

Einführung in die Chromatographie

Vorlesung WS 2007/2008

VAK 02-03-5-AnC2-1

Johannes Ranke

Programm

| | |
|---------------------|--|
| 23. 10. 2007 | Trennmethoden im Überblick und Geschichte der Chromatographie |
| 30. 10. 2007 | Thermodynamik der Stofftrennung und Stofftransport |
| 06. 11. 2007 | Molekulare Grundlagen von Gleichgewichtsverteilungen |
| 13. 11. 2007 | Präparative Säulenchromatographie und Dünnschichtchromatographie |
| 20. 11. 2007 | Kenngößen für die Säulenchromatographie |
| 27. 11. 2007 | Gaschromatographie: Probenaufgabe und Trennsäulen |
| 04. 12. 2007 | Gaschromatographie: Detektoren |
| 11. 12. 2007 | Flüssigkeits-Chromatographie: Trennsäulen und Laufmittel |
| 18. 12. 2007 | Flüssigkeits-Chromatographie: Detektoren |
| 08. 01. 2008 | Ionenchromatographie |
| 15. 01. 2008 | Gelpermeationschromatographie |
| 22. 01. 2008 | Elektrophoretische Trennmethoden |
| 29. 01. 2008 | Trenntechniken für die Probenvorbereitung |
| 05. 02. 2008 | Beispiele aus Akademie und Praxis |

Grundlagen der Stofftrennung

- **Verteilung zwischen zwei Phasen**

Grundlagen der Stofftrennung

- **Verteilung zwischen zwei Phasen**
- **Beweglichkeit**

Grundlagen der Stofftrennung

- **Verteilung zwischen zwei Phasen**
- **Beweglichkeit**
- **Masse im Gravitationsfeld**

Grundlagen der Stofftrennung

- **Verteilung zwischen zwei Phasen**
- **Beweglichkeit**
- **Masse im Gravitationsfeld**
- **Ladung im elektrischen Feld**

Grundlagen der Stofftrennung

- **Verteilung zwischen zwei Phasen**
- Beweglichkeit
- Masse im Gravitationsfeld
- Ladung im elektrischen Feld
- Magnetische Eigenschaften

Grundlagen der Stofftrennung

- **Verteilung zwischen zwei Phasen**
- Beweglichkeit
- Masse im Gravitationsfeld
- Ladung im elektrischen Feld
- Magnetische Eigenschaften
- Reaktivität

Grundlagen der Stofftrennung

- **Verteilung zwischen zwei Phasen**
- Beweglichkeit
- Masse im Gravitationsfeld
- Ladung im elektrischen Feld
- Magnetische Eigenschaften
- Reaktivität

Kombinationen der Trennprinzipien

Gleichgewichtsverteilungen

| gas-flüssig | gas-fest | flüssig-flüssig | flüssig-fest |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--|
| Destillation ^a | Sublimation ^a | Extraktion | Kristallisation ^a |
| Gas-flüssig Chromatographie | Adsorption | Flüssig-flüssig Chromatographie | Adsorption |
| | Molekularsieb | Größenausschluss- Chromatographie | Molekularsieb |
| | | | Ionenaustausch Klathratbildung Zonenschmelzen ^a |

^aPhasen gebildet durch zu trennende Komponenten

Geschichte der Chromatographie

1903 Vortrag auf einem Treffen der biologischen Sektion der Warschauer Gesellschaft der Naturwissenschaftler: "Über eine neue Kategorie von Adsorptionsphänomenen und ihre Anwendung auf die biologische Analyse"

Portrait *Zuerst fließt ...*
von
M.
Tswett

Thermodynamik der Stofftrennung

Literatur

B. L. Karger, L. R. Snyder and C. Horvath
An Introduction to Separation Science
J. Wiley & Sons, New York (1975).

P. Funck
Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie
Vorlesungsskript ETH Zürich Sommersemester 2007.

R. Schwarzenbach, P. Gschwend and D. Imboden
Environmental Organic Chemistry
J. Wiley & Sons, Hoboken (2003)

Wikipedia

Gibbssche Phasenregel

Die Zahl der koexistierenden Phasen kann nur um höchstens zwei größer sein als die Zahl der reinen Stoffe.

$$F = n + 2 - p \geq 0$$

F : Anzahl der Freiheitsgrade

n : Anzahl der Stoffe

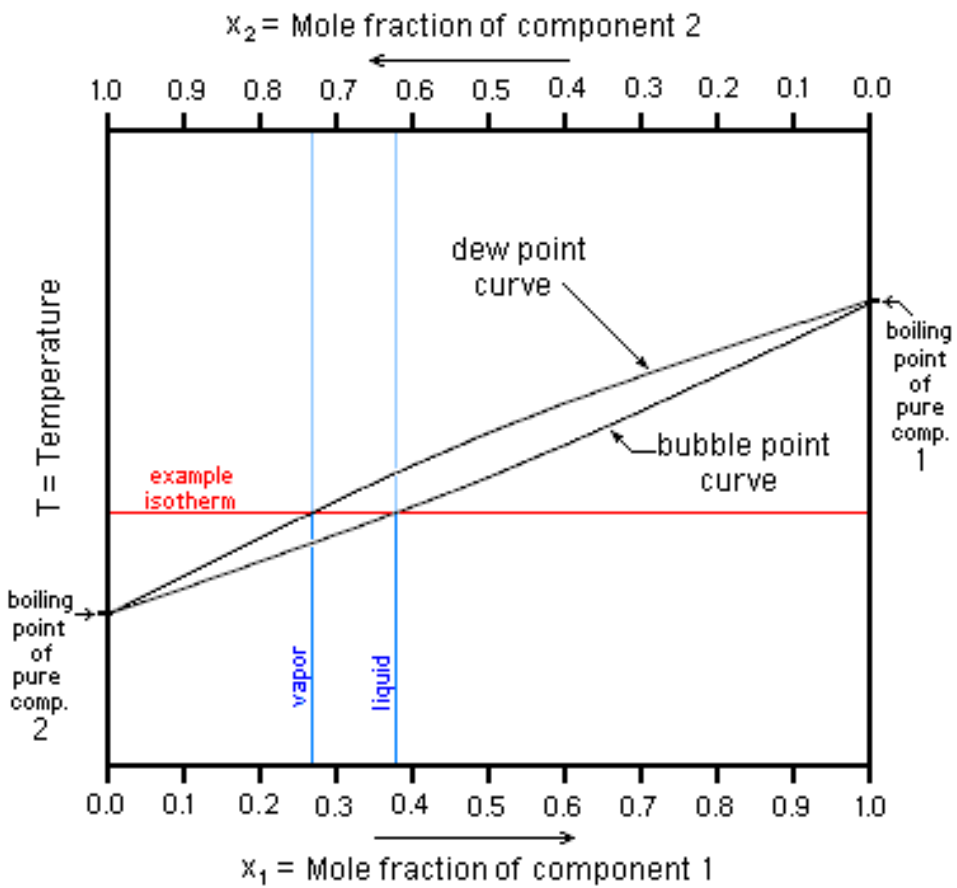
p : Anzahl der Phasen

Phasendiagramm für $n = 1$

Figure 4.2 from

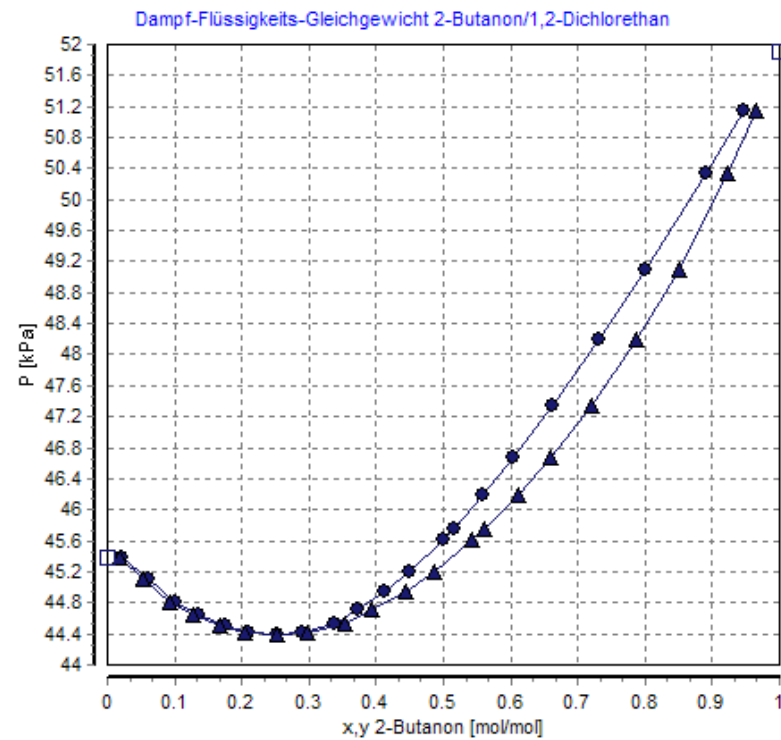
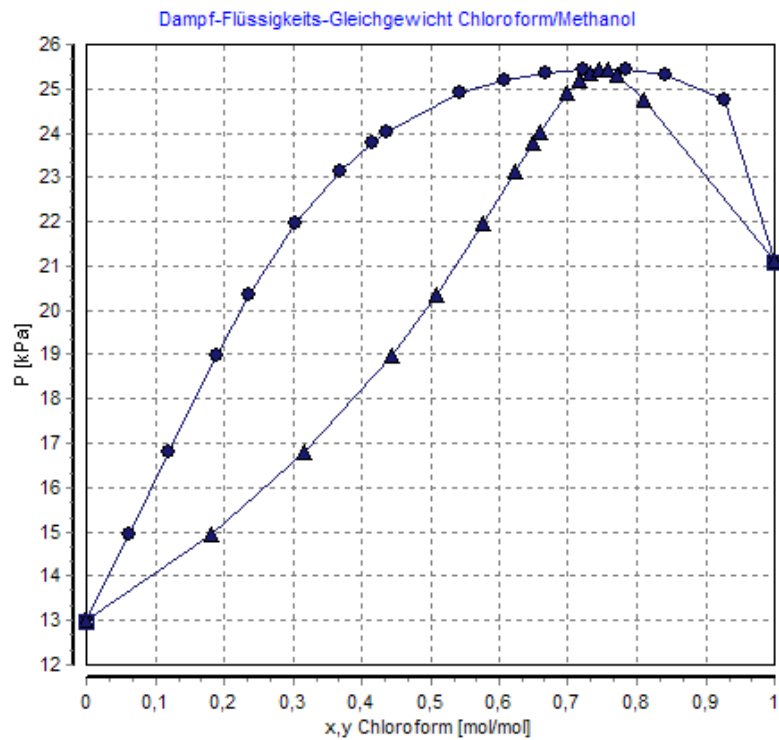
Schwarzenbach, Gschwend und Imboden (2003), p. 101

