

CHROM. 3827

## EIN NEUES GERÄT ZUR VOLLAUTOMATISCHEN AUFGABE VON LÖSUNGEN IN STRICHFORM ZUR CHROMATOGRAPHIE

EGON STAHL UND E. DUMONT

*Institut für Pharmakognosie und Analytische Phytochemie der Universität des Saarlandes,  
66 Saarbrücken (Deutschland)*

(Eingegangen am 14. Oktober 1968)

---

### SUMMARY

*A new apparatus for the fully automatic application of solutions in the form of streaks in chromatography*

A survey of methods and devices for the application of solutions of samples in the form of bands and/or streaks is presented, followed by a description of the construction and the performance of a new, fully automatic streaking apparatus, the so-called "Autoliner" (manufacturer: Fa. C. Desaga, Heidelberg, Germany). The amounts of sample applied can be controlled. The length and width of the streak are variable. Between two applications, preselected variable time intervals can be interposed; the adhering droplets can be projected onto the thin layer electrostatically. The apparatus has been designed in such a way as to ensure the greatest possible versatility with regard to analytical-qualitative, micro-preparative and quantitative thin-layer chromatography, paper chromatography, and electrophoresis.

---

### I. VORTEILE DER STRICHFÖRMIGEN GEGENÜBER DER PUNKTFÖRMIGEN AUFTRAGEART

In dem Bemühen, mit der klassischen Säulen-Chromatographie in den Mikrobereich vorzustossen, kann man schliesslich von der „geschlossenen“ zur „offenen“ Säule, zur Dünnschicht-Chromatographie (DC)<sup>48</sup>. Es war nun naheliegend, beim Aufbringen von Lösungen zur analytischen DC die schon aus der Papier-Chromatographie (PC) bekannten Mikropipetten zu benutzen. Dabei entsteht eine kreisförmige Startzone, deren Ausdehnung in der Laufrichtung von grossem Einfluss auf die Trennschärfe ist. Es leuchtet ein, dass bei strichförmiger Auftragung eine schmalere Startzone und als Folge davon eine bessere Trennung erzielt wird (s. dazu Fig. 3). Weiterhin wird bei dieser Technik die Trennfläche in der Breite besser genutzt. Viele Autoren<sup>14-17, 22, 32-35</sup> bevorzugen daher diese in der Elektrophorese zumeist angewandte Auftrageart auch in der analytischen DC, besonders beim Arbeiten mit relativ polaren Lösungsmitteln.

Im Bereich der analytischen DC ist diese Technik besonders für die T-Gradient-DC<sup>51, 52</sup> zur Erzielung von durchlaufenden Kurvenzügen sinnvoll.

Bei quantitativen Bestimmungen mittels densitometrischer Messungen an Papier- und Dünnschicht-Elektropherogrammen<sup>23, 24</sup> sowie auch an Dünnschicht-

Chromatogrammen<sup>28-31,42</sup>, wird das strichförmige Auftragen ebenfalls bevorzugt.

Weiterhin ist diese Technik in der mikropräparativen DC von Vorteil, wo durch die resultierende bessere Ausnutzung der Trennfläche und die grössere Trennschärfe, in der Regel noch verbunden mit einer Mehrfach-Entwicklung<sup>26,27</sup>, maximale Substanzmengen aufgetrennt und gewonnen werden.

Man war daher schon bald nach Einführung der DC bemüht, strichförmig aufzutragen, was in der grossen Zahl der in der Literatur referierten Methoden und Geräte zum Ausdruck kommt.

## 2. ANFORDERUNGEN AN EIN UNIVERSELL EINSETZBARES AUFTRAGEGERÄT

Vor allem sollte die Arbeitsweise eines solchen Gerätes eine nach der Auftragung unbeschädigte Schicht garantieren und weiterhin dann folgende Möglichkeiten bieten:

(1) Zur analytischen DC soll das Auftragen von Lösungen in Form möglichst schmaler Bänder\* möglich sein, wobei ein solcher Startstrich über die ganze Länge gleichmässig ausgebildet sein muss.

(2) Zur Auswertung eines Chromatogrammes bei quantitativen Bestimmungen muss es gelingen, bestimmte Volumina einer Probelösung und damit definierte Substanzmengen reproduzierbar aufzugeben. Dabei darf keine störende Tropfenbildung an der Dosiervorrichtung auftreten. Es wäre ferner günstig, wenn es gelänge, eine definierte Substanzmenge auf einer bestimmten Strecke aufzubringen.

