

CHROM. 8022

SIMULTAN-REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHIE MIT REVERSIBLER REAKTION ERSTER ORDNUNG. I

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. I

Starting from Giddings' equation for the shape of profiles in linear, ideal non-elution chromatography of two interconverting substances, a method is proposed for the calculation of such profiles in linear, non-ideal elution chromatography. In the same way one can evaluate from a profile the physically relevant parameters (the rate constants of the reactions, the retention times of the pure components, the ratio of the initial sample sizes and the number of plates of the column). The reliability of the proposed method is demonstrated by a simulated profile.

EINLEITUNG

Die Anwendung der Gaschromatographie zur Untersuchung kinetischer Prozesse ist schon lange bekannt und wird heute allgemein verwendet. Dabei wird zum Teil aus einem stationären Strömungsreaktor Reaktantgemisch entnommen und analysiert, zum Teil wird eine als Puls in den Reaktor eingebrachte Probe in einer nachfolgenden chromatographischen Säule analysiert¹⁻³. Diese Anwendungsart wurde von Drawert *et al.*⁴ und Beroza und Coad⁵ mit dem Namen Reaktionschromatographie bedacht.

Daneben gibt es aber Reaktionen, die simultan während der Trennung in der chromatographischen Säule vor sich gehen. Dafür sei der Name Simultan-Reaktionschromatographie zur Diskussion gestellt.

Für den einfachsten Fall einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung konnten Kallen und Heilbronner⁶ die resultierende Massenbilanzgleichung lösen und entsprechende Profile angeben, Bassett und Habgood⁷ sowie Nakagaki und Nishino⁸ zeigten mit der irreversiblen Reaktion von Cyclopropan zu Propen die Möglichkeit der Bestimmung kinetischer Daten. Gaziev *et al.*⁹ gaben eine Methode an, aus der Änderung der Fläche des Reaktantpeaks die Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion nullter, erster und zweiter Ordnung zu bestimmen. Roginskii und Rozental¹⁰ behandelten den Fall, dass gleichzeitig eine homogene Gasreaktion und eine heterogene

Oberflächenreaktion während der Trennung abläuft. Aus der Verschiebung der Maximumsdurchbruchszeit des Reaktanten bei Variation des Trägergasstromes kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden.

Langer *et al.*¹¹⁻¹³ erhielten durch eine Dissoziation während der Trennung die instabilen Verbindungen Formaldehyd und Cyclopentadien aus Paraformaldehyd und Dicyclopentadien. Die Überlegungen für eine irreversible Reaktion erster Ordnung können auch auf eine reversible Reaktion mit dem Schema $A \rightleftharpoons B + C$ angewandt werden, wenn die Reaktanten B und C sofort nach der Bildung voneinander getrennt werden, so dass keine Rückreaktion möglich ist¹⁴. Wie die experimentelle Anwendung auf verschiedene Reaktionen zeigt, wird dabei eine höhere Reaktionsausbeute als im stationären Reaktor erzielt¹⁵⁻¹⁹. Harrison und Mitarbeiter^{20,21} berechneten Profilformen für die reversible Reaktion $A + C \rightleftharpoons 2B$ mit Hilfe der Bödenthorie und erhielten Übereinstimmung mit experimentell erhaltenen Profilen für die Reaktion $J_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2JBr$. Auch der Grenzfall, dass das Produkt einer irreversiblen Reaktion mit pseudo-erster Ordnung überhaupt nicht eluiert wird, wurde von Gil-Av und Herzberg-Minzly²² und Berezkin *et al.*²³⁻²⁵ behandelt. Phillips und Mitarbeiter^{26,27} verfeinerten die Methode, indem sie durch Abschalten des Trägergasstromes den Trennprozess unterbrachen ohne die Reaktion zu hindern. Aus der Fläche der resultierenden Produktpeaks und der Reaktionszeit kann die Geschwindigkeitskonstante genauer berechnet werden. Diese Methode konnte auf die Isomerisierung und Polymerisation von Olefinen und auf die Dehydratisierung von Alkoholen angewandt werden.

Für eine reversible Reaktion erster Ordnung gaben Keller und Giddings²⁸ auf Grund statistischer Annahmen Formeln zur Berechnung der Profile bei idealer, linearer Chromatographie. Klinkenberg²⁹ zeigte, dass bei rascher gegenseitiger Umwandlung ein einziger Peak entsteht, aus dessen zusätzlicher Bandenbreite die Umwandlungs geschwindigkeit berechnet werden kann. Bei langsamer gegenseitiger Umwandlung treten beide Substanzen als Peaks auf, die durch eine "Brücke" umgewandelter Substanz verbunden sind^{11,30}. Durch einen Vergleich der Fläche dieser Brücke mit der der reinen, nicht umgewandelten Reaktantpeaks konnten Bachmann *et al.*³¹ die Umwandlungsgeschwindigkeitskonstante abschätzen. Yanovskii und Berman³² gaben eine Zusammenfassung zahlreicher Methoden der Profilberechnung, mit denen sie kinetische Parameter der Cumolcrackung und der Buten-isomerisierung ermittelten.