Gleichgewicht flüssig-gasförmig, $n = 2$



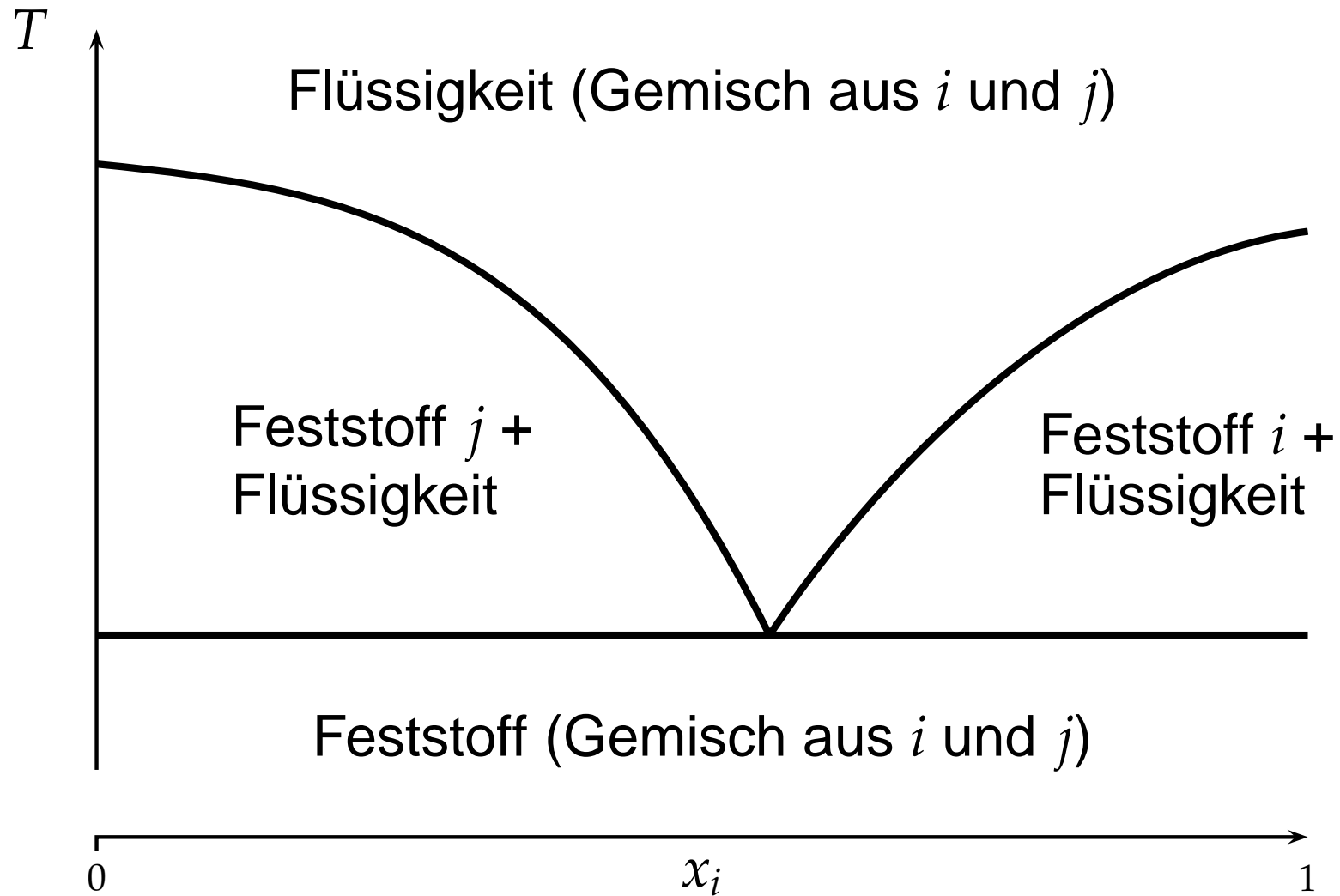
Wikipedia

Azeotrope

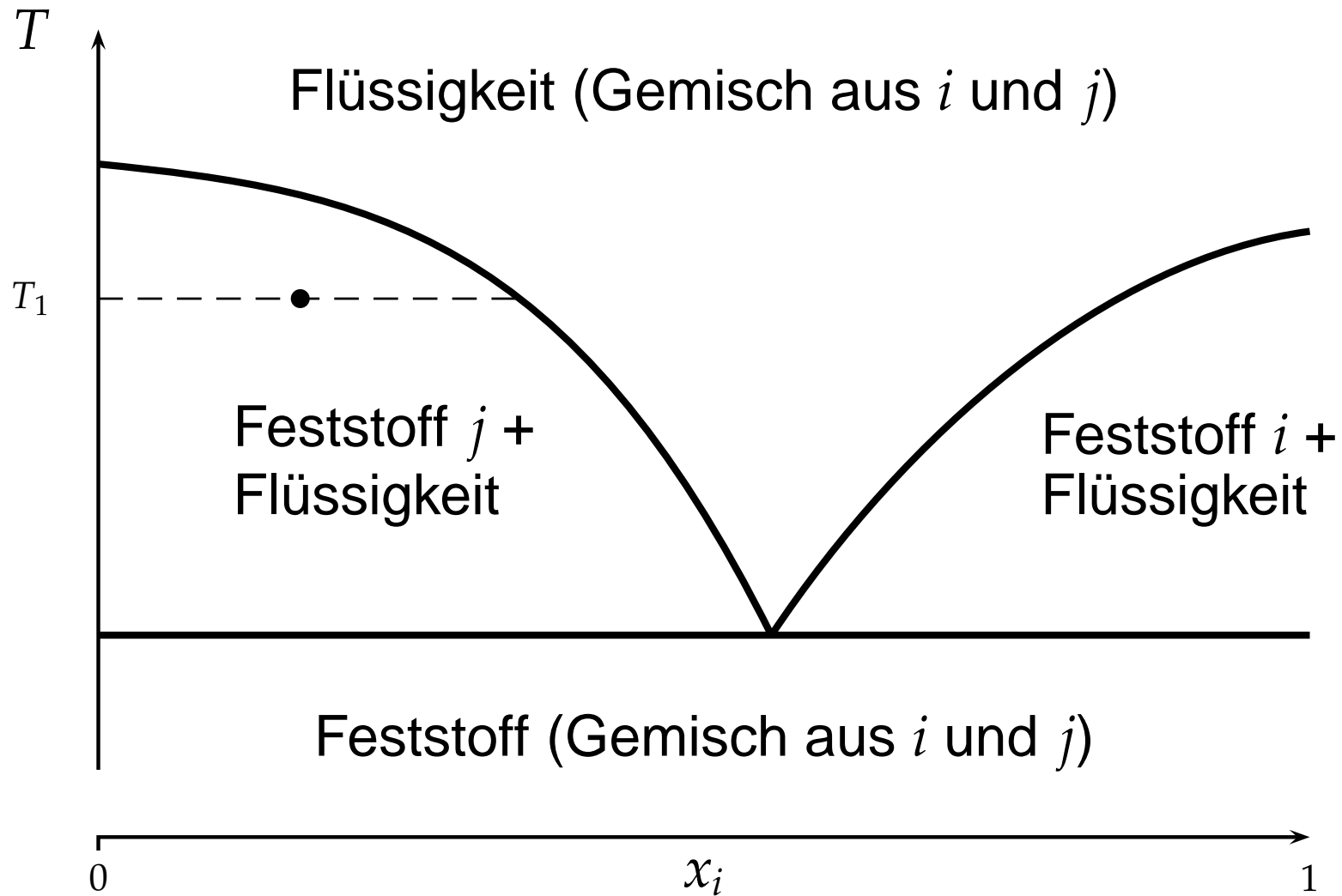


Wikipedia

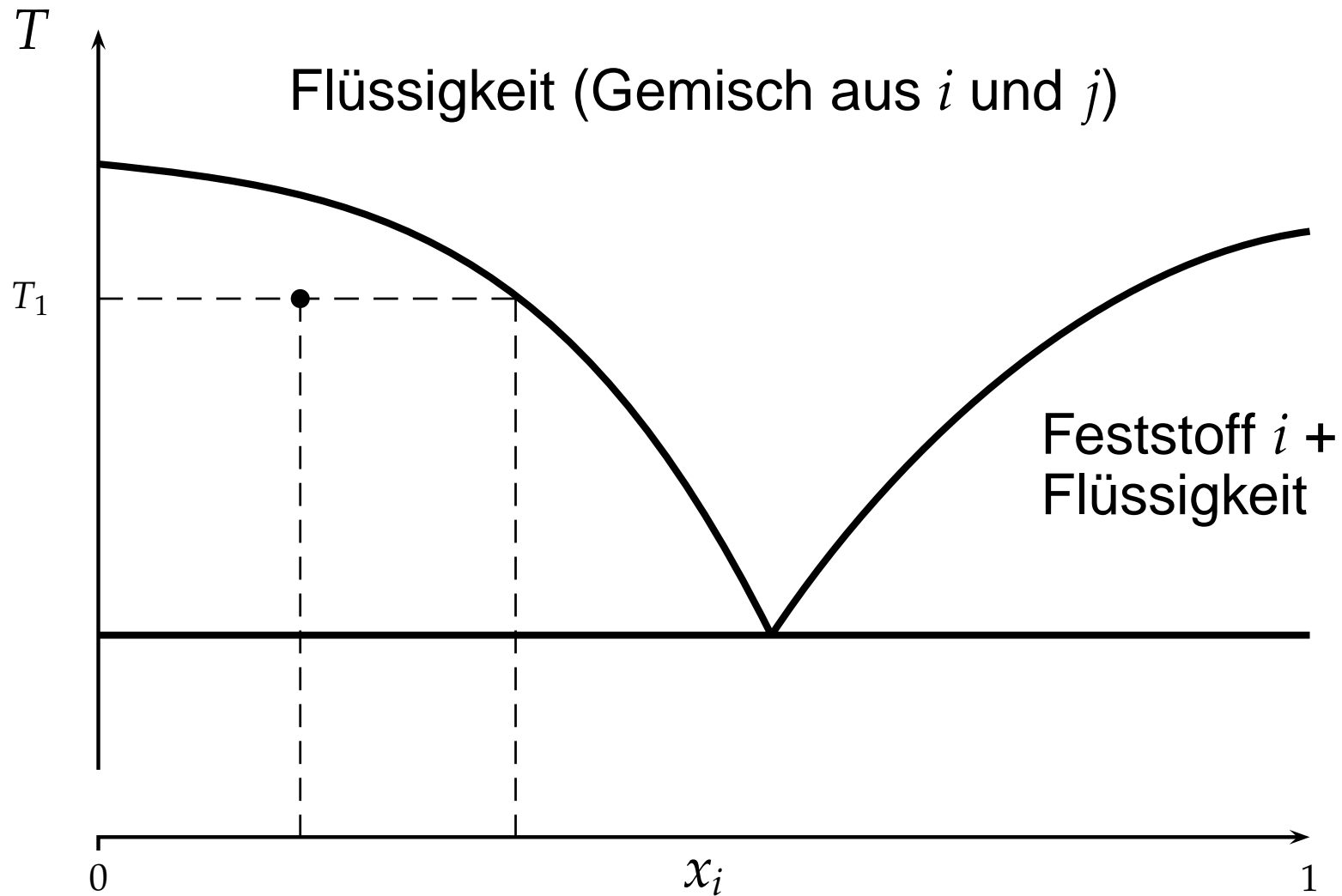
Gleichgewicht flüssig-fest, $n = 2$



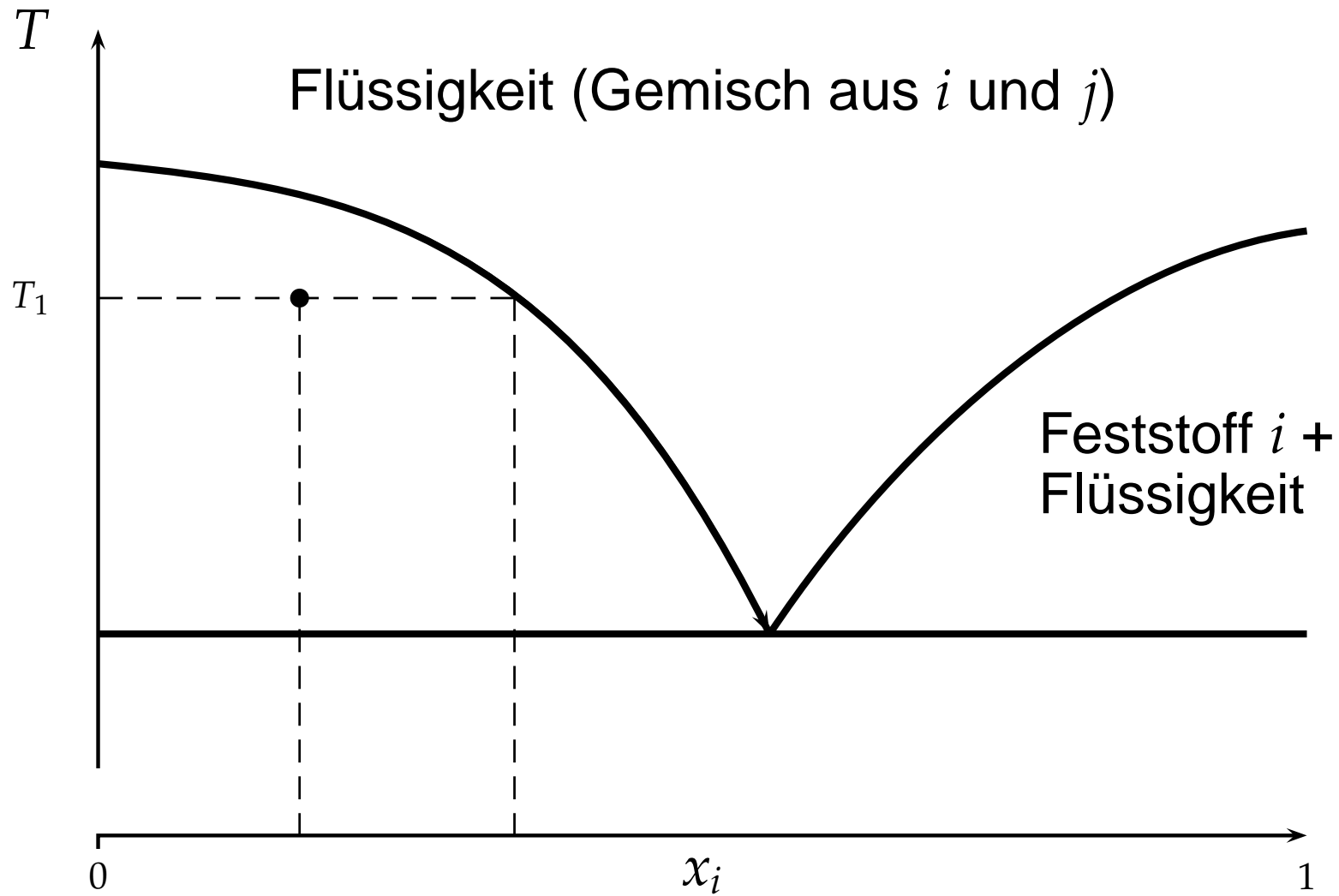
Gleichgewicht flüssig-fest, $n = 2$



Gleichgewicht flüssig-fest, $n = 2$



Gleichgewicht flüssig-fest, $n = 2$



Verteilungsgleichgewichte, $p = 2$

Die Phasen werden nicht durch die zu trennenden Komponenten gebildet

Verteilungsgleichgewichte, $p = 2$

Die Phasen werden nicht durch die zu trennenden Komponenten gebildet

- Vor allem für präparative und analytische Zwecke geeignet

Verteilungsgleichgewichte, $p = 2$

Die Phasen werden nicht durch die zu trennenden Komponenten gebildet

- Vor allem für präparative und analytische Zwecke geeignet
- Der Verteilungskoeffizient ist näherungsweise konstant

Verteilungskoeffizienten \tilde{K}

i in Phase 2 $\iff i$ in Phase 1

Verteilungskoeffizienten \tilde{K}

i in Phase 2 \iff i in Phase 1

$$\tilde{K}_x = \frac{x_{i1}}{x_{i2}}$$

$$\tilde{K}_c = \frac{c_{i1}}{c_{i2}}$$

Verteilungskonstanten K^*

Die thermodynamische Verteilungskonstante K_{12}^* hängt vom gewählten Standardzustand (*) ab.

Verteilungskonstanten K^*

Die thermodynamische Verteilungskonstante K_{12}^* hängt vom gewählten Standardzustand (*) ab.