(3) In der mikropräparativen DC, wo Milligramm- bis Gramm-Mengen interessieren, könnte ein weitgehend automatisch arbeitendes Gerät grosse Arbeits- und Zeitersparnis bringen und dadurch den Anwendungsbereich dieser Technik erweitern. Das beim Aufbringen grösserer Volumina mit Konzentrationen, wie sie in der DC üblich sind, erforderliche mehrmalige Auftragen sollte dabei stets auf der gleichen Seite beginnen; damit wären dann für alle Bereiche in der Längsrichtung der Startzone gleiche Auftrockenzeiten und dadurch eine gleichmässige Ausbildung der Startzone gewährleistet. In der Praxis der DC ist es ferner wünschenswert, bis zu 40 cm lange Startzonen erzeugen zu können. Es sollte weiterhin möglich sein, die Strichbreite zu variieren.

## 3. BISHER ÜBLICHE METHODEN ZUR ERZEUGUNG BANDFÖRMIGER STARTZONEN

### *Manuelle Methoden*

Für qualitative Untersuchungen trägt man die Lösungen üblicherweise mit Mikropipetten auf. Man versuchte nun durch Aneinanderreihen vieler sich überlappender Startflecke eine bandförmige Startzone zu erzielen. Dieses Verfahren erfordert Geschicklichkeit und Sorgfalt und ist ausserdem zeitraubend. Es besteht dabei stets die Gefahr, dass die Schicht verletzt wird, und dies sich dann ungünstig auf den Trennvorgang auswirkt. (vgl. Fig. 11 in Lit. 49).

Um eine solche Startzone möglichst exakt zu gestalten, behelfen sich MORGAN<sup>40</sup>, SCOTT UND BEESTON<sup>47</sup> sowie auch VANDENHEUVEL<sup>59</sup> mit fest installierten Kapillaren, Kanülen oder Spritzen. Ein recht brauchbares Startband lässt sich mit der sehr einfachen sog. Breitbandpipette nach STAHL<sup>49a</sup> erzeugen. ACHAVAL UND ELLEFSON<sup>1</sup> sowie auch ROUGHAN UND TUNNICLIFFE<sup>40</sup> beschreiben eine im Prinzip sehr ähnliche Vorrichtung.

\* Im Folgenden wird für "schmales Band" der Begriff "Strich" verwandt.

Mit einer Pipette und einem Leitlineal arbeiten STOCKER<sup>56</sup> in der analytischen DC und HALPAAP<sup>26,27</sup> in der präparativen DC. Zu erwähnen sind hier auch die Arbeitsweisen von MONTEIRO<sup>30</sup> sowie von CONNOLLY *et al.*<sup>10</sup>.

Allen vorstehenden Methoden ist gemeinsam, dass die Schicht leicht beschädigt werden kann. Diesbezüglich vorsichtiger sind die prinzipiell gleichartigen Verfahren von WAGNER UND POHL<sup>61</sup>, TAMURA<sup>57</sup>, WHITE UND TURNER<sup>62</sup>, MERZ<sup>38</sup>, VON ARX UND NEHER<sup>4</sup>, DAROCHA *et al.*<sup>12</sup> sowie von BENNETT UND HEFTMANN<sup>7</sup>.

ARSENAULT<sup>3</sup> bedient sich einer Kolbenspritze. Diese Methode leitet über zu den meist mit Kolbenspritzen ausgestatteten Auftragegeräten.

### *Chromatographische Techniken*

Um breite Startbänder in Startstriche zu überführen, kann man sich der Stufentechnik<sup>50</sup> bedienen. In einer ersten, ca. 1–2 cm hohen Stufe verwendet man dabei ein polares Fließmittel, das das breite Startband in der Front zu einem Strich zusammenschiebt. Auf sehr ähnliche Art erzielen PAVELKA<sup>41</sup>, TRUTER<sup>58</sup> und BARKA<sup>6</sup> schmale Startzonen.

