

## 247. Programmgesteuerter Gas-Chromatograph zur präparativen Trennung von Gemischen organischer Verbindungen (I)

von E. Heilbronner, E. Kováts und W. Simon.

(14. X. 57.)

Bei der Auftrennung der für den Geruch von pflanzlichen und tierischen Produkten, wie z. B. von ätherischen Ölen sowie von Nahrungs- und Genussmitteln, verantwortlichen komplexen Gemische leicht flüchtiger, meistens neutraler und oft thermolabiler Verbindungen in ihre reinen Komponenten begegnet man in vielen Fällen besonderen Schwierigkeiten. Unter den zur Bewältigung solcher Aufgaben zur Verfügung stehenden Methoden nimmt die Destillation eine hervorragende Stellung ein, obschon ihr gewisse Nachteile innewohnen. Diese bestehen vor allem darin, dass

a) bei Destillationen in Kolonnen hoher Trenngüte das zu trennende Gemisch längere Zeit in der Destillationsblase auf höheren Temperaturen<sup>1)</sup> gehalten wird,

b) in solchen Kolonnen bei der Trennung kleinerer Proben der „hold-up“ von vergleichbarer Grössenordnung mit der zu destillierenden Menge wird und

c) sich die Ausbildung von Azeotropen oft störend auswirken kann.

Im Gegensatz zur gewöhnlichen Flüssig-Fest-Chromatographie scheint die bereits anderenorts für präparative Zwecke mit Erfolg eingesetzte Gas-Chromatographie<sup>2)3)</sup> auch für die sich hier stellenden Probleme die Methode der Wahl zu sein, da sie unter anderen die folgenden Vorzüge auf sich vereinigt:

a) Eine hohe Trenngüte, die ausserdem durch geeignete Wahl der Polarität der stationären Phase dem jeweiligen Problem angepasst werden kann.

b) Eine mit der Destillation verglichen kurze Verweilzeit der empfindlichen Verbindungen bei höherer Temperatur.

c) Im Prinzip minimaler Verlust an Substanz, verteilt über alle Komponenten.

d) Das Auftreten von Azeotropen wurde bisher noch nicht beobachtet.

<sup>1)</sup> Die Arbeitstemperatur von Kolonnen zur Gas-Chromatographie liegt im allgemeinen etwa 20° unter dem mittleren Siedepunkt der zu trennenden Verbindungen (Normaldruck). Da der Partialdruck der Substanzen über der stationären Phase vom absoluten Druck der mobilen Phase (Trägergas) unabhängig ist, kann diese Temperatur nicht durch Arbeiten unter vermindertem Druck herabgesetzt werden.

<sup>2)</sup> D. E. M. Evans & J. C. Tatlow, J. chem. Soc. London **1955**, 1184; J. A. Godsell, N. Stacey & J. C. Tatlow, Nature **178**, 199 (1956).

<sup>3)</sup> D. Ambrose & R. R. Collerson, Nature **177**, 84 (1956).

Der Anwendung der Gas-Chromatographie zur präparativen Trennung grösserer Gemischmengen (Grössenordnung mehrere Gramm) steht erschwerend im Wege, dass gas-chromatographische Kolonnen nicht mit beliebig grossen Mengen Substanz beschickt werden dürfen, weil mit zunehmender Beladung die Trenngüte solcher Kolonnen drastisch reduziert wird. Dies kann nicht durch eine Vergrösserung des Kolonnendurchmessers kompensiert werden, da auch dem Durchmesser solcher Kolonnen eine obere Grenze gesetzt ist, deren Überschreitung wiederum zu einer Verringerung der Trenngüte führt. Will man demzufolge solche grössere Mengen trennen, so ist man gezwungen, die Gesamtmenge des zu trennenden Gemisches in kleinere der Kolonne adäquate Proben zu unterteilen, und diese einzelnen Proben, jede für sich, einer Trennung zu unterwerfen.

In der vorliegenden Arbeit soll eine Anlage beschrieben werden, die alle Operationen, welche für die Auftrennung der einzelnen Proben des zu trennenden Gemisches in eine vorgegebene Anzahl von Fraktionen nötig sind, in programmgesteuerter Reihenfolge ausführt. Dieses Arbeitsprinzip ist bereits von *D. Ambrose & R. R. Collerson* beschrieben worden<sup>3</sup>).

### 1. Arbeitsprinzip der Anlage.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, soll die Gesamtmenge eines Gemisches in einzelne Portionen (ca. 0,1 bis 1,0 cm<sup>3</sup>) unterteilt und diese, jede für sich, gas-chromatographiert werden, wobei die den einzelnen Chromatogrammen entnommenen analogen Fraktionen am Ende vereint vorliegen sollen.

Dieses Ziel wird in der weiter unten beschriebenen Apparatur (Gesamtansicht s. Fig. 1) dadurch erreicht, dass die folgenden Operationen in programmgesteuerter Sequenz ausgeführt werden:

a) Aus der vorliegenden Gesamtmenge des zu trennenden Gemisches wird eine kleine Portion (deren Volumen beliebig gewählt werden kann) entnommen und diese am Kolonneneingang in den Gasstrom eingeführt.

b) In der eigentlichen Kolonne wird diese Portion, entsprechend dem Prinzip der Gas-Chromatographie, einer Auftrennung in einzelne Komponenten unterworfen.

c) Am Kolonnenende misst ein Detektor die Konzentration an Fremdschubstanz im Trägergas. Das verstärkte Signal dieses Detektors wird mittels eines Linienschreibers laufend registriert. Durch die Bewegung des Federschlittens dieses Schreibers werden ferner Signale gegeben, die dann in der weiter unten angegebenen Art und Weise zur Steuerung der Anlage dienen.

d) Entsprechend (b) verlässt die in die Kolonne eingeführte Portion (siehe (a)) in einzelne Komponenten aufgetrennt das Kolonnenende. Diese werden nach einem vorwählbaren Schema in einzelne

Kühlfallen geleitet und ausgefroren. Die analogen Komponenten der einzelnen Portionen werden jeweils in die entsprechenden Kühlfallen geleitet und somit zu grösseren Fraktionen vereint.

