

Trennverfahren (II)

Präparative Gas-Chromatographie*

Von ERNST BAYER

Chemisches Institut der Universität Tübingen (Deutschland)

Summary

Some new developments in Gas Chromatography are mentioned: Capillary Gas Chromatography, adsorption capillaries, detectors, reaction gas chromatography. Preparative Gas Chromatography is discussed in detail. A new theory explaining the velocity profiles in preparative columns is mentioned. Reproducible packing of columns under standardized conditions gives preparative columns of diameters up to 10 cm with plate heights of less than 3 mm. Some approaches to continuous gas chromatography are discussed.

In zunehmendem Maß ist die Gas-Chromatographie, welche ursprünglich als rein analytische Methode angesehen wurde, auch zur Darstellung größerer Mengen Substanzen benutzt worden.

Bevor auf die präparative Gas-Chromatographie eingegangen wird, sollen jedoch noch die neueren Entwicklungen in der analytischen Gas-Chromatographie, wie sie sich seit der letzten ILMAC** ergeben haben, gestreift werden¹.

Vor allem wäre hier auf die in den vergangenen Jahren erzielte Verbesserung der Trennwirksamkeit hinzuweisen. Eingeleitet wurden diese Arbeiten durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen von SCOTT und GOLAY.

Danach läßt sich die Trennwirksamkeit einer normalen gepackten Säule sehr stark verbessern, wenn man die in der van-Deemter-Gleichung stehenden Glieder optimal wählt: Die Wirksamkeit einer Säule wird bekanntlich durch die Zahl theoretischer Böden je Säulenlänge oder durch die Bodenhöhe H (in cm) charakterisiert.

Van-Deemter-Gleichung:

$$H = 2\lambda d_p + 2 \frac{\gamma D_G}{u} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{k'}{(1+k')^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_F} \cdot u$$

λ = statistische Unregelmäßigkeit der Packung; d_p = Partikeldurchmesser des Trägers für die Trennflüssigkeit; D_G , D_F = Diffusionskoeffizienten in Gas- bzw. Flüssigkeitsphase; u = lineare Trägergasgeschwindigkeit; γ = Labyrinth-Faktor der Porenkanäle; k' = Produkt aus Verteilungskoeffizient k und dem Verhältnis Flüssigkeitsvolumen : Gasvolumen der Trennsäule; d_f = durchschnittliche Dicke des Flüssigkeitsfilms auf der Trägersubstanz.

* Vortrag gehalten an der Fachtagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes anlässlich der 2. Internationalen Fachmesse für Laboratoriumstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC), 15. bis 20. Oktober 1962, in Basel.

** Vortrag über Gas-Chromatographie bei der ILMAC 1959 von W. SIMON, *Chimia* 14 (1960) 189.

¹ Neuere zusammenfassende Literatur vgl. z. B. E. BAYER, *Gas-Chromatographie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1962. R. KAISER, *Chromatographie in der Gasphase I-III*, Bibliographisches Institut, Mannheim 1962.

Wie aus der Gleichung ersichtlich ist, muß man berücksichtigen, daß es nur eine optimale Trägergasgeschwindigkeit gibt, daß der Partikeldurchmesser des Trägers möglichst klein sein soll und daß möglichst wenig Trennflüssigkeit auf dem Träger aufgebracht werden soll, um zu optimalen Trennleistungen zu gelangen. Man kommt so bei gepackten Säulen im Extremfall zu Bodenhöhen von 0,2 mm. Allerdings dauern die Trennungen bei Benutzung längerer Säulen recht lange.

Hier setzten die Arbeiten von GOLAY ein, der einen neuen Typ chromatographischer Säulen einführte, die sogenannten Kapillarsäulen. Es handelt sich hierbei um Kapillaren von 0,1 bis maximal 1,0 mm Durchmesser, deren Innenfläche mit einem dünnen Film Trennflüssigkeit überzogen ist. Solche Kapillarsäulen haben bei etwa gleicher Bodenhöhe wie eine gepackte Säule eine ungleich größere Permeabilität, so daß sehr lange Säulen benutzt werden können. Längen von mehreren hundert Metern und Bodenzahlen von mehreren Millionen sind erreicht worden. Neben der großen Trennwirksamkeit sind bei solchen Kapillarsäulen aber besonders auch die kurzen Analysenzeiten interessant. So ist es möglich, Analysen innerhalb weniger Sekunden auszuführen. Das ist bei der Betriebs-Prozeßkontrolle wichtig, um schnell in einen Prozeß eingreifen zu können. Abb. 1 zeigt die Trennfähigkeit von Kapillarsäulen am Beispiel eines Alkoholgemisches.

In neuerer Zeit haben auch Kapillaren zunehmend Verwendung gefunden, bei denen keine Trennflüssigkeit aufgebracht worden ist, sondern die Innenwand lediglich speziell vorbehandelt ist. Das ist das Analogon der Festkörper-Gas-Chromatographie in der Kapillar-Chromatographie. So haben M. MOHNKE und W. SAFFERT² mit Ammoniak vorbehandelte Glaskapillaren zur Trennung der Wasserstoffisotope benutzt. HALÁSZ und Mitarbeiter³ benutzen graphitierte Kapillaren zur Schnellanalyse von Kohlenwasserstoffen. Die modifizierten Innenflächen der Kapillaren führen auch zu einer größeren aktiven Oberfläche und damit zu einer größeren Belastbarkeit. Da dann bei gleichbleibender Empfindlichkeit mehr Substanz geimpft werden kann, wird die Spurenanalyse auf kleinere Gehalte ausgedehnt. JENTZSCH⁴ hat

² M. MOHNKE und W. SAFFERT, in M. VAN SWAAY, *Gas Chromatography 1962*, Butterworths Scientific Publ., London 1963, S. 216.

³ I. HALÁSZ, Vortrag beim Internationalen Symposium über Gas-Chromatographie, Houston, Januar 1963.

⁴ D. JENTZSCH, Privatmitteilung.