Diesen Effekt kann man auch mit einem stufenartigen Übergang von einem "inaktiven" zu einem "aktiven" Sorbens erreichen<sup>55</sup>. Man verlegt die Startzone in das "inaktive" Sorbens und chromatographiert mit einer mobilen Phase, die zur Trennung der Substanzen in dem "aktiven" Sorbens geeignet ist. Die Startzone wird dann ebenfalls in der Front zu einem Strich zusammengeschoben und tritt so in das zweite Sorbens über. Auf diese Art arbeiten auch EGGER UND KLEINIG<sup>18–20</sup>.

### *Auftragegeräte*

Die vorstehend geschilderten Methoden zur Erzeugung von Startbändern sind meist recht umständlich und zeitraubend oder erfordern eine durch längere Übung erworbene Geschicklichkeit. Daher bemühte man sich, den Auftragevorgang mit Hilfe von Geräten exakter, schneller, und wenn möglich automatisch gestalten zu können.

Hier sind zunächst die relativ einfachen Auftragevorrichtungen von HAGER UND MEYER-BERTENRATH<sup>25</sup> sowie von ROSENSTEIN<sup>45</sup> zu nennen. Weiterhin muss ein in unserem Institut zusammengestelltes Gerät aus dem Jahre 1962 erwähnt werden, das mit einer von uns empfohlenen Mikrosprühpistole<sup>40</sup> ausgestattet ist. Die Sprühpistole\* mit der aufzutragenden Lösung steht fest, während eine senkrecht angeordnete DC-Platte auf einem Wagen daran vorbeigeführt wird. Eine im Prinzip gleiche Anordnung mit einer modifizierten Sprühpistole beschreiben neuerdings WÄSSLE UND SANDHOFF<sup>60</sup>.

*Geräte mit Kolbenspritzen.* Mit relativ einfachen Vorrichtungen dieser Art behelfen sich BACON<sup>5</sup> sowie auch CONTRACTOR<sup>11</sup>.

Der Aufbau der im Folgenden aufgeführten Geräte ist prinzipiell der gleiche: Es wird jeweils die Spritze über die ruhende Platte bewegt, wobei der Kolbenknopf durch Vorbeiführen an einer schiefen Ebene heruntergedrückt wird. Dabei bestimmt neben dem Spritzenvolumen der jeweilige Neigungswinkel die austretende Lösungsmenge. Hier ist zunächst das ursprünglich für die PC konstruierte Auftragegerät von MCKIBBINS *et al.*<sup>37</sup> zu erwähnen, das später von RONDELET<sup>44</sup> verbessert und für die DC eingesetzt wurde. Auf ähnliche Art arbeitet ein Gerät nach VON ARX UND

\* Hersteller: Fa. Desaga, Heidelberg, Deutschland.

NEHER<sup>4</sup> sowie die handelsüblichen Typen nach RADIN UND PELICK<sup>2\*</sup>, der "Chromatocharger"<sup>\*\*\*</sup> nach FIRMENICH<sup>8</sup> und der RALPH-BRIDGER "Chromaplot"<sup>21\*\*\*</sup>. In eigenen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass nur mit Hilfe von Kapillaren mit einem Innendurchmesser von etwa 0.1 mm ein der Aufnahmefähigkeit einer zur analytischen DC benutzten normal dicken Schicht (auf 250  $\mu$ m ausgestrichen) angepasster feiner Strahl erzeugt werden kann. Die Benutzung einer entsprechend dimensionierten Kanüle war also Voraussetzung zur Erzielung von Substanzstrichen bei weiteren Versuchen.

Es wurde nun untersucht, ob sich Präzisions-Kolbenbüretten, wie sie bei Mikro-Titrationen eingesetzt werden, unter Verwendung einer solchen feinen Kanüle zur Erzeugung eines Flüssigkeitsstrahles gebrauchen lassen. In der Versuchsanordnung war der Kolbenvorschub mit einem Getriebemotor regelbar; die Kanüle wurde mit dem Bürettenauslauf verbunden. Durch Wahl einer geeigneten Übersetzung gelang es, einen Flüssigkeitsstrahl zu erzeugen. Der Strömungswiderstand der Kanüle war jedoch so gross, dass die Flüssigkeit zwischen Kolben und Zylinderwand hindurch über den Kolbenkörper gepresst wurde, so dass ein genaues Dosieren nicht möglich war. Nach diesen Untersuchungen ist eine Kolbenspritze als Auftragesystem für die Erzeugung der angestrebten Startstriche nicht zu empfehlen. Daher wurden nun die mit Gasdruck arbeitenden Geräte näher untersucht.

