

Notes

Über die Kieselgelschicht-Chromatographie gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren

Bei der Analyse verschiedenartiger Gemische organischer Säuren, haben chromatographische Methoden zunehmend an Bedeutung gewonnen. Das trifft besonders auch für solche Verbindungen zu, die als Glieder homologer Reihen eine enge Beziehung zueinander haben. So liessen sich z.B. die aliphatischen Dicarbonsäuren auf säulenchromatographischem¹ und auf papierchromatographischem²⁻⁴ Wege gut voneinander trennen.

In neuerer Zeit konnte in vielen Fällen bei chromatographischen Versuchen die Dünnschicht-Chromatographie, eine von KIRCHNER und Mitarbeitern⁵ entwickelte und von STAHL⁶ weiter ausgebaut und standardisierte adsorptionschromatographische Methode, erfolgreich eingesetzt werden. Wir wendeten nun dieses Verfahren bei der Trennung der homologen Dicarbonsäuren an und erzielten gut reproduzierbare Ergebnisse. Dabei arbeiteten wir mit manuell bereiteten Kieselgelschichten⁷ aus 4 g Kieselgel G, Merck, auf Glasplatten der Abmessung 17.5 cm × 4.5 cm. Als Lösungsmittelsysteme eigneten sich die Gemische Benzol-Methanol-Eisessig (45:8:4) und Benzol-Dioxan-Eisessig (90:25:4), die bereits bei der Chromatographie der Phenolcarbonsäuren⁸ verwendet wurden. Bei einer Laufstrecke von 10 cm betrug der zeitliche Aufwand etwa 45 Minuten. Die entwickelten Chromatographieplatten mussten eine Stunde im Trockenschrank bei 120° getrocknet werden, um so den grössten Teil der in den Lösungsmittelsystemen befindlichen Essigsäure zu entfernen. Danach liessen sich die Dicarbonsäuren mit einer zitronensäurehaltigen Bromphenolblau-Lösung als gelbe Flecken auf blauem Grunde gut sichtbar machen. In der

TABELLE I

Substanz	<i>R_F</i> -Wert	
	<i>Benzol-Methanol-Eisessig</i>	<i>Benzol-Dioxan-Eisessig</i>
Oxalsäure	0	0
Malonsäure	0.13	0.05
Bernsteinsäure	0.28	0.23
Glutarsäure	0.35	0.28
Adipinsäure	0.42	0.34
Pimelinsäure	0.47	0.36
Korksäure	0.50	0.40
Azelainsäure	0.53	0.43
Sebazinsäure	0.55	0.47

Tabelle I sind die ermittelten R_F -Werte zusammengestellt, die innerhalb einer Fehlergrenze von ± 0.02 gut reproduzierbar waren.

Beim Betrachten der Chromatogramme fiel die Lage der Substanzflecken zu-

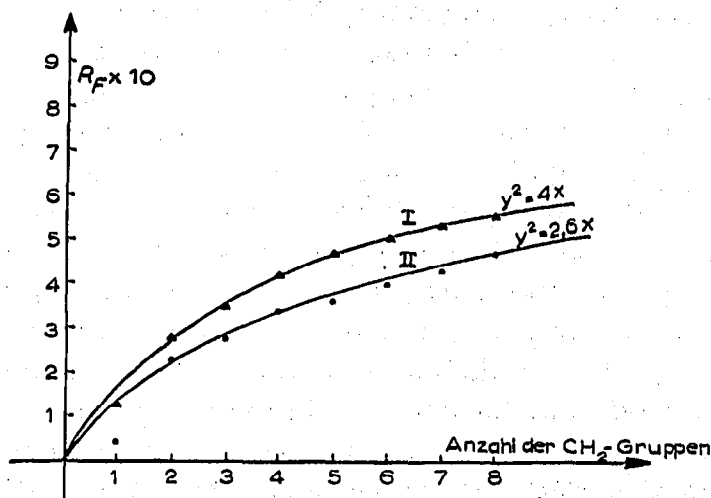


Fig. 1. Graphische Darstellung der gefundenen R_F -Werte. Lösungsmittelsysteme: I, Benzol-Methanol-Eisessig (45:8:4). II, Benzol-Dioxan-Eisessig (90:25:4).

einander auf, da diese, durch einen Kurvenzug miteinander verbunden, einen Parabel ergaben. Mit zunehmender Anzahl der CH_2 -Gruppen bzw. wachsendem Abstand der Carboxyl-Gruppen voneinander steigen die R_F -Werte an, wobei die Differenz der R_F -Werte bei zwei aufeinanderfolgenden Gliedern jeweils kleiner wird. Es lag der Gedanke nahe, zu prüfen, ob sich die Beziehung der R_F -Werte zueinander durch eine mathematische Formulierung wiedergeben lässt. In diesem Falle musste sich der Kurvenverlauf durch die allgemeine Parabelgleichung $y^2 = 2 \phi x$ ausdrücken lassen.