$$K_{12}^* = \frac{a_{i1}^*}{a_{i2}^*}; \quad a_{ij}^* = \gamma_{ij}^* x_{ij}$$

Verteilungskonstanten K^*

Die thermodynamische Verteilungskonstante K_{12}^* hängt vom gewählten Standardzustand (*) ab.

$$K_{12}^* = \frac{a_{i1}^*}{a_{i2}^*}; \quad a_{ij}^* = \gamma_{ij}^* x_{ij}$$

Standardzustand = Referenzzustand
+ Standardbedingungen

Das chemische Potenzial

$$G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

Das chemische Potenzial

$$G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

$$\mu_i \equiv \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Wichtige Referenzzustände

- Reine Substanz i :
Superscript • für μ_i^\bullet und γ_i^\bullet

Wichtige Referenzzustände

- Reine Substanz i :
Superscript \bullet für μ_i^\bullet und γ_i^\bullet
- Unendliche Verdünnung von i in Phase α :
Superscript ∞ für μ_i^∞ und γ_i^∞

Wichtige Standardbedingungen

- Temperatur T : 298.15 K

Wichtige Standardbedingungen

- Temperatur T : 298.15 K
- Standarddruck p_0 : 100 kPa

Wichtige Standardbedingungen

- Temperatur T : 298.15 K
- Standarddruck p_0 : 100 kPa
- Normaldruck: 101.325 kPa

Wichtige Standardbedingungen

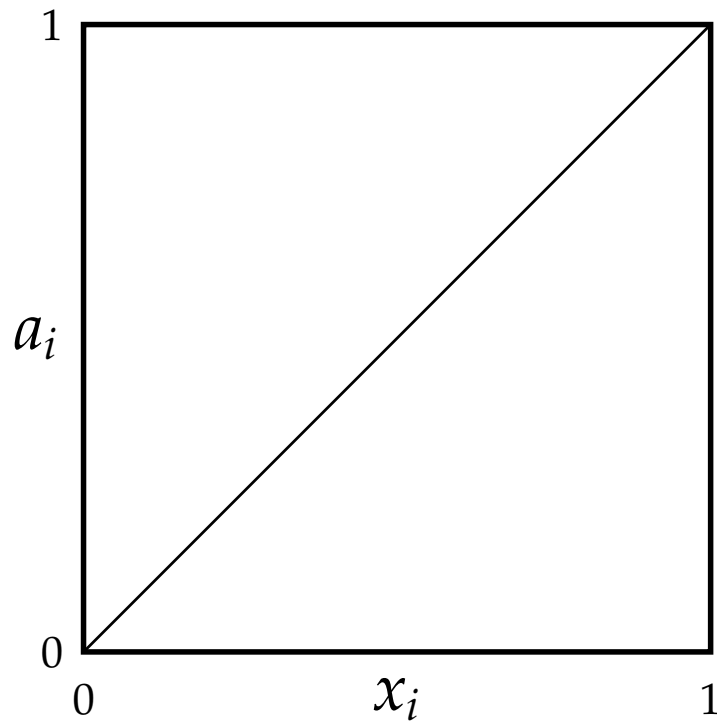
- Temperatur T : 298.15 K
- Standarddruck p_0 : 100 kPa
- Normaldruck: 101.325 kPa
- Standardkonzentration c_0 : 1 mol/L

Ideale Mischung

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i = \mu_i^\infty + RT \ln x_i$$