*Mit Gasdruck arbeitende Geräte.* Die Probelösung wird generell mit einem Treibgas durch eine enge Öffnung gedrückt. Zu erwähnen ist hier zunächst ein Gerät von COLEMAN<sup>9</sup>. Das Auftragegefäss dieser Apparatur ist auf einem Schlitten angebracht, der von Hand geführt wird. In die Gasleitung sind ein Druckregler und ein Dreiwegehahn eingebaut, der über entsprechende Kontakte vom Schlitten automatisch bedient wird. Die Lösung wird durch Glaskapillaren mit Öffnungen von ca. 0.1 mm aufgegeben.

Ähnlich ist ein Gerät nach RITTER UND MEYER<sup>13</sup> aufgebaut. Auch hier ist das Auftragegefäss auf einem Schlitten befestigt, der von Hand bewegt wird. Das Treibgas passiert vor dem Auftragegefäss einen Hahn und ein einstellbares Druckventil. Eine Weiterentwicklung dieser Apparatur ist unter der Bezeichnung "Delfter-System TNO" im Handel<sup>§</sup>. Weiterhin ist ein sog. "Rodder-Streaker für die präparative DC" handelsüblich<sup>§§</sup>.

Es wurden nun mehrere handelsübliche Auftragegeräte daraufhin geprüft, ob sie allen unseren in Abschnitt 2 formulierten Anforderungen genügten. Da dies nicht der Fall war, wurde der Versuch unternommen, ein universell einsetzbares Gerät zu entwickeln. Als Arbeitsprinzip wählten wir dabei die Aufgabe von Lösungen durch Kapillaren mittels Gasdrucks.

#### 4. VORARBEITEN ZU EINEM NEUEN, MIT GASDRUCK ARBEITENDEN GERÄT

##### *Auswahl der Kanülen*

Wie schon dargelegt wurde, hatten sich Kanülen mit einem Innendurchmesser von ca. 0.1 mm bei einer Länge von etwa 15 mm für die Aufnahmekapazität normal

\* Fa. Applied Science Laboratories, Pennsylvania, U.S.A. Dtsch. Vertr.: Fa. Serva-Entwicklungslabor, Heidelberg, Deutschland.

\*\* Fa. Camag, Berlin, Deutschland.

\*\*\* Burkhard Scientific (Sales) Ltd., Rickmansworth, England.

§ Fa. C. Desaga, Heidelberg, Deutschland.

§§ Rodder Instruments, Los Altos, Calif., U.S.A.

dicker Schichten, d.h. zwischen 0.1 und 0.2 mm als geeignet erwiesen. Es wurden Hamilton-Kanülen mit einem Standard-Luer-Ansatz ausgewählt, der es ermöglicht, die Kanüle durch leichte Drehung fest auf einen entsprechenden Glasschliffkern des Auftragegefäßes aufzusetzen. Diese Verbindung ist auch beim Anlegen des Drucks bei einer Auftragung gegenüber den aufzugebenden Lösungen dicht. — Eine genügend empfindliche Einstellung des Gasdrucks wurde zunächst mit einem mit Quecksilber gefüllten Manostaten erreicht. Mit Hilfe eines Niveaugefäßes konnte der Druck bei