Über nichtanalytische Anwendung der Gaschromatographie sind in letzter Zeit Reviews von Langer *et al.*¹¹ (110 Zitate), Choudhary und Doraiswamy³³ (430 Zitate) und von Saha und Mathur³⁴ (209 Zitate) erschienen, die einen Überblick über dieses Gebiet erlauben.

THEORETISCHER TEIL

Durchbruchsprofil bei idealer linearer Chromatographie

In der Simultan-Reaktionschromatographie findet gleichzeitig mit dem chromatographischen Prozess der Trennung eine Umwandlung der Komponenten statt. Da in der Chromatographie die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten verschieden ist, werden die Teilchen je nach dem Zeitpunkt der Umwandlung verschieden weit wandern. Für eine reversible Umwandlung erster Ordnung $A \rightleftharpoons B$

fanden Keller und Giddings²⁸ folgende Verteilungskurve der umgewandelten Substanz bei linearer und idealer Chromatographie ohne Durchbruch durch die Säule.

$$\bar{c}_{x,t} = \exp(-a - b) \cdot [(m_A k_1 + m_B k_2) \cdot S_1 + k_1 k_2 \cdot (m_A t_1 + m_B t_2) \cdot S_2] \quad (1)$$

mit

$$t = t_1 + t_2$$

$$x = w_A t_1 + w_B t_2$$

$$a = k_1 t_1$$

$$b = k_2 t_2$$

$$S_1 = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(a \cdot b)^j}{j! \cdot j!}$$

$$S_2 = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(a \cdot b)^j}{(j+1)! \cdot j!}$$

An der Stelle $x = w_A t$ befindet sich dann noch der nicht umgewandelte Anteil von A, $m_A \cdot \exp(-k_1 t)$, an der Stelle $x = w_B t$ der nicht umgewandelte Anteil von B, $m_B \cdot \exp(-k_2 t)$.

Dieses Verteilungsprofil zur Zeit t nach dem Ort x kann für eine gegebene Säulenlänge L in eine Verteilung nach der Retentionszeit in der Säule, $c_{td,t}$, umgerechnet werden, indem folgende Substitution vorgenommen wird.

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{t_B - t}{r - 1} \\ t_2 &= \frac{t - t_A}{1 - \frac{1}{r}} \end{aligned} \quad (2)$$

Diese Profile der idealen und linearen Chromatographie geben jedoch nicht die experimentellen Peakformen wieder, weil die peakverbreiternden und tail-produzierenden Phänomene nicht berücksichtigt werden.

Berechnung des Profils bei nichtideal linearer Chromatographie

Fig. 1 zeigt das Profil bei idealer linearer Chromatographie mit reversibler Reaktion erster Ordnung ohne Berücksichtigung der nicht umgewandelten Anteile von A und B, die zu den Zeiten t_A und t_B durch zwei rechteckförmige δ -funktionen darzustellen wären. Um nichtideale Peaks zu beschreiben, wird anstatt der δ -funktion eine Verteilungskurve gesetzt, die der Bödenthaltheorie oder einer Lösung der Massenbilanzgleichung für reine Komponenten entspricht. Wenn die Zeitachse zwischen t_A und t_B in beliebig viele Intervalle geteilt wird, entstehen innerhalb dieser Intervalle nahezu rechteckförmige δ -funktionen. An Stelle dieser idealen Profilform wird in jedem Intervall eine Verteilungsfunktion gesetzt. Durch Summierung der Konzentrationsbeiträge aus allen Intervallen wird das Konzentrationsprofil erhalten, das der nicht-ideal linear Chromatographie entspricht.

$$\bar{c}_t' = \int_{t_A}^{t_B} \bar{c}_{td,t} \cdot \Phi_{t,t'} dt \quad (3)$$

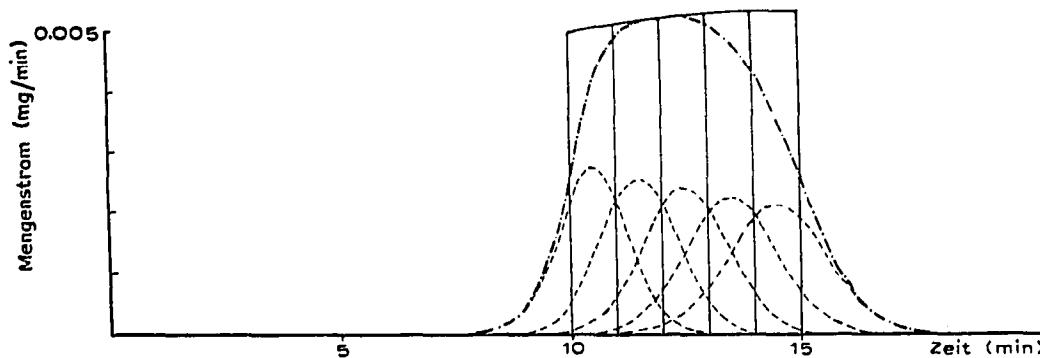


Fig. 1. Profil der umgewandelten Substanz bei idealer linearer (ausgezogen) und bei nichtidealer linearer (strichpunktiert) Chromatographie. $t_A = 10 \text{ min}$; $t_B = 15 \text{ min}$; $n = 200$; $k_1 = 0.02 \text{ min}^{-1}$; $m_B/m_A = 3$.