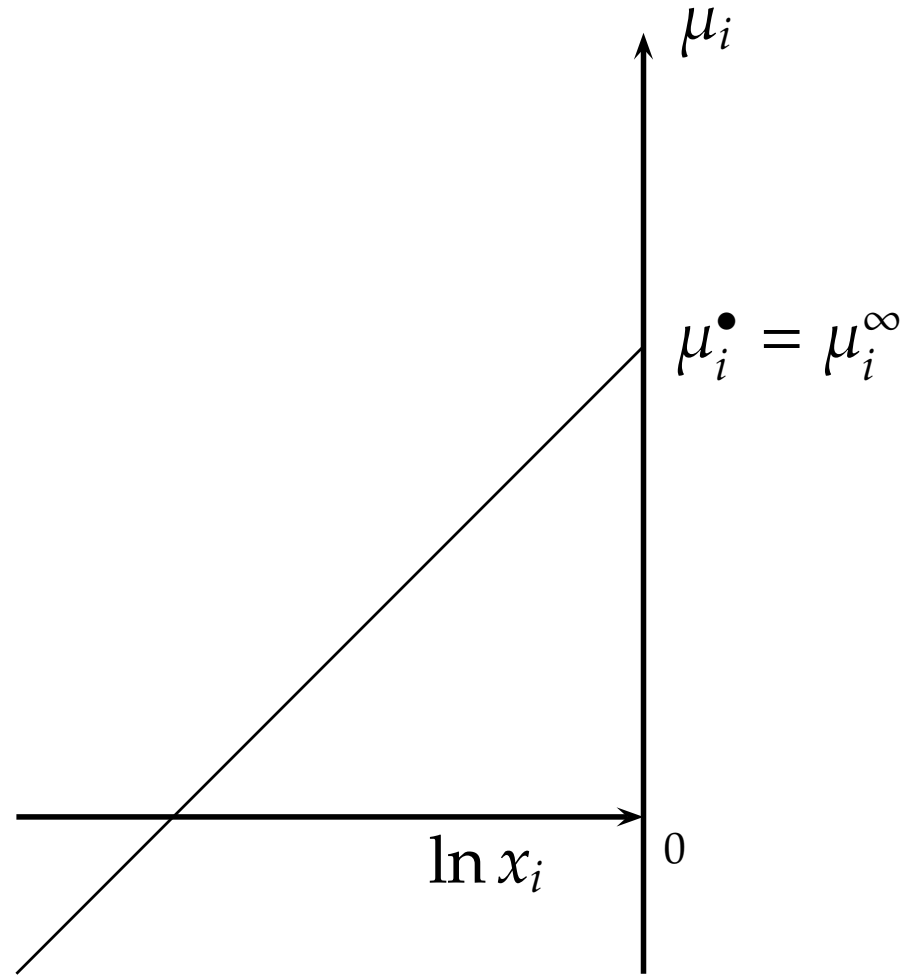
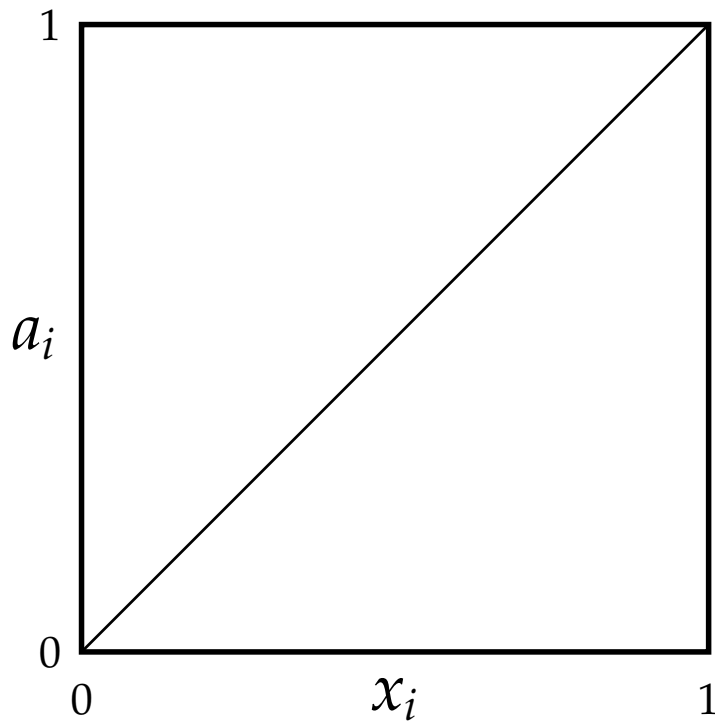
Ideale Mischung

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i = \mu_i^\infty + RT \ln x_i$$



Ideale Mischung

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i = \mu_i^\infty + RT \ln x_i$$

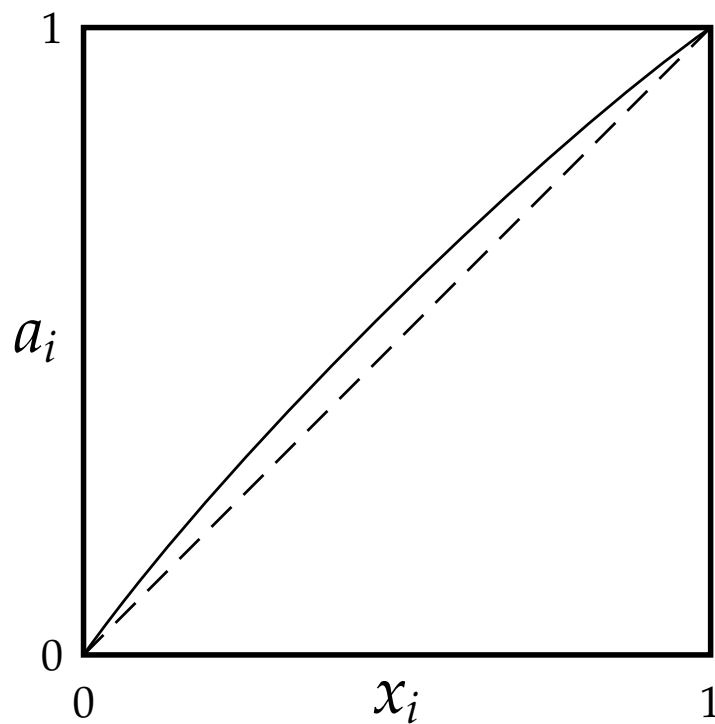


Referenz: Reinstoff

$$\mu_i(x_1, \dots) = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^\bullet(x_1, \dots)$$

Referenz: Reinstoff

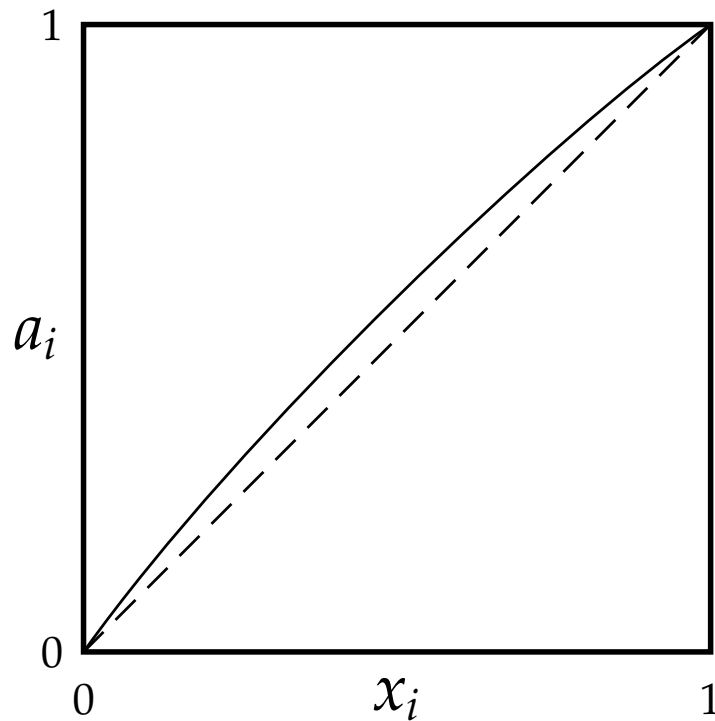
$$\mu_i(x_1, \dots) = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^\bullet(x_1, \dots)$$



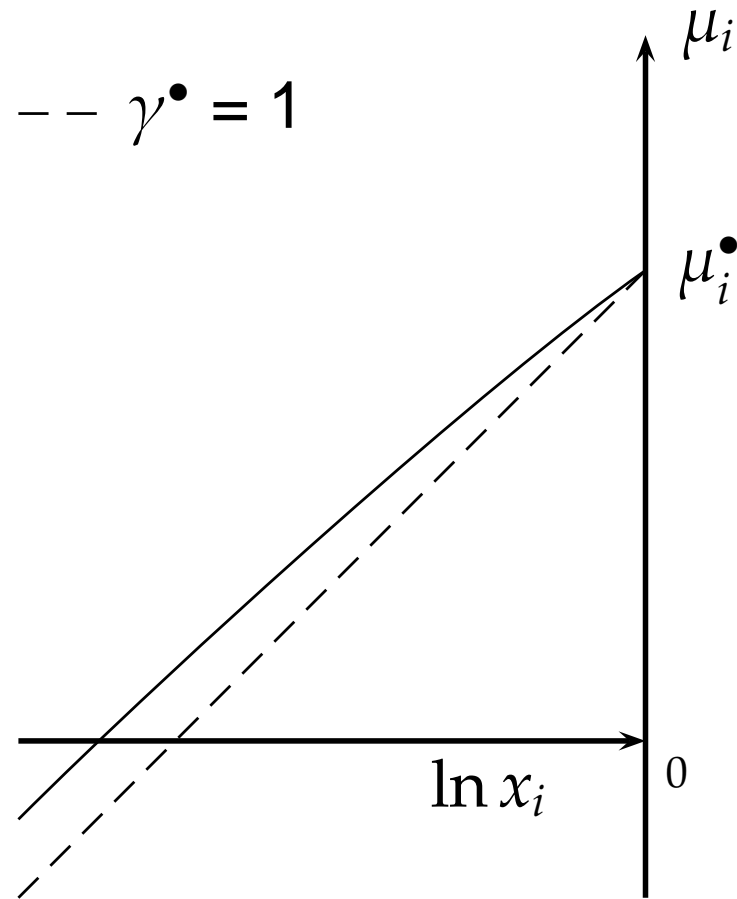
$$-- \gamma^\bullet = 1$$

Referenz: Reinstoff

$$\mu_i(x_1, \dots) = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^\bullet(x_1, \dots)$$