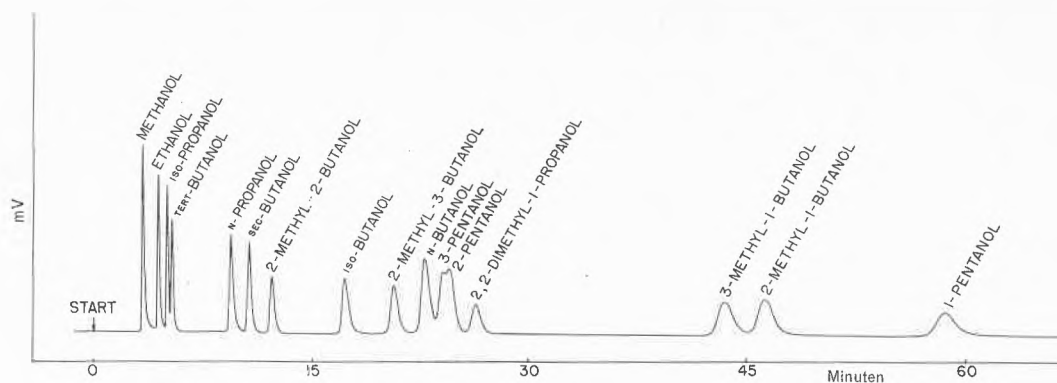


Abb. 1. Trennung von Alkoholen an einer Kapillarsäule (entnommen aus E. BAYER, *Gas-Chromatographie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1962): 30-m-Kapillarsäule (0,45 mm Ø), Trennflüssigkeit Armeen SD; Temperatur 65°C

Kupferkapillaren innen oxydiert und eine schwammige Kupferoxidstruktur erhalten.

Das Vordringen der Festkörperchromatographie ist nun aber nicht nur in der Kapillar-Chromatographie, sondern auch bei der konventionellen Gas-Chromatographie festzustellen. Durch spezielle Vorbehandlungen wird die Adsorptionsfähigkeit eines Adsorbens, wie Silicagel oder Kohle, auf den gewünschten Grad eingestellt und werden z.B. auch höhersiedende Stoffe der Festkörper-Gas-Chromatographie zugänglich. Eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Modifizierung von Adsorbentien ist die Imprägnierung mit kleinen Mengen Trennflüssigkeit^{5,6}. Beim Arbeiten mit diesen aktiven Trägern bewegt man sich im Gebiet zwischen der Adsorptions- und Verteilungschromatographie.

Neben der Variation der Trennsäulenfüllung und der Träger kommt vor allem der Auswahl der geeigneten Trennflüssigkeit größte Bedeutung zu. Als Beispiel einer für Aromaten und Olefine hochselektiven Trennflüssigkeit sei der Cyanoäthyläther des Äthylenglykols angeführt. Abb. 2 zeigt eine Trennung von Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Bemerkenswert ist, daß Undecan an dieser Trennflüssigkeit vor Benzol eluiert.

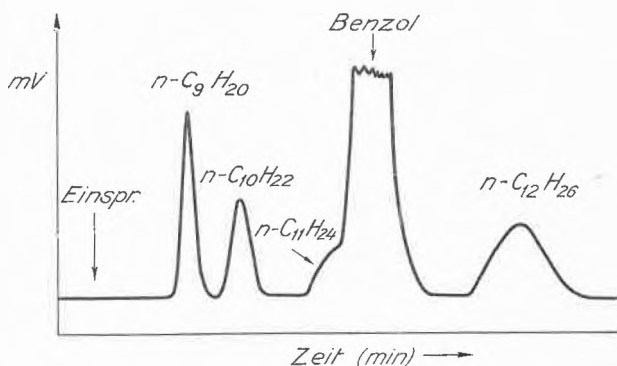


Abb. 2. Trennung von Benzol und n-Alkanen an einer 1-m-Säule mit 20% Äthylenglykol-bis-(propionitriläther) auf Kieselgur (0,2 bis 0,3 mm), $T = 70^\circ\text{C}$

⁵ F. T. EGGERTSEN, H. S. KNIGHT und S. GROENINGS, *Anal. Chem.* 28 (1956) 303.

⁶ I. HALÁSZ und E. E. WEGNER, *Z. anal. Chem.* 181 (1961) 382.

Die Fortschritte der Gas-Chromatographie in den vergangenen Jahren äußern sich auch in der Entwicklung einer großen Anzahl von Detektoren. Wenn auch die Messung der Wärmeleitfähigkeit heute noch die gebräuchlichste Anzeigemethode ist, haben zwei Entwicklungstendenzen zunehmende Bedeutung erlangt:

1. Hochempfindliche Detektoren für die Spurenanalyse und Kombination mit Kapillarsäulen.
2. Spezifische Detektoren mit selektiver Anzeige für einige Substanzen oder Substanzgruppen.

Unter den hochempfindlichen Detektoren haben Flammenionisationsdetektor und Argon- β -Strahlendetektor die breiteste Anwendung gefunden und Spurenanalysen bis 1 p.p.b. (part per billion) ermöglicht. Wegen seiner besseren Eignung für quantitative Analysen dürfte allerdings in Zukunft der Flammenionisationsdetektor größeres Gewicht gewinnen, während der β -Strahlen-Argon-Detektor auf speziellere Anwendungen beschränkt bleiben dürfte.

So ist eine der vielen möglichen Variationen des β -Strahlendetektors, der Elektroneneinfangdetektor von LOVELOCK⁷, sehr vielversprechend. Bei dem Elektroneneinfangdetektor wird das substanzspezifische Kriterium durch die verschieden hohe Elektronenaffinität organischer Verbindungen gegeben, die z.B. bei Halogenverbindungen besonders groß ist. Ein anderer substanzspezifischer Detektor ist das Massenspektrometer. Nach den Arbeiten von HENNEBERG⁸ kann durch Einstellen auf bestimmte Massenzahlen und kontinuierliche Anzeige der aus der Säule tretenden Fraktionen eine charakteristische Selektivität erhalten werden. Bei komplizierten Gemischen, wie Aromastoffen, dürfte diese Kombination Kapillar-Gas-Chromatographie/Massenspektrometer die einzige aussichtsreiche Methode zur Aufklärung der Komponenten sein.

Denn gerade bei den Kapillarsäulen, bei denen man auf Grund der geringen Substanzmenge am Ende der Säule nicht genügend Substanz zum Auffangen und für die weitere Charakterisierung der Verbindungen mehr

⁷ J. E. LOVELOCK, *Nature* (London) 189 (1961) 729.

⁸ D. HENNEBERG in R. P. W. SCOTT, *Gas Chromatography 1960*, Butterworths Scientific Publ., London 1960, S. 129.

hat, ist die Verwendung spezifischer Detektoren zur sicheren Charakterisierung unerlässlich. Es ist fahrlässig, sich bei komplizierten Gemischen nur auf eine Identifizierung durch das Retentionsvolumen alleine zu beschränken.