Im Falle der linearen Chromatographie kann für $\Phi_{t,t'}$ die Verteilungskurve nach der Bödenthеorie verwendet werden.

$$\Phi_{t,t'} = \sqrt{\frac{n}{2\pi t^2}} \cdot \exp \left[-n \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{t-t'}{t} \right)^2 \right] \quad (4)$$

Dies ergibt

$$\bar{c}_{t'} = \sqrt{\frac{n}{2\pi}} \cdot \int_{t_A}^{t_B} \bar{c}_{id,t} \cdot \exp \left[-n \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{t-t'}{t} \right)^2 \right] \cdot \frac{1}{t} \cdot dt \quad (5)$$

Diese Profilkurve, die sich durch Summierung der Beiträge aus allen Intervallen (— — —) ergibt, ist in Fig. 1 (— . . . —) gezeigt.

Gleichung 5 gilt natürlich nur für lineare Bedingungen, das heisst bei symmetrischen Peakformen für reine Substanzen. Da den reinen Substanzpeaks die Brücke des umgewandelten Produktes an den zueinander weisenden Peakhälften überlagert ist, kann die Bödenzahl n nur mit Hilfe der nach aussen weisenden halben Halbwertsbreiten $b_{h,A}$ und $b_{h,B}$ berechnet werden.

$$n = 2 \cdot \ln 2 \cdot \frac{t_A \cdot t_B}{b_{h,A} \cdot b_{h,B}} \quad (6)$$

Das Integral der Gleichung 5 lässt sich explizit nicht lösen. Durch numerische Integration führt eine Berechnung mit einem Tischrechner rasch zu einem beliebig genauen Ergebnis.

In Fig. 2 wird eine nach dieser Methode berechnete Profilform gezeigt. Der Modellfall für diese Berechnung war die Tieftemperaturumwandlung der Wasserstoffkernspinisomeren.

Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten

Durch Vergleich mit den experimentell erhaltenen Profilen könnte nun die Geschwindigkeitskonstante einer vorliegenden Reaktion abgeschätzt werden. Da diese Methode umständlich ist, wurde versucht, aus wenigen Kennwerten der chromatographischen Profile die Geschwindigkeitskonstante zu berechnen.

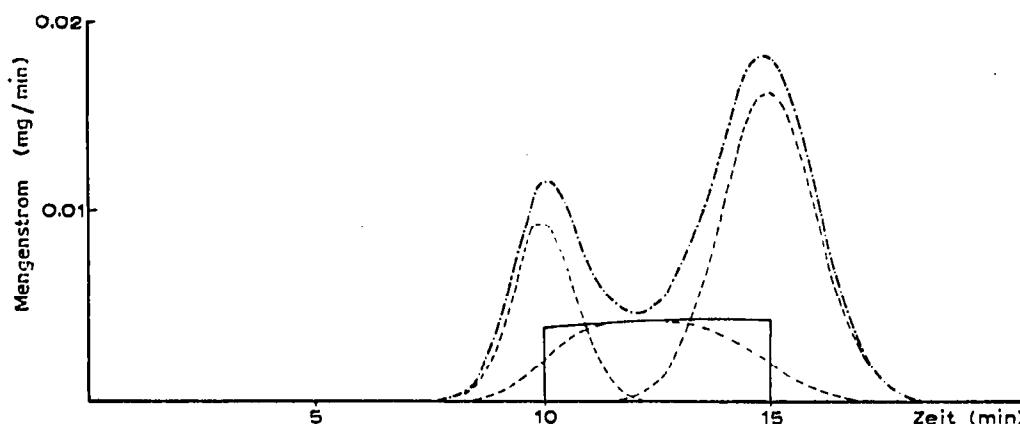


Fig. 2. Vollständiges Profil bei linearer Reaktionschromatographie. $t_A = 10 \text{ min}$; $t_B = 15 \text{ min}$; $n = 200$; $k_1 = 0.02 \text{ min}^{-1}$; $m_B/m_A = 3$.

Durch den Vergleich der Maximumspeakhöhen mit dem Schreiberausschlag im Zeitmittelpunkt zwischen beiden Maxima ist eine solche Berechnung möglich.

