

EIN FRAKTIONSSAMMLER GERINGER STÖRANFÄLLIGKEIT FÜR DIE PRÄPARATIVE SÄULENCHROMATOGRAPHIE

H. BERBALK UND O. SZABOLCS

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, Wien (Österreich)

ALLGEMEINES

Bei der Anwendung säulenchromatographischer Methoden in der präparativen Chemie ist eine Anordnung, die selbsttätig die aus der Säule ablaufende Lösung auffängt und in bestimmte Fraktionen teilt, unbedingt erforderlich. Es sind deshalb heute eine Reihe derartiger Geräte im Handel erhältlich, bzw. in der Literatur bekannt geworden. Eine ausgezeichnete Übersicht nebst einer eingehenden Beschreibung der angewendeten Methoden und deren Ergebnissen findet sich bei GRUBHOFFER UND LWOVSKI¹. Dennoch seien die wichtigsten Punkte hier noch einmal kurz herausgegriffen. Die allgemeinen Anforderungen an einen Fraktionssammler sind etwa folgende:

(a) Grösstmögliche Betriebssicherheit bei gleichzeitiger Einfachheit des Gerätes um die Kosten in erträglichen Grenzen zu halten. Über die Forderung der genannten Autoren hinaus, haben wir versucht, bei einer dennoch auftretenden Störung jeden Substanzverlust zu verhindern.

(b) Konstanz der einzelnen Fraktionen. Für präparatives Arbeiten wird man allerdings grössere Toleranzen zulassen dürfen als bei Verwendung für analytische Zwecke. Wir haben daher auf diesen Punkt geringeren Wert gelegt.

(c) Vielseitigkeit und gleichzeitig einfache Handhabung. Auf diese Forderung wird später näher eingegangen.

Die im Handel erhältlichen Geräte erfüllen nicht immer alle Forderungen wenn sie billig sind, bzw. sie sind sehr teuer, wenn sie betriebssicher und vielseitig sind. Aus diesem Grund haben wir uns entschlossen, ein geeignetes Gerät selbst zu entwickeln und das Ergebnis zu veröffentlichen.

BESCHREIBUNG DES GERÄTES

Der Fraktionssammler besteht grundsätzlich aus folgenden Teilen:

- (A). dem Steuergerät;
- (B). dem Mess- und Sammelgefäss mit der Volumendosierung;
- (C). der Auffang- und Transporteinrichtung;
- (D). der eigentlichen Säule mit einem Sicherheitsventil und eventuell einer Vorrichtung zur Niveaugleichhaltung.

A. Das Steuergerät

Grundsätzlich lassen sich hier drei Teile unterscheiden (Fig. 6). Ein Netzgerät dient der Stromversorgung, ein Zeitschaltgerät, welches nach dem Ladeprinzip aufgebaut ist, gestattet die Einstellung der gewünschten Sammelzeiten und ein Schrittschaltwerk stellt jeweils die Verbindung zwischen dem Steuerteil und den entsprechenden Betätigungsorganen her.

Das Netzgerät liefert einerseits die Heizspannungen für die Elektronenröhren, andererseits die Anodengleichspannung und eine Gleichspannung für den Motor, ver-