$$-- \gamma^\bullet = 1$$



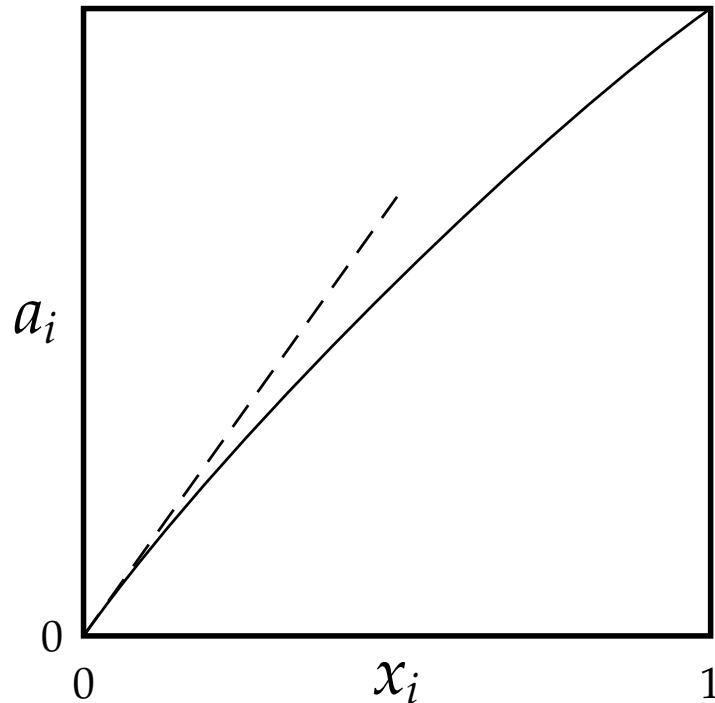
Referenz: Unendliche Verdünnung

$$\mu_i(x_1, \dots) = \mu_i^\infty + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^\infty(x_1, \dots)$$

Referenz: Unendliche Verdünnung

$$\mu_i(x_1, \dots) = \mu_i^\infty + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^\infty(x_1, \dots)$$

$a_i = 1$ nicht erreichbar

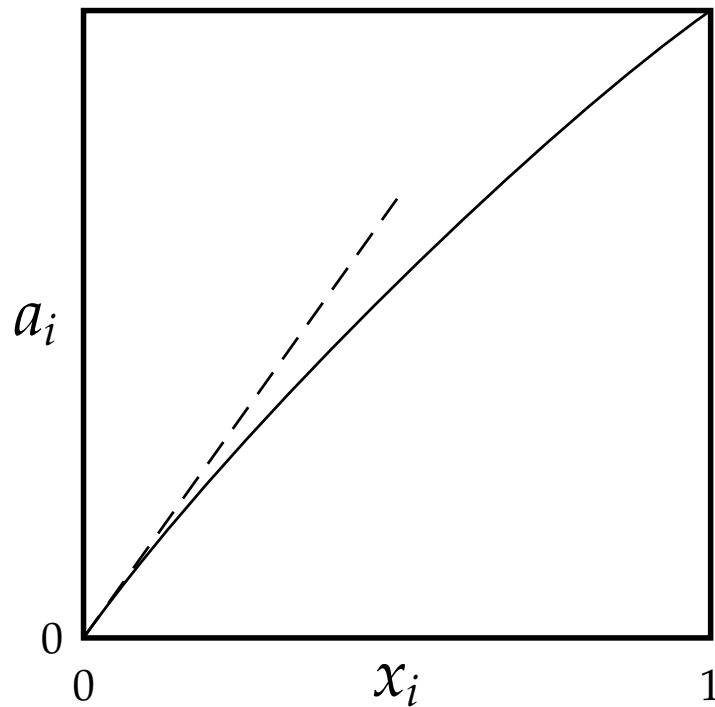


$$-- \gamma^\infty = 1$$

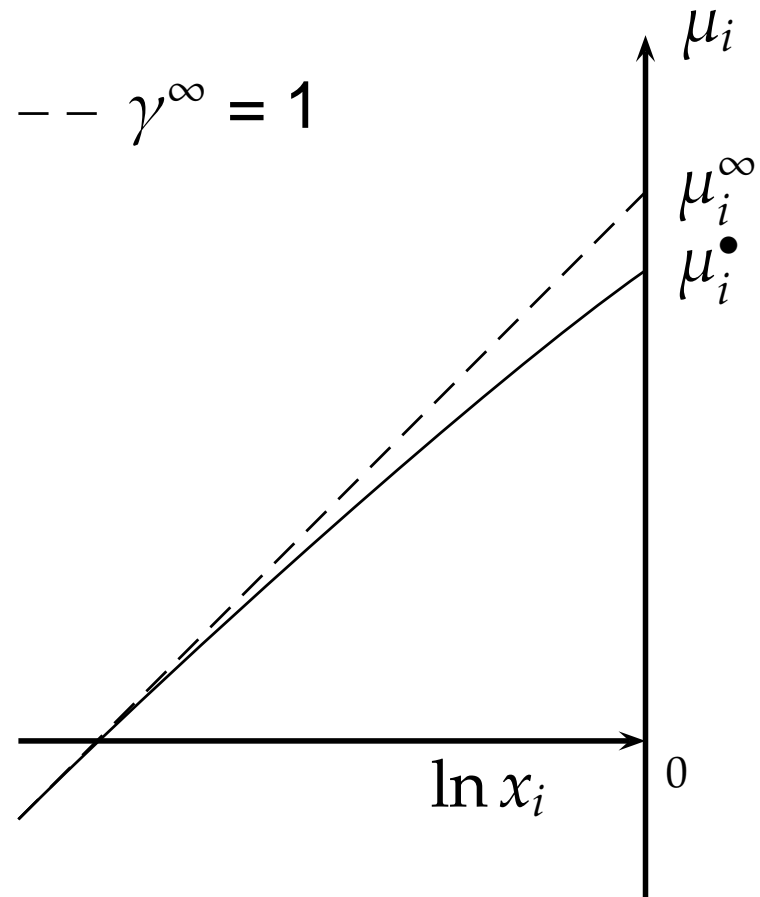
Referenz: Unendliche Verdünnung

$$\mu_i(x_1, \dots) = \mu_i^\infty + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^\infty(x_1, \dots)$$

$a_i = 1$ nicht erreichbar



-- $\gamma^\infty = 1$



Das chemische Potenzial

Gase:

$$\mu_i = \mu_{ig}^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$$

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln \frac{p_i}{p_i^{\text{sat}}}$$

Das chemische Potenzial

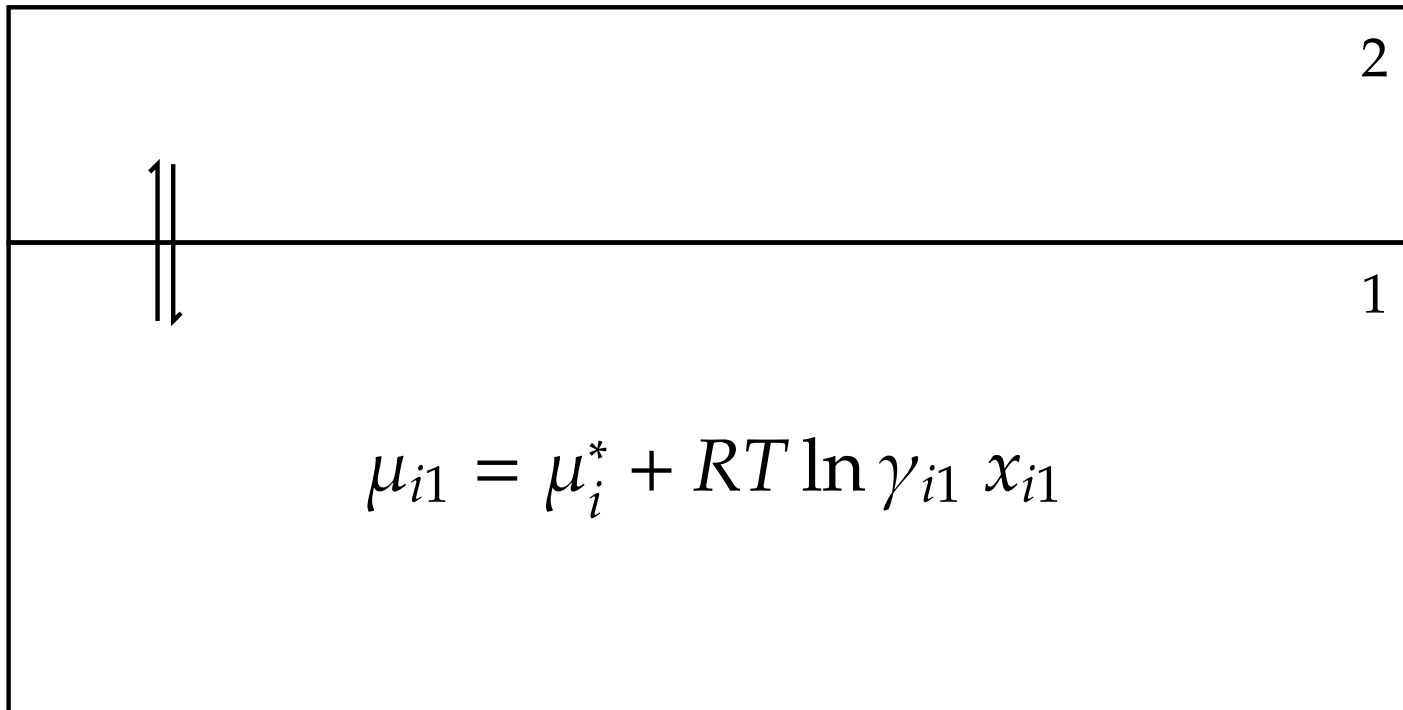
Flüssigkeiten:

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln \gamma_i^\bullet + RT \ln x_i$$