Im Zeitpunkt t_A ist der Beitrag der umgewandelten Substanz bei idealen Bedingungen

$$\bar{c}_{id,t_A} = m_A k_1 \cdot (\beta_A + V_m Kr) \cdot \frac{\exp(-k_1 t_A)}{r - 1} = m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot c_1 \quad (7)$$

mit

$$c_1 = k_1 \cdot \frac{\beta_A + V_m Kr}{r - 1}$$

$$\beta_A = 1 + k_2 t_A$$

Für r wird in erster Näherung das Verhältnis der Maximumsretentionszeiten, für V_m das Verhältnis der Maximumspeakhöhen mal der relativen Retention angenommen. Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich aus thermodynamischen Daten berechnen.

Bei nichtidealen Bedingungen ist der Beitrag der umgewandelten Substanz zur Zeit t_A

$$\begin{aligned} \bar{c}_{t_A} &= \sqrt{\frac{n}{2\pi}} \cdot \int_{t_A}^{t_B} \bar{c}_{id,t} \cdot \exp \left[-n \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{t - t_A}{t} \right)^2 \right] \cdot \frac{1}{t} \cdot dt \\ &\approx \frac{\bar{c}_{id,t_A}}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{t_A}^{t_B} \frac{\exp(-u^2)}{1 - u \cdot \sqrt{\frac{2}{n}}} \cdot du = \bar{c}_{id,t_A} \cdot i_1 \end{aligned} \quad (8)$$

mit

$$u = \frac{t - t_A}{t} \cdot \sqrt{\frac{n}{2\pi}}$$

$$i_1 \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} \exp(-u^2) \cdot du + \sqrt{\frac{2}{n\pi}} \cdot \int_0^{\infty} u \cdot \exp(-u^2) \cdot du = 0.5 + \frac{1}{\sqrt{2n\pi}}$$

Der Beitrag der nicht umgewandelten Substanz zur Zeit t_A ist

$$c_{A,t_A} = m_A \cdot \sqrt{\frac{n}{2\pi t_A^2}} \cdot \exp(-k_1 t_A) = m_A \cdot \Phi \cdot \exp(-k_1 t_A) \quad (9)$$

mit

$$\Phi = \sqrt{\frac{n}{2\pi t_A^2}}$$

Im Zeitmittelpunkt zwischen t_A und t_B , zur Zeit $t = (t_A + t_B)/2$, ist der Beitrag der umgewandelten Substanz bei idealer und nichtideal Crhomatographie beinahe gleich (vgl. Fig. 1)

$$\bar{c}_i \approx \bar{c}_{id,i} = m_A k_1 \cdot (a_A + V_m Kr \cdot a_B) \cdot \frac{\exp[-\frac{1}{2}(k_1 t_A + k_2 t_B)]}{r - 1} \quad (10)$$

mit

$$a_A = \sum_{j=0}^{\infty} \left[1 + \frac{\frac{k_2 t_A}{2j+2} \cdot \left(\frac{k_1 t_A k_2 t_B}{4} \right)^j}{j! \cdot j!} \right]$$

$$a_B = \sum_{j=0}^{\infty} \left[1 + \frac{\frac{k_1 t_B}{2j+2} \cdot \left(\frac{k_1 t_A k_2 t_B}{4} \right)^j}{j! \cdot j!} \right]$$

Bei geringen Geschwindigkeitskonstanten können die Summen in Gleichung 10 ohne Fehler nach den ersten zwei Gliedern abgebrochen werden.

Der Beitrag der nicht umgewandelten Substanz zum Zeitpunkt t ist

$$c_{A,t} = m_A \cdot \Phi_{t,t_A} \cdot \exp(-k_1 t_A)$$

und

$$c_{B,t} = m_B \cdot \Phi_{t,t_B} \cdot \exp(-k_2 t_B) \quad (11)$$

Die berechneten Konzentrationswerte zur Zeit t_A (Gleichungen 8 und 9) und zur Zeit t (Gleichungen 10 und 11) müssen sich wie die aus dem Experiment abgelesenen Schreiberausschläge zu den entsprechenden Zeiten verhalten

$$(c_{A,t_A} + \bar{c}_i) : (c_{A,t} + c_{B,t} + \bar{c}_i) = S_{t_A} : S_t = V_A \quad (12)$$

mit

$$V_A = \frac{S_{t_A}}{S_t}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 8–11 in Gleichung 12 wird eine Gleichung erhalten, in der nur noch k_1 als Unbekanntes vorkommt. Ein erster Näherungswert für k_1 kann daraus errechnet werden

$$k_1 = \frac{\Phi - V_A \cdot (\Phi_{t,t_A} + \gamma^2 \cdot V_m \cdot \Phi_{t,t_B})}{V_A \cdot \gamma \cdot (a_A + V_m Kr \cdot a_B) - i_1 \cdot (\beta_A + V_m Kr)} \cdot (r - 1) \quad (13)$$

mit

$$\gamma = \exp \left(\frac{k_1 t_A - k_2 t_B}{2} \right)$$

Da die Werte für a_A , a_B , β_A und γ bei geringen Geschwindigkeitskonstanten gegen 1 gehen, dürfen diese für eine erste Näherung gleich 1 gesetzt werden. Gleichung 13 liefert damit einen vorläufigen Wert für die Geschwindigkeitskonstante k_1 , mit welchem dann a_A , a_B , β_A und γ berechnet werden können. Durch Rekursion lässt sich k_1 beliebig genau bestimmen.