Neben den Fortschritten zu immer trennwirksameren Säulen und immer empfindlicheren Detektoren möchte ich Ihr Augenmerk auch noch auf eine andere Entwicklung lenken, die bisher noch nicht den durchaus wünschenswerten Niederschlag in den kommerziell erhältlichen Gas-Chromatographen gefunden hat. Es handelt sich hierbei um die sogenannte Reaktions-Gas-Chromatographie, die von EMMETT und Mitarbeitern⁹ und JANÁK¹⁰ eingeführt worden ist. Man versteht nach DRAWERT¹¹ unter Reaktions-Gas-Chromatographie die Kombination von Reaktoren, in denen chemische Umsetzungen verlaufen, mit gas-chromatographischen Trennsäulen. Die Umsetzungen sollten hierbei im Idealfall kontinuierlich verlaufen, indem die Substanz gemäß dem Schema der Apparatur in Abb. 3 von der Einspritzstelle durch das Trägergas in den Reaktor gespült wird, dort sich kontinuierlich umsetzt, die Umsetzungsprodukte dann in die Säule treten und dort aufgetrennt werden. Der Reaktor kann im Prinzip so betrieben werden, daß bei schnellen Reaktionen die Umsetzung im strömenden Trägergasstrom oder aber bei langsamen Reaktionen im *by-pass* verläuft. Es ist verwunderlich, daß die Möglichkeit zur Reaktions-Gas-Chromatographie bei den handelsüblichen Gas-Chromatographen kaum berücksichtigt wird. An möglichen Kombinationen seien hier z. B. angeführt:

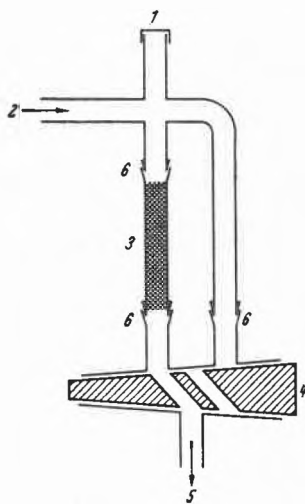


Abb. 3. Schema einer Vorsaltsäule für Reaktions-Gas-Chromatographie (entnommen aus E. BAYER, *Gas-Chromatographie*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1962). 1 Probeneinlaß, 2 Trägergaszufluß, 3 Vorsaltkolonne, 4 Dreiweghahn, 5 zur Trennsäule, 6 Schlitze

1. Die Bestimmung von Wasser mit einem Reaktor, der mit Calciumcarbid gefüllt ist, das Wasser in Acetylen umwandelt. Das Acetylen wird gas-chromatographisch bestimmt. Bis zu zehn Analysen je Stunde können ausgeführt werden.
2. Die Analyse von Kunststoffen durch Pyrolyse, d.h. thermische Zersetzung¹⁰. Aus den Pyrolyseprodukten kann auf den Aufbau des Kunststoffes geschlossen werden.
3. Eine gas-chromatographische CH- und N-Bestimmung ist leicht möglich. Bisher hat man zwar noch nicht Verbrennung und gaschromatographische Trennung in einem Arbeitsgang ausgeführt, sondern die bei der C—H-Analyse durch normale Verbrennung entstehenden Gase CO₂ und H₂O, bzw. das aus letzterem durch Umwandlung mit Calciumcarbid entstehende Acetylen, in Kühlfallen aufgefangen, diese Kühlfallen an den Gas-Chromatographen geschlossen und dann ihren Inhalt bestimmt^{12, 13}. Bei Verwendung empfindlicherer Detektoren sollte jedoch Verbrennung und Analyse bei der dann möglichen geringeren Substanzeinwaage kontinuierlich erfolgen können. Auch bei den klassischen Elementaranalysen, die immer noch den größten Anteil der in einem organisch-analytischen Laboratorium auszuführenden Aufgaben darstellen, dürfte somit die Gas-Chromatographie altbewährte Verfahren ablösen.

Als dritte und letzte der größeren Entwicklungsrichtungen wollen wir ausführlicher die *präparative Gas-Chromatographie* behandeln. Lange Zeit war ja die Gas-Chromatographie nur als eine analytische Methode angesehen worden. Obgleich schon vor zwanzig Jahren HESSE¹⁴ unter den experimentellen Bedingungen der Gas-Chromatographie ein kompliziertes Naturstoffgemisch getrennt hat, ist eine mengenmäßige Trennung von verdampfenden Substanzen mit der Gas-Chromatographie lange Zeit als wenig aussichtsreich betrachtet worden. Auch heute streitet man sich noch, bis zu welchen Substanzmengen man fortschreiten kann. Daß aber die frühere «magische Grenze» von 0,1 g schon lange Zeit überschritten ist und man heute schon an Kilogramme denkt, zeigt den Fortschritt.

Gerade die Geschichte der Gas-Chromatographie lehrt, daß frühere Experimente das Ziel hatten, größere Mengen Substanz herzustellen. Sofern wir unsere Betrachtungen auf die am meisten verbreitete Elutionstechnik beschränken, wären zwei prinzipielle Arbeitstechniken zu unterscheiden, die wir als *diskontinuierliche* und *kontinuierliche* Verfahren bezeichnen wollen. Beide Methoden unterscheiden sich in ihrer Ausführung rein äußerlich durch die Substanzführung und die Gewinnung der getrennten Substanzen. Bei der diskontinuierlichen Methode erfolgen diese Arbeitsschritte absatzweise wie

⁹ R. J. KOKES, H. TOBIN und P. H. EMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5860.

¹⁰ J. JANÁK, *Nature* (London) 185 (1960) 684.

¹¹ F. DRAWERT, *Angew. Chem.* 72 (1960) 385.

¹² A. A. DUSWALT und W. W. BRANDT, *Anal. Chem.* 32 (1960) 272.

¹³ O. E. SUNDBERG und C. MARESH, *Anal. Chem.* 32 (1960) 274.

¹⁴ G. HESSE und B. TSCHACHOTIN, *Naturwiss.* 30 (1942) 387.

bei der analytischen Gas-Chromatographie. Beim kontinuierlichen Verfahren wird durch eine geeignete Arbeitsweise Probenaufgabe und Wiedergewinnung fortlaufend möglich.