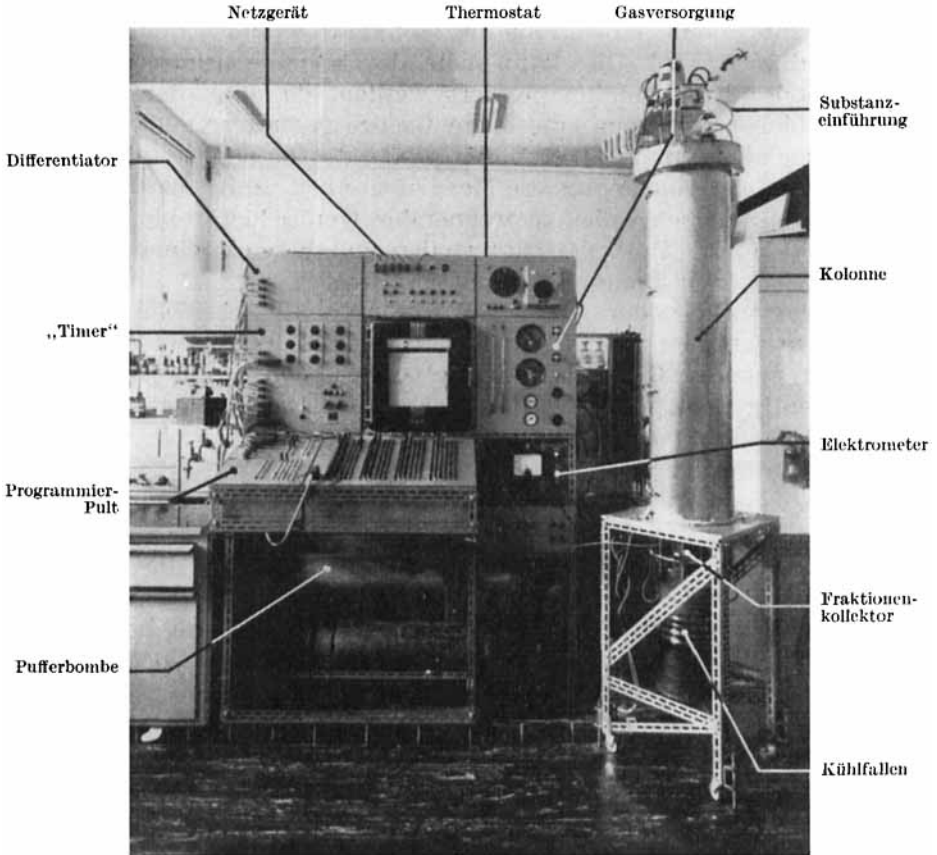


Foto Rothmund

Fig. 1.

Gesamtansicht des programmgesteuerten Gas-Chromatographen.

## 2. Beschreibung der Anlage.

2.0. *Blockschema.* In Fig. 2 ist der Aufbau der ganzen Anlage durch ein Blockschema dargestellt. Die Anlage besteht aus den folgenden Teilen:

- a) Thermostatierbare Kolonne und Detektor.
- b) Gasversorgung. Diese Einheit liefert Gas konstanten Druckes sowohl für die Kolonne als auch für die Vorrichtung, die zur Substanzzuführung dient.
- c) Vorrichtung zur Einführung der Substanz in die Kolonne.
- d) Fraktionenkollektor.
- e) Spannungsquelle für den Detektor, sowie Verstärkung und Registrierung des Detektorsignals.
- f) Programmierbare Steuerung. Diese Einheit steuert sowohl die Substanzzuführung in die Kolonne als auch den Fraktionenkollektor.

2.1. *Kolonne und Thermostat.* Die Kolonne ist ein wahlweise 200 oder 400 cm langes V4A-Stahlrohr von 1,5 cm innerem Durchmesser. Die 200-cm-Kolonnen sind V-förmig, die 400-cm-Kolonnen W-förmig gefaltet. Die mit Füllmaterial beschickten Kolonnen sind, wie in Fig. 3 ersichtlich an beiden Enden mit Glasfritten<sup>4)</sup> abgeschlossen, welche durch je zwei Teflon-Ringe festgehalten werden. Der Anschluss der Kolonnen erfolgt mittels Gressel-Verschraubungen<sup>5)</sup>. Das Füllen der bereits gefalteten Kolonnen<sup>6)</sup> wird wie folgt vorgenommen: Das eine Ende der Kolonne wird durch eine der Glasfritten abgeschlossen und das Füllmaterial durch das offene Ende so lange zugeführt, bis der eine Schenkel der Kolonne gefüllt ist. Durch kurzzeitiges Evakuieren der mit der Glasfritte abgeschlossenen Seite wird die eingefüllte Menge in den abgeschlossenen Teil gesaugt. Die beiden Operationen werden so lange wiederholt, bis die Kolonne gefüllt ist. Abschliessend wird der Kolonneneingang unter ca. 1 atü Überdruck gesetzt, der Kolonnenausgang am Vakuum angeschlossen und die Kolonne leicht geklopft. Das Nachsinken der Kolonnenfüllung wird durch weitere Zugaben an Füllmaterial kompensiert.

