

ZUR PRÄPARATIVEN GAS-CHROMATOGRAPHIE

ZENTRIFUGALKÜHLER ZUR AUSSCHIEDUNG SCHNEE- ODER
NEBELFÖRMIGER SUBSTANZEN AUS LANGSAM STRÖMENDEN GASEN

A. WEHRLI UND E. KOVÁTS

*Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Zürich (Schweiz)*

(Eingegangen den 17. Juni 1959)

Die Ausscheidung organischer Dämpfe aus langsamen Gas-Strömen bereitet in einigen Fällen Schwierigkeiten. Organische Substanzen—besonders von höherem Molekulargewicht (Siedepunkt)—neigen beim Ausfrieren oft zur Nebelbildung. Die entstehenden festen oder flüssigen Schwebestoffe entziehen sich dann meist infolge ihrer durch Oberflächenenergie oder elektrische Aufladung bedingten Stabilität, der Wirkung des rekuperativen Systems, sodass in ungünstigen Fällen fast die gesamte Substanzmenge verloren geht.

Mit der Verbreitung der präparativen Gas-Chromatographie war man genötigt, manuell oder mit Hilfe einer Automatik bedienbare Kühlsysteme für dieses Problem zu entwickeln. Dies geschah durch:

- (a) Wahl einer geeigneten Kühltaschenform¹⁻⁵,
- (b) Verwendung eines Füllmaterials,
- (c) Ausscheiden der Teilchen an Elektroden.

Diese Kühlsysteme verbessern somit die Ausbeute entweder durch Steigerung der Stosswahrscheinlichkeit der Teilchen mit der Wand—durch Erhöhung des Verhältnisses Wandoberfläche: Kühltascheninhalt (a und b)—oder durch elektrische Anziehungskräfte.

Die Stosswahrscheinlichkeit wird stark erhöht, wenn die Kühltasche mit einem Füllmaterial wie Glaswolle^{6,7}, Glaspulver⁸, oder Metallwolle gefüllt ist. Die Kühltasche kann auch mit einem Adsorbenten, z.B. mit aktivem Aluminiumoxyd^{3,8} oder Aktivkohle^{9,8-10} beschickt werden. Für ganz kleine Substanzmengen wurde mit Erfolg ein einfaches, gekühltes U-Kapillarrohr verwendet^{11,12}. Eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute wurde auch mit Hilfe von Cottrell-Abscheidern¹³ erreicht.

Fast alle diese Kühlsysteme haben die Nachteile, dass entweder die kleine Substanzmenge auf einer grossen Kühlfläche verteilt ist, sodass ein nachträgliches Sammeln der Substanz bedeutende Schwierigkeiten bereitet, oder dass bei engen sowie bei gefüllten Kühlfällen gerne Verstopfung eintritt.

In dieser Arbeit möchten wir ein Kühlsystem beschreiben, welches mit Erfolg für präparative gas-chromatographische Arbeiten angewendet wurde.

Das Gasgemisch wird in einem dickwandigen, mit einer dünnen Glasschicht isolierten Silberrohr aus dem Gas-Chromatographen ausgeführt. Dadurch wird eine frühzeitige Kondensation vermieden. Dieses Rohr ragt unmittelbar in eine rotierende Kühltasche. Das starke Temperaturgefälle auf der kurzen Distanz zwischen dem heißen Ende des Austrittsrohrs und der Kühltaschenwand begünstigt die Bildung von Nebel, welcher durch die Zentrifugalkraft an die Kühltaschenwand geschleudert wird. Durch verschiedene Glaseinsätze in das rotierende Kühlsystem können verschiedene Mengen (0.1–5 g) flüssiger oder fester Substanz gehandhabt werden. Das System hat den Vorteil, dass die Substanz ohne Verstopfungsgefahr in einer sehr kleinen Kühltasche in relativ hoher Ausbeute (ca. 90 %) zurückgewonnen, ferner, dass es auf einfache Weise ohne Verwendung von Hähnen oder Ventilen automatisiert werden kann.

BESCHREIBUNG DER APPARATUR

Das Kühlsystem besteht aus drei Teilen: dem Kühlgefäß (K) mit zwei Zentrifugen (Z1) und (Z2), dem Fahrgestell (F) mit Hebel (H) und Elektromotor (E) und dem Gestell (G). Das Kühlgefäß (K) ist um die vertikale Achse drehbar, sodass durch eine

