

CHROM. 4179

METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER DESORPTIONSGESCHWINDIGKEITS-KONSTANTE CHROMATOGRAPHISCHER PROZESSE*

O. E. SCHULTZ UND R. BELOW**

*Pharmazeutisches Institut der Universität Kiel***, 23 Kiel (B.R.D.)*

(Eingegangen am 14. Februar 1969; geänderte Fassung am 8. Mai 1969)

SUMMARY

Methods for the determination of the desorption-mass-transfer coefficients in chromatographic processes

Methods for the determination of desorption-mass-transfer coefficients are discussed. The role of desorption has been investigated from a basic model of chromatography. Resolution of the equation and calculation of the coefficient is possible by numerical methods. Comparison demonstrated that experimental and calculated curves were in good agreement.

(1) EINFÜHRUNG IN DIE THEORIE

In der kinetischen Theorie der Säulenchromatographie werden die Prozesse der Ad- und Desorptionsvorgänge und des chromatographischen Transportes durch ein System von partiellen Differentialgleichungen beschrieben. Unter Vernachlässigung der Längsdiffusion erhält man:

$$\frac{\partial c_a(t,x)}{\partial t} = k_a c(t,x) \{c_\infty - c_a(t,x)\} - k_d c_a(t,x) \quad (1)$$

und:

$$(1-a)v \frac{\partial c(t,x)}{\partial x} + a \frac{\partial c_a(t,x)}{\partial t} + (1-a) \frac{\partial c(t,x)}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

worin bedeuten:

- c_a (mmol ml⁻¹) Konzentration des Stoffes am Adsorbens.
- c (mmol ml⁻¹) Konzentration des Stoffes in der mobilen Phase.
- k_a (ml mmol⁻¹ sec⁻¹) Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante.
- k_d (sec⁻¹) Desorptionsgeschwindigkeitskonstante.
- a Anteil des Adsorbens am Gesamtvolumen.

* Teil der Dissertation R. BELOW, Kiel, 1967.

** Adresse: Farbenfabriken Bayer AG, Pharma-Betriebe, 509 Leverkusen-Bayerwerk, B.R.D.

*** Direktor: Prof. Dr. O. E. SCHULTZ.

v (cm sec⁻¹) Lineargeschwindigkeit der Elutionsflüssigkeit in der Säule.

x (cm) Koordinate der positiven Strömungsrichtung.

t (sec) Zeitkoordinate.

c (mmol ml⁻¹) maximal mögliche Konzentration des Stoffes am Adsorbens.

Ersetzt man zur Vereinfachung die dimensionsbehafteten Grössen aus (1) und (2)

$c, c_a, c_\infty, k_a, k_d, t, v, x$
durch dimensionslose,

$$u = \frac{c_a}{c_\infty}; \quad w = \frac{c}{c_\infty}; \quad t' = kat; \quad z = \frac{Kk_ax}{v}; \quad K = \frac{c_\infty k_a}{k_d} \quad (3a)$$

und weiterhin:

$$\frac{a}{1-a} = b \quad (3b)$$

erhält man nach Einsetzen dieser Grössen in (1) und (2):

$$\frac{\partial u(t',z)}{\partial t'} - Kw(t',z) \{1 - u(t',z)\} + u(t',z) = 0 \quad (4)$$

und

$$b \frac{\partial u(t',z)}{\partial t'} + \frac{\partial w(t',z)}{\partial t'} + K \frac{\partial u(t',z)}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

Ist nun $c_a(t,x) \ll c_\infty$, d.h. wird die Grenze der Adsorptionsfähigkeit des Adsorbens ständig wesentlich unterschritten, so ist

$$u(t',z) \ll 1 \quad (6)$$

und Gleichung (4) wird vereinfacht:

$$\frac{\partial u(t',z)}{\partial t'} - Kw(t',z) + u(t',z) = 0 \quad (7)$$

Die Annahme (6) bedeutet eine mathematische Vereinfachung, die physikalisch mit der Linearität der Adsorptionsisotherme identisch ist. Die Angaben der Steigung der Adsorptionsisotherme und des Verteilungskoeffizienten K sind daher in dieser Arbeit einander äquivalent.

Es wird hier der Versuch unternommen, mit Hilfe der Bestimmung der Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten Angaben über den Geschwindigkeitsverlauf chromatographischer Prozesse des Systems fest-flüssig zu machen.

GIDDINGS³ schreibt dazu: "In den Studien der grundlegenden chromatographischen Prozesse ist die Theorie der Praxis um einiges voraus. Das bedeutet nicht, dass die Theorie der analytischen Praxis voraus ist, denn die Chromatographie ist als analytische Methode sehr weit entwickelt. Es liegt einfach an dem Fehlen von grundlegenden Parametern und Korrelationen, dass der experimentelle Beitrag zur vorhandenen Theorie zurückgeblieben ist."

Für das lineare, homogene Gleichungssystem der partiellen Differentialgleichungen (5) und (7) leiteten unter Beibehaltung der Axialdiffusion LAPIDUS UND AMUNDSON⁷ mittels der Laplace-Transformation eine Lösung her. VAN DEEMTER

*et al.*² entwickelten daraus die zur Berechnung der Anzahl theoretischer Trennstufen einer Gaschromatographiesäule verwendete Fundamentalgleichung.

Die Näherung, die VAN DEEMTER *et al.*³ durchführten, besteht darin, den Ausdruck, den LAPIDUS UND AMUNDSON^{7, vgl. 6} erhielten, durch eine Gauss'sche Verteilungsfunktion zu ersetzen, die direkt vergleichbar ist mit der entsprechenden Formel der Bodentheorie. Der Natur nach ist die Gauss'sche Funktion eine symmetrische Kurve, während in der aus dem Gleichungssystem (5) und (7) hervorgegangenen Funktion für den Fall der Elution *a priori* eine asymmetrische Kurve entsteht (vergl. BELOW¹). Es ist somit ein Irrtum, anzunehmen, dass die Asymmetrie einer Elutionskurve allein durch die Nichtlinearität der Adsorptionsisotherme hervorgerufen wird—wie auch schon bei SCHAY¹⁰ für die Gaschromatographie diskutiert.

NEUBÜSER UND MAGAARD⁸ lösten mit Hilfe der Laplace-Transformation das System der Gleichungen (5) und (7) für die folgenden Anfangsbedingungen:

$$u(t'=0, z) = u_0(z) = \begin{cases} 0 & \text{für } z < z_0 \\ u_1 & \text{für } z_0 \leq z < z_1 \\ 0 & \text{für } z_1 \leq z \end{cases}$$

$$w(t'=0, z) = w_0(z) = \begin{cases} 0 & \text{für } z < z_0 \\ w_1 & \text{für } z_0 \leq z < z_1 \\ 0 & \text{für } z_1 \leq z \end{cases}$$

$$w(t', z=0) = 0$$

Der Lösungsweg ergibt sich entsprechend ähnlich wie bei LAPIDUS UND AMUNDSON⁷.