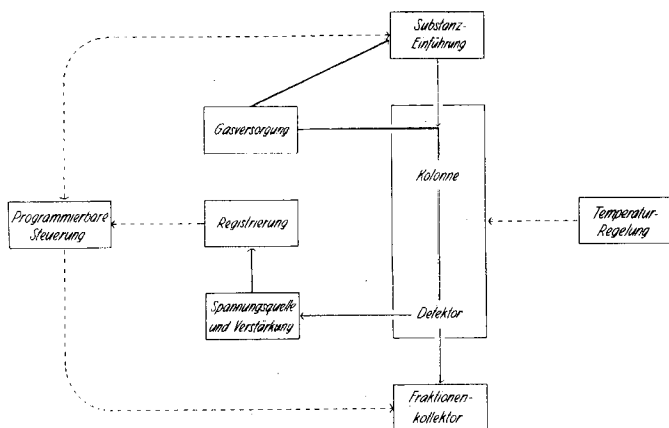


Fig. 2.

Blockschema der Anlage.

Der *Luftthermostat* besteht aus einem mit Mineralwolle<sup>7)</sup> isolierten, doppelwandigen Mantel aus V2A-Stahl. Er fasst zwei Kolonnen, die unabhängig voneinander oder alternativ<sup>8)</sup> in Betrieb genommen werden können. Die Widerstandsheizung des Thermostaten wird einerseits mittels eines Regeltransformators (Variac) konstant belastet, so dass die gewünschte Temperatur fast erreicht wird. Dieser Belastung wird dann andererseits eine zusätzliche, durch ein Platinthermometer gesteuerte Leistung überlagert. Als Steuergerät dient ein *Fielden Electronic Thermostat*<sup>9)</sup>. Eine gleichförmige Verteilung der Temperatur

<sup>4)</sup> Porengrösse G-0 oder G-00.

<sup>5)</sup> Firma *E. Gressel A.G.*, Aadorf (Thurgau).

<sup>6)</sup> Füllmaterial: Celite/Apiezon-L im Gewichtsverhältnis 60/40. Celite 545 (*Johns Manville Co. Ltd.*) wurde geschlemmt, der gesammelte grobkörnige Teil mit konz. Salzsäure gewaschen, danach im Wasserstrahlvakuum bei 150° getrocknet und gesiebt. Als Träger wurde die Siebfraktion 50 bis 100 Mesh verwendet. Dem Hochvakuumfett Apiezon-L wurden 2,5% Behensäure zugesetzt.

<sup>7)</sup> „Lanisol“ der Firma *K. Werner Isolierwerke A.G.*, Zürich.

<sup>8)</sup> Es ist vorgesehen, die beiden Kolonnen parallel zu gebrauchen. Während eine der beiden Kolonnen von den schwer siedenden Anteilen des Gemisches befreit wird, soll in der zweiten Kolonne eine Trennung durchgeführt werden.

<sup>9)</sup> Electronic Thermostat Type TcF der Firma *Fielden Electronics Ltd.*, Wythenshawe, Manchester.

wird durch eine wirksame Durchwirbelung der Luft mit Hilfe eines Axialgebläses<sup>10)</sup> gewährleistet.

Am Kolonneneingang befindet sich ein *Verdampfer* in Form einer kurzen, mit V2A-Spiralen<sup>11)</sup> gefüllten Zusatzkolonne (Durchmesser 1,5 cm, Länge 20 cm), die separat geheizt werden kann und für eine vollständige Verdampfung der in sie eingespritzten Substanzproben sorgt. Der Verdampfer wird nur für die kurze Periode von 30 Sek., während der das die Substanzeinführung steuernde Nebenprogramm abläuft (vgl. weiter unten), mit einer maximalen Leistung von 150 W betrieben.

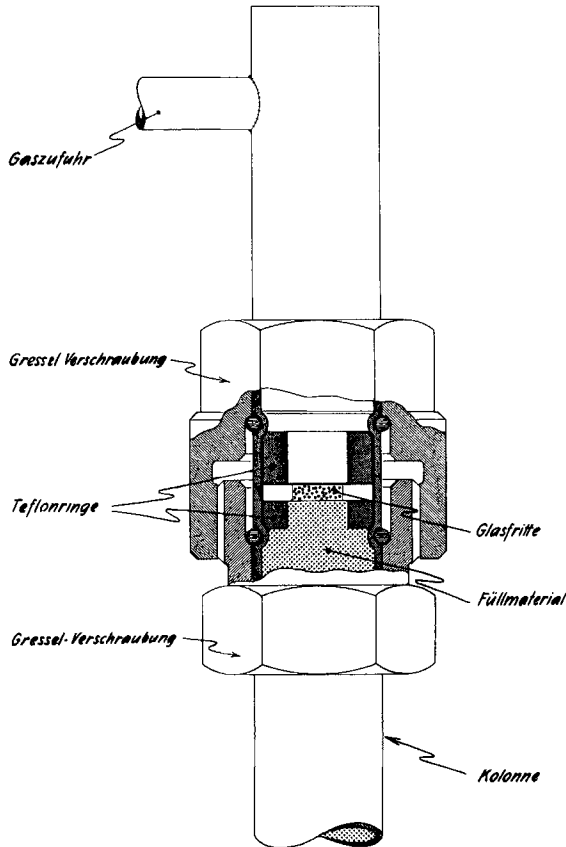


Fig. 3.  
Kolonnen-Anschluss.