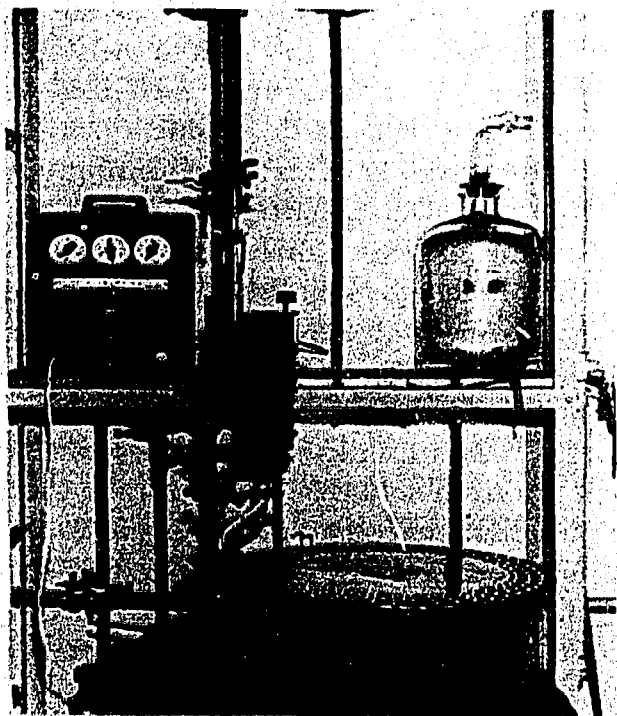


Fig. 1. Gesamtansicht des Fraktionssammlers.

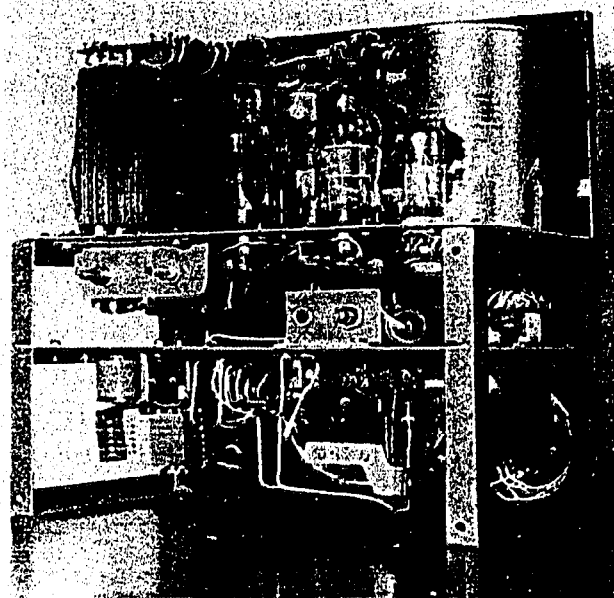


Fig. 2. Innenansicht des Steuerteiles von hinten, Gehäuse entfernt.

schiedene Relais und Ventile und das Schrittschaltwerk (handelsüblicher Telefon-Drehwähler mit 3 Kontaktbahnen und jeweils 11 Kontakten). Um bei Netzausfall ein Aussertrittkommen des Gerätes zu verhindern, erfolgt die Einschaltung über ein Relais mit Selbsthaltekontakt (Rel N), welches bei Stromausfall den gesamten elektrischen Teil vom Netz abschaltet. Auf eine besondere Stabilisierung der Anodenspannung wurde verzichtet, obwohl dadurch die Schaltzeiten eine etwas grössere Toleranz aufweisen. Dieser Nachteil fällt nach unseren Erfahrungen jedoch kaum ins Gewicht.

Das Zeitschaltgerät ist, wie eingangs erwähnt, auf dem Ladeprinzip aufgebaut. Über die Röhre EF80 wird ein Elektrolytkondensator C_L ($500 \mu\text{F}$, 500 V) aufgeladen, der nach Erreichen der Zündspannung einer Gastriode AC50 über diese schnell entladen wird. Der Entladestrom erregt das Relais Rel 1-I, welches einerseits einen Impuls an den Drehwähler Rel DW weitergibt, andererseits einen Widerstand $200 \Omega/2 \text{ Watt}$ dem Kondensator C_L parallel schaltet. Dadurch wird die Entladung dieses

