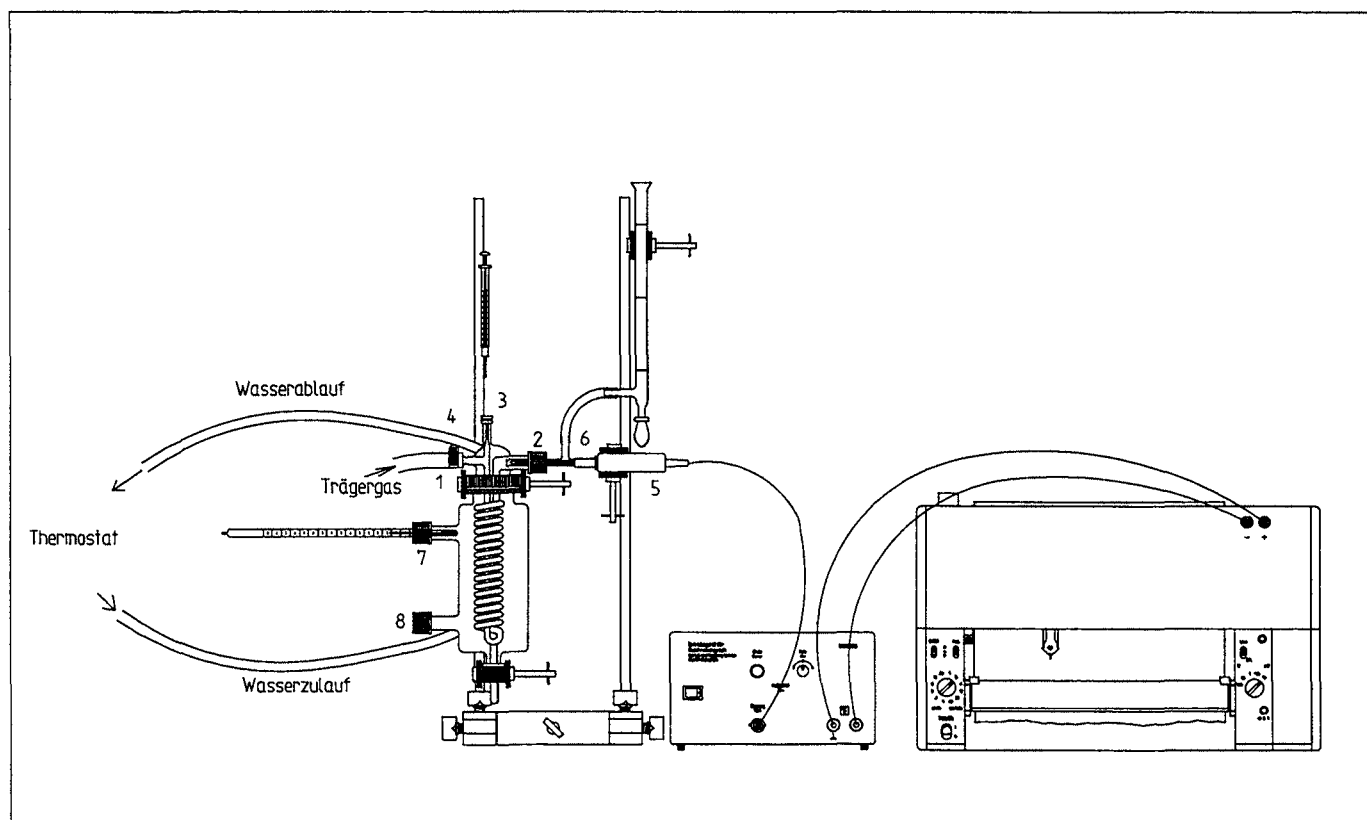


Material

H-Fuß "PASS"	02009.55	1	Schlauchschellen, $d = 8...12$ mm, 2 St.	40996.00	2
Stativstange, $l = 600$ mm	02037.00	2	Rundkolben, 500 ml, NS 29/32	35862.00	1
Doppelmuffe	36697.00	4	Ansatzstück, NS 29/32 - GL 18/8	35678.02	1
Universalklemme	37715.00	4	Teflonmanschetten, NS 29, 1 aus	43617.00	1
Glasmantel	02615.00	1	Stopfen, Glas, NS 29/32	41256.00	1
Gastrennsäule	36670.00	1	Glasröhrchen, gerade,		
Verschlußkappen, GL 18, 1 aus	41230.03	1	$l = 80$ mm, 1 aus	36701.65	1
Seifenblasenströmungsmesser	36675.00	1	Wasserstrahlpumpe, Kunststoff	02728.00	1
Laborthermometer, $-10...+150^{\circ}\text{C}$	38058.00	1	Sicherheitsflasche mit Manometer	34170.88	1
Blindtüllen (Gummikappen), 1 aus	02615.03	1	Löffel mit Spatelstiel, Edelstahl	33398.00	1
Meßfühler für Gaschromatograph	36670.10	1	Trichter, $d_o = 55$ mm	34457.00	1
Betriebsgerät für Gaschromatograph	36670.95	1	Gummischlauch, $d_i = 6$ mm	39282.00	4
Schreiber, Yt, 1 Kanal	11414.95	1	Gummischlauch (Vakuum), $d_i = 6$ mm	39286.00	2
Mikroliterspritze, 10 μl	02607.00	1	Reagenzgläser 16/160 mm, 3 aus	37656.10	1
Verbindungsleitung, 750 mm, 32 A, rot	07362.01	1	Reagenzglasgestell	37686.00	1
Verbindungsleitung, 750 mm, 32 A, blau	07362.04	1	Gummistopfen 18/20 mm	39254.00	1
Stahlflasche Helium, 2 l, gef.	41776.00	1	Pasteurpipetten, 9 aus	36590.00	1
Tischständer für 2-l-Stahlflasche	41774.00	1	Gummihütchen, 9 aus	39275.03	1
Druckminderventil für Helium	33481.00	1	Quarzglaswolle, 10 g	31773.03	1