2.2. Gasversorgung (Fig. 4). Das Trägergas<sup>12)</sup> wird einer Bombe [B<sub>1</sub>]<sup>13)</sup> entnommen und durch ein Membran-Reduzierventil [R]<sup>14)</sup> sowie durch zwei Magnetventile [M<sub>1</sub>] und

<sup>10)</sup> Motor Typ EHV 50 der Firma *Th. Zürrer & Cie.*, Zürich. Die Tourenzahl des Motors wird mittels eines Regeltransformators (*Variac*) reguliert.

<sup>11)</sup> V2A-Spiralen „*Helipak*“ der *Podbielniak Corporation*, Chicago.

<sup>12)</sup> „Chemisch reiner Stickstoff“ (Sauerstoffgehalt 10 p.p.m.) der *Sauerstoff- und Wasserstoffwerke AG.*, Luzern.

<sup>13)</sup> Alle sich auf eine Figur beziehenden Symbole stehen in eckigen Klammern.

<sup>14)</sup> Firma *H. Lüdi & Söhne Co.*, Zürich.

[M<sub>2</sub>]<sup>15)</sup> in eine Pufferbombe [B<sub>2</sub>] geleitet. Der Druck in [B<sub>2</sub>] wird mittels eines an der Bombe angeschlossenen Quecksilber-Kontaktmanometers [K<sub>1</sub>] konstant gehalten, indem das Kontaktmanometer über ein Relais die zwei in Serie geschalteten Magnetventile [M<sub>1</sub>] und [M<sub>2</sub>] betätigt. Von der Pufferbombe führt je ein Strang zu den folgenden Verbrauchern:

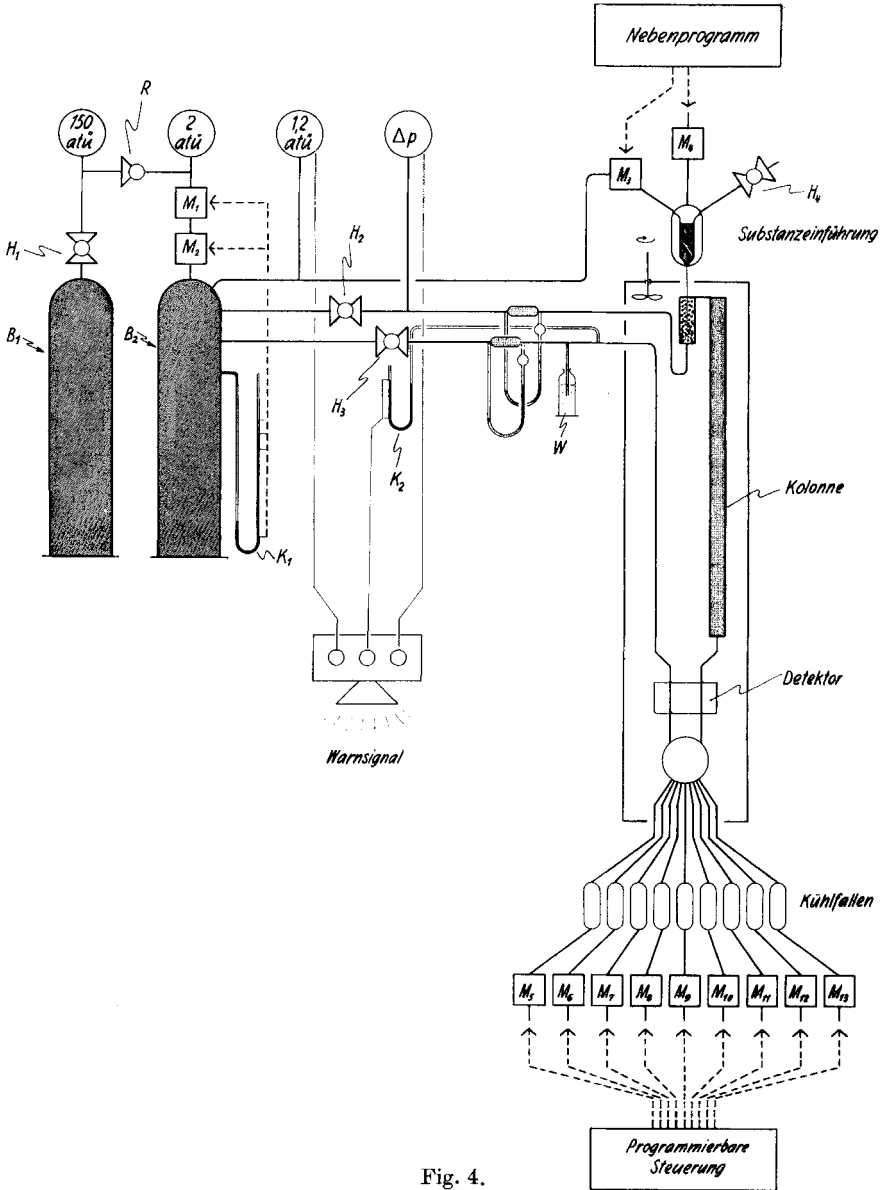


Fig. 4.  
Gasversorgung.