Kondensators wesentlich beschleunigt. Die einmalige Einstellung des Zündeinsatzpunktes und des Zündstromes erfolgt über die Potentiometer P_1 – P_3 , die Messung der entsprechenden Spannungen und Ströme erfolgt dabei über die Telefonklinken K_1 – K_3 . Bei Röhrenwechsel sind diese Abgleichungen natürlich neu vorzunehmen um Übereinstimmung mit den Geräteskalen zu erreichen. Die Einstellung der gewünschten Sammelzeiten erfolgt mit den Potentiometer P_4 (4 Sek. bis 12 Min.) und P_5 (10 Min. bis 20 Min.). P_3 wird auf genau 15 Min. eingestellt und dient zur Zeitvervielfachung (7 mal 15 Min. plus der an P_4 bzw. P_5 eingestellten Zeit). P_6 erlaubt die Regelung der Ablauf- und Abtropfzeit zwischen 4 und 13 Sek. Diese Zwischenzeiten wurden vorgesehen, um einerseits verschieden zähen Flüssigkeiten ein vollständiges Auslaufen aus dem Messgefäß zu ermöglichen, andererseits bei bereits geschlossenem Auslaufventil ein völliges Abtropfen der letzten Flüssigkeitsreste aus dem Zuteilerrohr sicherzustellen. Die genannten Potentiometer werden entsprechend der Funktionsfolge durch die Drehwählerbahn DWB 1 eingeschaltet, steuern die Gittervorspannung der EF80 und beeinflussen dadurch den Ladestrom von C_L . Der Schalter S_2 erlaubt die Abschaltung der beiden stetig veränderlichen Sammelzeiten, während die Vervielfachung der 15-Min.-Zeit durch einen doppelpoligen Mehrfingerschalter S_6 stufenweise zwischen den Werten 0 und 7 verändert werden kann. Der Schalter S_3 dient zur Umschaltung auf kurze (4 Sek. bis 12 Min.) oder lange (10 Min. bis 20 Min.) Sammelzeiten. Befindet sich der Schaltarm des Drehwählers in der gezeichneten Stellung, so wird C_L allmählich aufgeladen bis zur Erreichung des Zündpunktes. Der einsetzende Zündstrom bringt Rel 1-I zum Anziehen, der sich dadurch schliessende Kontakt gibt an den Drehwähler Rel DW einen Impuls weiter und der Schaltarm springt in die nächste Stellung. Auf der Bahn DWB 1 wird dadurch die fest eingestellte 15 Min.-Zeit eingeschaltet, deren Wiederholungszahl durch die Stellung von S_6 bestimmt wird. Die oberen Schaltfinger legen dabei jeweils das Sicherheitsventil SiV an Spannung, wodurch dieses geöffnet wird. Die unteren Schaltfinger legen hingegen die nicht benötigten Kontakte der Drehwählerbahn DWB 2 und über einen Ruhekontakt an Rel DW das Relais Rel 1-II an Spannung. Dessen Kontaktsätze sind dem Relais Rel 1-I parallel geschaltet, so dass beim Ansprechen jeweils ein Impuls an Rel DW weitergegeben wird. Auf diese Weise werden die nicht benötigten Schaltstellungen des Drehwählers übersprungen. Erreicht der Schaltarm an DWB 1 den Kontakt 9, so wird die Auslaufzeit, an Kontakt 10 die gleiche Zeit als Abtropfzeit eingeschaltet. Durch die korrespondierende Bahn DWB 2 wird gleichzeitig das Sicherheitsventil SiV abgeschaltet und auf Stellung 9 das Auslaufventil SaV an Spannung gelegt, wodurch dieses geöffnet wird. Beim Weiterschalten auf Kontakt 10 schliesst es sich wieder. Wird SaV von Hand aus offengehalten oder überhaupt nicht verwendet, so können durch Schliessen von S_4 beide Drehwählerstellungen übersprungen werden, wie dies für die Zeitvervielfältigung schon beschrieben wurde. In der Stellung 11 der Schaltarme wird an DWB 1 die Anodenspannung der EF80 unterbrochen, diese Röhre also gesperrt. An DWB 2 wird über das Relais Rel 3 der Motor Mot. eingeschaltet, der den Teller mit den Auffanggefässen weiterdreht. Am Umfang dieses Tellers sind Nocken eingefellt, die die Kontaktsätze T_1 und T_2 betätigen (Vgl. Fig. 5, Mitte links). T_1 ist für

