Blaugel) steigt. Von Kurve IV ab war ein Farbumschlag nach rot wahrzunehmen. Bild 9 zeigt eine Kurve, die es erlaubt, den Wassergehalt von Kieselgel aus den Durchbruchzeiten zu ermitteln.

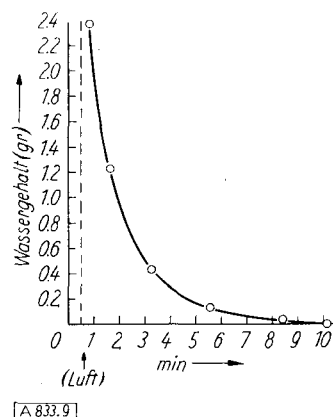


Bild 9

Aus Bild 8 erhaltene Eichkurve für die Abhängigkeit zwischen Durchbruchzeit des CO_2 und der Wasserbeladung auf SiO_2^{42})

Die Theorie der Verteilungschromatographie ist derjenigen der Adsorptionsschromatographie analog und läßt sich auch rechnerisch (bei Vorliegen linearer Adsorptionsisothermen) weitgehend ähnlich behandeln. An Stelle der Adsorption am festen Körper tritt die Lösung in einer Flüssigkeitsschicht. Bei der Verteilungschromatographie ergibt sich der besondere Vorteil, daß selbst bei höheren Konzentrationen meist keine Blockierung und somit kein „tailing“ auftritt. Auch sind Lösungsgleichgewichte vielfach bekannt und ihre thermodynamischen Daten meist leichter zu ermitteln als die entsprechenden Größen bei der Adsorption, die in dem mengenmäßig sehr kleinen und ungemein subtilen Bereich der Oberfläche vor sich geht.

VI. Theoretische Behandlung

Im folgenden sollen zwei Betrachtungsweisen auf den Vorgang der Trennung durch Gaschromatographie angewendet und die sich daraus ergebenden formelmäßigen Darstellungen verglichen werden.

Es handelt sich dabei einmal um kinetische Vorstellungen, bei denen das Verhalten einer einzelnen Molekel zeitlich verfolgt wird^{16, 17, 18}) und zum anderen um die von *Damköhler und Theile*⁶) sowie von *Martin und Synge*²⁶) benutzte Annahme des Durchlaufens einer Reihe von Gleichgewichten, wonach die Berechnung mit Hilfe der statistischen Thermodynamik gelingt. Beide Vorstellungen sind sowohl auf die Adsorptions- wie auf die Verteilungschromatographie anwendbar. Die Gleichungen werden unter der vereinfachten Annahme abgeleitet, daß die Molekeln sich gegenseitig nicht beeinflussen, und daß jeder durch die Säule wandernden Substanz eine einheitliche Energie- und Entropiegröße zukommt, durch die der Vorgang charakterisiert wird (einheitliche Adsorptionszentren, konzentrationsunabhängige Lösungswärmen).

1. Kinetische Betrachtung

Wir betrachten eine zunächst im Gasraum befindliche Molekel bei ihrer Wanderung durch die Säule. Sie wird von der mit der linearen Geschwindigkeit $c = s/t_0$ bewegten Phase in Richtung der Strömung mitgenommen, stößt aber hin und wieder an die Wand und wird dort adsorbiert.

Dabei wird sie jedesmal eine Zeit τ festgehalten. d sei der Abstand (in cm) in Längsrichtung der Säule zwischen zwei erfolgreichen Wandstößen. Es ist dann die Zeit, die eine Molekel braucht, um die Länge s zurückzulegen:

$$t_m = t_0 + \tau \cdot \frac{s}{d} \quad (3)$$

Der Quotient s/d , für den man auch t_0/ϑ (ϑ = Zeit zwischen zwei erfolgreichen Wandstößen) setzen kann, ist bei gleicher Säule und gleicher Strömungsgeschwindigkeit konstant, so daß man unter Benützung der Definition (1) erhält:

$$\Delta t = \text{const. } \tau \quad (4)$$

τ hängt nun von der Adsorptionsenergie λ exponentiell ab, so daß für zwei Substanzen, die durch den Index 1 und 2 charakterisiert seien, gilt:

$$\Delta \lambda \equiv \lambda_2 - \lambda_1 = RT \ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} \quad (5)$$

Da man τ als den Kehrwert einer Geschwindigkeitskonstanten auffassen kann, ist es korrekter, statt der Differenz der Adsorptionsenergien diejenige der freien Energien beim Desorptionsvorgang zu setzen. Bedienen wir uns der Schreibweise von *Eyring*³⁷), so ist

$$k = \frac{1}{\tau} = k' \cdot e^{-G^\ddagger/RT} = k' \cdot e^{-H^\ddagger/RT} \cdot e^{S^\ddagger/R} \quad (5a)$$

(wobei G^\ddagger , H^\ddagger und S^\ddagger die entsprechenden Differenzen der freien Energie, der Enthalpie und der Entropie beim Übergang einer Molekel von der Adsorptionschicht in den Gasraum bedeuten).