<sup>15)</sup> Sämtliche Magnetventile sind „ASCO“ Midget Size Packless Valves, Typ No. 82621, der Firma Automatic Switch Co., Orange, New Jersey.

a) Vorrichtung für die Substanzeinführung (über das Magnetventil  $[M_3]$ ).

b) Kolonne. (In der Folge wird das durch diesen Strang fliessende Trägergas mit Hauptstrom bezeichnet.)

c) Verteilerkopf des Fraktionenkollektors *via* die Referenzseite des Detektors (Nebenstrom). Haupt- und Nebenstrom werden durch Feindosier-Hähne  $[H_2]$  und  $[H_3]$ <sup>16)</sup> reguliert, und die Strömungsgeschwindigkeit wird mit zwei Strömungsmessern<sup>17)</sup> gemessen.

Die Drucke in der Reservoirbombe (10 bis 150 atü), nach dem Reduzierventil (2 atü), in der Pufferbombe (1,2 atü), sowie der Druckabfall in der Kolonne  $[\Delta p]$  (zwischen  $[H_2]$  und Kolonnenanfang) werden durch vier Manometer gemessen.

Übersteigt der Druck zwischen  $[H_3]$  und dem Fraktionenkollektor eine wählbare Grenze, so löst ein Quecksilber-Kontaktmanometer  $[K_2]$  ein Warnsignal aus. Bei weiterem Ansteigen des Druckes entweicht das Trägergas durch die Waschflasche  $[W]$ .

Das gleiche Warnsignal wird ausgelöst, wenn in der Pufferbombe der Druck über 1,2 atü ansteigt oder wenn der Druckabfall in der Kolonne unerwünscht zunimmt.

2.3. *Vorrichtung zur Substanzeinführung.* Die Vorrichtung für die Substanzeinführung<sup>18)</sup> (Fig. 5) besteht aus einer wassergekühlten Bürette, an der über einen Kugelschliff eine Kapillare  $[K]$  vom äusseren Durchmesser 0,5 bis 0,9 mm<sup>19)</sup> angeschlossen ist. Ausserdem ist sie einerseits durch ein Magnetventil  $[M_3]$  (Fig. 4 und 5) mit der Pufferbombe (1,2 atü) und andererseits durch das Magnetventil  $[M_4]$  mit der Aussenluft verbunden. Schliesslich ist die Bürette mit einem Feindosierhahn  $[H_4]$  versehen<sup>16)</sup>. Die Kapillare führt in den Verdampfer, der sich am Kolonnenanfang befindet.

Nach der genauen Einregulierung der gewünschten Geschwindigkeit des Hauptstromes (deren Grösse den Druckabfall  $\Delta p$  in der Kolonne bestimmt) wird in der Bürette das zu trennende Gemisch vorgelegt. Der Überdruck am Kolonnenanfang bewirkt, dass ein kleiner Teil des Hauptstromes durch die Kapillare  $[K]$ , sowie durch die Substanz in den Raum  $[R]$  entweicht. Sind die drei anderen Ausgänge aus der Bürette geschlossen, so steigt der Druck über der Flüssigkeit so lange an, bis er den Druckabfall in der Kolonne kompensiert.  $[H_4]$  wird so weit geöffnet, dass pro Min. ca. 10 Blasen aus dem Hauptstrom über die Kapillare  $[K]$  und durch die Substanz entweichen.

Wird das Magnetventil  $[M_3]$  geöffnet, so steigt der Druck im Raum  $[R]$  der Bürette plötzlich auf 1,2 atü an, so dass die Substanz durch die Kapillare  $[K]$  während so langer Zeit in den Hauptstrom gepresst wird, als das Ventil  $[M_3]$  geöffnet bleibt. Nach dem Schliessen des Magnetventils  $[M_3]$  wird für kurze Zeit das Magnetventil  $[M_4]$  geöffnet, wodurch der Druck über der Flüssigkeit auf Null atü abfällt. Der am Kolonnenanfang herrschende Gegendruck presst nun die noch in der Kapillare  $[K]$  befindliche Substanz in die Bürette zurück. Anschliessend strömt so lange Trägergas aus dem Hauptstrom durch die Kapillare  $[K]$  nach, bis der weiter oben beschriebene stationäre Zustand wieder hergestellt ist.

<sup>16)</sup> Needle Valve, Typ 05.1C der Firma *Edwards High Vacuum Ltd.*, Crawley, Sussex, England.

<sup>17)</sup> Die Strömungsmesser zeigen den Druckabfall an einer mit kleinen Glasperlen (*Minnesota Mining Corp.*, Siebfraktion 50 bis 100 Mesh) beschickten Kolonne an. Als Manometerflüssigkeit dient Dibutyl-tetraäthylen-glykol, das sich wegen seines kleinen Dampfdruckes, der niedrigen Viskosität und der geringen Oberflächenspannung als vorteilhaft erwiesen hat. Der Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Druckabfall ist für solche Kolonnen druckunabhängig und linear, wenn der Druckabfall gegenüber dem absoluten Druck, bei dem der Strömungsmesser arbeitet, vernachlässigt werden kann.

<sup>18)</sup> Sämtliche Glas- und Quarzarbeiten wurden von der Firma *Gebr. Möller*, Glasbläserei, Zürich, ausgeführt.

<sup>19)</sup> Der Durchmesser der V2A-Stahlkapillare wird der Viskosität des zu trennenden Gemisches angepasst. Stahlkapillare der Firma *Socorex Instruments Médicaux S.A.*, Lausanne.