den Motor ein Selbsthaltekontakt, der einem Kontakt von Rel 3 parallel liegt. T_2 liegt mit dem zweiten Kontaktpaar von Rel 3 in Serie, spricht erst kurz nach T_1 an und gibt über Rel I-II and den Drehwähler einen Fortschaltimpuls. Damit wird über DWB 1 wieder auf Sammeln eingestellt und an DWB 2 das Sicherheitsventil SiV geöffnet. Der Motor dreht den Teller solange, bis T_1 über die Nocke abgeglitten ist und dadurch geöffnet wird. Die Verbindung zwischen Motor und Teller wird durch eine doppelte Schneckenübersetzung und eine kleine Gummirolle hergestellt, die als Friktionskupplung unmittelbar am Tellerumfang angreift. Für sehr kurze Sammelzeiten ist diese Art des Transportes wegen des etwas langsamen Vorschubes allerdings nicht ganz geeignet und eine Ausführung ähnlich der von GRUBHOFER UND LWOWSKI wäre vorzuziehen. Ein Sprungmechanismus, wie er bei manchen Industriegeräten verwendet wird, ist wegen des ruckartigen Transportes unzweckmässig. Die Transporteinrichtung unseres Gerätes ist in Fig. 1 und 5 gut ersichtlich.

Wie aus dem Gesamtschaltbild Fig. 6 hervorgeht, sind einige Relais durch Elektrolytkondensatoren überbrückt, um auch bei kurzen Impulsen ein längerdauerndes Anziehen zu gewährleisten. Die entsprechenden Zeitkonstanten sollten bei einigen Zehntelsekunden liegen. Hochbelastete Kontakte werden zur Funkenlöschung ebenfalls kapazitiv überbrückt. Die dritte Bahn des Drehwählers (DWB 3) betätigt Signallämpchen, die die jeweilige Wählerstellung anzeigen und mit S_5 abgeschaltet werden können. Der mit S_{1-III} bezeichnete Telefonkippschalter stellt in der gezeichneten Stellung die Verbindung zwischen dem Netzteil und dem übrigen Gerät her, in Mittelstellung ist diese Verbindung getrennt und die unterste Stellung (Taster!) ermöglicht das Weiterschalten des Drehwählers auf einen gewünschten Kontakt, ohne dass das gesamte Gerät in Funktion tritt.

Aus Fig. 2 geht der mechanische Aufbau des Steuergerätes hervor. Die einzelnen Bauelemente wurden auf zwei Chassisblechen (Alu, 1 mm stark) und der Vorderwand untergebracht. Die Verbindung zwischen diesen drei Hauptbestandteilen erfolgt durch Vielfachstecker. Durch dieses "Baukastenprinzip" sind alle Teile leicht zugänglich und können trotzdem auf kleinsten Raum untergebracht werden. Die Fig. 2 zeigt von links nach rechts:

Oben: Netztrafo, Gleichrichterrohr, Gastriode, hinter beiden den Sieb-elko, rechts die EF80 und dahinter den isoliert aufgesetzten Ladekondensator (auf gute Isolation zwischen ihm und dem Chassis ist besonders zu achten!)

Mitte: Unter dem Trafo die Potentiometer P_2 und P_3 . Am unteren Chassis befindet sich rechts oben P_1 und die Klinke K_1 .

Unten: links das Netzrelais Rel N und rechts das Drehwählrelais.

(Alle Abbildungen zeigen eine ältere Ausführung des Fraktionssammlers, der als längste Sammelzeit 28 Min. hatte. Es fehlt daher der Schalter S_6).

Üblicherweise werden zur Zeitschaltung Entladungsvorgänge verwendet, da sich diese auch bei langen Zeiten leichter beherrschen lassen. Wird jedoch, wie hier, eine rasche Aufeinanderfolge verschiedener Schaltzeiten verlangt, so versagt diese Methode wegen der erforderlichen Aufladezeiten. Wir haben uns deshalb für einen Aufladevorgang entschlossen, obwohl dieser nur bis zu etwa 30 Min. einigermassen

reproduzierbar ist. Eine wesentlich längere Schaltzeit bei tragbarer Toleranz ist auch mit einfachem Stabilisierungsmitteln nicht zu erreichen. Bei langen Zeiten muss also die Zeitvervielfachung mit S_6 in Kauf genommen werden.