Wir wollen jedoch den Ausdruck in der Formulierung (5) beibehalten, da in vielen der betrachteten Fälle der Hauptunterschied in der Adsorptionsenergie liegt. Wo man einen nennenswerten Unterschied in den Adsorptionsentropien annehmen muß, ist es korrekter, G statt λ in die Formel (5) einzusetzen. Da sich die Größe H^\ddagger auf den aktivierten Zustand bezieht, kann sie außer der Adsorptionsenergie λ , die kalorimetrisch gemessen werden kann, noch eine Aktivierungsenergie enthalten, so daß dann $H^\ddagger > \lambda$ ist. Bei physikalischer Adsorption dürfte dieser Unterschied jedoch nicht erheblich sein.

2. Charakteristische Größen zur Kennzeichnung des Chromatogramms

a) Verweilzeit τ , Verzögerungszeit Δt und Retentionsvolumen V_R

Als Verweilzeit wurde oben eine für das System Substanz/Adsorbens charakteristische Größe eingeführt, die unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist. Die Verzögerungszeit

$$\Delta t = t_m - t_0 \quad (1)$$

ist ebenfalls für das betrachtete System charakteristisch, hängt jedoch von der Strömungsgeschwindigkeit ab: je schneller das Gas strömt, umso mehr Zentren werden zwischen zwei erfolgreichen Stößen übersprungen.

Auch bei der statistisch-thermodynamischen Betrachtungsweise wird meist die Zeit des Durchbruchs des Maximums, die dort Retentionszeit („retention-time“ t_R) genannt wird, als charakteristische Größe verwendet. Es ist

$$t_R \equiv t_m \sim \frac{1}{v} \quad (6)$$

Es wird hier, statt der linearen Strömungsgeschwindigkeit (c) des Trägergases im einzelnen Kanal, die in cm/sec anzugeben ist, die Strömungsgeschwindigkeit v in Längsrichtung der Säule in cm³/sec verwendet. Um $v = f(c)$ zu erhalten, muß man c mit dem lichten Querschnitt q der Säule multiplizieren und einen das Verhältnis der linearen Strömungsgeschwindigkeiten in den Poren zur Fortbewegung des Gases in Richtung der Längsausdehnung der Säule berücksichtigenden Faktor

$$\gamma = \frac{t_0}{s} \cdot c \quad (7)$$

³⁷) H. Eyring, S. Glasstone u. K. J. Laidler: „Theory of Rate Processes“, McGraw Hill, New York 1940.

einsetzen. Man erhält somit

$$v = \frac{q}{\gamma} \cdot c \quad (8)$$

Um bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit vergleichbare Angaben zu erhalten, ist es vorteilhaft, statt t_R das Retentionsvolumen V_R anzugeben, das definiert ist durch die Gleichung:

$$V_R \equiv t_R \cdot v \quad (9)$$

Da ferner nach (6) und (1)

$$t_R = t_m = \Delta t + t_0 \quad (10)$$

erhält man

$$V_T = \Delta t \cdot v + t_0 \cdot v \quad (11)$$

Wenn das zweite Glied klein ist, dann ergibt sich unter Berücksichtigung von (4), daß das Retentionsvolumen ungefähr proportional der Verweilzeit ist. Eine exakte Proportionalität zwischen Retentionsvolumen und Verweilzeit ergibt sich dann, wenn man die Definition der Retentionszeit dahingehend abändert, daß man darunter die Verzögerungszeit Δt versteht. Man erhält dann ein korrigiertes Retentionsvolumen:

$$V'_R \equiv \Delta t \cdot v \quad (9a)$$

und somit nach (4)

$$V'_R = \text{const.} \cdot \tau \quad (12)$$

Für genaue Vergleiche, die von den experimentellen Bedingungen unabhängig sein sollen, wird das Retentionsvolumen noch auf 1 g Adsorbens (bzw. auf 1 g der fixierten flüssigen Phase bei der Verteilungschromatographie) reduziert. Außerdem gilt die Angabe unter Normalbedingungen, was bedeutet, daß man die Strömungsgeschwindigkeit mit dem Faktor $\frac{p_B T}{p_0 273}$ multiplizieren muß, wobei p_B der Barometerstand und p_0 der am Säulenende gemessene Druck ist.