Maulschlüssel für Stahlflaschen	40322.00	1	Kieselgur, Typ G, NAW 80-100, 50 g	31501.05	1
Schlauchschellen, $d = 12...20$ mm	40995.00	2	Dinonylphthalat, 100 ml	31276.10	1
Demo-Stoppuhr, $d = 105$ mm	03077.00	1	Aceton, reinst, 250 ml	30004.25	1
Einhängethermostat, 100°C , 1500 W	08488.93	1	Cyclohexan, 1000 ml	31223.70	1
Zubehörset für Thermostat	08488.01	1	tert.-Butanol, 1000 ml	31153.70	1
Bad für Thermostat, 6 l	08487.02	1	Diethylether, 250 ml	30007.25	1
			Essigsäureethylester, 250 ml	30075.25	1

Abb. 1



Ethanol, absolut, 500 ml	30008.50	1
Methanol, 500 ml	30142.50	1
n-Pentan, 250 ml	31707.25	1
2-Propanol, 1000 ml	30092.70	1
Spülmittel		
Wasser		

Sicherheitshinweis

Methanol ist eine giftige, leichtentzündliche, mit Wasser mischbare, brennbare Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosionsfähige Gemische bilden können.

Erste Hilfe: nach dem Verschlucken sofort viel Wasser, gegebenenfalls mit Aktivkohlezusatz, trinken. Spritzer in die Augen bei gut geöffnetem Lidspalt mit viel Wasser ausspülen. Nach dem Einatmen größerer Dampfmengen: Frischluft. Arzt aufsuchen.

Aceton ist eine mit Wasser mischbare, brennbare Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosionsfähige Gemische bilden können. Bei Augenkontakt mit der Flüssigkeit besteht die Gefahr schwerer Hornhautschäden.

Erste Hilfe: Betroffene Haut mit Wasser und Seife gründlich waschen. Spritzer in die Augen bei gut geöffnetem Lidspalt verdunsten lassen (vorsichtig Blasen) und dann mit Wasser spülen. Acetonspritzer sofort ausspülen.