Diese Anfangsbedingungen liefern für die Integration des Gleichungssystems (5), (7) 6 Bereiche, die in Fig. 1 schematisch dargestellt sind. Für Bereich III gilt, dass nur Desorptionsvorgänge stattfinden. Es entsteht ein sog. Desorptionsprofil, über das berichtet wird. Im Bereich V befindet sich ursprünglich die Lösung des Stoffes. Im Bereich VI (Elutionsbereich) befindet sich in den meisten Fällen die Hauptmenge des Stoffes. Falls die Elutionskurve $w(t')$ untersucht werden soll, interessiert der Bereich VI. Wenn jedoch schon im Bereich V eluierter Stoff auftritt, so sei hier darauf hingewiesen, dass die Lösung für Bereich V in der Lösung für VI enthalten ist. Misst man an der Stelle z_2 die Konzentration der ausfließenden Lösung,

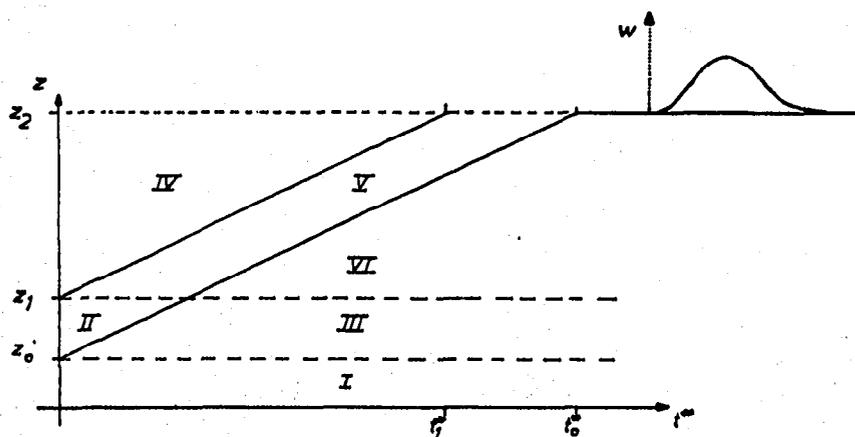


Fig. 1. Schematische Darstellung der verschiedenen Säulenbereiche z in Abhängigkeit von t' .

so erhält man typische chromatographische Elutionsprofile $w(t')$, die in Fig. 1 durch Darstellung von $w(t')$ als dritter Dimension angedeutet sind.

Die Lösung für den Bereich III lautet*:

$$u(t', z) = u_1 \left\{ 1 - e^{-b(z-z_0)} \int_0^{t'-t'_0} e^{-\tau} I_0[2\sqrt{b(z-z_0)\tau}] d\tau \right\} \quad (8)$$

$$w(t', z) = w_1 \left\{ 1 - e^{-b(z-z_0)} \left(\int_0^{t'-t'_0} e^{-\tau} I_0[2\sqrt{b(z-z_0)\tau}] d\tau + e^{-(t'-t'_0)} I_0[2\sqrt{b(z-z_0)(t'-t'_0)}] \right) \right\} \quad (9)$$

worin zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$t'_0 = \frac{1}{K} (z - z_0)$$

$I_0(x)$ modifizierte Besselfunktion Nullter Ordnung.

(2) DIE BESTIMMUNG DER DESORPTIONSGESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN

Unter der Annahme, dass k_d für jedes Systemtripel Adsorbens-Elutionsmittel-Substanz eine Konstante ist, wurde nach Möglichkeiten gesucht, k_d analytisch zu bestimmen.

(2.1) Bestimmung von k_d aus Desorptionsversuchen

(2.1.1) Gibt man auf eine Chromatographiesäule solange eine Lösung einer Substanz, bis die Konzentration des Stoffes in der abfließenden Lösung gleich der in der aufgegebenen ist, so wird sich ein Gleichgewicht zwischen Konzentration am Adsorbens und in Lösung einstellen und die Gleichgewichtskonzentration lässt sich, wenn der Verteilungskoeffizient bekannt ist, errechnen. Lässt man nun reines Lösungsmittel nachfließen, finden in der Säule nur Desorptionsvorgänge statt. Die Konzentration der ausfließenden Lösung wird am Säulenende gemessen. Trägt man die relative Konzentration gegen die Zeit auf, so erhält man sogenannte Desorptionskurven (Fig. 2, 8 und 9), von WEIDE UND WICKE¹² als Desorptionsisoplanen bezeichnet.

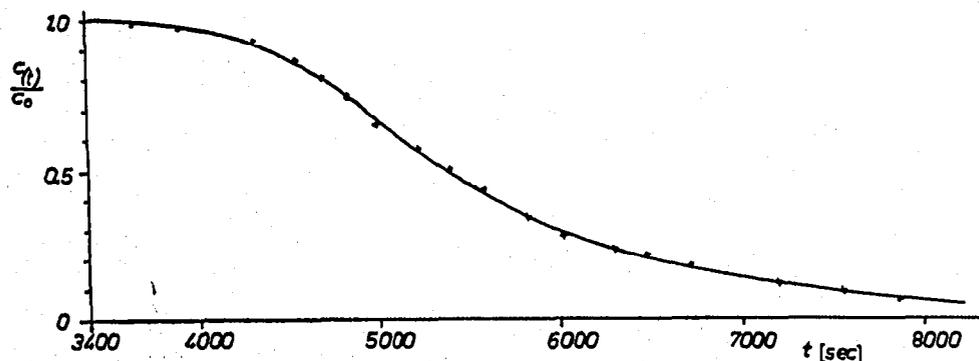


Fig. 2. Darstellung der Desorptionskurve $c(t)/c_0$ gegen t für β -Naphthol. Versuchsdaten: $L = 13.7$ cm; $K = 14.507$; $b = 0.656$; $v = 0.0256$ cm sec⁻¹.

* Die Lösung für Bereich VI findet sich bei BELOW¹.

WICKE¹³ hat aus der Gestalt der Desorptionskurven von Gasen an Festkörpern eine Beziehung folgender Form empirisch abgeleitet:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{1}{2} e^{k_{dw} \frac{v}{L} (t - t_{50})} \quad (10)$$

worin L die Länge der Säule (cm) bedeutet.

Die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante k_{dw} ist mit der in dieser Arbeit verwendeten Konstanten k_d nicht identisch*, k_{dw} ist dimensionslos. t_{50} ist der "Halbwertspunkt", bei dem die Konzentration in Lösung gerade 1/2 der Anfangskonzentration beträgt.

Aus den Messwerten für die Desorptionskurven von α -Naphthol und β -Naphthol lassen sich die Exponentialkoeffizienten aus Gleichung (10) nach folgender Umformung berechnen:

$$\ln 2 + \ln c(t)/c_0 = -k_{dw} \frac{v}{L} (t - t_{50}) \quad (11)$$

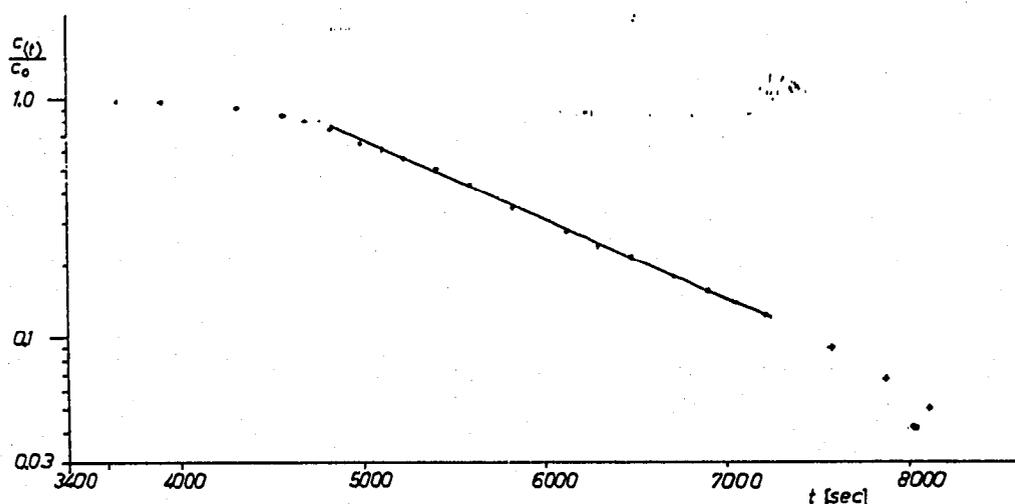


Fig. 3. Darstellung der Desorptionskurve $\log c(t)/c_0$ gegen t für β -Naphthol. Versuchsdaten: $L = 13.7$ cm; $K = 14.507$; $b = 0.656$; $v = 0.0256$ cm sec⁻¹.