Schließlich muß bei langen Säulen wegen der hohen Kompressibilität der Gase auch noch der Druckabfall in der Säule berücksichtigt werden. Ist p_1 der Überdruck am Säulenanfang, so lautet der Korrekturfaktor²⁵⁾:

$$f = \frac{2}{3} \cdot \frac{\left(\frac{p_1^3}{p_0}\right) - 1}{\left(\frac{p_1^2}{p_0}\right) - 1}$$

Das mit allen Korrekturen versehene, auf 1 g feste (flüssige) Phase bezogene Retentionsvolumen ergibt sich somit als:

$$V_g = \Delta t \cdot v \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{p_B}{p_0} \cdot f \cdot \frac{1}{g}$$

b) Verweilzeit und R_f -Wert

Der R_f -Wert hängt mit der Verweilzeit folgendermaßen zusammen: Es ist nach Definition

$$R_f = \frac{\text{Wanderungsgeschwindigkeit des Maximums der Substanz}}{\text{Wanderungsgeschwindigkeit des Trägergases}}$$

Da die Geschwindigkeiten den Durchbruchzeiten umgekehrt proportional sind, erhält man

$$R_f = \frac{t_0}{t_m} \quad (13)$$

und unter Berücksichtigung von (1)

$$R_f = \frac{t_0}{\Delta t + t_0} \quad (14)$$

Unter Einsetzung der Beziehung (4) erhält man:

$$R_f = \frac{1}{\text{const.} \cdot \tau + 1}$$

Wenn das erste Glied im Nenner groß gegen 1 ist, ergibt sich

$$R_f \approx \frac{\text{const.}}{\tau} \sim e^{-\lambda/RT} \quad (15)$$

c) R_f -Wert und Verteilungskoeffizient

Der Verteilungskoeffizient μ ist gegeben durch die Gleichung:

$$\mu = \frac{m_f}{m_{\text{gas}}} \quad (16)$$

wobei m_f die Zahl der Molekeln in der Adsorptionsschicht (bzw. in der flüssigen Phase) ist, m_{gas} diejenige im Gasraum. Der Verteilungskoeffizient gibt auch an, wieviel länger sich eine Molekel in der kondensierten Phase aufhält als im Gasraum. Es ist somit die Durchlaufszeit

$$t_m = (1 + \mu) \cdot t_0 \quad (17)$$

und nach (13) und (17)

$$R_f = \frac{1}{1 + \mu} \quad (18)$$

Der rechte Ausdruck ist gleich der Wahrscheinlichkeit, eine Molekel im Gasraum anzutreffen:

$$p = \frac{m_{\text{gas}}}{m_{\text{gas}} + m_f} = \frac{1}{1 + \mu} \quad (19)$$

Es ist also nach (18) und (19)

$$R_f = p \quad (20)$$

Gl. (17) gibt ferner eine Beziehung zwischen der in der kinetischen Ableitung gebräuchlichen Verzögerungszeit Δt und dem Verteilungskoeffizienten μ :

$$\Delta t = t_0 \cdot \mu \quad (21)$$

Der Verteilungskoeffizient bezieht sich auf ein thermodynamisches Gleichgewicht; er steht also mit der freien Energie G in folgender Beziehung:

$$\mu = e^{G/RT} \quad (22)$$

Aus Gl. (21) und (22) erhalten wir

$$G_1 - G_2 = RT \ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} \quad (23)$$

in Übereinstimmung mit der kinetisch abgeleiteten Formel (5), wenn man dort statt $\Delta \lambda$ $\Delta G = G_1 - G_2$ setzt.

3. Die statistisch-thermodynamische Behandlung und ihre Aussagen über die Halbwertsbreite

Nach der kinetischen Betrachtung wird die Güte einer Säule durch den Unterschied in den freien Adsorptionsenergien $\Delta \lambda \equiv \lambda_1 - \lambda_2$ (bzw. $G_1 - G_2$), den zwei Substanzen besitzen dürfen, um noch getrennt zu werden, charakterisiert. Die statistisch thermodynamische Betrachtungsweise²⁶⁾ verwendet hierfür die Angabe der Zahl der Böden r , die man der chromatographischen Säule zuschreiben kann, wenn man sie, ähnlich wie eine Destillationskolonne, in einzelne Schichten unterteilt, in denen jeweils das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Kondensat eingestellt ist. Diese Charakterisierung bezieht sich jedoch nur auf die Feststellung, daß sich das Verteilungsgleichgewicht einer Substanz r mal zwischen Gasphase und kondensierter Phase ausgebildet hat. Die Bodenzahl gilt nur für eine Substanz und kann nicht wie Gl. (5) oder Gl. (23) über energetische Verhältnisse und Gleichgewichtslage eines Substanzpaares etwas aussagen und damit auch nicht über den zu erwartenden Trenneffekt. Man erhält jedoch eine Aussage über die Halbwertsbreite, die sich als wichtige Größe für die Trennwirkung ergibt.