Nach dem Einatmen: Frischluft. Nach dem Verschlucken reichlich Wasser trinken, gegebenenfalls (Aceton) mit Aktivkohlezusatz. Auf keinen Fall fette Öle oder Milch verabreichen.

n-Pentan und Cyclohexan sind farblose, mit Wasser nicht mischbare, sehr leicht entzündbare Flüssigkeiten, deren Dämpfe mit Luft explosionsfähige Gemische bilden können.

Längerer Hautkontakt führt zu deren Entfettung.

Ethanol ist eine leichtentzündliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosionsfähige Gemische bilden können.

2-Propanol ist eine brennbare, leichtflüchtige mit Wasser mischbare Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosionsfähige Gemische bilden können.

Tert.-Butanol ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit und bei Zimmertemperatur erheblich flüchtiger als die anderen Butanole. Es bildet daher mit Luft explosionsfähige Gemische. Alle Butanole sind gesundheitsschädlich beim Einatmen.

Essigsäureethylester ist eine flüchtige, leichtentzündliche Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosionsfähige Gemische bilden können. Wiederholter

Hautkontakt führt zu deren Entfettung, dadurch sind Hautekzeme möglich.

Diethylether ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, sehr leicht entzündbare Flüssigkeit, deren Dämpfe mit Luft explosionsfähige Gemische bilden können. Die Substanz wirkt in erster Linie narkotisch.

Längerer Hautkontakt führt zu deren Entfettung.

Erste Hilfe: Betroffene Haut mit Wasser und Seife gründlich waschen. Spritzer in die Augen bei gut geöffnetem Lidspalt verdunsten lassen (vorsichtig Blasen) und dann mit Wasser spülen.

Nach dem Einatmen: Frischluft.

Entsorgung: Brennbare, halogenfreie organische Lösungsmittel und Lösungen in einen dafür gekennzeichneten Behälter sammeln.

Durchführung

Das Trennmittel für die Gastrennsäule wird zubereitet, indem man in einem Rundkolben 50 g Kieselgur mit soviel Aceton übergießt, bis eine dünne Schicht Flüssigkeit übersteht. Hierzu gibt man eine Lösung von 5,55 g Dinonylphthalat in ca. 30 ml Aceton und schüttelt das Gemisch mehrere Minuten kräftig durch. Der Kolben wird dann in eine Schale mit warmen Wasser gestellt und mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe erniedrigt man den Druck im Kolben langsam so weit, bis das Aceton leicht zu sieden anfängt. Um das Aceton wieder aufzufangen, schaltet man eine Sicherheitsflasche zwischen den Kolben und die Wasserstrahlpumpe. Während das Aceton aus dem Kolben verdampft, schüttelt man diesen häufiger gut durch. Ist das Aceton verdampft, entleert man das in der Sicherheitsflasche aufgefangene Aceton in den Sammelbehälter für brennbare organische Lösungsmittel und saugt dann den Kolben noch etwa 2 Stunden im Wasserstrahlpumpenvakuum bei etwa 70°C (Wasserbad) ab. Es ist wichtig, daß das Trennmittel anschließend völlig trocken ist und keine Spuren des Lösungsmittels mehr enthält. Das fertig bereitete Trennmittel wird gemäß der Bedienungsanleitung mit Hilfe eines Trichters und einer Wasserstrahlpumpe in die Trennsäule gefüllt.

Der Aufbau des Gaschromatographen erfolgt gemäß Abbildung 1. Man setzt die Gastrennsäule in den Glasmantel ein und hält diese Kombination mit zwei Klemmen senkrecht an der linken Stativstange. Dann schließt man einen Umwälzthermostaten, der in einem etwa 6 Liter fassenden Kunststoffbecken (Bad für Thermostat) steckt, über

Gummischläuche so an, daß der Wasserzulauf über die Glasolive am unteren Glasstutzen [8], der mit einer Verschlusskappe GL 18 verschlossen wird, in den Glasmantel erfolgt. Der Ablauf erfolgt dann über die Schlaucholive [4] an der Glaskuppel der Trennsäule. Die Schläuche werden mit Schlauchschellen gesichert.