Zunächst sollen die Möglichkeiten der sogenannten diskontinuierlichen präparativen Gas-Chromatographie aufgezeigt werden. Die am einfachsten erscheinende Möglichkeit, größere Mengen zu trennen, wäre zweifellos in einer Vergrößerung des Säulendurchmessers und aller übrigen Zusatzteile eines Gas-Chromatographen zu sehen. Gerade dieser einfach erscheinende Weg hat aber früher so große Schwierigkeiten bereitet, daß man ihn zunächst aufgegeben hat, da bei orientierenden Untersuchungen ein Ansteigen der Bodenhöhen bei Säulen größeren Durchmessers festgestellt worden ist. So haben z. B. CARLE und JOHNS¹⁵ berichtet, daß beim Übergang von Säulen mit 0,5 cm $\varnothing$ zu Säulen mit 7,5 cm $\varnothing$ die Bodenhöhe um den Faktor 20 größer wird. Auf Grund dieser Messungen hat man daher zunächst die dickeren Säulen verlassen und zwei Umwege zu den größeren Mengen eingeschlagen.

Man hat die auf einmal eingegebenen Substanzmengen auf mehrere parallel geschaltete Säulen kleineren Durchmessers verteilt. Acht Säulen von 1,5 cm Durchmesser ergeben so die Belastbarkeit einer Säule von 4,3 cm Durchmesser. Da die Aufspaltung eines Gasstromes in acht parallele Gasströme und deren Wiederausammenführung ohne Gangunterschied erfolgen muß, werden an die Konstruktion und die Stabilität eines solchen Prinzips außerordentlich große Anforderungen gestellt, die bei einem Routinebetrieb schwer erfüllbar sind. Aus diesem Grund kann man die Parallelschaltung auch nicht beliebig weit treiben und setzt schon dadurch eine obere Begrenzung.

Der zweite Weg, der die Nachteile der Parallelschaltung vermeidet, aber ebenfalls noch auf der Ansicht der geringen Trennwirksamkeit dickerer Säulen basiert, ist die wiederholte Trennung kleinerer Substanzmengen an Säulen von maximal 1,5 cm Durchmesser. Vor allem KOVÁTS, HEILBRONNER und W. SIMON¹⁶ haben dieses Prinzip ausgearbeitet und zu einer außerordentlichen Perfektion gebracht. Die wiederholte Trennung des gleichen Substanzgemisches wird hierbei durch geeignete elektronische Steuerungen programmiert und arbeitet vollautomatisch und selbsttätig. Auf diese Weise konnten durch oftmalige Aufgabe von mg-Mengen immerhin bis zu g-Mengen Reinsubstanz gewonnen werden. Die Möglichkeit zur Benutzung von Säulen mit 1,5 cm übersteigenden Durchmessern schließt gerade die Anwendung dieses Prinzips nicht aus.

Da schon aus Gründen der Zeitersparnis die Möglichkeit zur Trennung größerer Mengen in einem Arbeitsgang nützlich erschien, haben wir größere Untersu-

chungsreihen mit dickeren Säulen ausgeführt¹⁷. Denn auch die wiederholte Aufgabe von Substanz setzt eine obere Grenze, wenn man den Säulendurchmesser auf 1,5 cm beschränkt. Sollten jedoch Säulen von wesentlich größerem Durchmesser noch genügend trennwirksam sein, könnte man dadurch und durch die Kombination mit dem Prinzip der wiederholten Trennung in Mengenbereiche vorstoßen, die heute noch normalerweise der Destillation vorbehalten sind.

Zunächst waren die theoretischen Gründe zu erforschen, welche eine Benutzung dickerer Säulen verbieten würden. Hier war vor allem an den Randeffect zu denken. Prinzipiell ist bei allen Säulen in einer etwa dem halben Partikeldurchmesser des Trägers entsprechenden Schicht am Rand einer mit Füllkörpern versehenen Säule eine weniger dichte Packung vorhanden. Dies kommt durch die geringere Verzahnung der Füllkörper am Rand zustande. Folglich bildet sich am Rand ein schneller als in der Mitte der Säule wandernder Gastrom aus. Bei analytischen Säulen kleineren Durchmessers wird die unterschiedliche Strömung am Rand durch die Querdiffusion ausgeglichen. GOLAY hat darüber Berechnungen angestellt und festgestellt, daß die Trennwirksamkeit auf Grund dieses Randeffectes oberhalb des bis ungefähr 1,6 cm betragenden kritischen Durchmessers nur etwa um den Faktor 1,4 sinkt. Bei größeren Säulen über 5 cm dürfte der Beitrag des Randeffectes auf Grund des sich vergrößernden Verhältnisses Querschnitt: Umfang der Säule wieder weniger bemerkbar sein. Wie aus diesen Betrachtungen ersichtlich ist, kann der geringe Verlust an Trennwirksamkeit, der durch den Randeffect verursacht würde, in Kauf genommen werden. Eine viel größere Schwierigkeit ist jedoch von einer anderen Seite zu erwarten. Eine statistische Regelmäßigkeit (Glieder 1 der van-Deemter-Gleichung) der Packung dürfte bei größeren Säulen viel schwieriger zu erreichen sein. Eine Abschätzung und Voraussage der Parameter, welche die statistische Regelmäßigkeit einer Packung erlauben, ist schwierig, da es hierüber kaum Arbeiten gibt.

HUPE¹⁸ in unserem Arbeitskreis hat nun für das Zustandekommen von Geschwindigkeitsprofilen in gepackten Säulen eine über den Querschnitt veränderliche Porosität verantwortlich gemacht. Danach nimmt die Porosität (definiert als Verhältnis des unbelegten Volumens zum Volumen der Füllkörper) von der Rohrmitte nach außen hin zu. Diese veränderliche Porosität kann dadurch zustande kommen, daß sich beim Füllen von Säulen schräg nach unten verlaufende Schüttflächen ausbilden, auf denen die Träger zur Rohrmitte rutschen und so eine Verdichtung der Packung gegenüber den randnahen Partien bewirken. Das hierdurch zustande kommende Strömungsprofil ist in Abb. 4 dem durch den Randeffect zu erwartenden Profil gegenübergestellt.

¹⁵ D. W. CARLE und T. JOHNS, ISA Proceedings, National Symposium of Instrumental Analysis, 1958.

¹⁶ E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 2410, 41 (1958) 275.