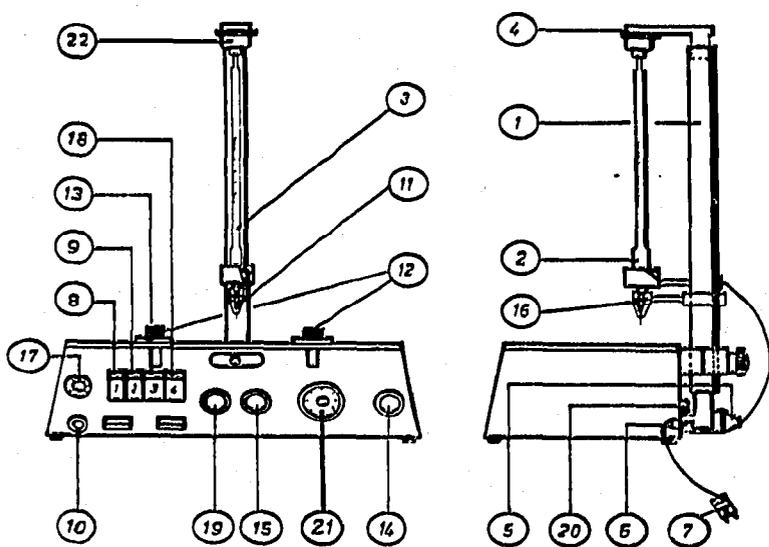


Fig. 1. Vorder- und Seitenansicht des Auftragegerätes (schematisch) (Werkszeichnung der Fa. Desaga, Heidelberg). 1 = Haltesäule; 2 = Glas-Magnetventil; 3 = Pipette; 4 = Schwenkarm der Haltesäule; 5 = Steckeranschluss für das Glas-Magnetventil; 6 = Nippel für den Treibgas-Druckschlauch; 7 = Netzstecker des Gerätes; 8 = Hauptschalter; 9 = Schalter für den Füllvorgang; 10 = Saugball; 11 = Kanüle; 12 = Stellschrauben für die Bandlänge; 13 = Auftrageschalter; 14 = Handrad des Druckfeinreglers; 15 = Regelknopf für die Geschwindigkeit des Plattentisches; 16 = Kanülen-Klemme der Gouttex-Regelung; 17 = Regelknopf für die Spannung der Gouttex-Regelung; 18 = Intervall-Schalter; 19 = Intervall-Wahlknopf; 20 = Sicherung; 21 = Manometer; 22 = Überlaufgefäß.

Verwendung verschiedener Lösungsmittel im Bereich von 0 bis etwa 1 atü variiert werden. — Zur Steuerung des Auftragevorgangs wurde in die Gasleitung zwischen den Manostaten und das Auftragegefäß ein Dreiwegehahn eingesetzt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, nach Einstellung des geeigneten Gasdrucks den Manostaten mit dem Auftragegefäß zu verbinden und so die Auftragung augenblicklich zu starten, bzw. den Überdruck aus der Strecke zwischen dem Dreiwegehahn und dem Auftragegefäß abzulassen und dadurch die Auftragung sofort zu unterbrechen.

#### 5. AUFBAU UND WIRKUNGSWEISE DES NEUEN GERÄTES ZUR AUFGABE VON LÖSUNGEN IN STRICHFORM ZUR DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHIE

Den Aufbau des Gerätes verdeutlicht die Fig. 1.

##### *Druckeinstellung*

Beim Bau des Gerätes wurde der Manostat durch einen raumsparenden und

\* Das Gerät ist unter der Bezeichnung "Autoliner" im Handel. Hersteller: Fa. C. Desaga, Heidelberg.

wesentlich eleganter zu handhabenden Druckfeinregler mit entsprechendem Wirkungsbereich ersetzt. Das Handrad dieser Reduzierstation 14 und ein Manometer 21 mit einem angepassten Messbereich sind an der Front des Gehäuses nebeneinander angebracht. Der Druckregler lässt überschüssiges Gas nicht in die Atmosphäre entweichen, ein Gasverbrauch tritt also nur während des Auftragevorganges auf.

### *Drucksteuerung*

Der von Hand zu bedienende Dreiweghahn wurde durch ein Magnetventil, das mit pneumatischer Hilfsenergie arbeitet, ersetzt. Die Schaltvorgänge dieses Ventils sind mit der Bewegung des Plattentisches gekoppelt: Es wird für den Treibgasstrom geöffnet, wenn der Plattentisch die Bewegung in der Auftragerichtung beginnt und dann beim Umkehren der Fahrtrichtung (Auftragepause) geschlossen.