B. Die Mess- und Sammeleinrichtung

Fig. 3 und Fig. 4 zeigen diesen Teil recht übersichtlich. Links oben sieht man das untere Säulenende und das daran anschliessende Sicherheitsventil. Dieses mündet in ein Trichterchen, welches seitlich an ein weiteres U-förmiges Rohr (Bildmitte) ange-

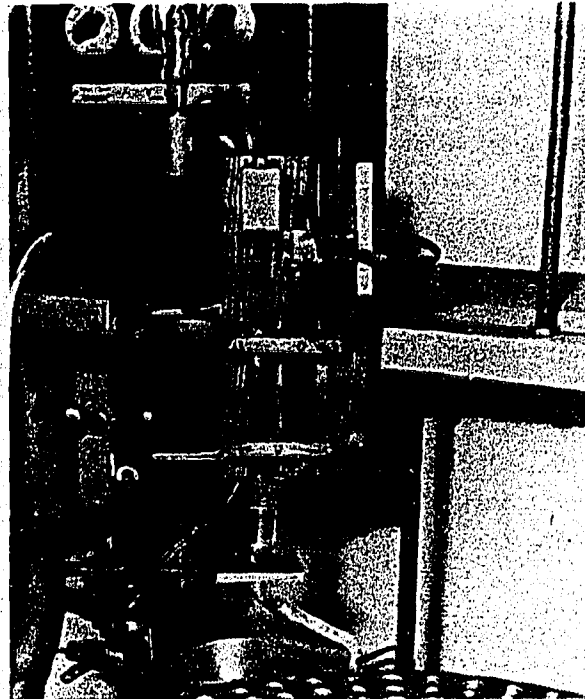


Fig. 3. Säulenende mit Sicherheitsventil, Mess- und Sammelteil, Volumensteuerung und Zuteilröhrchen.

setzt ist. Im linken Schenkel dieses U-Rohres befindet sich das Auslauf- oder Sammelventil SaV, darüber der Betätigungsmagnet (umgebautes 24 V-Tauchkernrelais), darunter der Auslauf zum Zuteilröhrchen. Der rechte Schenkel nimmt einen gläsernen Schwimmer auf. Die beiden in Fig. 6 gezeichneten Platinspitzen tauchen in einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (Quecksilber neigt zur Häutchenbildung und ist deshalb nicht geeignet). Durch Heben und Senken dieses Schwimmers samt den beiden Kontakten mittels einer Schraubenspindel (in Fig. 3 neben dem Magnet) lässt sich das zu sammelnde Volumen leicht und stufenlos einstellen. Bei Eintauchen der beiden Pt-Spitzen in die Schwefelsäure wird der Kontakt Sch (Fig. 6) geschlossen und damit über Rel 1-II an Rel DW ein Fortschaltimpuls gegeben. Dieser Impuls wird nur in den Wählerstellungen 1 bis 8 wirksam, damit ist ein Fehlimpuls zu anderen Zeiten (etwa während des Auslaufens oder des

Weiterdrehens) unmöglich. Da die Volumensteuerung dauernd wirksam bleibt, also auch wenn mit Sammeln nach Zeit gearbeitet wird, bedeutet ein Ausfall der Zeitsteuerung lediglich eine automatische Umschaltung auf Volumensammeln und gleichzeitig damit eine Sicherung gegen ein Überlaufen des Sammelgefässes.

An Stelle des Schwimmers kann natürlich jede andere Dosierungseinrichtung treten, wenn sie nur bei Erreichen des eingestellten Wertes einen Impuls an Rel 1-II abgeben kann. Es kann dies z.B. ein Tropfenzähler, eine Photozelle mit Verstärker oder ein integrierender Geigerzähler u.a.m. sein. Wir glauben, mit diesen Möglichkeiten die Anwendungsbreite des Gerätes wesentlich erweitert zu haben.