Die mathematische Behandlung geht von folgendem Bilde aus: Man unterteilt die ganze Säule von der Länge L in Schichten von der Dicke der sog. theoretischen Bodenhöhe (TB, englisch: HETP = „height equivalent to one theoretical plate“)

$$TB = L/r \text{ [cm]}$$

in denen jeweils das Verteilungsgleichgewicht der Substanz A zwischen Kondensat und Gasphase eingestellt sei. Die Strömung sorgt dafür, daß das Gas von einer Schicht in die nächste gebracht wird, in der sich nun wieder das neue Gleichgewicht einstellt. Für den Transport der Substanz A durch alle r -Schichten, d. h. bis zu ihrem Austritt am Ende der Säule, benötigt man ein m -faches ($m = t/t_0$) des Gasvolumens der Säule. Jeder Boden wird also mr -mal ausgewaschen. Diesen Vorgang könnte man sich auch dadurch bewerkstelligt denken, daß man den Gasinhalt jeder Schicht n -mal hintereinander ausschöpft und in die nächstfolgende Schicht überführt. Bei jedem Umschöpfen des Gasinhalts befindet sich nur ein Bruchteil p aller A-Molekeln im Gasraum und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine A-Molekel aus der Säule austritt ist gleich der Wahrscheinlichkeit, daß bei mr -Übergängen die Molekel r -mal im Gasraum war. Diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich aus den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu:

$$P = \frac{n!}{r!(n-r)!} p^r (1-p)^{n-r} \quad (24)$$

Sie ist am größten, wenn die Funktion P ein Maximum hat, d. h. wenn n den Wert erreicht

$$n_{\max} = \frac{r}{p} \quad (25)$$

Sind n , r und $(n-r)$ groß, ergibt sich durch Anwendung der Stirlingschen Formel²⁸⁾:

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \cdot e^{-(px)^2/2r} \quad (26)$$

wobei

$$x = n - n_{\max} \quad (27)$$

(26) hat ein Maximum, wenn die e -Potenz = 1 wird, also für $x = 0$. Wir erhalten somit

$$P_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi r}} \quad (28)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich die Halbwertsbreite b bestimmen, indem man zunächst den Exponenten von (26) als Funktion von t ausdrückt. Unter Berücksichtigung der Gl. (27), (25), (20) und (13) ergibt sich:

$$\frac{(px)^2}{2r} = \frac{p^2 r}{2} \left(\frac{t - t_{\max}}{t_0} \right)^2 \quad (29)$$

Setzt man diesen Wert in (26) ein und ermittelt die beiden t -Werte, für die

$$P = \frac{P_{\max}}{2}$$

ist, so ist ihre Differenz gleich der Halbwertsbreite:

$$b = \frac{2 t_0}{p \sqrt{r}} \sqrt{2 \ln 2}$$

und da nach (17) und (19) $t_m = t_0/p$, erhält man:

$$b = 2 \sqrt{2 \ln 2} \cdot \frac{t_m}{\sqrt{r}} \quad (30)$$

Dieser Ausdruck ist mit Formel (2) identisch, wenn

$$\alpha = \frac{2 \sqrt{2 \ln 2}}{\sqrt{r}}$$

ist. Für $t_0 \ll t_m$ kann man für 2 verschiedene Substanzen entspr. Gl. (1) und Gl. (30) auch setzen:

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} \approx \frac{b_2}{b_1}$$

eine Beziehung, die von Cremer und Müller^{18, 19)} benützt wurde.

Formel (30) erlaubt eine Berechnung der Bödenzahl aus der Halbwertsbreite. Für den praktischen Gebrauch wurde

auf dem Symposium für Gasverteilungschromatographie in London 1956²⁹⁾ eine Näherungsgleichung vorgeschlagen (s. unten):

$$r = 16 \cdot \frac{X^2}{Y^2} \quad (31)$$

wobei X und Y die aus Bild 10 ersichtliche Bedeutung haben.

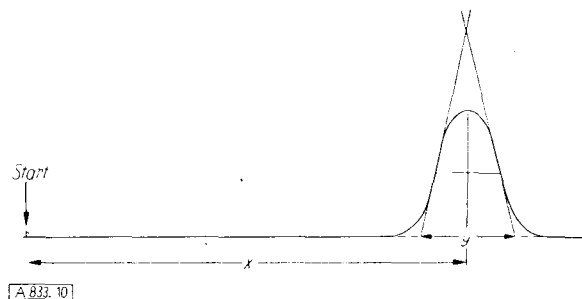


Bild 10
Schema zur näherungsweise Berechnung der Bödenzahl aus einem Chromatogramm

Man überzeugt sich ferner leicht, daß das Produkt aus Halbwertsbreite (b) mal Höhe (h) um $\frac{2 \sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}}$ größer ist als der wahre Inhalt der durch Gl. (26) gegebenen Zacke. Für die quantitative Auswertung der Kurve ist dieser Unterschied jedoch belanglos, da das Äquivalent des Flächeninhaltes in g empirisch festgestellt wird. Benützt man nämlich bei der Auswertung der Eichkurve ebenfalls die vereinfachte Formel $m = f \cdot b \cdot h$, so hebt sich der Fehler heraus.