¹⁷ E. BAYER und Mitarbeiter, *Z. anal. Chem.* 170 (1959) 278, 181 (1961) 384; *Angew. Chem.* 73 (1961) 525; *Anal. Chem.* 35 (1963) 492.

¹⁸ K. P. HUPE, unveröffentlicht.

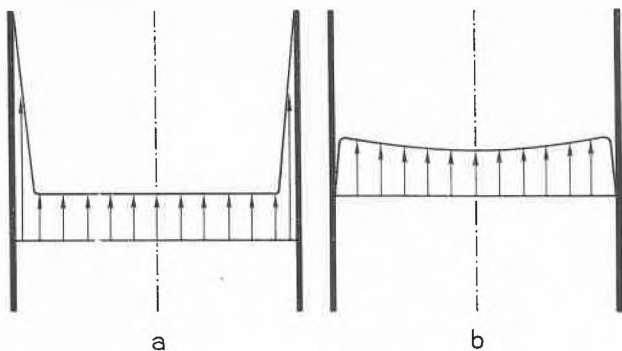


Abb. 4. Strömungsprofile beim Randeffect (a) und nach der Gleichung in dieser Arbeit (b)

Die hier nicht detailliert ausgeführte statistische Behandlung führt zu einem Zusatzglied zur van-Deemter-Gleichung für die Bodenhöhe:

$$H' = 2,835 \frac{d^{0,58}}{u^{1,886}}$$

H' ist der Betrag der Bodenhöhe auf Grund der Porosität, u die mittlere Gasgeschwindigkeit, d ist der Säulendurchmesser. Die Gleichung ist für einen mittleren Partikeldurchmesser des Trägers von 0,25 mm gültig.

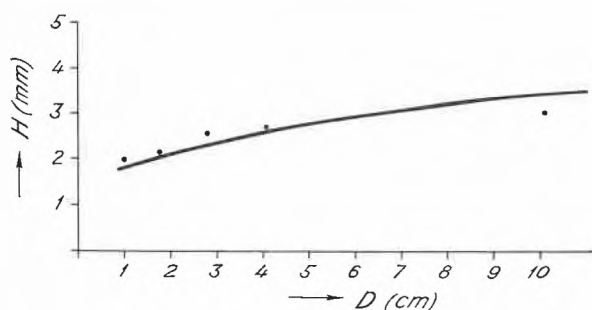


Abb. 5. Übereinstimmung zwischen experimentellen Werten (Punkte) und nach der Gleichung in dieser Arbeit berechneten Kurve für die Abhängigkeit zwischen Bodenhöhe (H) und Durchmesser (D) präparativer Säulen

Die für die verschiedenen Säulendurchmesser nunmehr errechneten Bodenhöhen stimmen gut mit den experimentell gefundenen Werten überein, wie Abb. 5 zeigt. Gleichzeitig wird aus dieser Abbildung ersichtlich, daß selbst bei Säulen von 10 cm Durchmesser noch die beachtliche Bodenhöhe von 3 mm theoretisch vorausgesagt und experimentell verwirklicht werden kann. Um einen Begriff von der Größe solcher Säulen zu erhalten, sei auf Abb. 6 verwiesen. Da mit zunehmendem Säulendurchmesser die Kurve in Abb. 5 weniger ansteigt, ist bei noch größerem Säulendurchmesser kaum noch ein wesentlicher Wirksamkeitsabfall zu erwarten, so daß die Herstellung von Säulen von 50 cm und mehr Durchmesser durchaus sinnvoll ist. Verschiedene Maßregeln für die richtige Säulenfüllung lassen sich aus der Hypothese von dem Porositätsgradienten schon heute ableiten. So sollte die Säulenfüllung in präparative Säulen

nicht wie üblich durch einen Trichter eingefüllt werden, da sich gerade hierbei die Schüttkegel ausbilden können. Vielmehr soll die stationäre Phase homogen über den gesamten Querschnitt eingegeben werden. Die Möglichkeit zur Herabminderung des Randeffectes durch genau berechnete Einlegeböden bedarf noch weiterer Messungen der Strömungsprofile.

Bevor an solche Fragen herangegangen werden kann, muß auch noch die reproduzierbare Füllung einer präparativen Säule möglich sein. Über die Reproduzier-

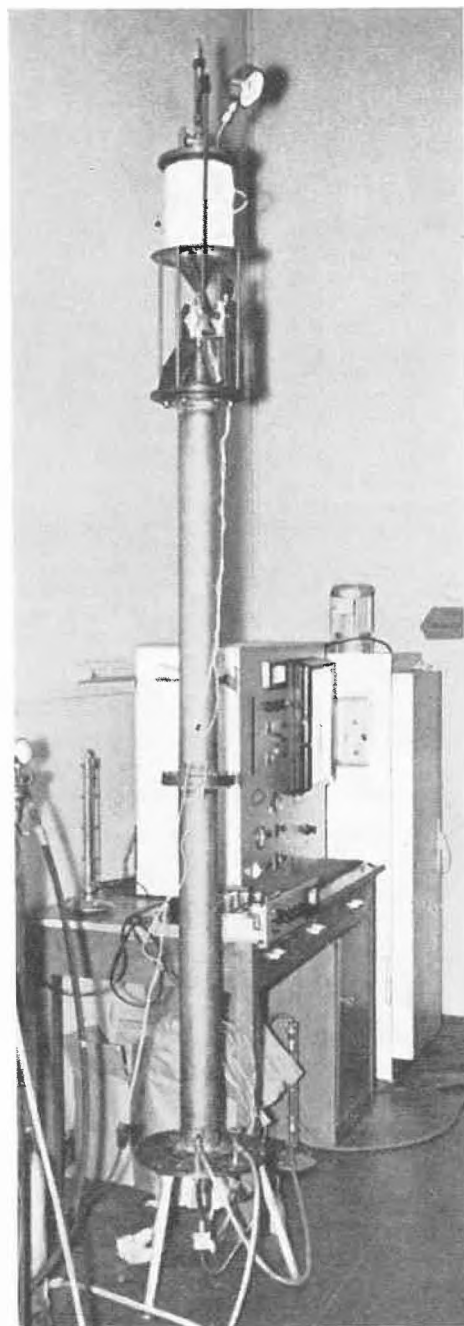


Abb. 6. Ansicht einer präparativen 10-cm-Säule mit Verdampfer-einheit, ohne Thermostat