In den oberen Glasstutzen des Glasmantels [7] wird zur zusätzlichen Temperaturkontrolle ein Thermometer eingesetzt. Bevor man den Versuch weiter aufbaut ist es zweckmäßig, den Wasserkreislauf (vom Thermostaten zum Gaschromatographen und zurück) probeweise einzuschalten und dabei gleichzeitig den Glasmantel und die Glaskuppel blasenfrei mit Wasser zu füllen. Dabei prüft man auf undichte Stellen im Wasserkreislauf und beseitigt diese eventuell. Funktioniert dieser Teil einwandfrei, so baut man den Versuch in folgender Reihenfolge weiter auf:

An die Schlaucholive [1] wird der von der Gasquelle (Heliumflasche) kommende druckstabile Schlauch (Vakuumschlauch) angeschlossen. Da dieser bei dem Versuch unter Druck steht, ist es wichtig, ihn an beiden Enden mit Schlauchschellen zu sichern. In die am Stutzen [2] sitzende Verbindungskappe wird der Meßfühler [5] eingesetzt (Dichtring GL 18/8 mm) und mit einer Klemme gehalten. Der Meßfühler wird über den seitlichen Glasrohrstutzen [6] und einen Gummischlauch mit einem Seifenblasenströmungsmesser verbunden, in den man 1 bis 2 ml einer Lösung aus Wasser mit einem Spülmittelzusatz gibt. Mittels des Gummihütchens am Strömungsmesser kann man bei laufendem Versuch ab und zu eine kleine Menge Seifenlösung in den Gasstrom geben. Die dadurch entstehende Gasblase ermöglicht es, die Durchflußgeschwindigkeit zu beobachten und zu messen.

Der Meßfühler wird mit seinem Koaxialkabel an das Betriebsgerät für Gaschromatographen angeschlossen, das sowohl zu Stromversorgung als auch zum Abgleich des Meßfühlers dient.

Achtung!: Das Betriebsgerät stets nur bei fließendem Trägergasstrom einschalten, damit keine Schäden durch Überhitzung am Meßfühler entstehen!

An die Ausgangsbuchsen des Betriebsgerätes wird als Anzeigegerät ein Yt-Schreiber angeschlossen.

Auf den Glasstutzen [3] (Injektionsstutzen) des Gaschromatographen wird eine Gummikappe (Blindtülle) als Septum gesetzt. Dann wird der Thermostat mit Umwälzpumpe eingeschaltet. Zur Trennung von Gasen genügt Zimmertemperatur. Zur Trennung von

Flüssigkeitsgemischen wird jedoch in der Regel eine höhere Temperatur benötigt. Für die in diesem Versuch beschriebenen Trennungen stellt man eine Temperatur von 50°C ein.

Ist die notwendige Temperatur erreicht, so läßt man das Trägergas (Helium) langsam durch die Trennsäule fließen. Die Durchflußgeschwindigkeit wird über das Druckminderventil der Heliumflasche (bei ständigem Messen mit dem Seifenblasenströmungsmesser) so eingestellt, daß etwa 30 Milliliter Gas pro Minute hindurchströmen.

Die Messung des Gasstromes erfolgt dabei mit dem gemäß Abbildung 1 angebrachten Seifenblasenströmungsmesser folgendermaßen: Aus der mit ca. 2 ml Seifenlösung gefüllten Gummikappe werden durch mehrmaliges Zusammendrücken dieser einige Seifenblasen vor dem seitlichen Glasstutzen plaziert. Durch den eintretenden Gasstrom werden die Blasen im Rohr aufwärts transportiert. Mit einer Stoppuhr mißt man nun die Zeit, die eine solche Blase benötigt, um von der 0-ml- bis zur 5-ml- oder 10-ml-Marke zu gelangen. Aus diesem Wert läßt sich der Gasstrom pro Minute errechnen. Benötigt z.B. eine Seifenblase bis zur 10-ml-Marke 15 Sekunden, so fließt ein Gasstrom von 40 ml pro Minute durch die Gastrennsäule.