### *Plattentisch, Auftragesystem und -steuerung*

Im Gegensatz zu fast allen vorstehend beschriebenen Aufgabevorrichtungen bleibt das Auftragegefäß in Ruhe, während die DC-Platte mittels eines Plattentisches bewegt wird. Diese Anordnung wurde in Anlehnung an frühere Erfahrungen (vgl. S. 159, Gerät mit Mikrosprühpistole) gewählt, damit während des Aufspritzvorganges das aufzugebene Volumen der Probelösung an dem unbewegten graduierten Auftragegefäß abgelesen werden kann. Als Behälter für die Probelösung dient eine Pipette 3, die über einen Schwenkarm 4 mit der Haltesäule 1 verbunden ist. Für die verschiedenen Einsatzgebiete des Gerätes haben sich Pipetten von 0.1, 1.0 und 5.0 ml Fassungsvermögen als geeignet erwiesen. Am unteren Ende der Pipette wurde über Glasschliffe ein Glas-Magnetventil 2 angesetzt. Dieses Ventil trägt dann die Spezialkanüle 11. Durch diese Anordnung wird die Probelösung so dicht wie möglich über der Kanüle abgesperrt, ein Austropfen der Lösung unter dem Druck ihrer eigenen Flüssigkeitssäule wird verhindert. Das Füllen von Magnetventil (ohne Kanüle) und Pipette geschieht über eine Ansaugvorrichtung durch Betätigung des Saugballes 10. Um zu vermeiden, dass beim Füllen der Pipette ein Teil der Lösung in die Gasleitung der Haltesäule 1 gerät, wurde als Verbindung zwischen dem Haltearm 4 und der Pipette 3 ein Überlaufgefäß 22 angebracht. Die maximale Fahrstrecke des Wagens beträgt etwa 42.5 cm, so dass auch auf 40 cm breite Platten aufgetragen werden kann. Die kleinstmögliche Auftragestrecke beträgt etwa 1 cm. Dazwischen kann beliebig gewählt werden. Die Wahl der Strichlänge erfolgt durch Verschieben der beiden Stellschrauben 12, an denen Zeiger zur exakten Markierung der Strichlänge angebracht sind. Die gewünschte Geschwindigkeit des Plattentisches kann über ein stufenloses Getriebe an einem Regelknopf 15 eingestellt werden. Bei der grössten Geschwindigkeit wird eine Strecke von 40 cm in 3.7 Sek., bei der kleinsten in 11.5 Sek. zurückgelegt. So ist es möglich, bei schneller Bewegung feine Startstriche und bei langsamer Fahrt breite Startbänder zu erzielen. Neuartig ist weiterhin, dass die Auftragung nur in einer Fahrtrichtung erfolgt, damit die Gleichmässigkeit der Startzonen gewährleistet ist. Beim Rücklauf wird nicht aufgespritzt. Das Lösungsmittel kann während dieser Zeit abdampfen. Ist die Zeit, in der der Plattentisch in die Ausgangsstellung zurückfährt, für ein Auftrocknen des Startbandes zu kurz, so kann an Schalter 18 nach jeder Lösungsaufgabe eine Auftragepause eingelegt werden. Bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln kann pausenlos oder mit Wartezeiten von ca. 10 Sek. gearbeitet werden; bei schwerflüchtigen Lösungsmitteln wie z.B. Wasser

sind Pausen von 2–3 Min. angebracht. Das im Gehäuse untergebrachte pneumatische und das Glas-Magnetventil 2 werden bei Fahrtbeginn des Wagens zur Auftragung primär synchron geöffnet. Da der Plattenwagen unmittelbar nach dem Umkehren aus der Gegenrichtung noch nicht die volle Geschwindigkeit erreicht, kam bei den ersten Versuchen im Anfangspunkt des Startbandes eine grössere Flüssigkeitsmenge auf die Schicht und es entstand eine keulenförmige Verdickung des Startbandes. Dieser Mangel konnte mit einer elektronischen Hilfsschaltung, die das elektrische Magnetventil erst mit einer geringen Verzögerung öffnet, beseitigt werden. Die Verzögerung wurde bei der Anbringung der Bandlänge-Anzeiger an den Stellschrauben 12 berücksichtigt. Beim Umkehren des Plattenwagens wird das elektrische Glas-Magnetventil 2 geschlossen und so die Auftragung sofort unterbunden; gleichzeitig wird auch der Überdruck aus der Strecke zwischen dem pneumatischen Magnetventil und der Auftragepipette abgelassen. Beim Unterbrechen des Auftragevorganges blieb an der Kanülenspitze oft ein kleines Lösungströpfchen zurück, was beim quantitativen Auftragen eine Störung darstellt. Diese Schwierigkeit konnte durch elektrostatisches Niederschlagen des Resttröpfchens mit der sog. "Gouttex-Regelung" behoben werden. Dabei wird bei minimaler Stromstärke ( $25 \mu\text{A}$ , daher keine Gefahr beim Berühren) ein Potentialgefälle zwischen der Kanüle 11 und dem Gehäuse des Gerätes erzeugt. Die zum Abreissen des Tröpfchens von der Kanüle erforderliche Spannung kann am Drehknopf 17 je nach dem betreffenden Lösungsmittel zwischen 0 und 3600 V eingestellt werden. Wählt man die Spannung zu hoch, so kann ein Zersprühen des Tröpfchens eintreten.