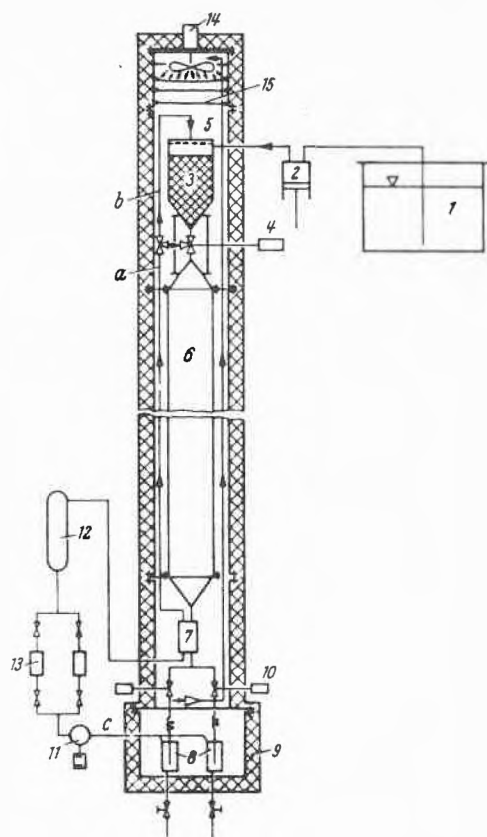


Abb. 7. Schema des präparativen Gas-Chromatographen (entnommen aus E. BAYER, Gas-Chromatographie, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin 1962). 1 Vorratsbehälter des zu trennenden Gemisches, 2 Dosierpumpe, 3 Verdampfungskammer, 4 Dreiweghähne zum Umleiten des Trägergases um Verdampfungskammer, 5 Eintritt des Trägergases in Verdampfungskammer, 6 10-cm-Säule mit konischen Übergängen, 7 Detektor, 8 Kühlfallen, 9 Kryostat, 10 Magnetventile für Fraktionssammler, 11 Umwälzpumpe, 12 Windkessel zum Druckausgleich, 13 Ausfrieraschen mit Aktivkohle zur Reinigung des Trägergases, 14 Ventilator des Thermostaten, 15 Heizung des Thermostaten

barkeit ist schon bei analytischen Säulen sehr wenig gearbeitet worden, obgleich die Herstellung guter Säulen das tägliche Brot des mit Gas-Chromatographen Arbeitenden darstellt. Die derzeitigen Vorschriften zur Füllung von präparativen Säulen ähneln gar alchemistischen Rezepten.

Mit einem gemeinsam mit MACK¹⁹ früher beschriebenen Rütteltisch gelingt jedoch die reproduzierbare Füllung unter Standardbedingungen. Nicht nur die Bödenzahlen und Retentionsvolumina, sondern auch Glied *A* der van-Deemter-Gleichung sind reproduzierbar, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1: Reproduzierbarkeit präparativer Säulen unter standardisierten Bedingungen

Säulenlänge 2 m (1 cm Ø)
Flüssige Phase: Apiezon M auf Kieselgur (0,25 mm)
 $T = 100^\circ\text{C}$
Substanz: *n*-Dekan

Säule Nr.	Packungsdichte g/cm ³	Bodenhöhe (mm)	λ
4	0,312	0,90	0,9
6	0,310	0,85	1,0
9	0,329	0,90	0,8
10	0,341	0,93	1,2
12	0,330	0,90	0,8
15	0,332	0,92	0,8
16	0,335	0,92	0,6

Selbstverständlich sind zur Verwirklichung solcher Trennleistungen auch mehrere apparative Gesichtspunkte zu berücksichtigen, über die schon früher berichtet worden ist¹⁷.

Abb. 7 zeigt das Schema eines Gas-Chromatographen, der zur Trennung von Mengen bis zu 250 g in einem

¹⁹ E. BAYER, K.P. HUPE und H. MACK, *Anal. Chem.* 35 (1963) 492.

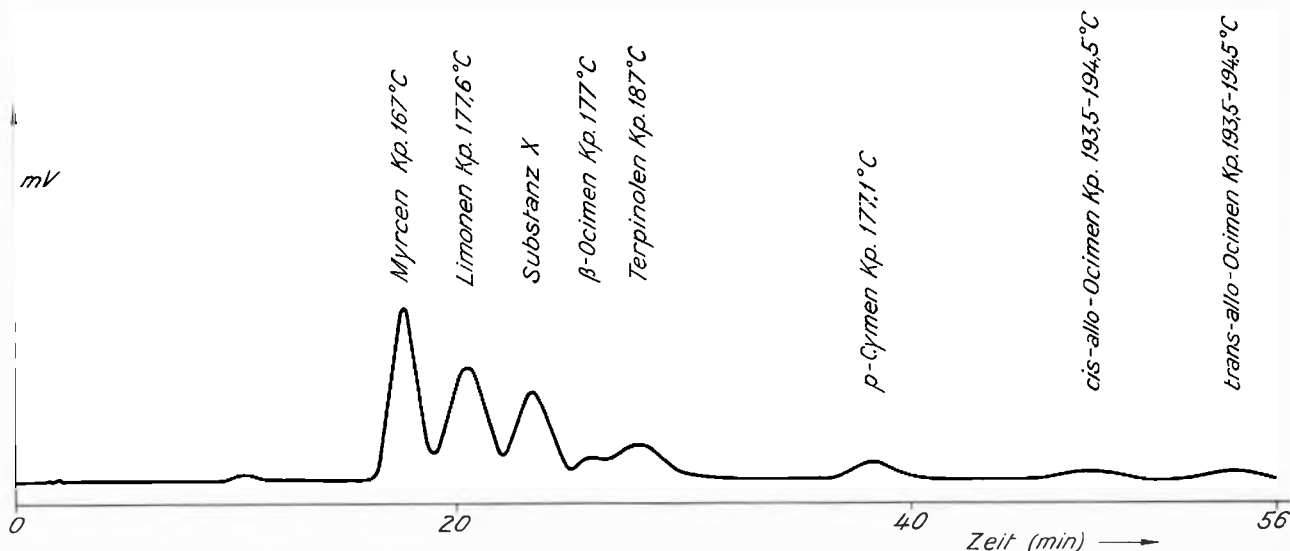


Abb. 8. Abtrennung der Substanz X aus 10 g eines Terpengemisches. Säule: hintereinandergeschaltete 1,8-m-Säule von 6,5 cm Durchmesser und 3,6-m-Säule von 4 cm Durchmesser. Säulentemperatur 134°C . Gasdurchfluß $1,61 \text{ H}_2/\text{min}$. Temperatur der Verdampfungskammer: 175°C . Stationäre Phase: 20% Äthylenglykol-bis(propionitriläther) auf Kieselgur (0,2 bis 0,3 mm)