Zuletzt schaltet man das Betriebsgerät und den Schreiber ein. Durch Betätigung der Drucktaste für den Grobabbgleich und des Potentiometers für den Feinabbgleich am Betriebsgerät wird, im Zusammenhang mit den Bedienungselementen des Schreibers, die Nullstellung des Schreibers eingestellt. Nach einigen Minuten wird dieser Abgleich nochmals wiederholt, da der Nullpunkt durch leichte Erwärmung des Betriebsgerätes beeinflusst werden kann. Der Schreiber (Meßbereich: 1 V) sollte dann über einen Zeitraum von 2 bis 3 Minuten eine konstante Nulllinie registrieren, bevor mit der Durchführung der gaschromatographischen Trennungen begonnen werden kann.

Zur Demonstration der gaschromatographischen Trennung gibt man mit Hilfe von Pasteurpipetten gleiche Volumina folgender Substanzen in ein Reagenzglas: n-Pentan, Diethylether, Aceton, Methanol, Ethanol und Cyclohexan. Dieses Gemisch wird gut durchgeschüttelt, so daß sich eine homogene Lösung bildet. Zur Trennung zieht man 10 µl (blasenfrei) in die Mikroliterspritze, durchstößt die Gummikappe am Einspritzstutzen, schiebt die Kanüle gänzlich hinein und injiziert das Gemisch in die Gastrennsäule durch schnelles Herunterdrücken des Kolbens und zieht

danach die Kanüle sofort wieder aus der Gummikappe heraus. Der ganze Vorgang sollte sehr zügig ausgeführt werden, um eine, durch in die Länge gezogene Probenaufgabe verursachte, Peakverbreiterung zu vermeiden (d.h. auch die Art und Weise der Probeninjektion beeinflusst die Qualität der Trennung). Desweiteren sollte man darauf achten, die feine Kanüle der Mikroliterspritze dabei nicht zu verbiegen oder abzubrechen. Eventuell sollte man den vorderen Teil der Kanüle beim Durchstechen der Gummikappe mit den Fingern der zweiten Hand abstützen und führen.

Der Startpunkt des Chromatogrammes (= Zeitpunkt des Einspritzens) wird anschließend auf dem Schreiber gekennzeichnet (z.B. durch einen Strich mit einem Bleistift).

Zur Identifizierung und Zuordnung der einzelnen Peaks werden in der gleichen Art und Weise jeweils 2 µl der einzelnen Reinsubstanzen in den Chromatographen eingespritzt und deren Chromatogramme aufgezeichnet.

In zwei weiteren Reagenzgläsern stellt man noch je ein Gemisch aus gleichen Volumina Essigsäureethylester und Ethanol bzw. aus 2-Propanol und tert.-Butanol bereit. Auch diese beiden Gemische werden mit Hilfe des Chromatographen aufgetrennt. Dazu spritzt man in der angegebenen Weise jeweils 5 µl der Mischungen ein. Um eine Zuordnung der einzelnen Peaks zu den Substanzen treffen zu können, werden auch hier anschließend jeweils 2 µl der Reinsubstanzen eingespritzt und die Chromatogramme aufgezeichnet.

Beobachtung

Der Schreiber registriert bei der ersten Mischung eine Kurve (ein Chromatogramm) mit 6 Peaks (Abb. 2). Bei der zweiten und dritten Mischung erhält man jeweils Chromatogramme in denen zwei Peaks zu erkennen sind (Abb. 3 und 4). Die Chromatogramme der Reinsubstanzen zeigen jeweils nur 1 Peak, wobei die einzelnen Peaks jedoch nach unterschiedlichen Zeiten erscheinen (Abb. 5).

Ergebnis

Gaschromatographisch lassen sich selbst Gemische, die sich aus vielen einzelnen Komponenten zusammensetzen, schnell trennen (Abb. 2). Die Verweilzeit der einzelnen Substanzen lassen sich einfach ermitteln, indem man bei den Chromatogrammen der Reinsubstanzen die Strecke von Zeitpunkt der Injektion bis zum Maximum des Peaks ermittelt und mit

der Schreibergeschwindigkeit multipliziert. Diese Zeit nennt man auch die Retentionszeit (t_r) der Substanz (vergl. Abb. 5a). Sie ist von vielen Faktoren (Art des Trennmittels, Trägergasgeschwindigkeit, Temperatur, etc.) abhängig. Aber unter gleichen Bedingungen ist sie auch immer wieder gleich groß. Damit ist es möglich, aus den Ergebnissen (vergl. Tab. 1) für die Einzelsubstanzen die Peaks in den Gemischen zu identifizieren und zuzuordnen:

Tab. 1: Retentionszeiten für die Reinsubstanzen und für das Gemisch (vergl. Abb. 2)

Substanz	Peak auf dem Schreiber nach
n-Pentan	59 sec.
Diethylether	81 sec.
Methanol	114 sec.
Aceton	150 sec.
Ethanol	207 sec.
Cyclohexan	276 sec.
Gemisch	61/83/116/150/209/272 sec.