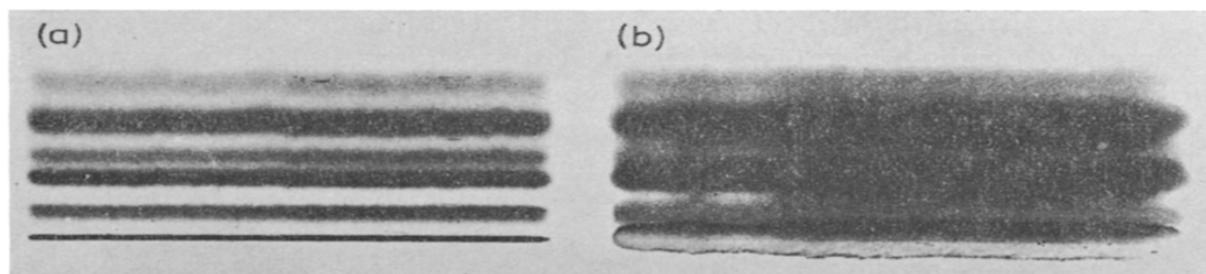


Fig. 2. Abhängigkeit der Trennschärfe von der Breite der Auftragezone. (a) Aufgetragene Menge:  $16 \mu\text{l}$  einer  $0.2\%$  Lösung eines Gemisches von sechs Fettfarbstoffen. Bandlänge 7.3 cm. (b) Aufgetragene Menge:  $130 \mu\text{l}$  einer  $0.025\%$  Lösung des gleichen Farbstoffgemisches. Bandlänge 8.0 cm.

Das elektronisch gesteuerte Gerät bietet nun im Einzelnen Folgendes:

(1) Die Arbeitsweise des Gerätes schliesst eine Beschädigung der Schicht aus und gewährleistet eine völlig gleichmässige Ausbildung der Startzone über ihre gesamte Länge.

(2) Die Substanzlösungen können in vorwählbarer Länge von 1–40 cm und mit einstellbarer Startstrichbreite von ca. 1–5 mm aufgebracht werden. Für die analytische DC sind dabei zumeist kurze Bänder von 1–3 cm Länge von Interesse.

(3) Bei Auftragungen zur quantitativen Analyse kann die aufgetragene Lösungsmenge an den graduierten Pipetten kontrolliert werden. Nach Untersuchungen von JORK<sup>30</sup> gelingt mit Hilfe der "Gouttex-Regelung" eine quantitative Aufgabe mit einer Reproduzierbarkeit von 1%.

(4) Mit diesem Gerät können durch die Möglichkeit, jeweils Auftragepausen von vorwählbarer Dauer einzulegen, grössere Lösungsmengen vollautomatisch aufge-

tragen werden, was eine wesentliche Erleichterung für die präparative DC bedeutet.

(5) Das Gerät ist analog auch in der PC und Elektrophorese einsetzbar.

Die Fig. 2 und 3 verdeutlichen die Einsatzmöglichkeiten des Gerätes. Sie zeigen die Abhängigkeit der Trennschärfe von der Breite der Startzone. In Fig. 2 sind in einem bewusst drastisch gestalteten Beispiel jeweils gleiche Substanzmengen in sehr verschiedenen Volumina des gleichen Lösungsmittels aufgetragen. Die Auswirkung auf die Qualität der Trennung bedarf keines Kommentars.