Zur Berechnung sämtlicher Funktionen wurden Rechenprogramme in Algol angefertigt und auf den elektronischen Datenverarbeitungsanlagen X₁ bzw. X₈ (Elektrologika) der Universität Kiel für die gewählten bzw. analytisch ermittelten Parameter gerechnet. Die Wiedergabe der Programme findet sich bei BELOW¹.

Wie aus Fig. 3 hervorgeht, kann durch den mittleren Bereich der logarithmischen Darstellung der Desorptionskurve eine Gerade gelegt werden. Gleichung (11) hat daher nur für den mittleren Bereich Gültigkeit.

Zwischen den Messpunkten * und * (Tabellen I und II, Seite 182, 183), Spalte 1 wurden aus Gleichung (11) die Koeffizienten $k_{dw} \cdot v/L$ berechnet (Tabellen I und II, Spalte 4). Aus den Mittelwerten errechnete sich für α -Naphthol $k_{dw} = 0.605$, β -Naphthol $k_{dw} = 0.406$.

(2.1.2) In dem Lösungsschema des Gleichungssystems (Seite 177) ist die Desorptionskurve durch den Bereich III definiert. Aus der Lösung für Bereich III ergibt

* Die einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_d analoge Grösse ist hier nicht k_{dw} , sondern $k_{dw} v/L$ (WICKE¹⁴).

sich nach partieller Integration und entsprechender Umformung, durch Einsetzen der dimensionsbehafteten Grössen:

$$\frac{c(t)}{c_0} = 1 - \sqrt{b_s L} e^{-b_s L} \int_0^{t-t_0} \frac{e^{-k_d \tau}}{\sqrt{k_d \tau}} I_1[2\sqrt{b_s L k_d \tau}] k_d d\tau \quad (12)$$

worin

$$b_s = \frac{b k_d K}{v}$$

Man erkennt, dass die Abhängigkeit von t nicht mehr von so einfacher Gestalt ist wie in Gleichung (10). Die Berechnung von k_d aus Gleichung (12) ist numerisch möglich, indem für verschiedene gemessene Wertepaare von $c(t)/c_0$ und t nach derjenigen Grösse von k_d gefragt wird, für die Gleichung (13) gerade erfüllt wird:

$$1 - \frac{c(t)}{c_0} - \sqrt{b_s L} e^{-b_s L} \int_0^{t-t_0} \frac{e^{-k_d \tau}}{\sqrt{k_d \tau}} I_1[2\sqrt{b_s L k_d \tau}] k_d d\tau = 0 \quad (13)$$

Um den Funktionsverlauf $f(k_d)$ kennenzulernen, wurden in Gleichung (13) verschiedene k_d -Werte eingesetzt und die zugehörigen Funktionswerte berechnet. Es stellte sich heraus, dass auf Grund des Kurvenverlaufes keine, eine oder zwei Nullstellen möglich waren. Es bedeuten: eine Nullstelle, die Kurve geht durch den Messpunkt; keine Nullstelle, der Abszissenwert des Minimums der Funktion ist ein wahrscheinlicher Wert für k_d ; zwei Nullstellen, es sind zwei Kurven möglich, die durch den gleichen Messpunkt gehen.

Die Fig. 4 und 5 zeigen typische Kurvenverläufe $f(k_d)$ gegen $\log k_d$ für α - bzw. β -Naphthol. Die Kurven zeigen mit grösser werdendem t die Tendenz, im linken Ast steiler, im rechten jedoch sehr viel flacher zu verlaufen. Wurde die Schrittweite zur Vergrösserung von k_d zu gross gewählt, konnte das Minimum der Funktion nicht mehr genau genug bestimmt werden. Für β -Naphthol war die Berechnung des Minimums nur bis etwa zum Halbwertspunkt möglich.

Die aus den Tabellen der Funktionsverläufe linear interpolierten Abszissenwerte der Funktionsminima als mögliche Werte für k_d werden in den Tabellen I und II in Spalte 5 wiedergegeben. Die auf diese Weise bestimmten k_d -Werte waren, besonders für α -Naphthol, über einen grossen Bereich nahezu gleich. Die graphisch erhaltenen Mittelwerte betragen für α -Naphthol $k_d = 0.5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, β -Naphthol $k_d = 0.65 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

(2.1.3) Eine ähnliche Gleichung für die Desorptionskurve ergibt sich aus folgender Überlegung: Vergrössert man in einem Chromatographierohr die Länge des Säulenkopfes L bei konstantem $H+L$ (worin H die Länge der Säulenfüllung = wirksame Trennschicht bedeutet), erhält man im Grenzfall eine Säule, in der $H = 0$ ist. Setzt man für den Fall der Elution $H = 0$, erhält man mit den eingeführten Abkürzungen aus der Elutionskurve:

$$\frac{c(t)}{c_0} = 1 - e^{-b_s L} \left\{ 1 + \sqrt{b_s L} \int_0^{t-t_0} \frac{e^{-k_d \tau}}{\sqrt{k_d \tau}} I_1[2\sqrt{b_s L k_d \tau}] k_d d\tau \right\} \quad (14)$$

Gleichung (14) unterscheidet sich von Gleichung (12) durch den Faktor $-e^{-b_s L}$.

Die Berechnung von k_d aus Gleichung (14) erfolgte numerisch auf gleiche Weise wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben. Die Werte von k_d aus Gleichung (14) werden in den Tabellen I und II in Spalte 6 unter k_{d2} wiedergegeben. Es stellte sich heraus, dass das auf diese Weise bestimmte k_d mit grösser werdendem t abnahm. Es konnte somit numerisch nachgewiesen werden, dass es nicht zulässig war, den Bereich VI (Elution) auf die Desorption anzuwenden. Die Messdaten für die eingezeichneten Kurven finden sich in den Tabellen I und II in Spalte 3 (Z).