Arbeitsgang benutzt werden kann. Wesentlich ist, daß die Substanz in einem Pfropfen in die Säule kommt. Hierzu dient die im *by-pass* betriebene Verdampfungskammer, die erst in den Trägergasstrom eingeschaltet wird, wenn alle Substanz in die Gasphase übergeführt ist. Die Zuleitungen zu den Säulen und die Verbindungsstücke zwischen den Säulen müssen den strömungstechnischen Gegebenheiten angepaßt werden. Zur Wiedergewinnung der getrennten Fraktionen kommen neben normalen Kühlfallen auch Abscheider in Frage, die sich des Zentrifugalprinzips bedienen. Für kleinere Mengen bis 1 g sei die von KOVÁTS und WEHRLI²⁰ entwickelte Gaszentrifuge empfohlen, während sich bei größeren Substanzmengen der von BAYER, HUPE und WITSCH¹⁷ entwickelte Zentrifugalabscheider bewährt hat, bei dem durch die Eigenart der Konstruktion dem Trägergas eine kreisförmige Bewegung aufgezwungen wird.

Die Apparatur kann nun automatisiert werden, so daß Probenzuführung und Fraktionierung vollautomatisch elektronisch vom Chromatogramm gesteuert werden. Entsprechende Vorrichtungen sind von HUPE und KUHN²¹ konstruiert worden.

Bei den 10-cm-Säulen können maximal in einem Arbeitsgang 250 g Substanz in 15 bis 40 Minuten getrennt werden. Das bedeutet bei oftmaliger Wiederholung schon Tagesleistungen im kg-Maßstab. Da der Vergrößerung der Säulen bei guter Trennwirksamkeit keine theoretischen Hindernisse entgegenstehen, erscheinen noch größere Tagesleistungen erreichbar.

Abb. 8 zeigt das Chromatogramm der präparativen Trennung eines Terpengemisches und Abb. 9 die Trennung der stereoisomeren Methyläther von Glucose. Die präparative Gas-Chromatographie dürfte heute die schnellste Methode zur Trennung der α - β -Glykoside der Pyranose- und Furanose-Formen von Zuckeräthern sein.

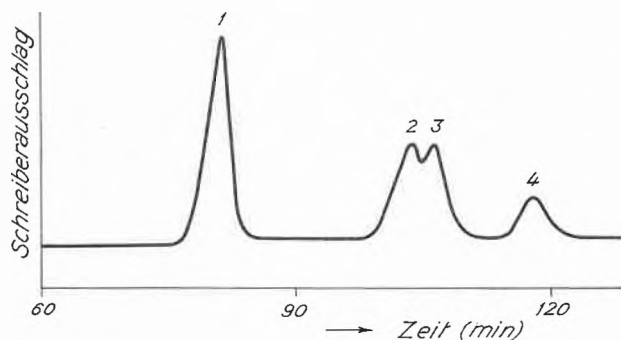


Abb. 9. Trennung der isomeren Zuckermethyläther an 4-m-Säulen (2 cm $\varnothing$) mit 20% LAC-1-R-296-Polyester auf Kieselgur (0,2 bis 0,3 mm). $T = 220^\circ\text{C}$

1. 1-Methyl-2,3,4,6-tetramethyl- β -D-(+)-glukosid
2. 1-Methyl-2,3,4,6-tetramethyl- α -D-(+)-glukosid
3. 1-Methyl-2,3,5,6-tetramethyl- β -D-(+)-glukosid
4. 1-Methyl-2,3,5,6-tetramethyl- α -D-(+)-glukosid

²⁰ A. WEHRLI und E. KOVÁTS, *J. Chromatogr.* 3 (1960) 313.

²¹ K. P. HUPE und H. KUHN, erscheint demnächst.