4. Beziehung zwischen $\Delta \lambda$ (bzw. ΔG) und r

Bild 11 zeigt schematisch zwei Konzentrationsprofile für zwei Substanzen mit den Durchbruchzeiten t_{m1} und t_{m2} ,

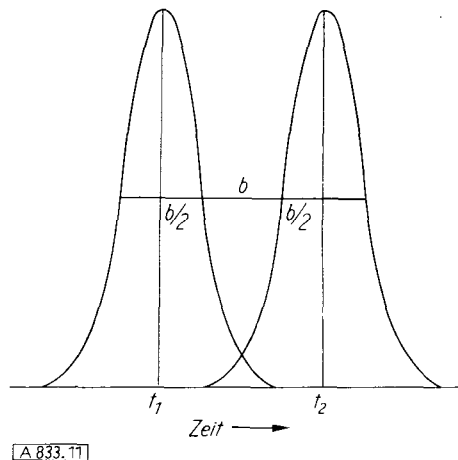


Bild 11

Schema des Durchtritts zweier im Chromatogramm benachbart liegender Substanzen (Abstand der Maxima = $2b$)

wobei die vereinfachte Annahme gemacht wurde, daß $b_1 \approx b_2 = b$ ist, d. h. jedenfalls $t_{m1} \gg t_0$. Eine Trennung dieser Substanzen ist zu 99% vollzogen, wenn

$$t_{m2} - t_{m1} = 2b$$

bzw.

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \frac{t_{m1} + 2b}{t_{m1}} = \frac{2b}{t_{m1}} + 1 \quad (32)$$

Mit Hilfe der Gl. (5), (30) und (32) erhält man eine Beziehung zwischen dem minimalen Unterschied in den Energien $\Delta \lambda_{\min}$ und der Bödenzahl r (letztere für beide Substanzen als gleich groß angenommen).

$$\Delta \lambda_{\min} = RT \ln \left(\frac{4 \sqrt{2 \ln 2}}{\sqrt{r}} + 1 \right) \quad (33)$$

Mit beliebig vielen Böden kann man also $\Delta \lambda_{\min}$ beliebig klein machen. Nach Gl. (33) wäre z. B. bei Zimmertemperatur

| | |
|----------------|-----------------------------------|
| für $r = 400$ | $\Delta \lambda_{\min} = 119$ cal |
| für $r = 900$ | $\Delta \lambda_{\min} = 84$ cal |
| für $r = 3600$ | $\Delta \lambda_{\min} = 45$ cal |

5. Einfluß der Diffusion

Die obigen Rechnungen berücksichtigen die durch Diffusion auftretende Verbreiterung noch nicht. Wir nehmen an, daß die Diffusion hauptsächlich im Gasraum wirkt. Dann kommt nur die Zeit t_0 als wirksame Diffusionszeit in Frage und die Verbreiterung der Zaeke durch Diffusion läßt sich wie folgt abschätzen. Das mittlere Verschiebungsquadrat ist:

$$\Delta x^2 = 2 D t_0 \quad (34)$$

(wobei D den Koeffizienten der Diffusion der Gasprobe im Eluierungsmittel bedeutet). Die Breite der Bande wächst also im Mittel auf beiden Seiten um

$$\Delta x = \sqrt{2 D t_0} \quad (35)$$

Die Strecke Δx wird bei einer Strömungsgeschwindigkeit $v = s/t_0$ in der Zeit $\Delta x \cdot t_0/s$ zurückgelegt, so daß sich eine Verbreiterung im Chromatogramm von

$$b_{\text{Diff}} = \frac{2 t_0}{s} \sqrt{2 D t_0}$$

ergibt. Die gesamte Halbwertsbreite ist dann:

$$b' = b + b_{\text{Diff}} = \frac{2 \sqrt{2 \ln 2}}{\sqrt{r}} \cdot t_m + \frac{2 t_0}{s} \sqrt{2 D t_0} \quad (36)$$

Führt man die der Gl. (32) und (33) entsprechende Rechnung aus, so erhält man:

$$\Delta \lambda_{\min} = RT \ln \left(4 \frac{\sqrt{2 \ln 2}}{\sqrt{r}} + 4 \frac{t_0}{s t_m} \sqrt{2 D t_0} + 1 \right) \quad (37)$$

Als Beispiel zur Veranschaulichung des Diffusionseinflusses sollen die nachstehenden Daten für Methylalkohol in Gl. (36) und (37) eingesetzt werden. $t = 293^\circ$, $r = 400$ (Theoretische Bodenzahl ohne Berücksichtigung der Diffusion), $t_0 = 3$ min, $s = 100$ cm, $t_m = 15$ min, $D_1 = 6$ cm²·min⁻¹ (in CO₂), $D_2 = 36$ cm²·min⁻¹ (in H₂).

Man erhält somit bei Verwendung von CO₂ als Trägergas: $b' = 2,11$ min, bzw. von H₂ als Trägergas: $b' = 2,65$ min und für den Unterschied in λ für die nächstbenachbarte, quantitativ trennbare Komponente: $\Delta \lambda_{\min} = 149$ cal, bzw. $\Delta \lambda_{\min} = 170$ cal. Hierbei wurde allerdings die nicht immer zutreffende Annahme gemacht, daß die Adsorptionsenergie durch die Anwendung verschiedener Trägergase nicht verändert wird.

