

Proceedings · Tagungsberichte

Theorie und Leistung der chromatographischen Verfahren

Bericht über eine Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft in Saarbrücken im September 1972

Von O. Fuchs (Hofheim)

Das Heft 3 der Berichte der Bunsengesellschaft des Bandes 77 (1973) bringt S. 140–222 den Inhalt von 16 Vorträgen, die über das im Titel genannte Thema auf einer Tagung in Saarbrücken 1972 gehalten wurden. Da sich chromatographische Trennverfahren zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel für wissenschaftliche und technische Untersuchungen auf den verschiedensten Gebieten entwickelt haben, ist es sehr zu begrüßen, daß auf einer Spezialtagung die Leistungen, aber auch die Grenzen der Chromatographie behandelt wurden; dem Interessenten wird dadurch ein Einblick in den neuesten Stand dieses Verfahrens und in die noch zu lösenden Probleme geboten.

Die Vortragsreihe wurde mit einem Vortrag von I. Halász (S. 140–144) über „Grundlagen der Chromatographie“ eingeleitet. Der Verfasser definiert die wichtigsten Parameter der Elutionschromatographie, wobei speziell behandelt werden: das Detektor-Signal, die zeitgemittelte Geschwindigkeit des Eluenten, die Porosität der stationären Phase, die Permeabilität, die Retentionswerte, das Massenverteilungs-Verhältnis, die relative Retention, die Bandenverbreitung, die Auflösung benachbarter Peaks, die Analysengeschwindigkeit. Zum Schluß werden die wichtigsten bei der Chromatographie verwendeten Kolonnentypen kurz angeführt und ihre Leistungsfähigkeit diskutiert. Anschließend geht G. Deininger (S. 145–160) in einer ausführlichen Übersicht über „Strömungsvorgänge in Säulen und ihre Bedeutung in der Säulenchromatographie“ auf folgende Probleme ein: Definition des Strömungswiderstandes in den Säulen aufgrund der Permeabilität; Faustregeln zur Berechnung der Permeabilität werden angeführt, wobei auch auf ihre Gültigkeitsgrenzen hingewiesen wird. Es wird gezeigt, daß der Einfluß der Sekundärströmung auf den Strömungswiderstand gebogener Rohre vernachlässigt werden kann. Zur Beseitigung von in der Literatur bestehenden Widersprüchen bei dem Gebrauch des Begriffes „laminare Strömung“ wird eine neue Definition zur Diskussion gestellt. Zum Schluß wird noch der Einfluß der Strömungsvorgänge auf die Bandenverbreitung in offenen Rohren unter Anführung experimenteller Literaturdaten behandelt. E. Wicke (S. 160–171) sprach über „Bedeutung der molekularen Diffusion für chromatographische Verfahren“. Zunächst wird auf die Modellvorstellungen zur Deutung der Diffusionseinflüsse in gepackten Säulen eingegangen (Diffusionsvorgänge im freien Volumen zwischen den Körnern, in der stationären Phase und im porösen Gefüge des Füllmaterials, ferner Unterscheidung zwischen Längs- und Quervermischung). Die Notwendigkeit der Bearbeitung gewisser Transportprobleme, deren Untersuchung bisher bei der Chromato-

graphie etwas vernachlässigt wurde, wird betont; Anregungen hierzu werden gegeben. In dem Vortrag von C. S. G. Phillips (S. 171–177) über „Chromatographie und zwischenmolekulare Kräfte“ werden mehrere chromatographische Verfahren zur einfachen und raschen Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Parameter beschrieben; die zu beachtenden experimentellen Einzelprobleme werden diskutiert. Der Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte wird anhand des Elutionsverhaltens homologer Reihen von Silanen, Germanen und Silicogermanen in Siliconöl als stationärer Phase (Literaturdaten) erläutert. In einem kurzen Diskussionsbeitrag geht R. Haul auf „Adsorptionsisothermen aus Molekularströmungs-Versuchen“ (S. 177–179) ein; Adsorptionsisothermen von *n*-Pentan an einer Pyrexglasoberfläche bei verschiedenen Temperaturen zwischen 191 und 265 °K werden diskutiert. J. F. K. Huber („Stofftransport und Stoffverteilung bei chromatographischen Prozessen“, S. 179–184) zeigt, daß die chromatographischen Vorgänge mit Hilfe von Transportfunktionen, die die Abhängigkeit der Komponentenkonzentrationen von Ort und Zeit angeben, beschrieben werden können. Die Schwierigkeiten bei der Aufstellung der dazu erforderlichen Stoffbilanzgleichung und der Lösung werden näher besprochen (Unmöglichkeit einer exakten geometrischen Beschreibung poröser Systeme und Darstellung der Transportvorgänge durch nichtlineare Gleichungen). Zur Behebung dieser Schwierigkeiten wird ein vereinfachtes Modell aufgestellt. Die so bestimmbare Transportfunktion wird durch das Kapazitätsverhältnis, die theoretische Bodenhöhe und die Belastung bestimmt. Die genannten theoretischen Ergebnisse können zur Optimierung chromatographischer Trennungen dienen. G. Schay (S. 184–186) weist in „Über den Zusammenhang zwischen Verzögerung und spezifischer Adsorption in der L/S-Chromatographie“ aufgrund theoretischer Betrachtungen nach, daß der Retentionsfaktor nicht durch die individuelle Adsorptionsisotherme der bevorzugt adsorbierten Komponente, sondern durch die reduzierte Adsorptionsisotherme bestimmt wird. Beide Arten von Isothermen besitzen eine ganz verschiedene Bedeutung; ohne Zugrundelegung von Modellvorstellungen über die Struktur der Adsorptionsschicht ist experimentell nur die Überschuß-Isotherme bestimmbar. Eine Beziehung für den für die Retention maßgebenden formellen Verteilungskoeffizienten wird unter der Annahme des Vorliegens einer Adsorptions-Monoschicht abgeleitet. Anhand zahlreicher Literaturhinweise (122 Zitate) wird von H. Kelker in „Bestimmung von Stoffeigenschaften mittels Chromatographie“ (S. 187–197) die Möglichkeit der