Für das Gemisch aus Abb. 2 ergibt sich somit, daß Peak Nr. 1 dem n-Pentan, Nr. 2 dem Diethylether, Nr. 3 dem Methanol, Nr. 4 dem Aceton, Nr. 5 dem Ethanol und Nr. 6 dem Cyclohexan zugeordnet werden können.

Bei der Trennung der Substanzen mittels Gaschromatographie beeinflussen deren Siedepunkte sicher die Lage der Peaks im Chromatogramm. Aber im Gegensatz zur Destillation (vergl. Versuch CT 5.4 "Trennung eines Flüssigkeitsgemisches durch Destillation") erfolgt die Trennung hier nicht ausschließlich über die Unterschiede in den Siedepunkten. Vielmehr spielen hier hauptsächlich die chemischen Wechselwirkungen zwischen dem Trennmittel (im Beispiel: Dinonylphthalat) und der jeweiligen Substanz die entscheidende Rolle. Würde die Trennung streng nach der Höhe der Siedepunkte erfolgen, so müßten Substanzen mit einem niedrigeren Siedepunkt vor Substanzen mit einem höheren Siedepunkt von der Trennsäule eluiert werden. Wie man jedoch am Beispiel aus Abb. 3 sieht, verläßt der Essigsäureethylester deutlich nach dem Ethanol die Säule, obwohl sein Siedepunkt um 1,44 K unter dem des Ethanols liegt (vergl. ebenso Abb. 2: n-Pentan wird vor Diethylether eluiert).

Aus dem gleichen Grund können mit der Gaschromatographie daher auch solche Gemische getrennt werden, die mittels Destillation nicht in ihre Einzelkomponenten aufgetrennt werden können, wie etwa Azeotrope oder Gemische aus Substanzen mit nahezu gleichen Siedepunkten. Ein Beispiel für letzteres zeigt Abb. 4. Obwohl sich tert.-Butanol und 2-Propanol nur um 0,1 K in ihren Siedepunkten unterscheiden, werden die Substanzen gaschromatographisch getrennt. Die Qualität der Trennung könnte dabei noch durch Verändern der Bedingungen (Trennmittel, Temperatur, Trägergasgeschwindigkeit, etc.) deutlich verbessert werden.

Abb. 2

Chromatogramm des Gemisches aus n-Pentan, Diethylether, Aceton, Methanol, Ethanol und Cyclohexan (Zeitpunkt der Einspritzung mit einem Pfeil gekennzeichnet)

Säulentemperatur 50°C
Schreiberempfindlichkeit 1 V/25 cm
Schreibergeschwindigkeit 1 cm/min
Strömungsgeschwindigkeit 29 ml/min Helium
eingespritzte Menge 10 µl

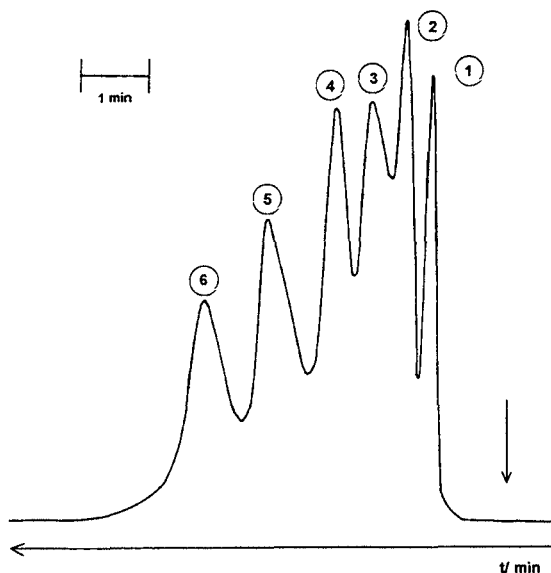


Abb. 3

Chromatogramm des Gemisches aus Essigsäureethylester und Ethanol (Zeitpunkt der Einspritzung mit einem Pfeil gekennzeichnet)