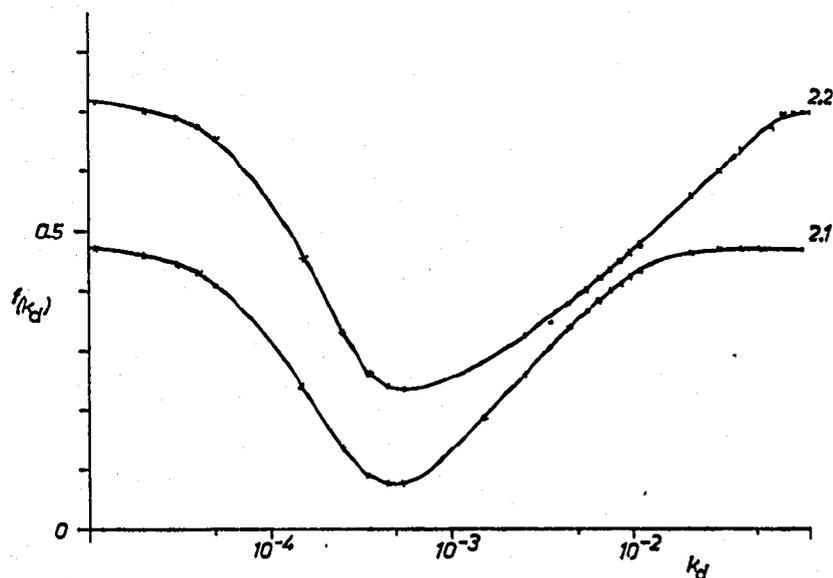


Fig. 4. Darstellung $f(k_d)$ gegen k_d für zwei Wertepaare der Desorptionskurve von α -Naphthol.

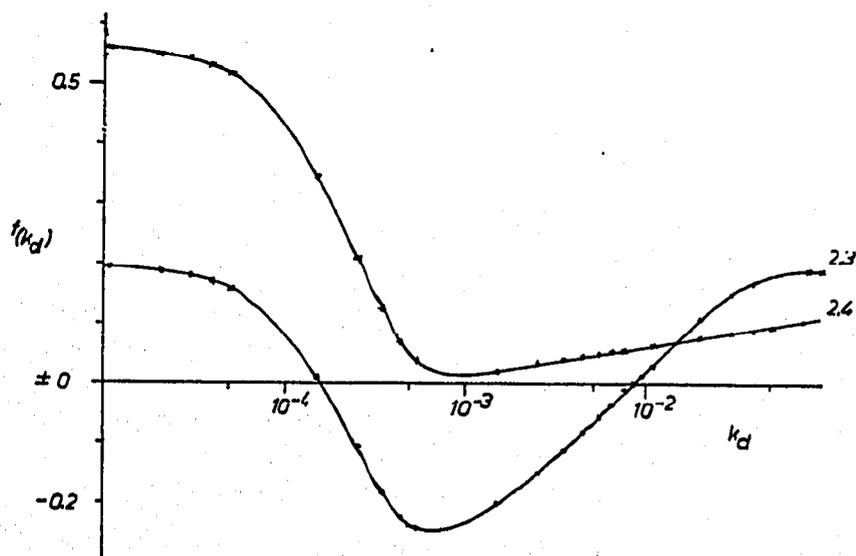


Fig. 5. Darstellung $f(k_d)$ gegen k_d für zwei Wertepaare der Desorptionskurve von β -Naphthol.

TABELLE I

BESTIMMUNG VON k_d FÜR α -NAPHTHOL

Konstanten: $L = 17.9$ cm, $v = 1.635 \cdot 10^{-2}$ cm sec $^{-1}$, $K = 9.455$, $b = 0.656$, $t_{50} = 6097$ sec. In der dritten Spalte unter Z sind die Nummern der in Fig. 4 eingezeichneten Kurven aufgeführt.

Messwerte		Z	Berechnete Werte		
t (sec)	$c(t)/c_0$		$k_{d0} v/L \cdot 10^{-3}$ (sec $^{-1}$)	$k_d \cdot 10^{-3}$ (sec $^{-1}$)	$k_{d2} \cdot 10^{-3}$ (sec $^{-1}$)
4140	0.972			0.4	2.730
4500	0.932			0.4	2.212
4800	0.868			0.4	1.6587
5040	0.804			0.45	1.286
5220*	0.747		0.4580	0.45	1.0164
5400	0.690		0.4620	0.45	0.7947
5580	0.620		0.4160	0.45	0.5533
5820	0.569		0.4666	0.45	0.4406
6000	0.527	2.1	0.5420	0.5	0.3511
6240	0.460		0.5830	0.5	0.2285
6540	0.380		0.6195	0.5	0.1359
6720	0.345		0.5956	0.55	0.1099
7080	0.279	2.2	0.5934	0.55	0.0733
7380	0.230		0.6050	0.55	0.0534
7560	0.201		0.6228	0.55	0.0436
7670*	0.175		0.6673	0.55	0.0357
7850	0.115			0.55	
8100	0.092				
8280	0.058				
8500	0.008				
8700	0.0045				
Mittelwert			0.5526		
Wahrscheinlicher Wert (durch Ausgleichsrechnung)			0.577		

(2.2) Bestimmung von k_d über c_{max}

Aus theoretisch berechneten Elutionskurven stellte BELOW¹ einen Zusammenhang folgender allgemeiner Art fest:

$$k_d = \gamma c_{max}^{n_1} \quad (15)$$

worin γ und n_1 empirische Konstanten bedeuten.

k_d konnte auf diese Weise bestimmt werden: In einem Versuch wurde ein Gemisch von α -Naphthol und β -Naphthol getrennt und jeweils beide c_{max} -Werte gemessen (Fig. 6). Berechnete man nun mit den Versuchsparametern jeweils 2 Elutionskurven mit verschiedenen k_d -Werten und trug $\log k_d$ gegen $\log c_{max}$ auf, so erhielt man eine Gerade, auf der man für den gemessenen c_{max} -Wert die entsprechende Grösse von k_d ablas.

Mit den auf diese Weise bestimmten k_d -Werten konnten die theoretischen Elutionskurven (gestrichelte Linien in Fig. 6) berechnet werden*. Die Markierung von L erfolgte mit trans-Stilben, bzw. Azobenzol, Substanzen, von denen durch

* Die Überlappung der Kurven zeigt hier deutlich, wie schwierig es sein kann, die Basisbreite genau zu messen. Der wirkliche Verlauf der einzelnen Kurven wird durch - - - - - angedeutet.

TABELLE II

BESTIMMUNG VON k_d FÜR β -NAPHTHOLKonstanten: $L = 13.7$ cm, $v = 2.56 \cdot 10^{-2}$ cm sec $^{-1}$, $K = 14.507$, $b = 0.656$, $t_{50} = 5413$ sec. In der dritten Spalte unter Z sind die Nummern der in Fig. 5 eingezeichneten Kurven aufgeführt.

Messwerte		Z	Berechnete Werte		
t (sec)	$c(t)/c_0$		$k_{dw} v/L \cdot 10^{-3}$ (sec $^{-1}$)	$k_d \cdot 10^{-3}$ (sec $^{-1}$)	$k_{d2} \cdot 10^{-3}$ (sec $^{-1}$)
3660	0.991			0.6	
3900	0.977			0.5	
4320	0.919			0.55	
4560	0.862			0.55	
4680*	0.804	2.3	0.6479	0.55	8.5545
4830	0.747		0.6886	0.55	7.7142
4980	0.649		0.6023	0.55	4.7442
5100	0.620		0.6873	1.0	4.9485
5220	0.574		0.7151	1.0	4.1389
5400	0.505		0.7653	1.5	2.4812
5580	0.436	2.4	0.8201	1.5	0.8399
5820	0.344		0.9188		0.2116
6120	0.278		0.8302		0.1179
6300	0.244		0.8088		0.0914
6480	0.221		0.7651		0.0551
6720	0.182		0.7732		0.0447
6900	0.158		0.7747		0.0329
7200	0.126		0.7713		0.0215
7560*	0.090		0.7986		
7860	0.067				
8100	0.051				
Mittelwert			0.7578		
Wahrscheinlicher Wert (durch Ausgleichsrechnung)			0.758		