Die entsprechenden Höhenäquivalente eines Bodens ergeben sich nach Ermittlung von r durch Einsetzen des Wertes b' in Gl. (30)) für die Säulenlänge $L = 100$ wie folgt: 0,25 cm ohne Berücksichtigung der Diffusion, 0,36 cm mit CO₂ und 0,56 cm mit H₂ als Trägergas. Sie werden also durch den Diffusionseinfluß merklich erhöht.

6. Übersicht über Größen zur Charakterisierung einer Kolonne

1. $\Delta t_1/\Delta t_2$ = der Verzögerungsquotient. Einfache Angabe für standardisierte Tests.
2. V_{g1}/V_{g2} = der Trennquotient, geeignet zur Charakterisierung des gaschromatographischen Verhaltens von Substanzen auf 1 g einer bestimmten kondensierten Phase bezogen.
3. r_n = die für die einzelnen Substanzen geltende Zahl der theoretischen Böden, d. h. die Zahl der Gleichgewichtseinstellungen während eines Durchlaufes. Diese Angabe ist in erster Linie für die Halbwertsbreiten der chromatographischen Banden von Bedeutung.
4. TB(HETP) = das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens in cm; dient vornehmlich zur Charakterisierung der Trennqualität einer Säulenfüllung.
5. $\Delta \lambda_{\min}$ = die Mindestdifferenz $\Delta \lambda$ zweier Gase, die von der betreffenden Säule nach Gl. (33) gerade noch quantitativ getrennt wird.
6. α = Quotient zwischen Halbwertsbreite (b) und Durchlaufzeit (t_m). Da $\alpha \sim 1/\sqrt{r}$, ist die Bestimmung von α im Grunde gleichbedeutend mit 3.

VII. Spezielle Anwendungen der Gasadsorptionschromatographie

1. Eignung der Methode zur Bestimmung der freien Adsorptionsenergie

Bild 12 zeigt eine Trennung von Edelgasen bei Zimmertemperatur. Aus diesem Chromatogramm ist die Berechnung der Adsorptionsenergien nach Gl. (5) möglich.

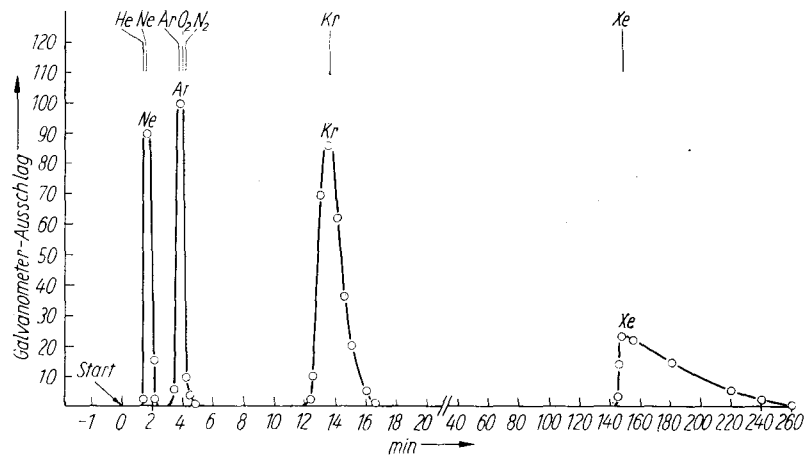


Bild 12
Trennung der Edelgase Ne, Ar, Kr, Xe bei 20 °C und H₂ als Trägergas³¹⁾

Bei rasch durchtretenden Gasen, bei denen t_m nahe an t_0 liegt, kann das Einsetzen der Durchbruchzeit eines schwach adsorbierbaren Gases für t_0 zu erheblichen Fehlern führen. Auch das schwach adsorbierte Gas (z. B. Helium) hält sich eine gewisse Zeit im Adsorptionsraum auf, so daß der gefundene Durchbruchwert größer als t_0 ist. Für solche Fälle kann man t_0 auf andere Weise erhalten, z. B. aus dem Totvolumen (V_0) entsprechend:

$$t_0 = \frac{V_0 [\text{cm}^3]}{v [\text{cm}^3/\text{sec}]}$$

V_0 ist die Summe der freien Volumina zwischen Probeninjektion und Meßresistor einschließlich des vom Adsorbens freigelassenen Zwischenvolumens. Es läßt sich durch Auswägung mit Wasser (Benzol, Quecksilber) bestimmen. Wir erhielten den Wert $t_0 = 1,2$ min.