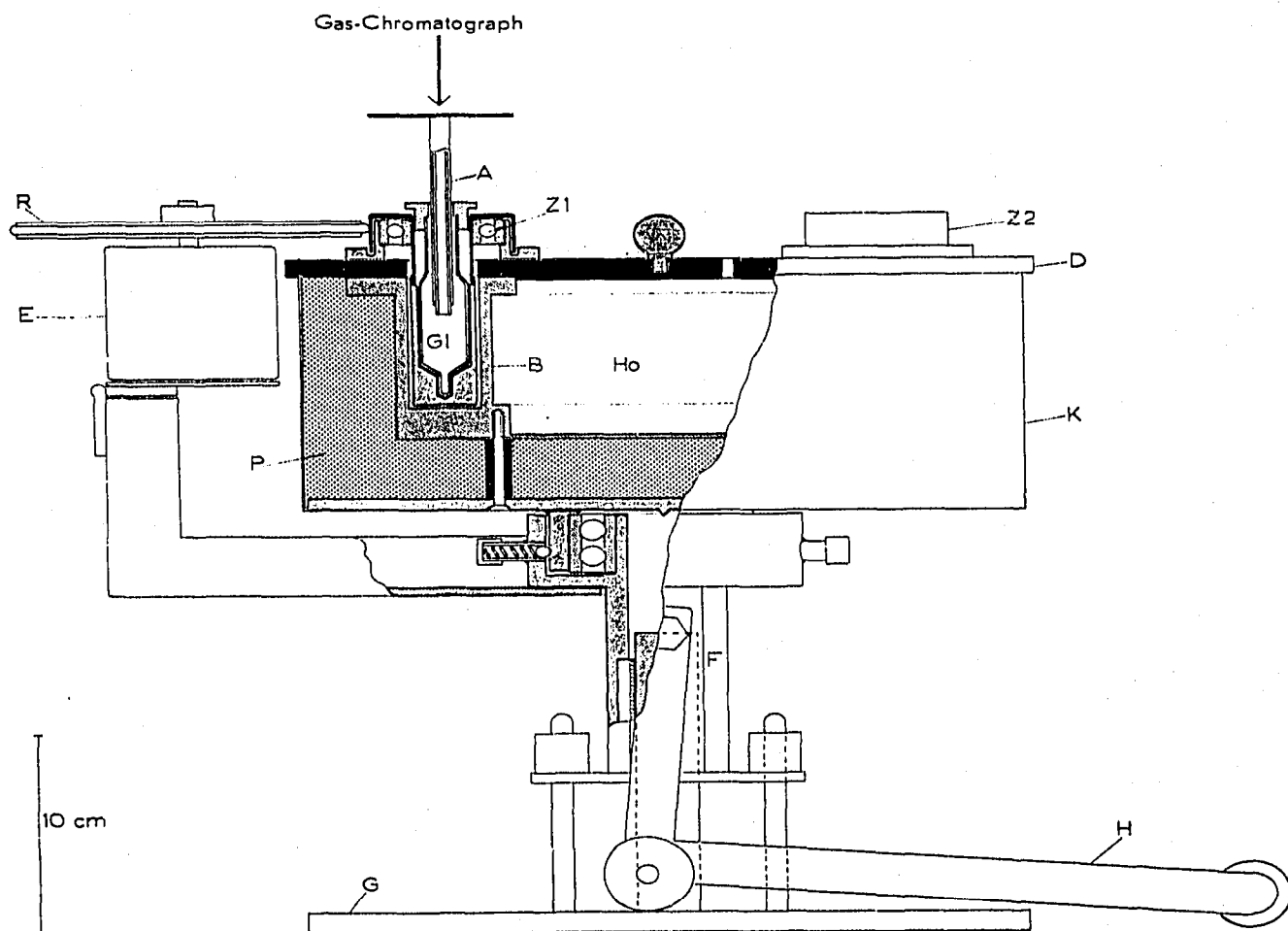


Fig. 1. Zentrifugalkühler.

Drehung um 180° die zweite Zentrifuge (Z_2) durch das Friktionsrad (R) des Elektromotors (E) angetrieben werden kann. Die Zentrifugen (Z_1) und (Z_2) drehen sich in den Ausfräsungen des Aluminiumblockes (B). Durch Füllen des Hohlraumes (Ho) mit Kühlmittel kann dieser Block gekühlt werden. Der Block (B) ist mit Polystyrolschaum (P) isoliert und mit einem PVC-Deckel (D) gedeckt. In den Glaseinsatz (Gl) des drehenden Kühlfingers der Kühlzentrifuge (Z_1) ragt das isolierte silberne Austrittsrohr (A) des Gas-Chromatographen, wenn das Fahrgestell (F) durch Hinunterdrücken des Hebels (H) gehoben wird, wie in Fig. 1 gezeigt ist. Das Fahrgestell ist an einer Achse mit Hilfe einer Kugelbüchse gelagert, diese Montage erlaubt ein präzises Senken und Heben des Fahrgestells, sowie des damit verbundenen Elektromotors und Kühlgefäßes. Der Fraktionswechsel wird durchgeführt indem:

- (a) durch Heben des Hebels (H) die Zentrifuge (Z_1) gesenkt wird,
- (b) durch Drehen des Kühlgefäßes um 180° die zweite Zentrifuge (Z_2) in Position gebracht und hier durch den Elektromotor (E) angetrieben wird, und
- (c) durch Drücken des Hebels (H) die zweite Zentrifuge (Z_2) zur Fraktionsentnahme gehoben wird.