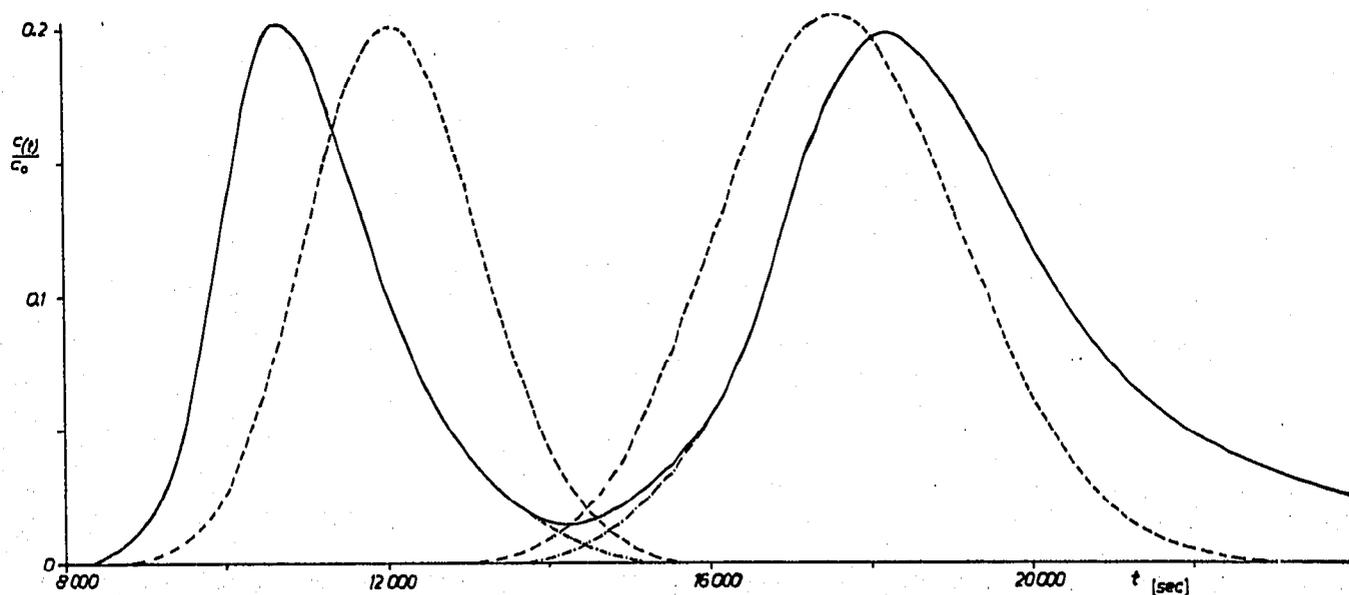


Fig. 6. Vergleich der theoretischen (---) und experimentellen (—) Elutionskurven des Versuches zur Trennung von α -Naphthol und β -Naphthol. Versuchsparameter: $H = 25.05$ cm; $L = 1.15$ cm; $v = 0.0153$ cm sec $^{-1}$; $b = 0.656$; K (α -Naphthol) = 9.455; K (β -Naphthol) = 14.507; $t_q = 1675$ sec.

dünnschichtchromatographische Vorversuche bekannt war, dass sie einen R_F -Wert besaßen, der praktisch 1 war.

Da die scheinbare Dichte des Adsorbens d_0 (g ml^{-1}) experimentell ebenfalls bestimmt wurde, diente die Frontmarkierung nur zur Orientierung.

Den Unterschied zwischen theoretischen und experimentellen Werten zeigt Tabelle III.

TABELLE III

	t_{max} (sec)	t_q/t_{max}	c_{max}
Theoretische Werte			
α -Naphthol	12027	0.139	
β -Naphthol	17571	0.095	
Gemessene Werte			
α -Naphthol	10650	0.158	0.201
β -Naphthol	18180	0.093	0.199

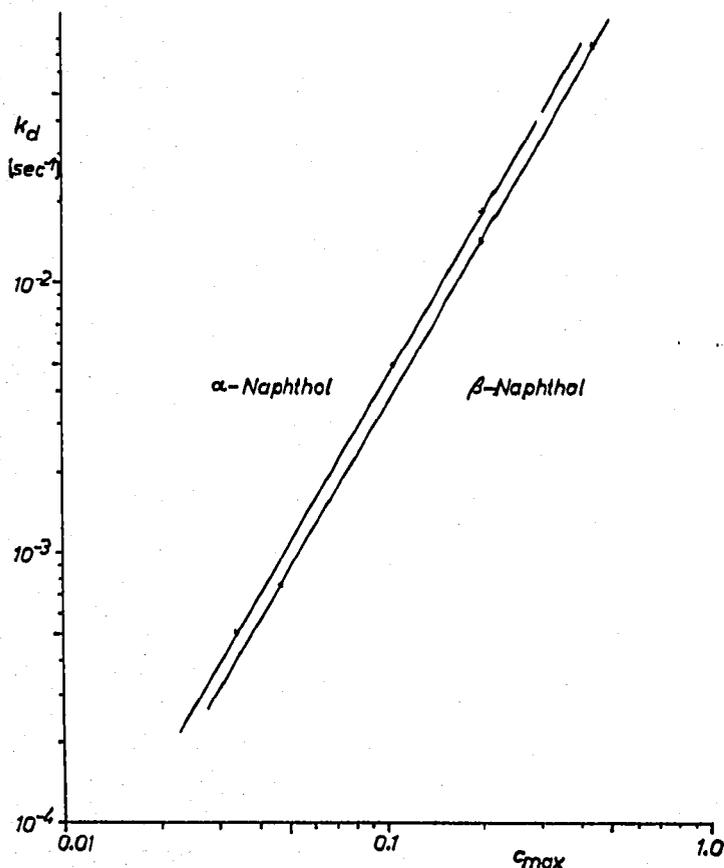


Fig. 7. Darstellung von Gleichung (15) für die Trennung von α -Naphthol und β -Naphthol zur Bestimmung von k_d .

Die Fig. 7 zeigt die Darstellung von Gleichung (15) für die beiden getrennten Stoffe.