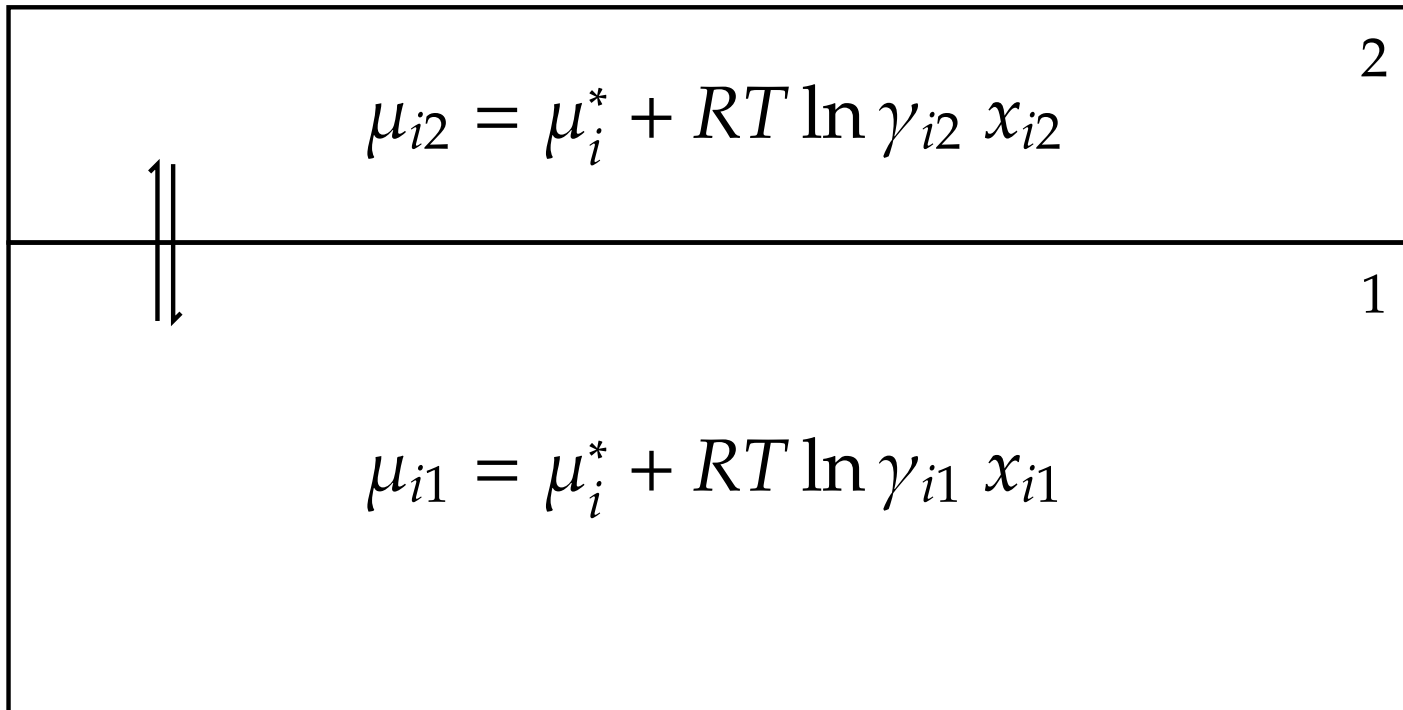
$$\mu_i = \mu_{x;i}^\infty + RT \ln \gamma_{x;i}^\infty + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = \mu_{c;i}^\infty + RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln \frac{c_i}{c_0}$$