Tabelle 1 zeigt die Meßwerte für Neon, Argon, Krypton und Xenon an Aktivkohle als Adsorbens. Spalte 1 gibt die Durchbruchzeiten, Spalte 2 enthält die aus den Chromatogrammen nach Gl. (5) ermittelten Unterschiede der Adsorptionsenergien, Spalte 3 die von Cremer und Gruber³⁸⁾ unmittelbar kalorimetrisch gemessenen Adsorptionsenergien, wobei der eingeklammerte Wert für Neon aus den gemessenen Daten durch Extrapolation nach der Eucken'schen Regel ($\sim \sqrt{T_s}$) ermittelt wurde. Unter Zugrundelegung dieses Wertes als Standardwert ergeben sich durch Addition der gaschromatographisch bestimmten Differenzen (Spalte 2) die in Spalte 4 aufgeführten Werte. Spalte 5 gibt schließlich noch die aus den Isothermen nach Langmuir berechneten Werte³⁹⁾. Bei den rasch durchtretenden Komponenten (Neon, Argon) ist die Übereinstimmung mit den kalorimetrisch gemessenen Werten ausgezeichnet. Bei Krypton ist der gaschromatographische Wert um 10%, bei Xenon um 16% größer als der kalorimetrisch gemessene Wert. Die gefundene, bei Xenon die Fehlergrenze deutlich übersteigende Abweichung ist verständlich, da die Voraussetzungen der Ableitung der Gl. (5) nur für sehr ähnliche und mit geringer Zeitdifferenz durchbrechende Komponenten zutreffend sind. Bei dem Wertepaar Krypton und Xenon besteht ein Verhältnis 1:10 in den Durchbruch-

³⁸⁾ H. Gruber, Vortrag auf d. Tagung österr. Chemiker, Salzburg 1956; s. diese Ztschr. 68, 379 [1956]; E. Cremer u. H. Gruber, Kolloid-Z. 1957, im Druck.

³⁹⁾ H. Gruber, Dissert. Innsbruck 1955.

zeiten. Hierbei ist es wahrscheinlich, daß außer der Adsorptionswärme sich auch die anderen physikalischen Größen so weitgehend ändern, daß die Gl. (5) nicht mehr exakt zutrifft.

| Gas | t_m (1) | $\Delta \lambda$ (2) | λ_{kal} (3) | λ_{geh} (4) | λ_{ber} (5) |
|-----|--------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Ne | 1,6 | | (1,6) | (1,6) | — |
| Ar | 3,6 | 1,43 | 3,0 | 3,03 | 2,94 |
| Kr | 13,6 | 0,94 | 3,6 | 3,97 | 3,57 |
| Xe | 145 | 1,44 | 4,5 | 5,11 | 4,43 |

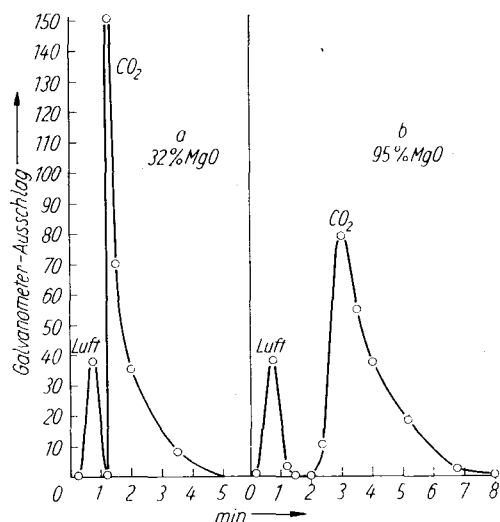
Tabelle 1

Zusammenstellung der nach verschiedenen Methoden bestimmten Adsorptionsenergien für Ne, Ar, Kr, Xe an Aktivkohle bei 20 °C. t_m = Durchbruchzeit in min, $\Delta \lambda$ = gaschromatographisch bestimmte Differenz der Adsorptionsenergien; λ_{kal} = kalorimetrisch bestimmte Adsorptionswärme; λ_{geh} = gaschromatographisch bestimmte Adsorptionsenergien; λ_{ber} = Adsorptionsenergie nach Langmuir, λ in kcal

2. Adsorptionschromatographische Prüfung von Adsorbentien und Katalysatoren

Bereits in Bild 8 wurde gezeigt, daß die Gaschromatographie sich zur Bestimmung des Wassergehalts eines Adsorbens eignet.

Die Bilder 13a und b zeigen Chromatogramme an verschieden stark abgebautem Magnesiumcarbonat. In beiden



A 833. 13

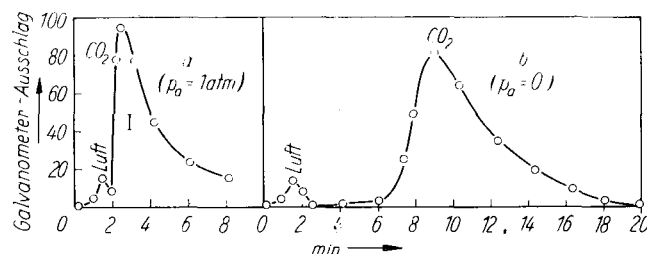
Bild 13a und b

Chromatogramme von CO₂ an verschieden abgebauten Magnesiumcarbonaten mit H₂ als Trägergas³¹⁾