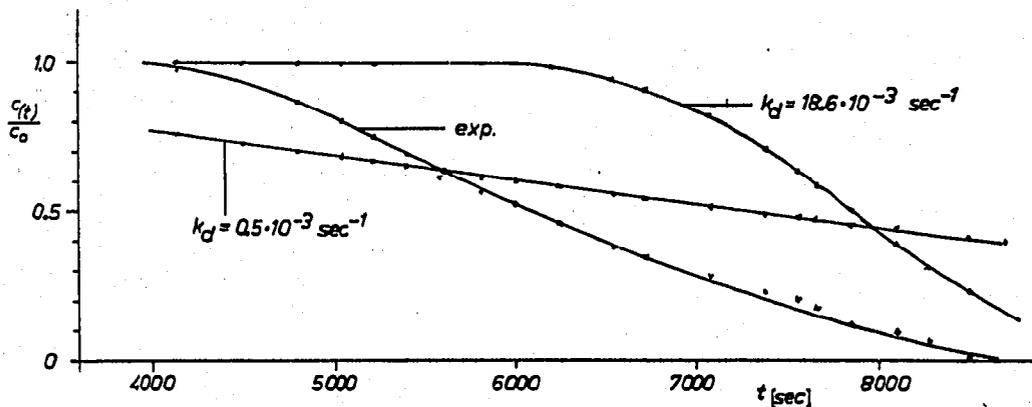
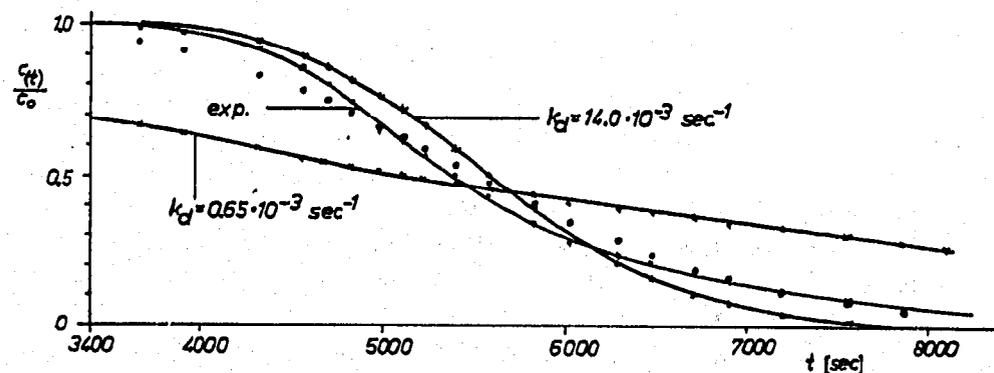
Man liest ab: für α -Naphthol $k_d = 18.6 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$, für β -Naphthol $k_d = 14.0 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

(2.3) Vergleich der k_d -Werte

Vergleicht man die auf verschiedene Weise erhaltenen k_d -Werte (Tabellen I und II) miteinander, so kann zunächst auf Grund der Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Elutionskurven (in Fig. 7) geschlossen werden, dass die Werte von k_d , die über c_{\max} nach Gleichung (15) bestimmt wurden, die grösste Wahrscheinlichkeit besitzen. Dem widerspricht die Tatsache, dass die k_d -Werte, die aus der experimentellen Desorptionskurve mit Hilfe von Gleichung (12) berechnet wurden, über einen grossen Bereich konstant sind und eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus Gleichung (11) zeigen. (Wegen offensichtlicher Abhängigkeit von t , bzw. von $c(t)/c_0$ sind die k_d -Werte aus Gleichung (14) indiskutabel.)

Zur Bestätigung wurden für die zwei verschiedenen k_d -Werte jeweils die zugehörigen Desorptionskurven berechnet und graphisch dargestellt (Fig. 8 von α -Naphthol, Fig. 9 von β -Naphthol).

Es fällt besonders die gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen und theoretischen Kurve von β -Naphthol auf. Die theoretischen k_d -Werte aus Gleichung (12) erweisen sich in beiden Fällen als wesentlich zu klein. Um nun aus den möglichen Werten von k_d denjenigen zu finden, der, in Gleichung (12) eingesetzt, eine Desorptionskurve liefert, die der experimentellen am nächsten kommt, wurde eine Fehlerrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Für β -Naphthol erhielt man auf diese Weise durch parabolische Näherung $k_d = 5.78 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Die mit diesem Wert berechnete Desorptionskurve wird in Fig. 9 durch \dots wiedergegeben.

Fig. 8. Experimentelle und theoretische Desorptionskurven von α -Naphthol.Fig. 9. Experimentelle und theoretische Desorptionskurven von β -Naphthol.

Während für β -Naphthol die kleinste Summe der Quadrate 0.31 betrug, wurde die Summe der Quadrate für α -Naphthol nicht kleiner als 15.5. Der k_a -Wert für α -Naphthol lag bei $7 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

(2.4) Diskussion

Man erkennt, dass k_a (für β -Naphthol) mit einer Unsicherheit von etwa Faktor 3 bestimmt werden kann, wenn man den empirischen Wert aus Gleichung (15) mit dem aus der Fehlerrechnung vergleicht. Der Wert aus Gleichung (10) nach WICKE¹³ ist um ungefähr den Faktor 3 kleiner als der aus der Fehlerrechnung.

Die Unsicherheit (Faktor 3) kann auf Messfehler zurückgeführt werden. Es sei jedoch daran erinnert, dass k_a als Proportionalitätsfaktor eingeführt wurde und alle Grössen summarisch erfasst, die eine Verbreiterung des Elutionsprofils bewirken (vergl. WICKE¹⁵). Bei einer Auftrennung in die einzelnen Komponenten, dazu gehört z.B. noch die Längsdurchmischung, könnte, wenn zusätzlich über die Messfehler eine Aussage möglich ist, die eigentliche Geschwindigkeitskonstante genauer bestimmt werden. Die Einflüsse, die zu einer Bandenverbreiterung führten, sind kürzlich von HALÁSZ *et al.*⁴ veröffentlicht worden. Die Asymmetrie der Kurven lässt sich wohl auf eine zu kleine Desorptionsgeschwindigkeit zurückführen.

(3) EXPERIMENTELLER TEIL

(3.1) Standardisierung des Adsorbens und Bestimmung der Konstanten a und d_0

(3.1.1) Kieselgel für die Adsorptionschromatographie der Fa. Woelm, Eschwege, in der Korngrösse *ca.* 0.1 bis 0.2 mm wurde in Anlehnung an Arbeiten von SISKOVÁ UND ERDÖS¹¹ sowie HERNANDEZ UND AXELROD⁵ wie folgt behandelt: 250 g Kieselgel wurden mit *ca.* 750 ml 5 N HCl in 95 %igem Äthanol (1:10, v/v) aufgeschlämmt und nach 24 Std. Stehen dekantiert und 3 mal mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Abnutschen des Kieselgels wusch man mit destilliertem Wasser bis zur Chloridfreiheit nach. Abschliessend wurde 3 mal mit Methanol nachgewaschen und 2 Std. bei 120° unter gelegentlichem Umrühren getrocknet. Zur Aktivierung trocknete man das Kieselgel 3 Std. bei 220°. Die Aufbewahrung erfolgte in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen und vor Licht geschützt. Das auf diese Weise gewonnene Adsorbens trug die Bezeichnung "Kieselgel o", entsprechend dem hypothetischen Wassergehalt von 0%. Die mit Wasser teilweise desaktivierten Kieselgele erhielten analoge Bezeichnungen.

Entsprechend der oben angeführten Standardisierung bestimmte man den Wassergehalt der teilweise desaktivierten Kieselgele dadurch, dass die Proben 3 Std. bei 220° getrocknet, und der Trocknungsverlust dem Wassergehalt gleichgesetzt wurde.

(3.1.2) Das verwendete Benzol als Elutionsmittel wurde nach den Angaben von PESTEMER⁹ gereinigt und über Natrium destilliert.