C. Die Auffang- und Transporteinrichtung

Die aus dem Sammelgefäss auslaufende Flüssigkeit gelangt zunächst in ein Trichterchen mit gebogenem Rohr, welches um eine senkrechte Achse leicht drehbar an-

geordnet ist (siehe Fig. 5, Mitte oben). Die Mündung des Zuteilerröhrchens steht jeweils über einem Vorlagegefäß (Epruvette o.ä.) und wird durch Umlenkstege nach dem Füllen eines Kreises Epruvetten selbsttätig auf die nächsten Kreise geschwenkt. Die in Fig. 5 sichtbaren Stege der ersten Geräteausführung haben von

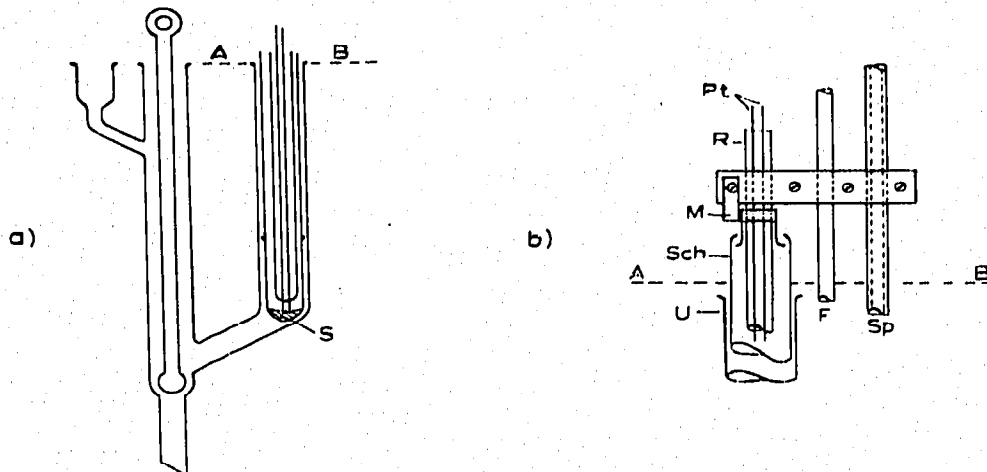


Fig. 4a und b. Mess- und Sammelteil. (a) Gesamtskizze; (b) Schwimmerbefestigung S: Schwefelsäure; F: Führungsstab; U: Sammelgefäß; Pt: Platinkontakte; Sp: Schraubenspindel; Sch: Schwimmkörper; R: Einschmelzröhrchen; M: Messingfeder.

(Der Schwimmer Sch gleitet zwischen oberem und unterem Anschlag der Feder M, dadurch wird einerseits ein Herabfallen und andererseits ein zu hohes Aufschwimmen und Beschädigung der Platinkontakte verhindert. Diese sind an der Durchschmelzstelle samt dem Röhrchenende schwach paraffiniert um ein Haften der Schwefelsäure zu unterbinden).