2.4. *Fractionenkollektor*. Der das Kolonnenende verlassende Hauptstrom wird über den Detektor in einen aus Quarz gefertigten Verteiler geleitet. Das Funktionsprinzip des Verteilers, der in Fig. 6 schematisch dargestellt ist, soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Neun Kühlfallen, in denen die einzelnen Fraktionen aufgefangen werden, sind einerseits über Kugelschliffe am Verteiler angeschlossen und andererseits mit je einem Magnetventil  $[M_5]$  bis  $[M_{13}]$  verbunden (siehe Fig. 4).

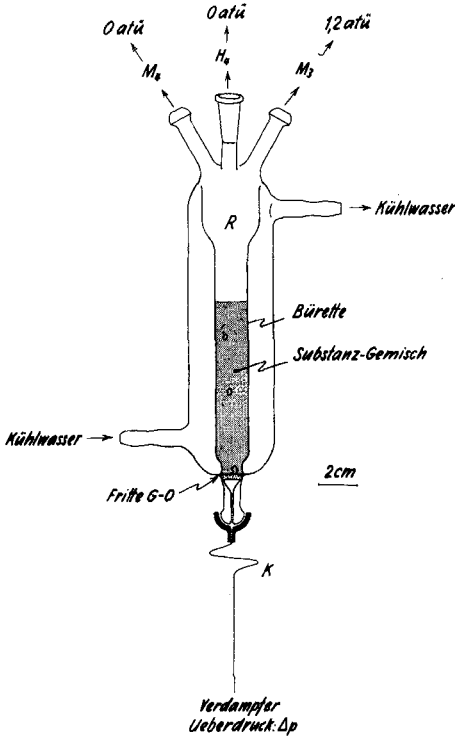


Fig. 5.

Vorrichtung zur Substanzeinführung.

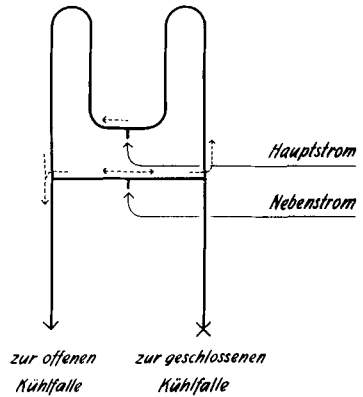


Fig. 6.

Schema des Verteilers.

Beim Öffnen eines Magnetventils fließt der Hauptstrom durch die entsprechende Kühlfalle. Gleichzeitig spült der Nebenstrom, wie in Fig. 6 dargestellt, die zu den anderen Fraktionen führenden Leitungen des Verteilers, wodurch eine Vermischung der verschiedenen Fraktionen, die durch Diffusion hervorgerufen werden könnte, vermieden wird. Alle Magnetventile mit Ausnahme von  $[M_{13}]$  sind in ihrer Ruheposition geschlossen. Nur beim Öffnen eines der Ventile  $[M_5]$  bis  $[M_{12}]$  wird das Magnetventil  $[M_{13}]$  gleichzeitig geschlossen. Demzufolge fließt der Hauptstrom jeweils durch die mit dem Ventil  $[M_{13}]$  verbundene Kühlfalle, insofern nicht eines der Ventile  $[M_5]$  bis  $[M_{12}]$  aktiviert ist.

2.5. *Detektor*. Zur Bestimmung der Beladung des Trägergases mit Substanz wird ein von H. Boer<sup>20)</sup> beschriebener Detektor verwendet, bei welchem das durch eine Zelle strömende Gas durch  $\beta$ -Strahlen ionisiert wird (Strahlungsquelle:  $^{90}\text{Sr}$ , 40 mc). Wird an

<sup>20)</sup> H. Boer, Symposium on Vapour Phase Chromatography, Institute of Petroleum, London, May/June 1956.



eine solche Zelle Spannung gelegt, so fließt ein der Ionisation proportionaler Strom. Der Ionisationsstrom der ersten Zelle, welche vom reinen Trägergas des Nebenstromes durchströmt wird, ist dem Ionisationsstrom der zweiten Zelle, die mit dem Hauptstrom beschickt wird, entgegengeschaltet. Der resultierende Ionisationsstrom wird durch eine kontinuierliche Messung des Spannungsabfalles, erzeugt an einem Widerstand von  $10^9$  Ohm, verfolgt. Dieser Spannungsabfall wird mit einem Elektrometer<sup>21)</sup> gemessen und mittels eines Linien-schreibers laufend registriert<sup>22)</sup>. Die Speisung der zwei Elektroden jeder Zelle erfolgt mit einer Spannung von 85 Volt, die durch Gleichrichtung von Wechselspannung, Glättung und Stabilisierung mittels Glimmstabilisierungsröhren<sup>23)</sup> erhalten wird.

*2.6. Programmierbare Steuerung.* Zur Steuerung der Substanz Einführung in die Kolonne sowie des Fraktionenkollektors dienen vier Schrittschaltwerke<sup>24)</sup> mit je 25 Positionen und je drei Kontaktbögen. Jedes Kontaktsegment der vier Schrittschaltwerke ist mit einer entsprechenden Buchse verbunden. Diese Buchsen sind auf einem Pult derart angeordnet, dass die drei Buchsen jeder Position in einer Zeile nebeneinander liegen (vgl. dazu auch Fig. 7). Sämtliche Buchsen, die einem Kontaktbogen entsprechen, liegen untereinander in einer Kolonne. Jeder Zeile ist eine vierte Buchse zugeordnet. Letztere liegen wiederum in einer Kolonne (Kolonne [M]) und sind sowohl miteinander als auch mit einem Mikroschalter verbunden. Dieser ist in einem Schreiber derart eingebaut, dass er dann aktiviert wird, wenn die Feder des Schreibers eine einem bestimmten Potential entsprechende Stellung durchläuft. Durch diese Aktivierung wird Spannung an die Buchsen der Kolonne [M] gelegt.