(3.1.3) Bestimmung der Konstanten a und d_0 : Ein langer und enger Messzylinder von 25 ml mit eingeschliffenem Stopfen wurde mit *ca.* 15 ml Elutionsflüssigkeit gefüllt und verschlossen. Nach 5 Min. Temperieren im Wasserbad von 20° las man die Höhe des Flüssigkeitsspiegels ab. Danach wurden *ca.* 4–5 g (genau gewogen) des zu untersuchenden Adsorbens durch einen Trichter hinzugegeben. Nach dem Verschliessen schüttelte man den Messzylinder solange, bis sich zwischen den Ad-

sorbensteilchen beim Absetzen keine Luftblasen mehr zeigten. Nach Absetzen und kurzem Klopfen wurden durch mehrmaliges vorsichtiges Neigen des Zylinders die an der oberen Glaswand haftenden Adsorbensteilchen hinuntergespült. Nach 10 Min. Temperieren im Wasserbad bei 20° konnte die Höhe des Flüssigkeitsspiegels und die Schütthöhe des Adsorbens abgelesen werden. Betrag die erste Ablesung der Flüssigkeitshöhe d_1 ml, die zweite d_2 ml und die Höhe der Adsorbenschicht d_3 ml, so ist

$$a = \frac{d_2 - d_1}{d_3}$$

Die Schüttdichte in der Elutionsflüssigkeit ist

$$d_0 = \frac{m}{d_3} \text{ (g ml}^{-1}\text{)}$$

wobei m = Einwaage in g.

In einer Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Grösse a vom Wassergehalt des Adsorbens untersucht, und es zeigte sich, dass folgender linearer Zusammenhang bestand:

$$a = n_3 W + n_4$$

W = relativer Wassergehalt

n_3 und n_4 = empirische Konstanten

Für Kieselgel in Chloroform wurden $n_3 = 0.7$ und $n_4 = 0.335$ gefunden. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Werte der Konstanten n_3 und n_4 nur für eine Charge gültig waren.

Das für die säulenchromatographischen Versuche verwendete Kieselgel (Korngrösse ca. 0.05 bis 0.02 mm) hatte folgende Daten: Wassergehalt = 8.37%; $a = 0.396$ in Benzol; $b = 0.656$; $d_0 = 0.770$ g ml⁻¹ in Benzol.

Die Genauigkeit der Bestimmung von a für Kieselgel für die Säulenchromatographie betrug in Chloroform: $S_{\text{rel}} = \pm 5.7\%$.

Für die Nichtadsorbentien wurde bestimmt: Quarzsand $a = 0.579$, $b = 1.375$; Glaskugeln 0.5 mm $a = 0.561$, $b = 1.278$.

(3.2) Bestimmung der Adsorptionsisotherme

Zur Vorbereitung der Bestimmungen wurden von den Benzol-Lösungen der zu untersuchenden Stoffe α -Naphthol und β -Naphthol UV-Spektren angefertigt, um die Lage der Maxima als günstigsten Messbereich festzustellen. Die Spektren wurden mit dem Gerät RPQ 20 der Fa. Carl Zeiss aufgenommen. Die geeigneten Maxima ergaben sich für die zwei Stoffe wie folgt: α -Naphthol 296 nm und 309 nm; β -Naphthol 287 nm und 316 nm. Die beiden isomeren Naphthole wurden in chromatographischen Versuchen stets bei den zuerst aufgeführten Wellenlängen gemessen. Für die zwei Stoffe wurde am PMQ II der Fa. Carl Zeiss die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes überprüft und die molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ [l/mol cm]) berechnet. α -Naphthol: $\epsilon_{296} = 5.400 \cdot 10^3$, $\epsilon_{309} = 3.920 \cdot 10^3$; β -Naphthol: $\epsilon_{287} = 3.845 \cdot 10^3$, $\epsilon_{316} = 1.868 \cdot 10^3$;

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurden insgesamt 12 mit Glaschliffstopfen versehene Zentrifugengläser, deren Fassungsvermögen ca. 12 ml betrug, in den Abmessungen 95 × 16 mm, mit ca. 200 mg Adsorbens (genau gewogen) und

mit 5.0 ml Stofflösung verschiedener Konzentration beschickt. Die Mischung wurde *ca.* 5 min kräftig von Hand geschüttelt, anschliessend 10 min bei maximal 2500 U/min zentrifugiert und die überstehende Lösung nach ggfs. entsprechender Verdünnung spektrophotometrisch bei den angegebenen Wellenlängen gemessen. Es wurden jeweils 3 Werte von 4 verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Im angewendeten Konzentrationsbereich verlief die Isotherme linear, d.h. die Annahme $K = \text{const.}$ war berechtigt.

Tabelle IV gibt die gemittelten K -Werte und die Konzentrationsbereiche für verschiedene Adsorbentien wieder.

TABELLE IV

Stoff	Konz.-Bereich	Adsorbens	K
α -Naphthol	10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l	Kieselgel 8.37	9.513
β -Naphthol	$5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l	Kieselgel 8.37	14.507

(3.3) Bestimmung der Konstanten H , L und Technik der Probenaufgabe

Die in allen säulenchromatographischen Versuchen verwendete Säule hatte von der abschliessenden Glasfritte G_3 bis zum unteren Rand des Schlifves (NS 14.5) eine Länge von 27.0 cm. Für die säulenchromatographischen Versuche wurde die ganze Länge der Säule mit der Anschwemmung von Kieselgel in Benzol gefüllt. Nach Absetzen der Suspension betrug die Länge der Trennschicht entspr. $H + L \approx 27$ cm.

Die Suspension wurde in folgender Weise bereitet und eingefüllt: Die entsprechende Menge Kieselgel 8.37 (*ca.* 30 g) wurde mit *ca.* 100 ml Benzol in einen Jodzahlkolben gefüllt und unverschlossen in einem Witt'schen Topf soweit evakuiert, bis das Benzol unter dem verminderten Druck siedete. Der Hahn zwischen Pumpe und Topf wurde nun abgesperrt und das Gefäss über Nacht stehen gelassen. Es hat sich gezeigt, dass, vielleicht durch entstehende Adsorptionswärme, später leicht Gasblasen die fertige Säule verderben. Die Mischung wurde am nächsten Morgen nochmals evakuiert, nach *ca.* 15 min belüftet und in die Säule, in die vorher von unten durch den Schlauchansatz wenig Benzol eingesaugt worden war, geschlämmt. Es war vorteilhaft, um Schichtungen zu vermeiden, die Menge insgesamt mit Schwung einzuschlämmen. Die auf diese Weise präparierten Säulen blieben über längere Zeit völlig einwandfrei und konnten für mehrere Versuche nacheinander verwendet werden.

In Anlehnung an die Technik der GC wurde ein Injektorteil entwickelt, der es gestattet, die zu untersuchende Probelösung in den Flüssigkeitsstrom zu injizieren. Die zu untersuchende Probelösung wurde mit einer Recordspritze durch den Gummipfropfen (Schraffur in Fig. 10) in den mit Quarzsand bis zur Höhe des oberen Schlifves gefüllten Injektorteil injiziert. Vorversuche mit Farbstoffen zeigten, dass die injizierte Lösung gleichmässig durch die Quarzsandschicht bis zur Kieselgelschicht transportiert wurde.

(3.4) Messung der Elutionskurven

(3.4.1) Die Messung der Elutionskurven wurde am Spektralphotometer PMQ II der Fa. Carl Zeiss mit Mikroküvetteneinrichtung durchgeführt. Die Mikrodurchflussküvetten hatten eine Schichtlänge von 0.5 cm und ein Fassungsvermögen von 0.02 ml.

Die Extinktionswerte wurden in bestimmten konstanten Zeitabständen abgelesen. In grösseren Zeitabständen wurde in einer Vergleichsküvette der 100-Punkt kontrolliert. Die Versuchsdauer betrug z.B. bei der Trennung von α -Naphthol und β -Naphthol *ca.* 6 Std. Allen Versuchslösungen wurde zur Markierung der Front *trans*-Stilben mit dem sehr niedrigen *K*-Wert hinzugegeben.