Die zum Wechsel nötige Zeit beträgt etwa zwei Sekunden. Während mit der zweiten Zentrifuge eine Fraktion genommen wird, kann der Glaseinsatz der ersten Zentrifuge bequem gewechselt und somit die weitere Fraktionsentnahme vorbereitet werden. Die Drehzahl der Zentrifuge beträgt etwa 7000 U/min.

DISKUSSION

Der Wirkungsgrad der Zentrifuge wurde am Beispiel des Citronellols untersucht, da die Rückgewinnung dieser Substanz wegen starker Nebelbildung Schwierigkeiten bereitete. Dabei zeigte sich, dass mit steigender Drehzahl der Verlust geringer wurde. Selbst bei kleinen chromatographierten Mengen (30 mg Citronellol in einer präparativen Kolonne von 1.5 cm lichter Weite und 250 cm Länge, bei 210°), hohen Strömungsgeschwindigkeiten und Kühlen der Kühltaschen auf -10° , vermochte eine Drehzahl von 5000 bis 9000 U/min den Verlust auf etwa 10% zu verringern. Eine ähnliche Ausbeute wurde durch Hintereinanderschalten von drei auf -80° gekühlten, nicht rotierenden grossen Kühltaschen (Inhalt 200 ml; ungefüllt) erreicht.

Die Kühlzentrifuge wurde zum Ausfrieren zahlreicher Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, Ketone und Alkohole verwendet. Da sie sich gut für kleine Mengen eignet, bewährte sie sich auch für das Sammeln von Nebenkomponenten. Bei diesen wurde die geringe Substanzmenge (0.5 mg) durch nachträgliches Zentrifugieren in die verjüngte Spitze der Kühltasche getrieben*. Substanzmengen dieser Grössenordnung waren mit Hilfe grosser, ungefüllter Kühltaschen nicht fassbar.

Für die Rückgewinnung von Substanzen mit niedrigem Siedepunkt zeigte sich das Kühlsystem in praxi ungeeignet, weil das Kühlen der Kühltaschen auf tiefere Temperaturen als -30° Schwierigkeiten bereitete; in diesem Falle gaben einfache

* Das untere Ende der Kühltasche wurde verjüngt (siehe Fig. 1), sodass beim Zentrifugieren die kleine Substanzmenge sich in einem engen Rohr sammelt.

tiefgekühlte Kühltaschen bessere Ausbeuten. Wir möchten ferner nicht behaupten, dass bei hochsiedenden Substanzen durch Verwendung von gefüllten oder ungefüllten Kühltaschen genügenden Inhaltes nicht bessere oder sogar quantitative Ausbeuten erreicht werden können, jedoch verliert man dadurch die eingangs erwähnte Handlichkeit der rotierenden Kühltasche.

DANK

Die Autoren danken der Firma Firmenich & Co. in Genf für die Unterstützung dieser Arbeit, insbesondere auch Herrn Dr. E. PALLUY für die Lösung und Ausführung von Konstruktions-Details.

Die Fertigmontage wurde von der Firma H. Lüdi & Cie., Zürich, ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde ein Zentrifugalkühler für präparative gas-chromatographische Arbeiten beschrieben. Er gestattet organische Substanzen aus dem Eluenten mit Hilfe einer kleinen rotierenden Kühltasche in relativ hoher Ausbeute zurückzugewinnen.

SUMMARY

A rotating cooling trap has been designed for preparative gas-chromatographic work. This permits recovery of an organic substance from the eluent in a small container with relatively low loss.

LITERATUR

- ¹ D. E. EVANS UND J. C. TATLOW, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1184.
- ² B. I. WHITHAM, in D. H. DESTY, *Vapor Phase Chromatography*, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 194.
- ³ E. R. ADLARD UND B. I. WHITHAM, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 351.
- ⁴ H. J. COLEMAN, C. J. THOMPSON, C. C. WARD UND H. T. RALL, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1592.
- ⁵ J. M. NAPIER UND H. J. RODA, *Chem. & Ind. (London)*, (1958) 1319.
- ⁶ C. M. DREW UND J. R. MCNESBY, in D. H. DESTY, *Vapor Phase Chromatography*, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 429.
- ⁷ J. C. ROBB UND D. VOFSI, in D. H. DESTY, *Vapor Phase Chromatography*, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 429.
- ⁸ CH. M. DREW, J. R. MCNASBY, S. R. SMITH UND R. C. GORDON, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 979.
- ⁹ J. JANAK, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 20 (1955) 348.
- ¹⁰ J. J. MADISON, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1859.
- ¹¹ D. H. DESTY UND B. H. F. WHYMAN, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 320.
- ¹² J. G. KEPPLER, G. DIJKSTRA UND J. A. SCHOLS, in D. H. DESTY, *Vapor Phase Chromatography*, Butterworths Sci. Publ., London, 1957, S. 213.
- ¹³ E. P. ATKINSON UND G. A. P. TUEY, in D. H. DESTY, *Gas Chromatography*, Butterworths Sci. Publ., London, 1958, S. 270.