Aus dem Verhältnis der Peakhöhe von B zur Höhe der Brücke zur Zeit t kann analog zu Gleichung 13 ebenfalls k_1 berechnet werden. Dieser Wert kann zur Kontrolle oder zur Fehlerabschätzung herangezogen werden. Die Ermittlung der Werte von t_A , t_B , b_{t_A} , b_{t_B} , S_{t_A} , S_t und S_{t_B} wird in Fig. 3 gezeigt.

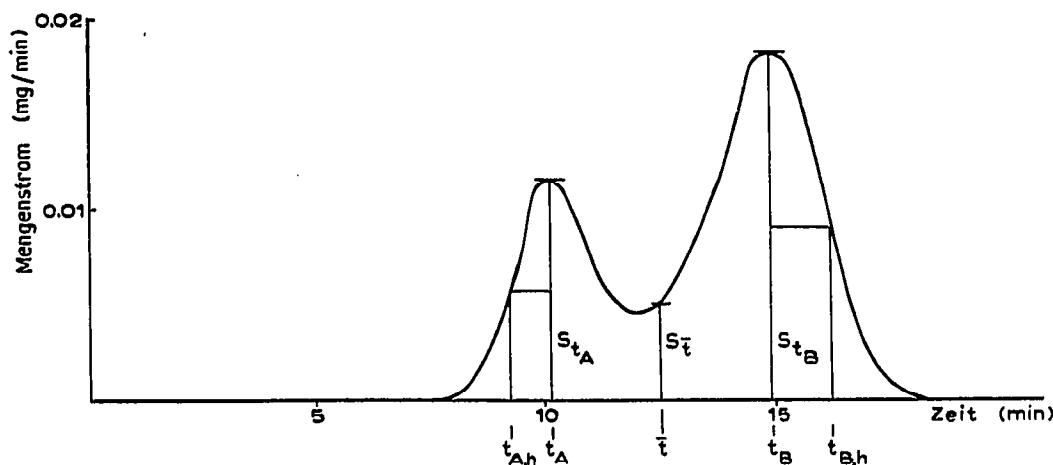


Fig. 3. Ermittlung der Profilparameter bei einem vorgegebenen Profil.

Berechnung der Aufgabemengen aus den Peakhöhen der Maxima

Bei reiner Trennung ohne Reaktion gilt für die Peakhöhe des Maximums

$$c_{t_A} = m_A \cdot \sqrt{\frac{n}{2\pi t_A^2}} = \frac{S_{t_A}}{E} \quad (14)$$

$$c_{t_B} = m_B \cdot \sqrt{\frac{n}{2\pi t_B^2}} = \frac{S_{t_B}}{E}$$

wenn E die Empfindlichkeit des Detektors ist. Daraus lässt sich das Verhältnis der Aufgabemengen berechnen

$$V_m = \frac{m_B}{m_A} = \frac{S_{t_B} \cdot t_B}{S_{t_A} \cdot t_A} \quad (15)$$

Durch die während der Trennung verlaufende Reaktion wird aber die Peakhöhe verändert. Einerseits nimmt die reine Komponente von A bzw. B um den Faktor $\exp(-k_1 t_A)$ bzw. $\exp(-k_2 t_B)$ ab, andererseits wird durch die umgewandelte Substanz die Peakhöhe wieder vergrössert.

$$\begin{aligned}\frac{S_{t_A}}{E} &= m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot \left(\Phi + \frac{i_1 k_1 (\beta_A + V_m Kr)}{r - 1} \right) \\ \frac{S_{t_B}}{E} &= m_B \cdot \exp(-k_2 t_B) \cdot \left(\frac{\Phi}{r} + k_1 (1 - i_1) \cdot \frac{\frac{1}{V_m} + Kr\beta_B}{r - 1} \right) \\ V_m &= \frac{m_B}{m_A} = V_s r \cdot \frac{\Phi + i_1 k_1 \cdot \frac{V_s \beta_A - \gamma^2}{r - 1}}{\Phi + (1 - i_1) k_2 \cdot \frac{\beta_B \gamma^2 - V_s}{1 - \frac{1}{r}}}\end{aligned}\quad (16)$$

mit

$$\beta_B = 1 + k_1 t_B$$

$$V_s = \frac{S_{t_B}}{S_{t_A}}$$

Da durch eine Korrektur der Aufgabemenge jeweils die Grundlage der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten verändert wird, muss anschliessend die Geschwindigkeitskonstante neu berechnet werden.

