

Ein Gasprobengeber zum Betrieb bei erhöhter Temperatur

Mit seiner "microcatalytic chromatographic technique" schuf EMMETT¹⁻³ eine heute oft als Pulsmethode bezeichnete einfache Möglichkeit zur Untersuchung der Produktverteilung heterogen katalytischer Reaktionen mit Hilfe der Gaschromatographie. Zur Bestimmung von Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien ist jedoch ein kontinuierlich arbeitender Reaktor vorzuziehen, insbesondere, da sich dann die Katalysatoraktivität besser konstant halten lässt. Wir verwendeten einen an anderer Stelle⁴ beschriebenen differentiell arbeitenden Strömungsreaktor in Verbindung mit einem Gaschromatographen wie das Schema Fig. 1 zeigt.

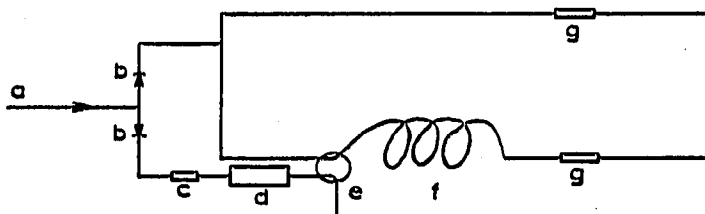


Fig. 1. Schema des Gaschromatographen. (a) Trägergas; (b) Ventile; (c) Verdampfer; (d) Reaktor; (e) Probengeber; (f) Kolonne; (g) Detektor.

Arbeitet man mit bei Zimmertemperatur kondensierbaren Substraten, die in einem Verdampfer dem Trägergas beigegeben werden, so müssen alle Leitungen und Apparateile auf dem Weg zur Kolonne beheizt werden. Dabei stösst man insbesondere auf Schwierigkeiten bei der Schmierung und Beheizung des Gasprobengebers. Bei Verwendung eines Gasprobengebers der Firma Beckman Instruments Inc. und Schmierung mit Silikonfetten bzw. Molykote traten schon bei Betriebstemperaturen unter 100° nach kürzester Zeit Undichtigkeiten auf, die sich in Sprüngen der Nulllinie bei der Probengabe und in unreproduzierbarer Anzeige bemerkbar machten. Da in kommerziellen Geräten die Gasprobengeber im allgemeinen auf Zimmertemperatur gehalten werden, und ohne grösseren Umbau eine Beheizung

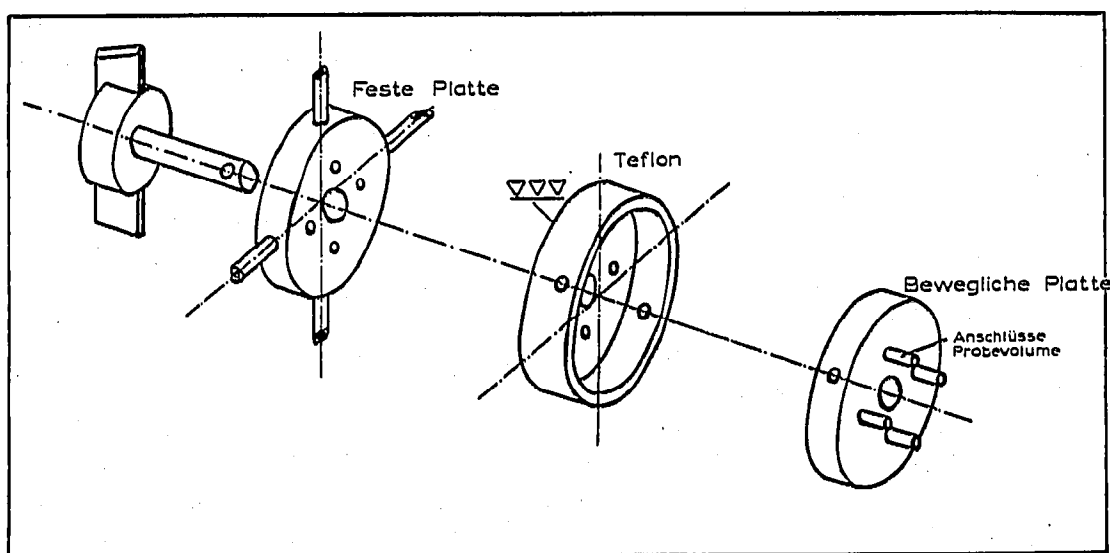


Fig. 2. Probengeber.

schwierig ist, haben wir einen Gaschromatographen aufgebaut, bei dem der Gasprobengeber direkt in den Kolonnenraum gesetzt wurde. Zur Abdichtung des verwendeten Beckman-Probengebers wurde zwischen die beiden gegen einander drehbaren Stahlflächen eine 4 mm starke Teflonscheibe eingeführt (Fig. 2). Diese wurde durch einen Stift mit der beweglichen Scheibe fest verbunden und diente so als selbstschmierende Dichtung. Die Oberflächen der Teflonscheibe wurden zunächst mit Poliertonerde von Hand und dann auf einer rotierenden, mit Seide bespannten Platte fein poliert. Nach dieser Behandlung war der Probengeber auch bei Betriebstemperaturen bis 300° absolut dicht. Um die polierte Teflonfläche nicht frühzeitig durch zu hohe mechanische Beanspruchung zu verletzen, sollte sie nicht mit zu hohem Druck gegen die Stahlfläche gepresst werden.

Auf ähnliche Weise lassen sich auch an kommerziellen Geräten Gasprobengeber, ev. durch Einbau in einen gesonderten Thermostatenraum beheizen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G.-M. SCHWAB für sein stetes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

*Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
München (Deutschland)*

HELMUT KNÖZINGER
LUTZ KUDLA

¹ R. J. KOKES, H. TOBIN, JR. UND P. H. EMMETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5860.

² W. K. HALL UND P. H. EMMETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2091.

³ P. H. EMMETT, *Advan. Catalysis*, 9 (1957) 645.

⁴ G.-M. SCHWAB UND H. KNÖZINGER, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, [NF] 37 (1963) 230.

Eingegangen den 18. März 1964

J. Chromatog., 16 (1964) 217-218

Derivatographische Bestimmung der höchsten Anwendungstemperatur der Trennflüssigkeit bei der Verteilungschromatographie

Zu den verschiedenen verteilungschromatographischen Aufgaben werden zahlreiche Trennflüssigkeiten angewandt. Bei der Benützung dieser Trennflüssigkeiten ist es wichtig die Höchsttemperatur zu kennen bei welcher sie noch gebraucht werden dürfen. Über diese Temperaturen der einzelnen Flüssigkeiten sind unterschiedliche Angaben in der Literatur zu finden¹⁻⁶. Auch die eindeutigen Angaben sind mit gewisser Vorsicht in der Praxis zu benützen da nach unseren Erfahrungen häufig schon weit unter der angegebenen Temperatur beträchtliche Mengen der Trennflüssigkeit aus der Säule entweichen, wodurch einerseits die Funktion des Detektors beeinträchtigt, andererseits die Kapazität der Säule in unberechenbarer Weise beeinflusst würde. Unter solchen Veränderungen lassen sich Messungen nicht mit Sicherheit reproduzieren. Ähnliche Erfahrungen wurden schon von zahlreichen Forschern gemacht⁷.

Es ist zwar wahr, dass bei beliebiger Flüchtigkeit den Verdampfungsverlusten

J. Chromatog., 16 (1964) 218-220