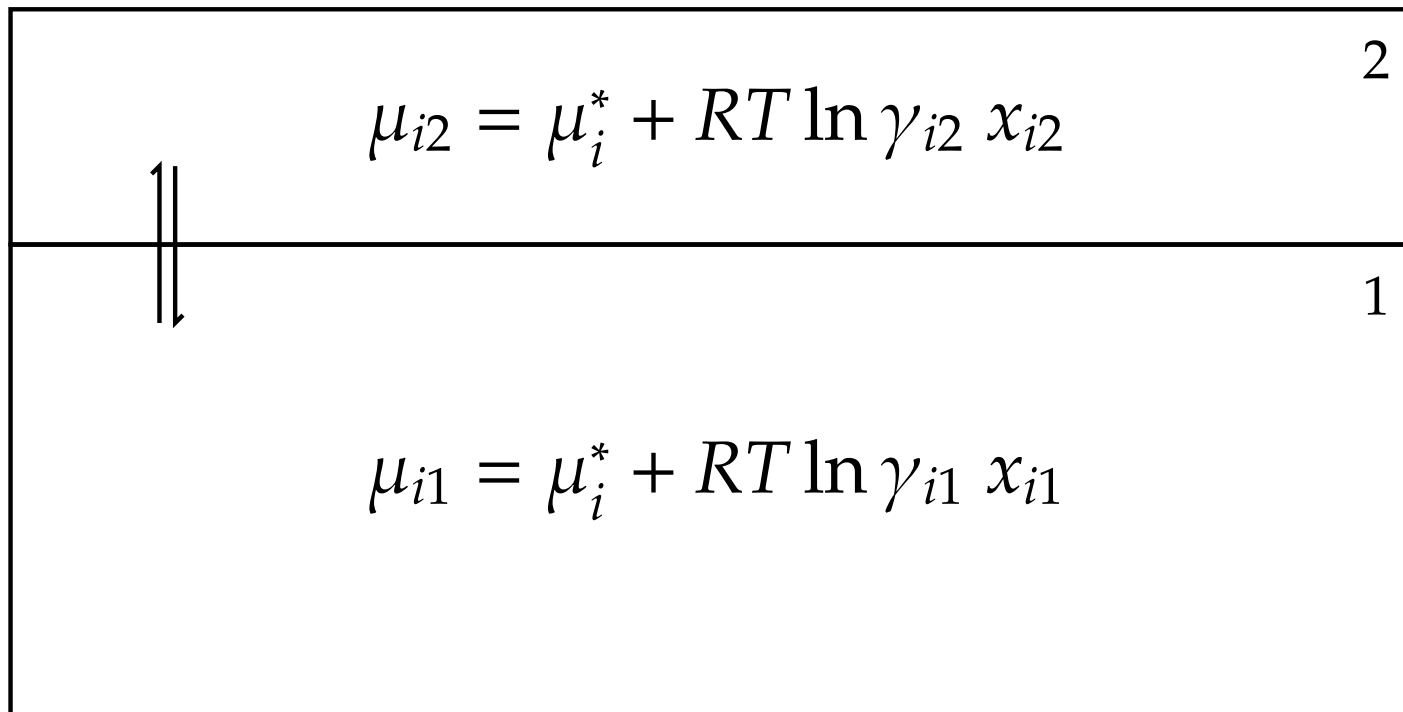
Verteilung zwischen zwei Phasen



Verteilung zwischen zwei Phasen



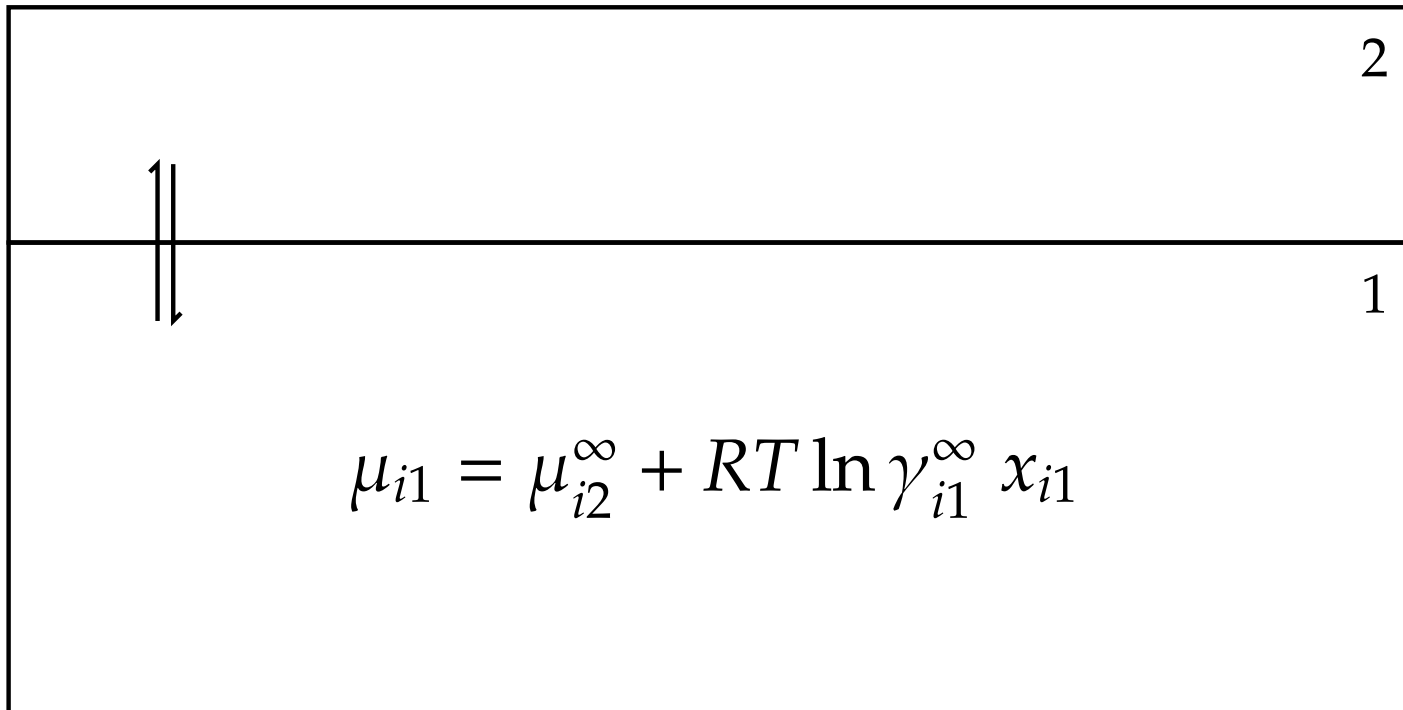
Verteilung zwischen zwei Phasen



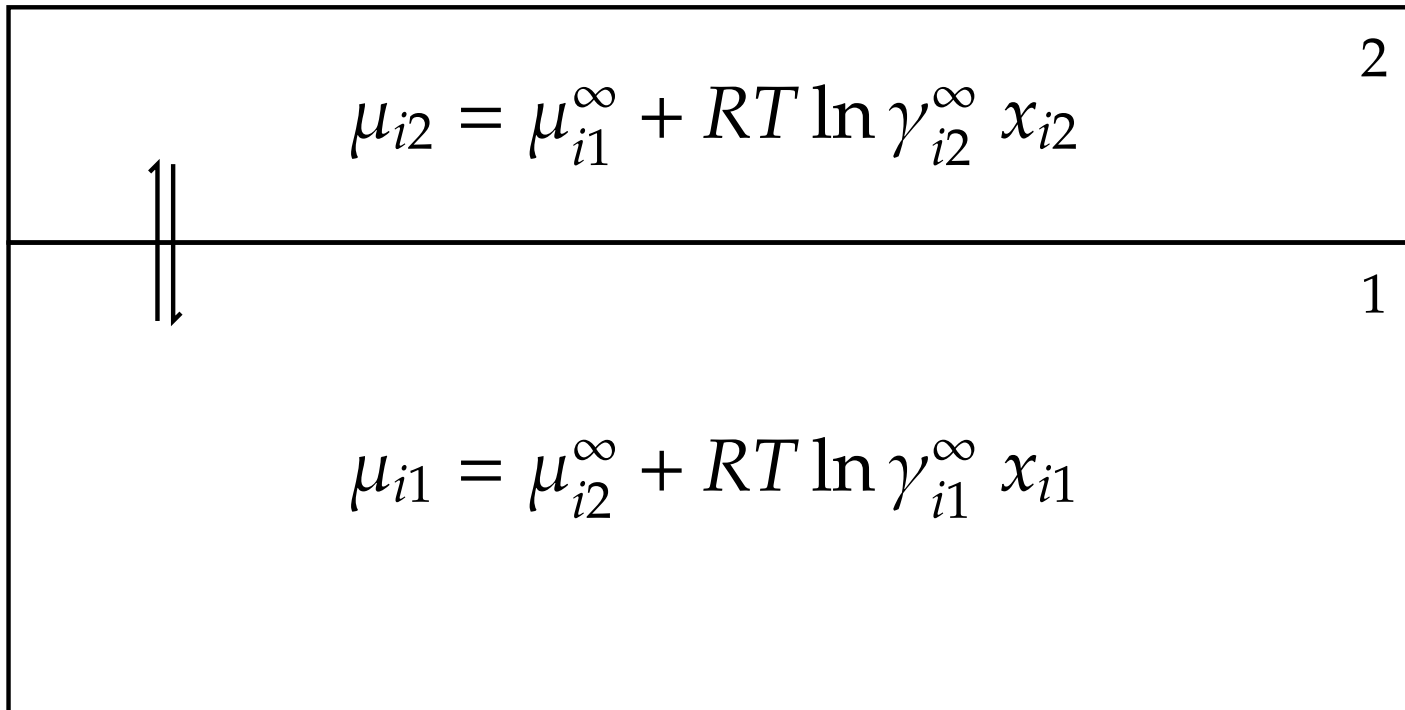
Gleicher Standardzustand und $\gamma_{ij} = 1$: $x_{i1} = x_{i2}$

$K^* = \tilde{K}_x = 1$, rein hypothetisch!