TABELLE II

Lösungsmittelsystem: Benzol-Methanol-Eisessig (45:8:4)						Lösungsmittelsystem: Benzol-Dioxan-Eisessig (90:25:4)					
x	y	y^2	ϕ	errechnete R_F -Werte	ΔR_F	x	y	y^2	ϕ	errechnete R_F -Werte	ΔR_F
1	1.3	1.69	0.845	(2.0)	(+0.7)	1	0.5	0.25	0.125	(1.6)	(+1.1)
2	2.8	7.84	2.0	2.8	0	2	2.3	5.29	1.3	2.3	0
3	3.5	12.25	2.0	3.5	0	3	2.8	7.84	1.3	2.8	0
4	4.2	17.64	2.2	4.1	-0.1	4	3.4	11.56	1.4	3.2	-0.2
5	4.7	22.09	2.2	4.6	-0.1	5	3.5	12.25	1.2	3.6	+0.1
6	5.0	25.00	2.1	5.0	0	6	3.9	15.21	1.3	3.9	0
7	5.3	28.09	2.0	5.3	0	7	4.3	18.49	1.3	4.3	0
8	5.5	30.25	1.9	5.6	+0.1	8	4.7	22.09	1.4	4.6	-0.1

Gleichung der Parabel $y^2 = 4x$.

Gleichung der Parabel $y^2 = 2.6x$.

Wenn in diese Gleichung für y die R_F -Werte* und für x die dazugehörige Anzahl der CH_2 -Gruppen eingesetzt werden, so lässt sich der Parameter ϕ errechnen. In der

* Um die Rechnungen zu vereinfachen, wurden die R_F -Werte mit 10 multipliziert.

Tabelle II sind die gut übereinstimmenden Werte für p zusammengefasst. Nur bei der Malonsäure streuen die Zahlen auffallend stark, sodass sie bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt wurden.

Der Grad der Übereinstimmung der p -Werte gibt bereits Aufschluss darüber, inwieweit die Punkte auf einer Parabel liegen. Setzt man dann die Mittelwerte für p in die Parabelgleichung ein, so müssen sich umgekehrt die R_F -Werte errechnen lassen. Tatsächlich stimmten die dabei erhaltenen R_F -Werte mit den experimentell ermittelten sehr gut überein, was in der Spalte ΔR_F zum Ausdruck kommt.

Die Kieselgelschicht-Chromatographie kann ebenfalls für die Trennung *cis-trans*-isomerer ungesättigter Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Wir prüften dies am Isomeren-Paar Maleinsäure-Fumarsäure mit dem Lösungsmittelsystem Benzol-Methanol-Eisessig (45:8:4) und erhielten für die Maleinsäure $R_F = 0.07$ und für die Fumarsäure $R_F = 0.23$. Das Sichtbarmachen der Substanzflecken erfolgte durch Besprühen mit einer soda-alkalischen Kaliumpermanganat-Lösung, wobei gelbe Flecken auf violetterm Grund entstanden. Hierbei war es nicht notwendig, die an der Schicht fest haftenden Essigsäure-Reste zu entfernen. Wir werden an anderer Stelle ausführlich über die Chromatographie *cis-trans*-isomerer ungesättigter Dicarbonsäuren berichten.

Bundesanstalt für Materialprüfung,
Berlin-Dahlem (Deutschland)

H. J. PETROWITZ
G. PASTUSKA

¹ E. LEDERER UND M. LEDERER, *Chromatography*, II. Auflage, Elsevier, Amsterdam, 1957, pp. 181-184, (dort weitere Literatur).

² J. R. HOWE, *J. Chromatog.*, 3 (1960) 389.

³ F. MICHEEL UND W. LEIFELS, *Microchim. Acta*, (1961) 467.

⁴ J. L. OCCOLOWITZ, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 373.

⁵ J. G. KIRCHNER, J. M. MILLER UND G. J. KELLER, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 420.

⁶ E. STAHL, *Chemiker-Ztg.*, 82 (1958) 323.

⁷ H. J. PETROWITZ, *Materialprüfung*, 2 (1960) 309; *Angew. Chem.*, 72 (1960) 921.

⁸ G. PASTUSKA, *Z. anal. Chem.*, 179 (1961) 355.

Eingegangen den 18. Juli 1961

J. Chromatog., 7 (1962) 128-130

Dessalage imparfait de certaines solutions de protéines après filtration sur gels de dextrane

PORATH ET FLODIN¹ ont montré qu'il est possible de séparer les protéines et les sels d'une solution en lui faisant traverser une colonne d'un gel de dextrane dont les grains ne sont pas perméables aux macromolécules protidiques. Ces dernières ne parcourent ainsi qu'un volume limité et sortent de la colonne avant les sels qui parcourent le volume total de la colonne, y compris le liquide des grains. Une colonne de 1 cm² de section et de 20 à 30 cm de haut peut ainsi séparer les protéines plasmatiques et le

J. Chromatog., 7 (1962) 130-132