Bestimmung physikalischer am chromatographischen Prozeß unmittelbar beteiligter charakteristischer Größen durch rein chromatographische Methoden demonstriert. Genannt werden unter anderen folgende Stoffeigenschaften: partielle molare Größen des Verteilungsvorganges zwischen mobiler und fester Phase; Größen der freien Energie (Verteilungskoeffizient, Aktivitätskoeffizient, molare Mischungsenthalpie und molare Mischungsentropie); Dampfdruck, Verdampfungswärme und Siedepunkt eines gelösten Stoffes; Phasenumwandlungen, Adsorptionswärmen, spezifische Oberfläche von Adsorbentien, Diffusionskoeffizient, spezielle Eigenschaften (z. B. analytische Destillation durch Verwendung einer temperaturprogrammierten Kolonne, Untersuchung von Farbstoffpigmenten und von amphiphilen Lösungsmitteln). „Retention und chromatographische Analyse“ lautet der Vortrag von L. Rohrschneider (S. 197 bis 205). Unter Bezugnahme auf Literaturdaten (53 Zitate) wird gezeigt, daß trotz der Unmöglichkeit, die chromatographische Retention aus den physikalischen Daten der reinen Komponenten voraus zu berechnen, die bisher bekannten empirischen Gesetzmäßigkeiten zur Säulenwahl und zur Identifizierung mit Erfolg herangezogen werden können. J. Janák und L. Soják („Einige Bemerkungen zur Identifizierung von Substanzen mit Hilfe des Kovátsschen Retentionsindex-Systems“, S. 205 bis 207) bestimmten von mehreren Alkenen (C_3 bis C_{11}) und Alkinen (C_3 bis C_7) auf Squalan bei 86 °C die Retentionsindizes; die zugehörigen I_{CH_2} -Inkrementen werden angeführt und im Zusammenhang mit der 1. Kovátsschen Regel diskutiert. I_{CH_2} -Inkrementen wurden auch für *n*-Alkylaromate bestimmt. Die 2. Kovátssche Regel ist bei sehr ähnlichen Isomeren nur begrenzt anwendbar. G. Guiochon gibt in „Tendenzen der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie“ (S. 207–210) eine Übersicht über neuere Entwicklungen auf diesem Gebiete; die hierbei auftretenden Probleme (Entwicklung von empfindlicheren spezifischen Detektoren sowie von Systemen zur Herstellung reproduzierbarer Lösungsmittel-Gradienten und zum Nachweis kleiner Substanzkonzentrationen, Auswahl eines passenden Systems von stationärer und mobiler Phase) werden eingehend erörtert. Von W. Heitz („Gel-Permeations-Chromatographie, Möglichkeiten und Grenzen“, S. 210–217) werden die verschiedenen für

den gelchromatographischen Vorgang bei der Trennung von Polymeren nach deren Molekulargewicht *M* entwickelten Theorien diskutiert. Der Haupttrenneffekt wird durch den *M*-abhängigen zugänglichen Anteil α des Porenvolumens der stationären Phase bestimmt; der Einfluß des Verteilungskoeffizienten *K* (ungleiche Wechselwirkung der Makromoleküle mit dem reinen Lösungsmittel bzw. mit der Gelphase) ist geringer als der α -Einfluß. Allerdings können auch Inversionserscheinungen in den (*M*, V_e)-Kurven (V_e = Elutionsvolumen) auftreten, wenn in speziellen Fällen der *K*-Effekt den α -Effekt überwiegt. Weiter werden besprochen: Ursache der Peakverbreiterung und deren Einfluß zur Berechnung der *M*-Verteilung; gleiche Trennleistung von gekrümmten und geraden Säulen. Unter „Affinitäts-Chromatographie“ versteht E. sz. Kováts (S. 217–219) eine chromatographische Trennung, bei der dieser Vorgang durch spezifische Wechselwirkungskräfte erzielt wird; die Notwendigkeit, solche Effekte zu untersuchen, wird betont. Zum Schluß der Tagung folgen noch folgende Kurzvorträge: „Probleme der analytischen Anwendung der Fluid-Chromatographie“ von G. Schomburg (Methode, bestehende Schwierigkeiten, S. 219–220); „Experimente und physikalisch-chemische Grundlagen zur Fluid-Chromatographie“ von D. Bartmann und G. M. Schneider (Arbeiten im kritischen Bereich der mobilen Gas- bzw. Flüssigkeits-Phasen, spezielle Verwendung von CO_2 als mobile Phase, Trennung von aliphatischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen mittels CO_2); „Thermofraktographie“ von E. Stahl (dieses Verfahren stellt eine Weiterentwicklung des thermischen Mikro-Abtrenn-Transfer- und Auftrageverfahrens dar, Substanzbedarf wenige mg, Erhalt von Informationen bisher schwer analysierbarer Gemische; nur Zusammenfassung, ausführlich bereits erschienen in Z. analyt. Chem. **261**, 11, 1972).

Diese gedrängte Übersicht läßt sowohl die große Anwendungsbreite der chromatographischen Methode als auch die weiteren Entwicklungstendenzen deutlich erkennen. Weitere interessante Einzelangaben sind den Originalen zu entnehmen.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. O. Fuchs
6238 Hofheim, Lessingstr. 24