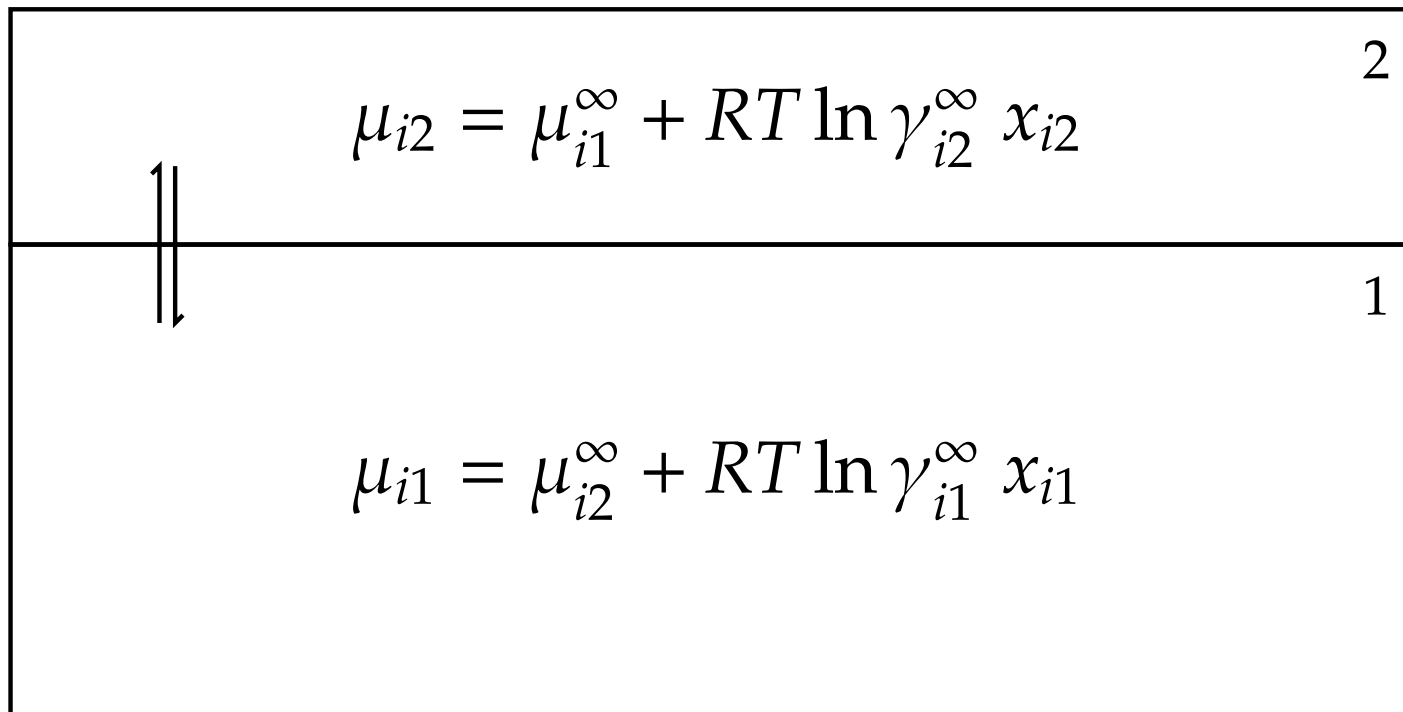
Verteilung[∞] zwischen zwei Phasen



Verteilung[∞] zwischen zwei Phasen



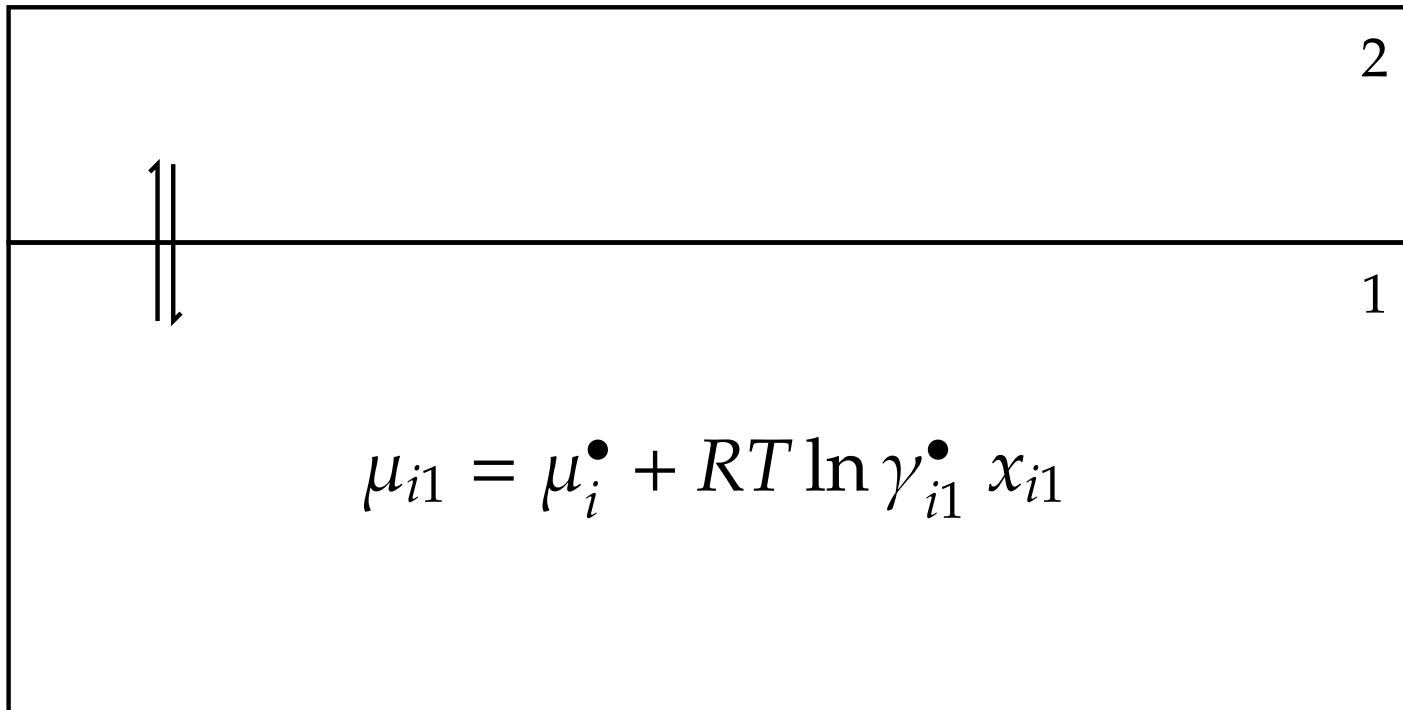
Verteilung[∞] zwischen zwei Phasen



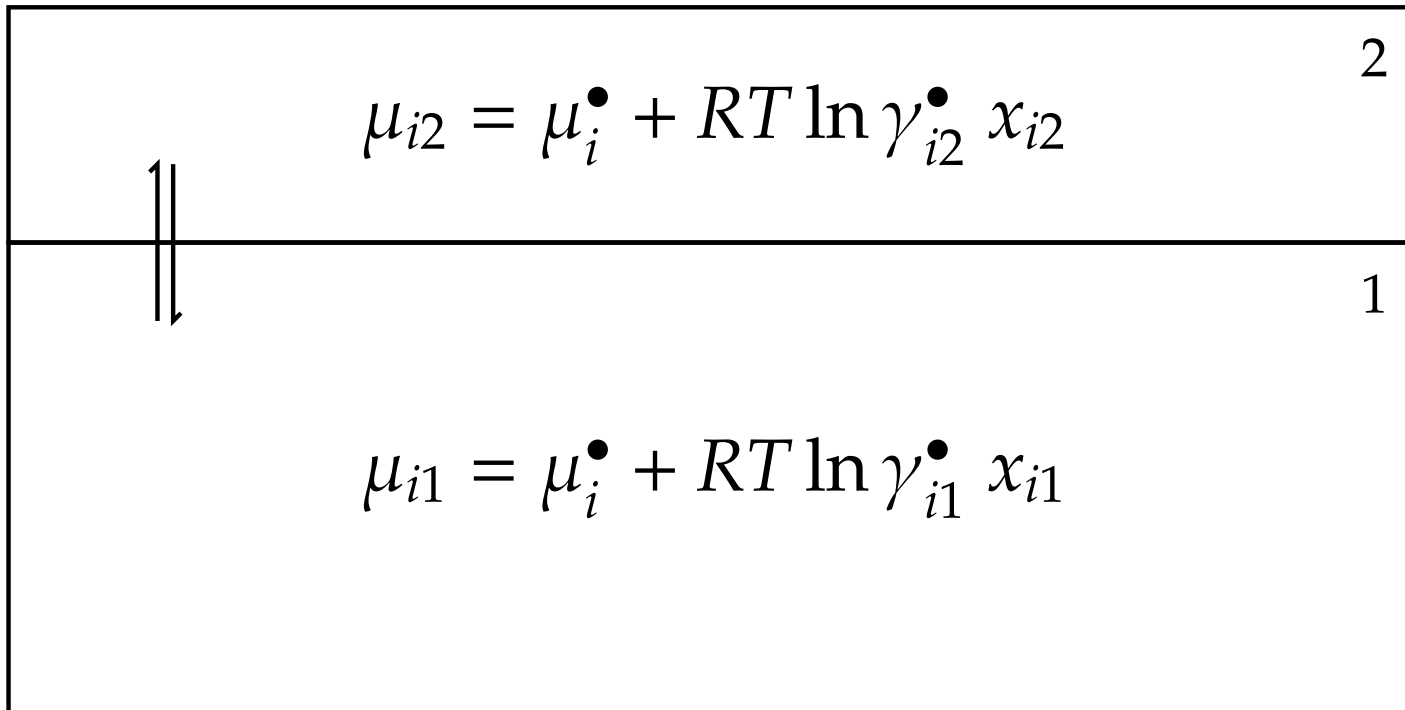
Unterschiedlicher Standardzustand, aber $\gamma_{ij}^{\infty} = 1$

$$K_x = K_0; \quad RT \ln K_0 = \mu_{i2}^{\infty} - \mu_{i1}^{\infty}$$

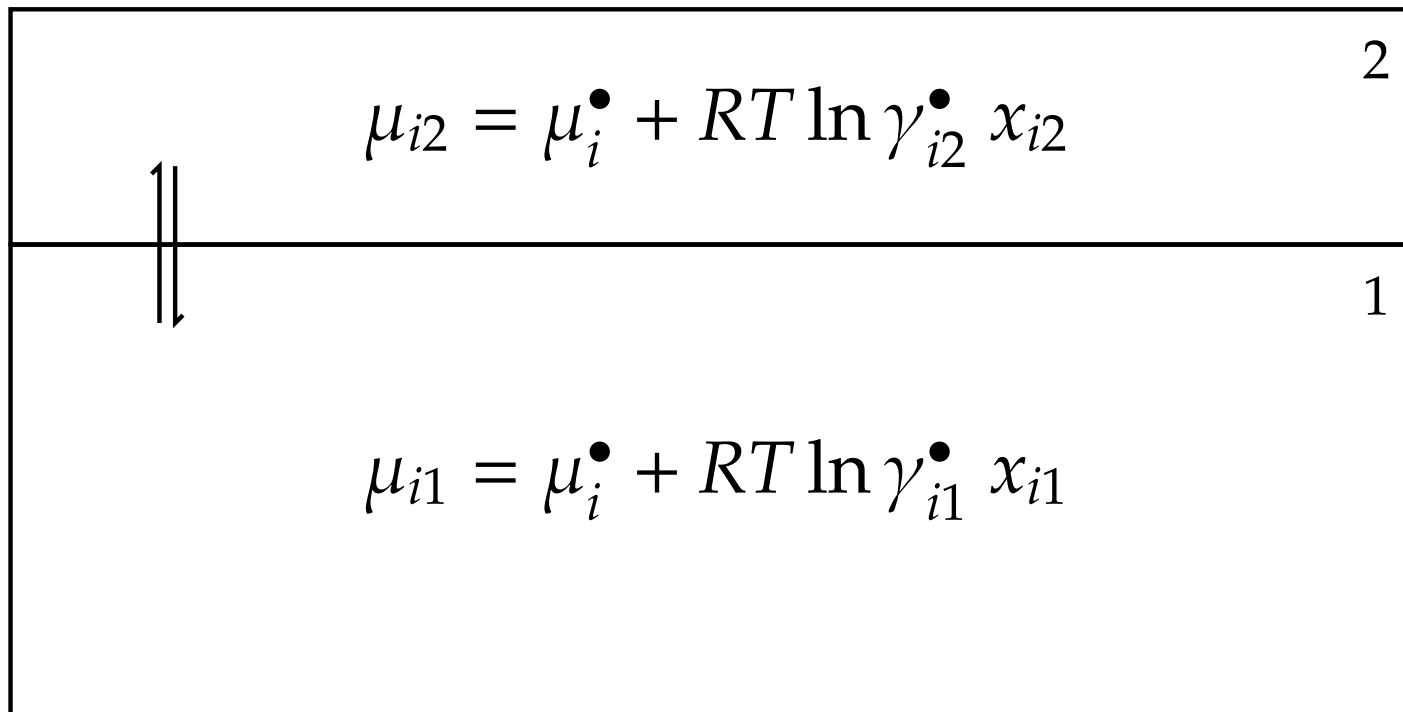
Verteilung^o zwischen zwei Phasen



Verteilung^o zwischen zwei Phasen



Verteilung^o zwischen zwei Phasen



Gleicher Standardzustand, aber $\gamma_{ij} \neq 1$

$$K_x = \frac{\gamma_{i2}^\bullet}{\gamma_{i1}^\bullet}$$

Aktivitätskoeffizienten γ^{\bullet}

| | Hexan | Benzol | Diethylether | Ethanol |
|---------------------|--------|--------|--------------|---------|
| <i>n</i> -Hexadecan | 1 | 1 | 1 | 35 |
| Trichlormethan | 1.8 | 0.8 | 0.3 | 4.5 |
| Ethanol | 12 | 5.4 | n.a. | 1 |
| Wasser | 460000 | 2500 | 130 | 3.6 |

Schwarzenbach et al. 2003, p. 81

Sorptionsisothermen

Figure 9.3 from

Schwarzenbach et al. 2003, p. 280

Freundlich Isotherme

$$C_{is} = K_{iF} C_{iw}^{n_i}$$

C_{is} Konzentration im/am Sorbens (verschiedene Einheiten)

C_{iw} Konzentration im Wasser (verschiedene Einheiten)

K_{iF} Freundlich-Konstante (abhängig von den Einheiten!)

n_i Freundlich-Exponent (dimensionslos)

Freundlich Isotherme

$$C_{is} = K_{iF} C_{iw}^{n_i}$$

C_{is} Konzentration im/am Sorbens (verschiedene Einheiten)

C_{iw} Konzentration im Wasser (verschiedene Einheiten)

K_{iF} Freundlich-Konstante (abhängig von den Einheiten!)

n_i Freundlich-Exponent (dimensionslos)

Annahme: *Bindungsstellen mit statistischer Verteilung*

Lineare Form: $\log C_{is} = n_i \log C_{iw} + \log K_{iF}$

Langmuir Isotherme

$$C_{is} = \frac{\Gamma_{\max} K_{iL} C_{iw}}{1 + K_{iL} C_{iw}}$$

- C_{is} Konzentration im/am Sorbens (verschiedene Einheiten)
- C_{iw} Konzentration im Wasser (verschiedene Einheiten)
- Γ_{\max} Gesamtzahl Bindungsplätze pro Masse Sorbens ($C_{is,\max}$)
- K_{iL} Langmuir-Konstante (abhängig von den Einheiten!)

Langmuir Isotherme

$$C_{is} = \frac{\Gamma_{\max} K_{iL} C_{iw}}{1 + K_{iL} C_{iw}}$$

C_{is} Konzentration im/am Sorbens (verschiedene Einheiten)

C_{iw} Konzentration im Wasser (verschiedene Einheiten)

Γ_{\max} Gesamtzahl Bindungsplätze pro Masse Sorbens ($C_{is,\max}$)

K_{iL} Langmuir-Konstante (abhängig von den Einheiten!)

Annahme: *Bindungsplätze mit gleichem Verhalten*

Lineare Form: $\frac{1}{C_{is}} = \left(\frac{1}{C_{is,\max} K_{iL}} \right) \frac{1}{C_{iw}} + \frac{1}{C_{is,\max}}$

Das Kapazitätsverhältnis k'

$$K_{i12} = \frac{C_{i1}}{C_{i2}}; \quad r_{12} = \frac{V_1}{V_2}$$

Das Kapazitätsverhältnis k'

$$K_{i12} = \frac{C_{i1}}{C_{i2}}; \quad r_{12} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$k'_{i12} = \frac{n_{i1}}{n_{i2}} = \frac{C_{i1} V_1}{C_{i2} V_2} = K_{i12} r_{12}$$

Das Kapazitätsverhältnis k'

$$K_{i12} = \frac{C_{i1}}{C_{i2}}; \quad r_{12} = \frac{V_1}{V_2}$$

$$k'_{i12} = \frac{n_{i1}}{n_{i2}} = \frac{C_{i1}V_1}{C_{i2}V_2} = K_{i12} r_{12}$$

$$\begin{aligned} f_{i1} &= \frac{n_{i1}}{n_{\text{tot}}} = \frac{C_{i1}V_1}{C_{i1}V_1 + C_{i2}V_2} \\ &= \frac{k'_{i12}}{1 + k'_{i12}} \end{aligned}$$

Der Trennfaktor α

$$\alpha = \frac{K_i}{K_j} = \frac{k'_i}{k'_j}$$