Korrektur der Retentionszeiten der reinen Komponenten

Durch die Überlagerung der umgewandelten Substanz über den Peak der reinen nicht umgewandelten Substanz werden die Peaks unsymmetrisch. Die Maxima des resultierenden Profils sind zueinander verschoben und die entsprechenden Retentionszeiten sind nicht die Retentionszeiten der Maxima der reinen Komponenten.

Für die Steigung der Profilkurve in der Nähe des Maximums wird durch Differentiation erhalten

$$\begin{aligned}\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t_A} &= m_A \cdot \Phi_{t,t_A} \cdot n \cdot (t_A - t) \cdot \frac{\exp(-k_1 t_A)}{t_A^3} + c_{ld,t_A} \cdot \frac{\Phi_{t,t_A}}{t_A} = \\ &= m_A \cdot \Phi_{t,t_A} \cdot \left(c_1 + n \cdot \frac{t_A - t}{t_A^2} \right) \cdot \frac{\exp(-k_1 t_A)}{t_A}\end{aligned}\quad (17)$$

Im tatsächlichen Maximum ist die Steigung der Profilkurve gleich 0. Durch Einsetzen dieser Bedingung in Gleichung 17 wird die Korrektur der Maximumsretentionszeit erhalten.

$$t_{A,\max} - t_A = \frac{c_1 t_A^2}{n}\quad (18)$$

Die wahre Retentionszeit der reinen Substanz A ist um diesen Betrag geringer als die Retentionszeit des Maximums.

Für die neuerliche Berechnung der Geschwindigkeitskonstante und des Mengenverhältnisses muss die Peakhöhe der wahren Retentionszeit $t_{A,corr}$ bekannt sein. Diese kann auf folgendem Weg berechnet werden.

$$c_{t_{A,corr}} = m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot \left(\Phi + \frac{c_1}{2} \right) \quad (19)$$

$$c_{t_{A,max}} = c_{t_{A,corr}} + \frac{\Delta c}{\Delta t} \cdot (t_{A,max} - t_A) \quad (20)$$

Für $\Delta c/\Delta t$ wird der Mittelwert der Steigungen zur Zeit $t_{A,corr}$ und $t_{A,max}$ (Steigung = 0) eingesetzt.

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{\left(\frac{dc}{dt} \right)_{t_{A,corr}}}{2} = m_A \cdot \Phi \cdot c_1 \cdot \frac{\exp(-k_1 t_A)}{2} \quad (21)$$

In Gleichung 20 eingesetzt ergibt dies

$$c_{t_{A,max}} = m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot \left\{ \Phi \cdot \left(\frac{1 + (c_1 t_A)^2}{2n} \right) + \frac{c_1}{2} \right\} \quad (22)$$

$$\frac{S_{t_{A,corr}}}{S_{t_{A,max}}} = \frac{c_{t_{A,corr}}}{c_{t_{A,max}}} \quad (23)$$

Die genaue Berechnung der Bödenzahl erfordert auch noch eine Korrektur der Retentionszeit der halben Maximalkonzentration. Die Profilhöhe zur Zeit $t_{A,h,corr}$ ist

$$c_{t_{A,h,corr}} = m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot \frac{\Phi}{2} + \int_{t_A}^{t_B} c_{id,t} \cdot \Phi_{t,t_{A,h}} \cdot dt \quad (24)$$

Der Beitrag der umgewandelten Substanz zur Zeit $t_{A,h}$ ist

$$\begin{aligned} c_{t_{A,h}} &= \sqrt{\frac{n}{2\pi}} \cdot \int_{t_A}^{t_B} c_{id,t} \cdot \exp \left[-\frac{n}{2} \left(\frac{t - t_{A,h}}{t} \right)^2 \right] \cdot \frac{1}{t} \cdot dt \\ &\approx \frac{\bar{c}_{id,t_A}}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{t_A}^{t_B} \frac{\exp(-u^2)}{1 - u \cdot \sqrt{\frac{2}{n}}} \cdot du = c_{id,t_A} \cdot i_3 \end{aligned} \quad (25)$$

mit

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{\frac{n}{2}} \cdot \left(1 - \frac{t_{A,h}}{t} \right) \\ i_3 &= i_1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\sqrt{1/n^2}} \exp(-u^2) \cdot du - \sqrt{\frac{2}{n\pi}} \cdot \int_0^{\sqrt{1/n^2}} u \cdot \exp(-u^2) \cdot du = \\ &= 0.5 + \frac{1}{\sqrt{2n\pi}} - 0.3805 - \frac{1}{\sqrt{8n\pi}} = 0.1195 + \frac{1}{\sqrt{8n\pi}} \end{aligned}$$

Die Peakhöhe zur unkorrigierten Retentionszeit der halben Maximalkonzentration ist

$$c_{t_{A,h}} = \frac{c_{t_{A,max}}}{2} \quad (26)$$

Die Differenz der Peakhöhen ist nun

$$c_{t_{A,h}} - c_{t_{A,h,corr}} = m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot i_1 - 2i_3 + \frac{\Phi \cdot c_1 t_A^2}{2n} \cdot \frac{c_1}{2} \quad (27)$$