Die Bürste desjenigen Kontaktbogens, der der Buchsenkolonne [F] entspricht, ist mit einer Spannungsquelle fest verbunden, wodurch erreicht wird, dass immer dann die Buchse der Zeile *i* und Kolonne [F] unter Spannung steht, wenn der Schleiffedersatz des Schrittschaltwerkes auf der Position *i* steht. Analog ist die Bürste eines zweiten Kontaktbogens (Kolonne [T]) mit einer Spannungsquelle verbunden, die in der Lage ist, einen Zeitverzögerungs-Kreis (RC-Kreis, in der Folge als „Timer“ bezeichnet) zu speisen.

Eine dritte Bürste (entsprechend der Buchsenkolonne [V]) ist über ein Relais mit derjenigen Magnetspule verbunden, welche die Vorwärtsbewegung des Schleiffedersatzes bewirkt. Durch diese Anordnung kann erreicht werden, dass der Schleiffedersatz des Schrittschaltwerkes immer dann auf die Position (*i* + 1) vorgeschoben wird, wenn er auf der *i*-ten Position steht und wenn gleichzeitig an die Buchse der Kolonne [V] und Zeile *i* Spannung angelegt wird.

Weiter sind auf dem Programmierpult Buchsen [D] vorhanden, die von einem Differenziator immer dann einen Impuls erhalten, wenn die Feder des Schreibers ihren Bewegungssinn ändert, d. h. wenn Maxima oder Minima durchlaufen werden. Schlussendlich ist jedes Ventil [M<sub>5</sub>] bis [M<sub>12</sub>] des Fraktionenkollektors über ein Relais mit einer entsprechenden Buchse [FK] verbunden, so dass das Anlegen von Spannung an eine Buchse der [FK]-Serie das zugeordnete Ventil aktiviert.

<sup>21)</sup> Vibron Electrometer Model 33B der Firma *Electronic Instruments Ltd.*, Richmond, Surrey, England.

<sup>22)</sup> Schreiber Speedomax Typ G der Firma *Leeds & Northrup Inc.*, Philadelphia.

<sup>23)</sup> Präzisions-Stabilisierungsröhre (85A1) der Firma *Philips A.G.*

<sup>24)</sup> Schrittschaltwerk nach K 6790 (F 6272) Typ 100 I B3 der Firma *Chr. Gfeller AG.*, Bern-Bümpliz. – Vgl. *W. Keister, A. E. Ritchie & S. H. Washburn*, *The Design of Switching Circuits*, New York, Toronto & London 1951, Seite 179. In der vorliegenden Arbeit findet die folgende Nomenklatur Anwendung: Derjenige Teil der Schrittschaltwerke, der rotiert wird und den Aufbau der Schleiffedern (= Kontaktarme) enthält, wird mit Schleiffedersatz bezeichnet. Die Schleiffedern bestreichen bei der Drehung des Schleiffedersatzes verschiedene einzelne Kontakte (= Kontaktsegmente). Die Gesamtheit der Kontaktsegmente, die von einer Schleiffeder bestrichen wird, ist der Kontaktbogen. Die verschiedenen Stellungen der Kontaktsegmente auf dem Kontaktbogen werden mit Positionen bezeichnet. Zur elektrischen Verbindung der Schleiffedern mit den feststehenden Anschluss-Stellen dienen Bürsten.

In jeder Zeile können durch geeignete Verbindungen von Buchsen mittels Kabel und Stecker die folgenden Operationen ausgelöst werden:

- | Verbindung zwischen:         | Operation:   |
|------------------------------|--|
| a) [M] und [V]               | Vorschub bei Betätigung des Mikroschalters.  |
| b) [F] und [V]               | Vorschub.  |
| c) [D] und [V]               | Vorschub bei Extremwerten des Chromatogramms.  |
| d) [T] und [V]               | Start des „Timers“ bei der Ankunft des Schrittschaltwerkes auf dieser Position und Vorschub nach Ablauf der am „Timer“ vorgewählten Zeit.              |
| e) [F] und [FK] <sub>r</sub> | Betätigung des Ventils [M <sub>r</sub> ] des Fraktionenkollektors für die Dauer des Verweilens des Schleiffedersatzes auf der entsprechenden Position. |

Erreicht der Schleiffedersatz des vierten Schrittschaltwerkes die letzte Position, so wird über ein Relais ein Nebenprogramm in Betrieb gesetzt, das die Einfüllung der Substanz in die Kolonne steuert. Dieses Programm umfasst die folgenden Operationen:

- a) Einschalten der Zusatzheizung des Verdampfers.
- b) Öffnen des Magnetventils [M<sub>3</sub>] während einer vorwählbaren Zeit.
- c) Öffnen des Magnetventils [M<sub>4</sub>] für kurze Zeit.
- d) Ausschalten der Zusatzheizung.
- e) Vorschub des Schrittschaltwerkes auf die Ausgangsposition.

Zur Steuerung des Nebenprogrammes findet ein Synchronmotor in Kombination mit Nockenrädern und Mikroschaltern Verwendung.