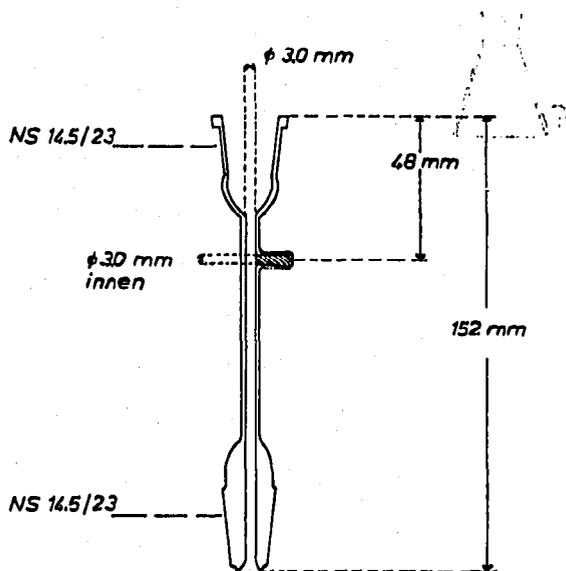


Fig. 10. Injektorteil für die Säulenchromatographie.

Zur Auswertung der Messergebnisse wurde wie folgt verfahren:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{E(t)}{E_0} \cdot 2$$

E_0 wurde für jeden Stoff aus dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet. Die Berechnung der Einzelwerte wurde auf einer Tischrechenmaschine durchgeführt.

(3.5) Messung der Lineargeschwindigkeit

Das Dosiergerät nach HÜBNER erlaubte zwar eine gute Einstellmöglichkeit der Tropfgeschwindigkeit, aber nur eine unvollkommene Kontrolle. Bei gleicher Einstellung des Ventils hängt zudem die Fließgeschwindigkeit der Elutionsflüssigkeit auch von der Säulenlänge, der Packungsdichte, der Viskosität, der Dichte der Flüssigkeit und der Temperatur ab. Es wurde daher ein Strömungsmesser konstruiert und gebaut, der es gestattete, die Lineargeschwindigkeit zu jeder Zeit zu kontrollieren (Fig. 11). Die Herstellung des Strömungsmessers erfolgte auf folgende Weise: In das Glasrohr M wurde zunächst ein Quecksilberfaden gesaugt. Das Rohr wurde leer und gefüllt gewogen. Die Länge des Fadens und die Temperatur wurden gemessen. Daraus errechnete sich der innere Durchmesser des Rohres M zu 2,030 mm. Im Abstand von 150 mm wurden auf dem Glasrohr Markierungen angebracht. Wurde nun während des Versuches bei G mittels der Injektionspritze eine kleine Luftblase injiziert und die Zeit für die Strecke zwischen den beiden Markierungen gestoppt, liess sich auf Grund des Kontinuitätsprinzips die Lineargeschwindigkeit in der Säule berechnen.

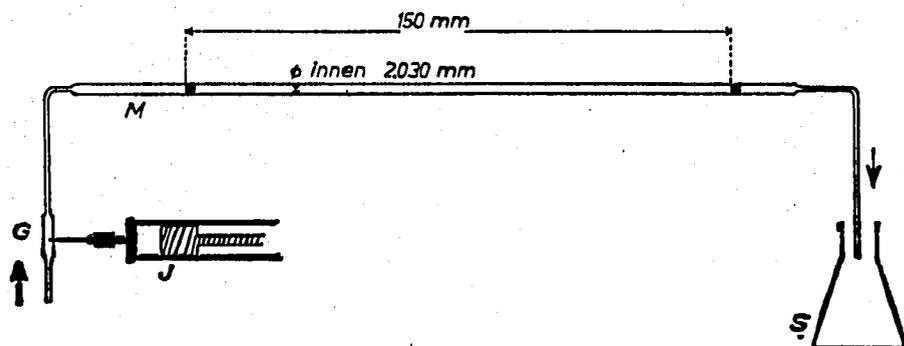


Fig. 11. Strömungsmesser für die Flüssigkeitssäulenchromatographie. (G) Glasrohr mit zu Kapillaren ausgezogenen Enden und eingeschmolzener feiner Injektionskanüle; (J) Recordspritze, 2.0 ml; (M) dickwandiges Glasrohr mit zu Kapillaren ausgezogenen Enden; (S) Sammelgefäß.

(3.6) Messung der Desorptionskurven

Die Chromatographiesäule der Elutionsversuche wurde in bekannter Weise mit Kieselgel 8.37 gefüllt und anschliessend mit Benzol bis zur Konstanz der Extinktion gewaschen. Danach wurde die Säule solange mit einer Lösung von α -Naphthol, bzw. β -Naphthol beschickt, bis die Konzentration der ausfliessenden Lösung gleich der der einfliessenden war. Die Konzentrationen wurden in bekannter Weise spektrophotometrisch gemessen. Die Versuchsanordnung entsprach der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen.

Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes (in beiden Versuchen nach ungefähr 2 Std.) wurde mit reinem Elutionsmittel nachgewaschen und die Konzentration der ausfliessenden Lösung bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

ZUSAMMENFASSUNG

Methoden für die Bestimmung der Desorptionsgeschwindigkeitskonstante, auch als Massenübergangskoeffizient bezeichnet, werden diskutiert. An einem einfachen chromatographischen Modell wurde der zeitliche Ablauf der Desorption untersucht. Mit vereinfachenden Annahmen ergab sich ein lineares System von partiellen Differentialgleichungen. Die Lösung des Systems (Laplace-Transformation) enthielt komplizierte, nicht allgemein integrierbare Ausdrücke. Eine Auswertung und damit eine Bestimmung der Koeffizienten war auf numerischem Wege möglich. Experimentell gefundene und berechnete Elutionskurven stimmten gut überein.

LITERATUR

- 1 R. BELOW, Dissertation, Kiel, 1967.
- 2 J. J. VAN DEEMTER, F. J. ZUIDERWEG UND A. KLINKENBERG, *Chem. Eng. Sci.*, 5 (1956) 271.
- 3 J. C. GIDDINGS, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 69 (1965) 773.
- 4 I. HALÁSZ, H. O. GERLACH, A. KRONEISEN UND P. WALKLING, *Z. Anal. Chem.*, 234 (1968) 97.
- 5 R. HERNANDEZ UND L. R. AXELROD, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 370.
- 6 M. KUBIN, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 30 (1965) 1104, 2900.
- 7 L. LAPIDUS UND N. R. AMUNDSON, *J. Phys. Chem.*, 56 (1952) 984.
- 8 J. NEUBÜSER UND L. MAGAARD, persönliche Mitteilung, 1965.
- 9 M. PESTEMER, *Angew. Chem.*, 63 (1951) 118.
- 10 G. SCHAY, *Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1961.
- 11 M. SISOVÁ UND E. ERDÖS, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 3086.
- 12 E. WEYDE UND E. WICKE, *Kolloid-Z.*, 90 (1940) 156.

- 13 E. WICKE, *Kolloid-Z.*, 86 (1939) 167, 295.
- 14 E. WICKE, persönliche Mitteilung, 1965.
- 15 E. WICKE, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 69 (1965) 761.

J. Chromatog., 43 (1969) 175-191