Die Steigung des Gesamtprofils an dieser Stelle ist

$$\frac{dc}{dt} = m_A \cdot \exp(-k_1 t_A) \cdot \left(1 + n \cdot \frac{t_A - t_{A,h}}{c_1 t_A^2}\right) \cdot \Phi \cdot \frac{c_1}{2} \quad (28)$$

Daraus kann die Zeitkorrektur für $t_{A,h}$ errechnet werden

$$t_{A,h} - t_{A,h,corr} = \frac{c_{t_{A,h}} - c_{t_{A,h,corr}}}{\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t_{A,h}}} = \frac{i_1 - 2i_3 + \frac{\Phi \cdot c_1 t_A^2}{2n}}{\Phi \cdot \left(1 + n \cdot \frac{t_A - t_{A,h}}{c_1 t_A^2}\right)} \quad (29)$$

Auf ganz analoge Weise können die Werte von t_B , S_{t_B} und $t_{B,h}$ korrigiert werden. Durch die Korrekturen von V_m , $t_{A,h}$, t_A , t_B , $t_{B,h}$, S_{t_A} und S_{t_B} lassen sich die übrigen Parameter des Profils, n , k_1 und k_2 erneut und genauer berechnen.

DISKUSSION

Zur Kontrolle der in dieser Arbeit abgeleiteten Formeln wurden Chromatogramme, die nach Gleichung 5 mit vorgegebenen Parametern ermittelt worden waren, als Test für die Zuverlässigkeit der Berechnungen verwendet.

Für t_A , t_B , V_m , n und K wurden die Werte 10 min, 15 min, 3, 200 und 1.0847 vorgegeben. Die Profile für diesen Modellfall wurden für verschiedene Geschwindigkeitskonstanten berechnet und aus diesen simulierten Profilen die Werte für $t_{A,h}$, t_A , t_B , $t_{B,h}$, S_{t_A} , S_T und S_{t_B} abgelesen. Mit diesen Werten wurden dann wieder die Geschwindigkeitskonstante k_1 , die Retentionszeiten t_A und t_B , die Bödenzahl n und das Aufgabemengenverhältnis V_m berechnet. In der Tabelle I sind die als Parameter dienenden vorgegebenen Geschwindigkeitskonstanten den berechneten Ergebnissen gegenübergestellt.

Bei sehr geringen Umsätzen wird S_T gering, bei hohen Umsätzen verschwinden S_{t_A} und S_{t_B} . Bei diesen Bedingungen wird daher der Ablesefehler relativ hoch. Die Methode eignet sich also vor allem für mittlere Umsätze mit Werten von 0.03 bis 0.3 für $k \cdot t$ (2 bis 26% relativer Umsatz). Da die Retentionszeiten über die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases variiert werden können, lassen sich die Experimente so steuern, dass man sich im Bereich dieser Umsätze befindet.

Die angegebenen Formeln wurden für gaschromatographische Belange abgeleitet, haben aber auch für die Flüssigkeitschromatographie und Elektrophorese gleiche Gültigkeit.

TABELLE I

AUS SIMULIERTEN PROFILEN BERECHNETE PARAMETER

Vorgegebene Werte: $t_A = 10 \text{ min}$; $t_B = 15 \text{ min}$; $n = 200$; $m_B/m_A = 3$.

k_1 vorgegeben (min ⁻¹)	k_1 berechnet (min ⁻¹)	t_A (min)	t_B (min)	n	m_B/m_A
0.001	0.00077	10.002	14.999	197.7	2.990
0.003	0.00283	10.003	14.996	198.3	2.992
0.005	0.00490	10.004	14.996	198.2	2.993
0.007	0.00705	10.005	14.997	198.1	2.997
0.01	0.01024	10.006	14.994	197.0	3.001
0.02	0.0222	10.005	14.996	195.8	3.058
0.03	0.0352	9.999	15.004	192.2	3.142
0.04	0.0468	10.009	14.989	181.2	3.165
0.05	0.0579	10.019	14.969	171.2	3.164
0.06	0.0635	10.090	14.868	153	2.957

DANK

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

Für wertvolle Anregungen möchte ich Frau Prof. Dr. Dr.h.c. E. Cremer herzlich danken.