Säulentemperatur 50°C
Schreiberempfindlichkeit 1 V/25 cm

Schreibergeschwindigkeit 1 cm/min
Strömungsgeschwindigkeit 29 ml/min Helium
eingespritzte Menge 5 µl

Peak Nr. 1: Ethanol
Peak Nr. 2: Essigsäureethylester

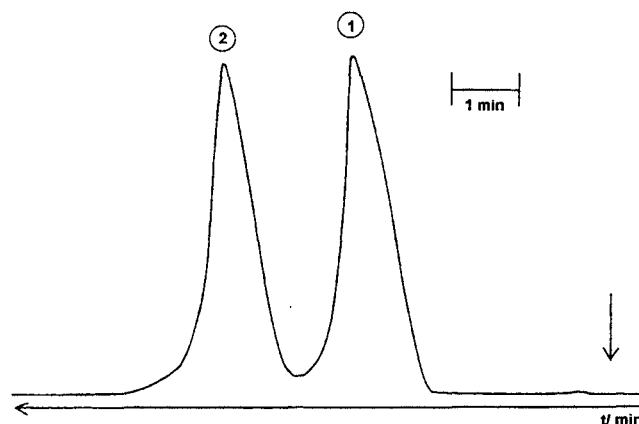


Abb. 4

Chromatogramm des Gemisches aus 2-Propanol und tert.-Butanol (Zeitpunkt der Einspritzung mit einem Pfeil gekennzeichnet)

Säulentemperatur 50°C
Schreiberempfindlichkeit 1 V/25 cm
Schreibergeschwindigkeit 1 cm/min
Strömungsgeschwindigkeit 29 ml/min Helium
eingespritzte Menge 5 µl

Peak Nr. 1: tert.-Butanol
Peak Nr. 2: 2-Propanol

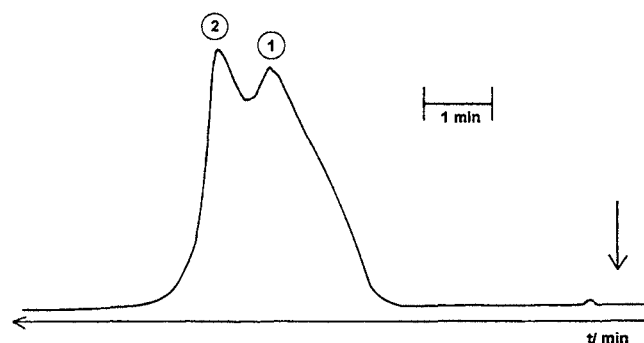


Abb. 5

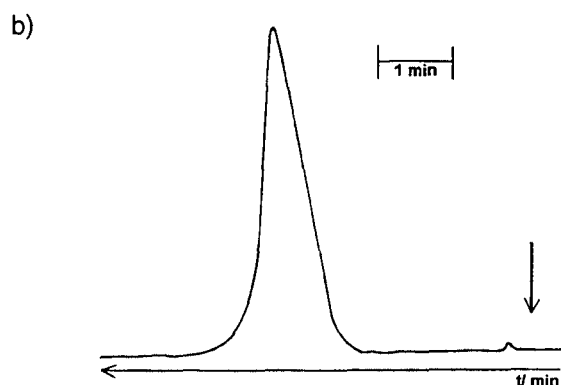
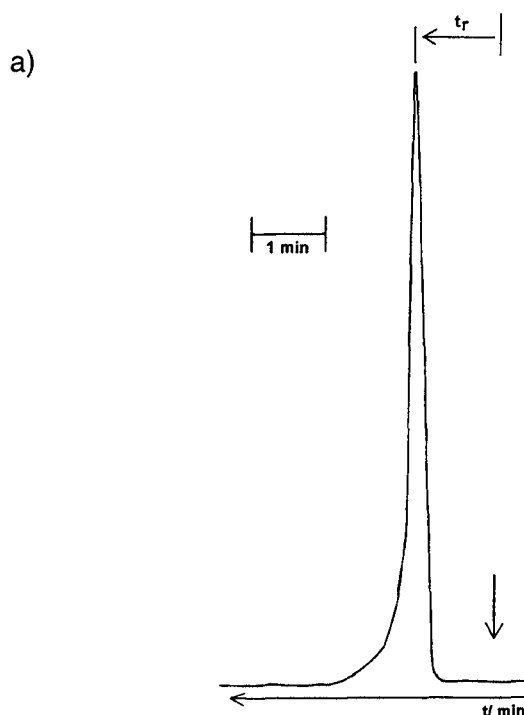
Chromatogramme zweier Einzelsubstanzen:

a) n-Pentan

b) Ethanol

(Zeitpunkt der Einspritzung jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet)

Säulentemperatur 50°C
 Schreiberempfindlichkeit 1 V/25 cm
 Schreibergeschwindigkeit 1 cm/min
 Strömungsgeschwindigkeit 29 ml/min Helium
 eingespritzte Menge jeweils 2 µl

**Bemerkungen**

Gaschromatographen haben sich zur Trennung von Gasgemischen und Flüssigkeitsgemischen bei analytischen Arbeiten besonders gut bewährt. Sie sind in der Lage auch kleinste Portionen von Gemischen

in ihre Komponenten aufzutrennen und durch geeignete Detektoren erkennbar zu machen.

Für die hier beschriebenen Versuche wird ein Gaschromatograph benutzt, der leicht aus Einzelkomponenten zusammengesetzt werden kann und so für den Unterricht den besonderen Vorzug hat, dem Schüler Aufbau und Funktionsweise von Gaschromatographen in allen wesentlichen Teilen verständlich zu machen. Die Detektion (Anzeige, Erkennung) erfolgt hier mittels eines Meßfühlers auf der Basis eines NTC-Widerstandes. Er erkennt die aufgetrennten Gasfraktionen an ihren unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten. Die von ihm ausgehenden Signale werden über ein Betriebsgerät mit Meßbrücke an einen Schreiber (z.B. Yt-Schreiber) weitergegeben und dort aufgezeichnet.

Die in diesem Gaschromatographen eingesetzte Trennsäule (Best.-Nr. 36670.00) ist, entsprechend der oben erwähnten Anleitung und Beschreibung, mit Dinonylphthalat auf Kieselgur als Trennmittel gefüllt (= stationäre Phase). Obwohl diese Trennsäule allein die Auftrennung von Gemischen bewirkt, ist ihr Einbau in einen Glasmantel immer empfehlenswert, um sie mit Hilfe eines Umwälzthermostaten auf konstanter Temperatur halten zu können. Dies ist wichtig, da die Lage der Substanzpeaks (Retentionszeiten) unter anderem auch stark von der Temperatur der Trennsäule abhängen, und schwankende Temperaturen zu sehr unruhigen Basislinien führen.

Als Trägergas (mobile Phase) kann man in diesem Gaschromatographen Helium benutzen. Die Stärke des Gasstroms läßt sich gut mittels eines einfachen Seifenblasenströmungsmessers einstellen und überwachen.

Daten

Siedepunkte in °C	
Aceton	56,2
Cyclohexan	80,7
tert.-Butanol	82,3
Diethylether	34,6
Essigsäureethylester	77,06
Ethanol	78,5
Methanol	65,15
n-Pentan	36,1
2-Propanol	82,4

Hinweis

Auf die Grundlagen der Gaschromatographie einzugehen, würde den Rahmen dieses Werkes sprengen. Es wurde daher nur versucht, die zu beobachtenden Phänomene anschaulich zu erklären. Genaue und tiefergehende Beschreibungen zu

den Prinzipien der Gaschromatographie sind in der einschlägigen Fachliteratur zu finden.

Die Trennung eines Gasgemisches mit Hilfe des in diesem Versuch verwendeten Gaschromatographen wird in Versuch CT 33.3 "Butan und 2-Methylpropan" beschrieben.

Raum für Notizen