Die ganze Anlage wiederholt das gesamte Programm in unmittelbarer Folge solange, bis eine gegebene Zahl von Chromatogrammen ausgeführt ist.

### 3. Programmierung.

Die Programmierung sei an einem einfachen Beispiel kurz erläutert, in dem eine Substanz, deren Chromatogramm in Fig. 7 dargestellt ist, von Verunreinigungen befreit werden soll. Der im Schreiber angebrachte Mikroschalter wird derart eingestellt, dass er, falls der Federschlitten das in Fig. 7 als gestrichelte Linie eingezeichnete Potential durchläuft, jeweils die Steckbuchsen der [M]-Kolonne des Programmpultes aktiviert.

Das entsprechende Programm ist ebenfalls in Fig. 7 angegeben. Nachdem durch das Nebenprogramm die Steuerung der Substanzeinführung vollzogen worden ist, bewirkt das Endsignal des Nebenprogramms, dass der Schleiffedersatz des Schrittschaltwerkes in die Position 1 geschoben wird. Der Schleiffedersatz verweilt so lange in Position 1, bis ein Impuls des Mikroschalters den Vorschub auf Position 2 bewirkt. Bis zu diesem Zeitpunkt fließt der Hauptstrom durch diejenige Kühlfalle, deren Magnetventil [M<sub>13</sub>] in Ruheposition geöffnet ist. Nach dem Positionswechsel von 1 auf 2 bewirkt das von [F<sub>2</sub>] ausgehende Signal die Öffnung des Magnetventils [M<sub>5</sub>] und das simultane Schliessen des Magnetventils [M<sub>13</sub>]. Gleichzeitig wird der „Timer“ 1 aktiviert. Nach Ablauf der Verzögerungszeit wird durch das Signal des „Timers“ der Schleiffedersatz nach Position 3 bewegt, wo er so lange verweilt, bis die Feder des Schreibers im absteigenden Ast der Kurve (siehe Fig. 7) zur Null-Linie zurückkehrt und beim Durchlaufen der gestrichelten Linie den Mikroschalter betätigt. Dadurch erfolgt der Vorschub auf Position 4, in der der Schleiffedersatz entsprechend der am „Timer“ 2 eingestellten Verzögerungszeit verbleibt. In den übrigen Positionen (Steckbuchsenzeilen) sind [F] und [V] jeweils kurzgeschlossen, d. h., dass das Signal aus der Steckbuchse [F] unmittelbar zur Steckbuchse [V] gelangt. Dies bewirkt, dass der Schleiffedersatz in einer unmittelbaren Folge von Schritten bis zur Endposition läuft, in welcher das Nebenprogramm ausgelöst wird. Nach Beendigung der Substanzeinführung wird der Schleiffedersatz des Schrittschaltwerkes wiederum auf die erste Position geschoben, so dass sich der analoge Zyklus wiederholt.

Wir danken der Firma *Chuit, Naef & Cie., Firmenich & Cie., Scrs.* Genève, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Ausserdem sind wir dem *Koninklijke Shell-Laboratorium*, Amsterdam, Holland, für die Überlassung einer  $\beta$ -Strahlen-Zelle, die in der vorliegenden Apparatur als Detektor dient, zu grossem Dank verpflichtet, sowie Herrn Dr. *H. Boer* für einige wertvolle Hinweise.

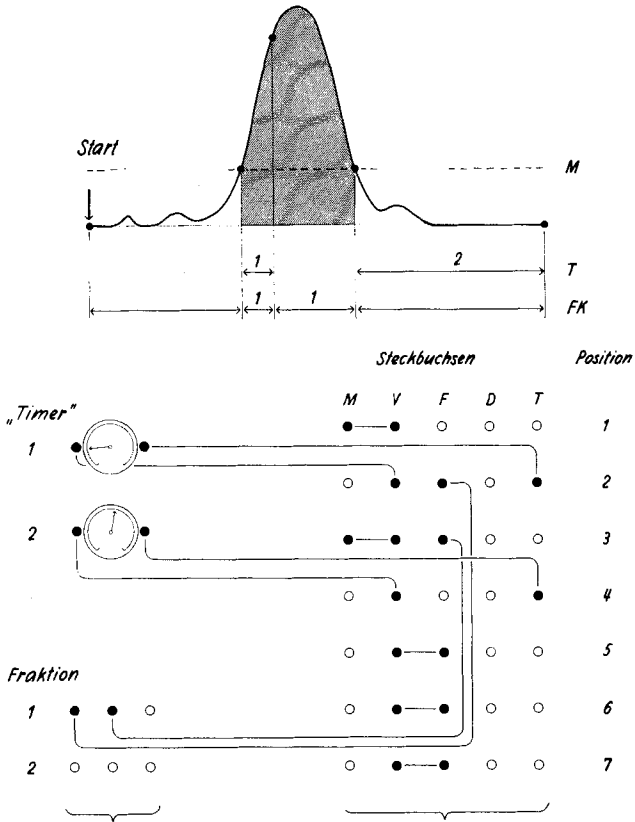


Fig. 7.

Schematische Darstellung einer Programmierung.

## SUMMARY.

A fully automatic gas chromatography column for preparative purposes is described. The apparatus can be programmed to carry out the following sequence of operations: (a) Feeding of a sample of pre-selected size from a batch of mixture into the column. (b) Separation of the sample into its components. (c) Feeding of the components into their respective cooling traps according to the programme. The sequence of these operations is repeated automatically a chosen number of times.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.