SYMBOLE

c	Mengenstrom, Masse/Zeit
\dot{c}	Mengenstrom des umgewandelten Anteils, Masse/Zeit
k_1, k_2	Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion, Zeit ⁻¹
$K = k_2/k_1$	Gleichgewichtskonstante der Reaktion
m_A, m_B	Aufgabemengen von A bzw. B, Masse
$V_m = m_B/m_A$	Verhältnis der Aufgabemengen
t_A, t_B	Retentionszeit des Peakschwerpunktes von A bzw. B, Zeit
$r = t_B/t_A$	Relative Retention
w_A, w_B	Wanderungsgeschwindigkeit von A bzw. B, Länge/Zeit
t_1, t_2	Zeit, die ein Teilchen im Zustand A bzw. B verbrachte, Zeit
$\Phi_{t,t'}$	Elutionsprofil eines reinen Peaks mit Schwerpunktsretentionszeit t' , Zeit ⁻¹
n	Bödenzahl
$b_{h,A}, b_{h,B}$	Nach aussen weisende halbe Halbwertsbreiten des Peaks von A bzw. B, Zeit
S_t	Schreibersignal zur Zeit t
$t = (t_A + t_B)/2$	Zeitmittelpunkt zwischen t_A und t_B

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der Gidding'schen Beschreibung von Profilformen bei linearer, idealer Chromatographie zweier sich ineinander umwandelnder Substanzen wird eine Methode angegeben, Durchbruchsprofile bei linearer, nichtidealer Chromatographie zu berechnen. Umgekehrt können aus vorgegebenen Profilen die physikalisch relevanten Parameter (Geschwindigkeitskonstante der Reaktion, Retentionszeiten der reinen Komponenten, Verhältnis der Aufgabemengen und Anzahl der theoretischen Böden der Säule) berechnet werden. Mit einem simulierten Profil wird die Zuverlässigkeit der Methode nachgewiesen.

LITERATUR

- 1 R. J. Kokes, H. Tobin und P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5860.
- 2 W. K. Hall und P. H. Emmett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2091.
- 3 L. S. Ettre und N. Brenner, *J. Chromatogr.*, 3 (1960) 524.
- 4 F. Drawert, R. Felgenhauer und G. Kupfer, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 555.
- 5 M. Beroza und R. A. Coad, *J. Gas Chromatogr.*, 4 (1966) 199.
- 6 J. Kallen und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 489.
- 7 D. W. Bassett und H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 769.
- 8 M. Nakagaki und M. Nishino, *Yakugaku Zasshi (J. Pharm. Soc. Jap.)*, 85 (1965) 305.
- 9 G. A. Gaziev, V. Yu. Filinovskii und M. I. Yanovskii, *Kinet. Katal.*, 4 (1963) 688.
- 10 S. Z. Roginskii und A. L. Rozental, *Kinet. Katal.*, 5 (1964) 104.
- 11 S. H. Langer, J. Y. Yurchak und J. E. Patton, *Ind. Eng. Chem.*, 61 (1969) 10.
- 12 S. H. Langer, J. Y. Yurchak und C. M. Shaughnessy, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1747.
- 13 J. E. Patton und S. H. Langer, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1449.
- 14 S. Z. Roginskii, M. I. Yanovskii und G. A. Gaziev, *Kinet. Katal.*, 3 (1962) 529.
- 15 E. I. Semenenko, S. Z. Roginskii und M. I. Yanovskii, *Kinet. Katal.*, 5 (1964) 490.
- 16 J. A. Dinwiddie und W. A. Morgan, *US Pat.*, 2,976,132 (1961).
- 17 E. M. Magee, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 2 (1963) 32.
- 18 J. M. Matsen, J. W. Harding und E. M. Magee, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 522.
- 19 F. E. Gore, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop.*, 6 (1967) 10.
- 20 L. G. Harrison, Y. Koga und P. Madderom, *J. Chromatogr.*, 52 (1970) 31.
- 21 L. G. Harrison und Y. Koga, *J. Chromatogr.*, 52 (1970) 39.
- 22 E. Gil-Av und Y. Herzberg-Minzly, *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 316.
- 23 V. G. Berezkin, V. S. Kruglikova und V. E. Shiryaeva, *Kinet. Katal.*, 6 (1965) 758.
- 24 V. G. Berezkin, V. S. Kruglikova, N. A. Belikova und V. E. Shiryaeva, *Gaz. Khromatogr.*, (1966) 454.
- 25 V. G. Berezkin, *Usp. Khim.*, 37 (1968) 1348.
- 26 C. S. G. Phillips, A. J. Hart-Davis, R. G. L. Saul und J. Wormald, *J. Gas Chromatogr.*, 5 (1967) 424.
- 27 C. S. G. Phillips, M. J. Walker, C. R. McIlrick und P. A. Rosser, *J. Chromatogr. Sci.*, 8 (1970) 401.
- 28 R. A. Keller und J. C. Giddings, *J. Chromatogr.*, 3 (1960) 205.
- 29 A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.*, 15 (1961) 255.
- 30 M. van Swaay, *Advan. Chromatogr.*, 8 (1969) 363.
- 31 L. Bachmann, E. Bechtold und E. Cremer, *J. Catal.*, 1 (1962) 113.
- 32 M. I. Yanovskii und A. D. Berman, *J. Chromatogr.*, 69 (1972) 3.
- 33 V. R. Choudhary und L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 10 (1971) 218.
- 34 N. C. Saha und D. S. Mathur, *J. Chromatogr.*, 81 (1973) 207.