Fällen wurde von MgCO₃ gleicher Körnung ausgegangen. Nach dem thermischen Abbau besteht die Oberfläche der einzelnen Körner im Adsorbens aus reinem MgO, doch ist in beiden Präparaten die Dicke der MgO-Schicht verschieden, wie durch direkte Beobachtung im Polarisationsmikroskop gezeigt werden konnte (Cremer und Bachmann⁴⁰⁾). Bei dem zu 32% abgebauten Präparat zeigt das einzelne Korn einen intakten MgCO₃-Kern, der von einer MgO-Schicht umgeben ist, während bei dem zu 96% abgebauten das Korn nur mehr wenige MgCO₃-Inseln enthält und stark zerklüftet ist. Wie zu erwarten, zeigt das Chromatogramm, daß das stark abgebaute Präparat als Adsorbens wirksamer ist als das von geringerem Abbaugrad.

Variiert man beim Abbau den CO₂-Druck über dem Magnesiumcarbonat, so ergeben sich deutliche Unterschiede

⁴⁰⁾ E. Cremer u. L. Bachmann, Z. Elektrochem. 59, 407 [1955]. L. Bachmann u. E. Cremer, Vortrag auf dem Intern. Symposium on the Reactivity of Solids, Madrid 1956; Proc., im Druck.



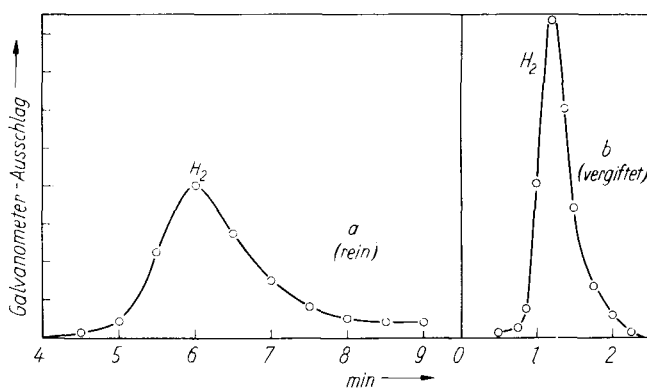
A 833. 14

Bild 14a und b

Chromatogramme von CO₂ an Magnesiumoxyden, die durch thermischen Abbau von MgCO₃ hergestellt wurden, (a) bei Normaldruck, (b) bei 20 °C im Vakuum, Trägergas H₂; Messungen von Haupt³²⁾

in der Kristallitgröße des gebildeten MgO. Das Vakuum-Präparat ist außerordentlich feinkörnig, das unter höherem CO₂-Druck abgebaute wesentlich grobkörniger⁴¹⁾. Die Bilder 14a und b zeigen den Unterschied zwischen beiden Präparaten, wie er bei Prüfung mit Hilfe der Gaschromatographie zu Tage tritt.

Die Methode eignet sich auch zur Prüfung von Katalysatoren⁴²⁾. Der frische Katalysator zeigt entsprechend seinen guten Adsorptionseigenschaften meist wesentlich längere Durchbruchzeiten als der verbrauchte. Die Bilder 15a und b zeigen einen Test, bei dem die Adsorption von Wasserstoff an Platinasbest geprüft wurde. Bild 15a bezieht sich auf den unvergifteten Katalysator, Bild 15b auf



A 833. 15

Bild 15a und b

Demonstration der Vergiftung von Platinasbest, 20 °C, Testgas H₂, Trägergas N₂; (a) Durchtritt bei unvergiftetem Katalysator, (b) Durchtritt bei Vergiftung mit Spuren von H₂S³¹⁾

einen mit Schwefelwasserstoff vergifteten. Alle sonstigen Variablen, wie Korngröße, Packungsdichte, Porosität und Strömungsverhältnisse sind bei beiden Untersuchungen unverändert, da es sich um die gleiche Kolonnenfüllung handelte, so daß der Unterschied lediglich der Änderung der Adsorptionseigenschaften der Oberfläche zuzuschreiben ist.

Auch hier läßt sich durch Eichung mit verschiedenen Mengen Schwefelwasserstoff eine Bild 8 entsprechende Kurve aufnehmen. Da man daraus die Beziehung zwischen Durchbruchzeit und Menge des aufgetragenen Stoffes ablesen kann, läßt sich die Methode auch für die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Substanzen, die sehr stark adsorbiert werden, verwenden.

Eingegangen am 7. Oktober 1957

[A 833]

⁴¹⁾ L. Bachmann, Radex-Rdsch. 1957, 564.

⁴²⁾ E. Cremer u. L. Roselius, Vortrag auf dem Intern. Katalysekongreß in Philadelphia, Sept. 1956; Advances in Catalysis, Vol. IX, 659 [1957].