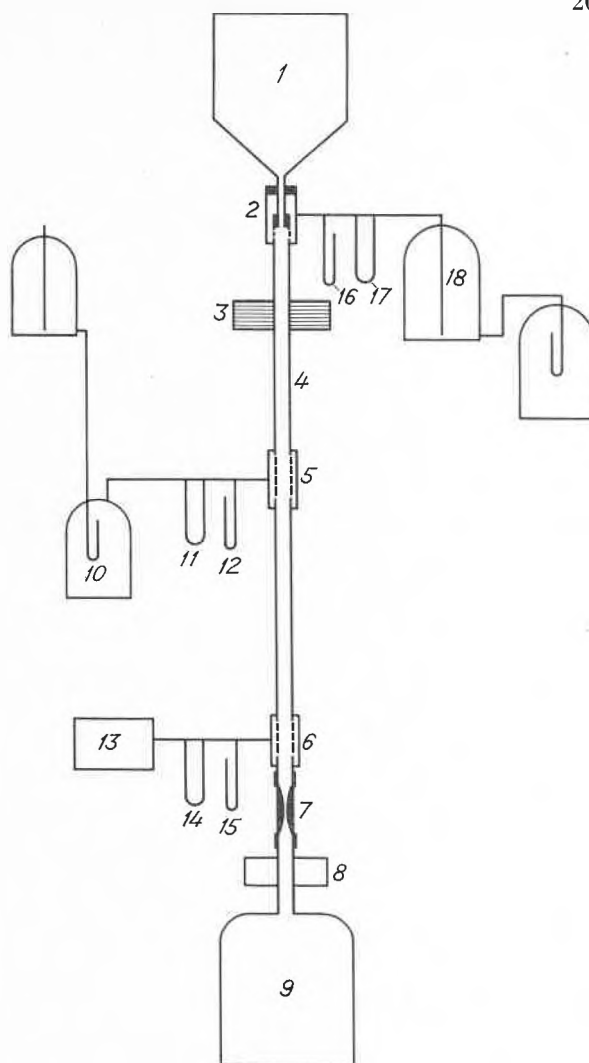


Abb. 10. Schema der kontinuierlichen Anordnung zur Gas-Chromatographie nach PICHLER und SCHULZ²² (entnommen aus der Dissertation von H. SCHULZ, Technische Hochschule, Karlsruhe 1959; vgl. hierzu auch die neuere Arbeit von H. SCHULZ in M. VAN SWAAY, *Gas Chromatographie* 1962, Butterworth, London 1963, S. 225). 1 Behälter für Säulenmaterial, 2 Ableitung von Komponente K_1 im Gemisch mit Trägergas, 3 Vibrator, 4 Säule (Länge: 1 m; Querschnitt: 0,98 cm²), 5 Gasmischzuführung, 6 Trägergaszuführung, 7 Austragdüse, 8 Probennahme von Säulenmaterial, 9 Auffanggefäß für beladenes Säulenmaterial, 10 Vorrat an Gasmisch unter konstantem Druck, 11 Strömungsmessung, Gasmisch, 12 Druckmessung Säulenmitte, 13 Trägergasvorrat unter konstantem Druck, 14 Strömungsmessung, Trägergas, Druckmessung, Säulenfuß, 16 Druckmessung, Säulenkopf, 17 Strömungsmessung, Säulenkopf, 18 Auffanggefäß für Gas vom Säulenkopf unter konstantem Druck

Abschließend soll noch über einige Versuche zur kontinuierlichen Gas-Chromatographie berichtet werden. Eine kontinuierliche Arbeitsweise, d. h. eine fortlaufende Zuführung der Substanzprobe und Abnahme der getrennten Substanzen, ist nur denkbar, wenn sich die üblicherweise (und definitionsgemäß) stationäre Phase und das Trägergas im Gegenstrom zueinander bewegen. Bei einer strengen Definition wären solche Prozesse nicht als Chromatographie, sondern eher als «Gegenstromverteilung unter Chromatographiebedingungen» zu bezeichnen. Diese Verfahren schlagen zum Teil auch eine Brücke zur extraktiven Destillation.

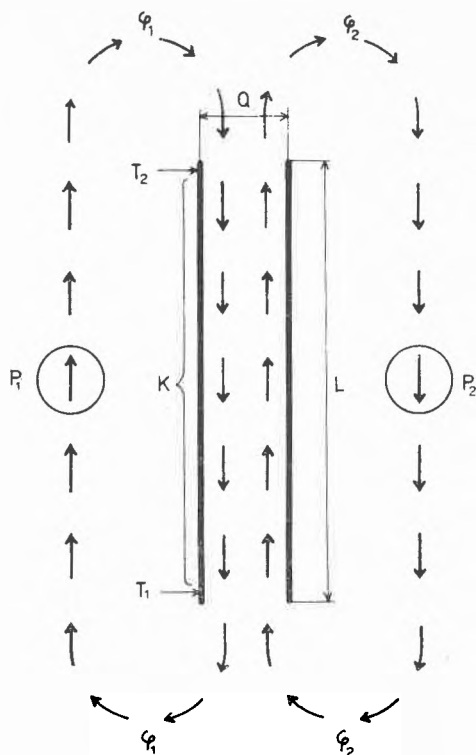


Abb. 11. Schematische Darstellung eines Gegenstromes zwischen zwei Phasen C_1 und C_2 in einem Kanal K mit der Länge L , dem Querschnitt Q und dem Temperaturgefälle $(T_1 - T_2)/L$. Die Pumpen P_1 und P_2 dienen zur Förderung der beiden Phasen. Die Strömung der beiden Phasen erfolgt in der negativen und positiven Z -Richtung (Vertikale der Figur). Entnommen der Arbeit von W. KUHN, A. NARTEN und M. THÜRKAUF²⁵

SCHULZ und PICHLER²² haben die stationäre Phase, die wie üblich aus einem mit Trennflüssigkeit imprägnierten Träger besteht, durch eine mechanische Rüttelvorrichtung entsprechend Abb. 10 im Gegenstrom zum Trägergasstrom bewegt. Durch eine der Retentionszeit angepaßte Geschwindigkeit kann man ein Substanzgemisch in ein oben ableitbares Kopfgas und ein mit der

²² H. PICHLER und H. SCHULZ, *Brennstoff-Chem.* 39 (1958) 149.

Trennflüssigkeit absinkendes Gemisch oder Reinsubstanz trennen, das dann durch thermische Behandlung desorbiert wird. Der Prozeß verläuft kreisförmig. Hinweisen sei hier auch auf die sogenannte Hypersorption von BERG²³ sowie BENEDEK und Mitarbeitern²⁴. Hierbei handelt es sich um eine Verdrängungschromatographie an Aktivkohle ohne Zusatz von Trägergas. Diese Trennung ist auch schon industriell angewandt worden zur Gewinnung des Acetylens aus den Gasmischungen, die bei der Partialoxydation von Methan entstehen.

Als letztes kontinuierliches Verfahren wollen wir noch die von KUHN²⁵ und Mitarbeitern in Basel beschriebene Anordnung wiedergeben: Gemäß Abb. 11 bewegen sich auch hierbei zwei Phasen, zwischen denen sich die Substanzen verteilen sollen, im Gegenstrom zueinander. Längs der Säule herrscht ein Temperaturgefälle. Da der Verteilungskoeffizient temperaturabhängig ist, kann man das Gefälle so einstellen, daß der Verteilungskoeffizient am oberen Ende zugunsten der nach unten strömenden und am unteren Ende zugunsten der nach oben strömenden Phase liegt. Unter diesen Bedingungen wird die Substanz gegen die Säulenmitte transportiert, kommt bei monotonem Temperaturverlauf an einer Stelle zur Ruhe und kann dort kontinuierlich abgenommen werden.

Über all diese kontinuierlichen Verfahren sind abschließende Urteile ebensowenig möglich wie Voraus-sagen, bis zu welchen Mengenbereichen die diskontinuierliche, aber apparativ kontinuierlich gestaltete präparative Gas-Chromatographie vorstoßen wird. Wenn wir aber die in fünf Jahren geleistete Entwicklung vom mg- in den kg-Bereich betrachten, darf man auch für die kommende Zeit der breiteren Anwendung und der Weiterentwicklung optimistisch sein.

²³ C. BERG, *Chem. Eng. Progr.* 47 (1951) 585.

²⁴ P. BENEDEK, L. SZEPESY und S. SZEPE in V. J. COATES, H. J. NOEBELS und I. S. FAGERSON, *Gas Chromatography*, Academic Press, New York 1958, S. 225.

²⁵ W. KUHN, A. NARTEN und M. THÜRKAUF, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 2135.