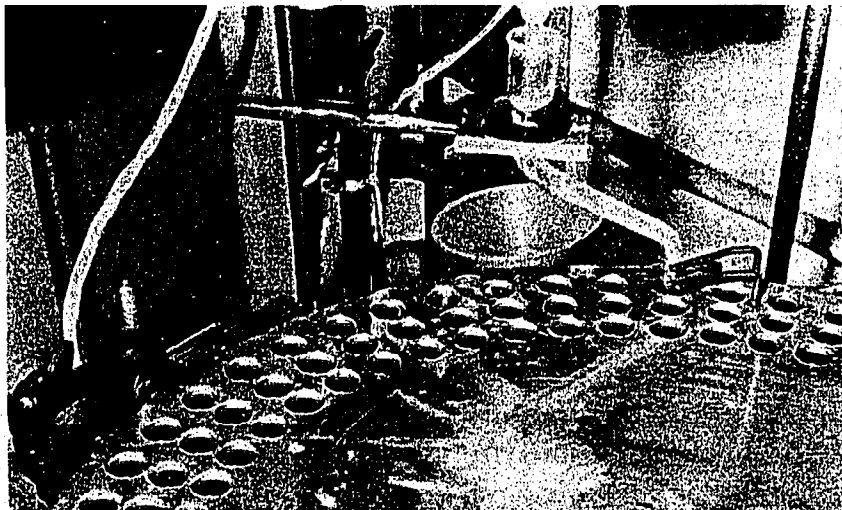


Fig. 5. Zuteilröhrchen. Teller mit Auffanggefäßen, Umlenkstegen und Randnocken sowie Kontaktfedersatz und Motor.

aussen nach innen gelenkt, während sie beim neuen Fraktionssammler vom inneren Kreis auf den äusseren und nach dessen Füllung über einen Trichter leiten. Auf diese Weise kann nach beendeter Füllung aller Proberöhrchen (150–200) das weiter ablaufende Eluat in einem geeigneten Gefäß aufgefangen werden. Es ist jedoch auch

Flüssigkeit nachgeliefert werden. Durch die gegenseitige Verriegelung der einzelnen wichtigen Kontakte ist aber auch eine unbeabsichtigte Auslösung irgend eines Schaltvorganges zur falschen Zeit sehr wirksam unterbunden.

Es mag vielleicht der Einwand erhoben werden, dass eine Unterbrechung des Flüssigkeitsstromes in der Säule eine Verwaschung der Zonen durch Diffusion herbeiführen kann. Dem lässt sich entgegengehalten, dass diese Unterbrechung normalerweise nur ganz kurzzeitig ist. Bei einem Totalausfall des Fraktionssammlers, etwa durch Netzausfall, halten wir es jedoch für wesentlich zweckmässiger, die oft sehr wertvolle Substanz in der Säule zu bewahren, woraus sie immerhin wieder gewonnen werden kann, als sie ohne verwaschene Zonen über den Fussboden verteilt zu finden.

Es kann abschliessend jedenfalls gesagt werden, dass sich das hier beschriebene Gerät leicht und billig nachbauen lässt, gut reproduzierbare Ergebnisse liefert und sich bei uns in oft wochenlangem Dauerbetrieb bestens bewährt hat. Fig. 1 bringt eine Anordnung, wie sie für verschiedene Zwecke bei uns seit längerer Zeit benützt wird.

DANK

Unserem Institutsmechaniker, Herrn G. GAAB, möchten wir an dieser Stelle für seine Mühe bei der Herstellung des Gerätes danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Fraktionssammler beschrieben, der aus handelsüblichen Teilen aufgebaut ist, wobei auf grösstmögliche Betriebssicherheit geachtet wurde. Das Sammeln kann sowohl nach Zeit als auch nach Volumen erfolgen. Die Sammelzeit ist zwischen etwa 4 Sekunden und 2 Stunden stufenlos regelbar. Der korrosionsempfindliche Steuerteil ist durch Kabel mit der Säule und der Auffangvorrichtung verbunden und kann daher in beliebiger Entfernung von den letzteren untergebracht werden.

SUMMARY

A description is given of a fraction collector, which is constructed from parts that can be obtained commercially. The construction is such that the apparatus is extremely reliable. Fractions can be collected at definite time intervals or when definite volumes have accumulated. The collection time can be regulated continuously, for periods ranging from about 4 seconds to 2 hours. The regulator, which is susceptible to corrosion, is connected to the column and the collector by means of a cable, so that it can be placed at any desired distance from these parts.

LITERATUR

¹ N. GRUBHOFFER UND W. LWOWSKI, *Chem.-Ing.-Tech.*, 28 (1956) 579. Dort auch weitere Literatur.

Eingegangen den 29. Oktober 1958