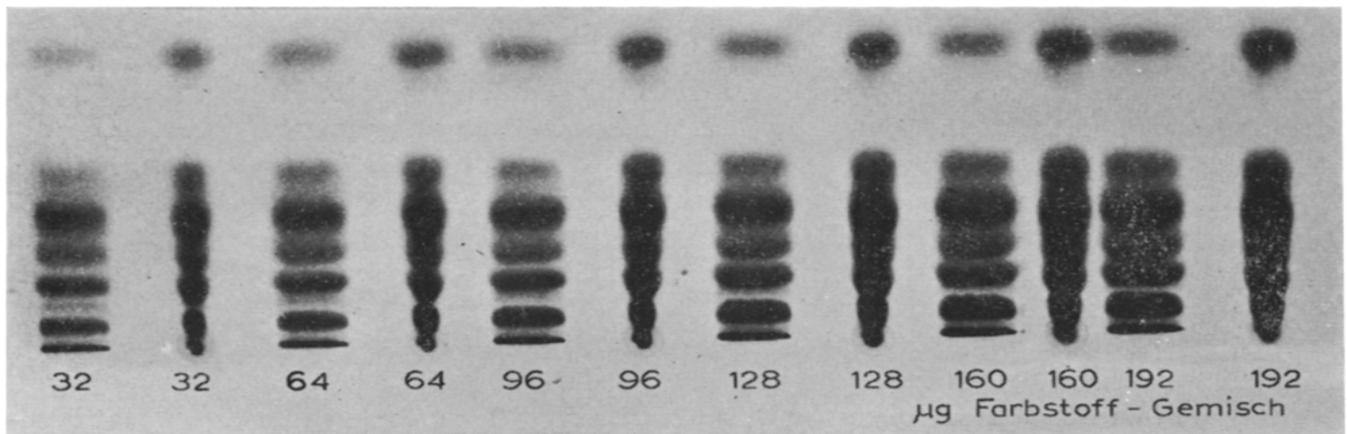


Fig. 3. Vergleich der Trennschärfen bei strichförmiger und punktförmiger Auftragung bei sechs verschiedenen Volumina einer Lösung eines 8-Farbstoff-Gemisches.

Die Fig. 3 veranschaulicht die Trennschärfen-Unterschiede beim Vergleich der Auftragearten strichförmig-punktförmig. Es wurden pro Paar: Strich-Punkt, jeweils gleiche Volumina der Lösung eines Gemisches von acht Fettfarbstoffen aufgegeben und die aufgetragenen Volumina von links nach rechts um den Faktor 1-6 gesteigert. Die Vorteile der strichförmigen Auftrageart werden ganz besonders dadurch offenbar, dass die Trennschärfen beim in Strichform aufgetragenen sechsfachen Volumen und beim in Punktform aufgegebenen einfachen Volumen etwa gleich sind.

Das neue Auftragegerät wurde in der Folge bei der Chromatographie im pH-T-Gradient<sup>52,54,13</sup> sowie auch bei grundlegenden Untersuchungen über die mikropräparative DC vorteilhaft eingesetzt<sup>53</sup>.

#### DANK

Wir danken an dieser Stelle Herrn Mechanikermeister KLEINERT für die wertvolle Hilfe bei der konstruktiven Verwirklichung unserer Vorstellungen und der Geschäftsleitung für die Überlassung von zwei Geräten der ersten Serie.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Einleitend wird eine Übersicht gegeben über Methoden und Geräte zum band- und/oder strichförmigen Auftragen von Lösungen zur Chromatographie. Im Anschluss daran werden Aufbau und Funktionsweise eines neuen Auftragegerätes, des sog. "Autoliner" (Hersteller: Fa. C. Desaga, Heidelberg, Deutschland), beschrieben. Dieses Gerät arbeitet vollautomatisch. Dabei ist die Auftragemenge kontrollierbar,

Strichbreite und -länge variierbar. Zwischen den einzelnen Auftragungen können vorwählbare Pausen eingelegt werden; der Resttropfen wird elektrostatisch niedergeschlagen. Das neue Gerät ist in der analytisch-qualitativen, mikropräparativen und quantitativen DC, PC und Elektrophorese einsetzbar.

## LITERATUR

- 1 A. ACHAVAL UND R. D. ELLEFSON, *J. Lipid Res.*, 7 (1966) 329.
- 2 *Applied-Science Laboratories-Druckschrift: Gas-Chromatog. Newsletter* 6, No. 2-3.
- 3 G. P. ARSENAULT, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 155.
- 4 E. VON ARX UND R. NEHER, *J. Chromatog.*, 25 (1966) 109.
- 5 M. F. BACON, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 552.
- 6 L. BARKA, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 401.
- 7 R. D. BENNETT UND E. HEFTMANN, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 245.
- 8 *Camag-Druckschrift CL-66*, Fa. Camag, Berlin.
- 9 M. H. COLEMAN, *Thin-Layer Chromatography, a series of articles reprinted from Laboratory Practice*, United Trade Press, London, 1964.
- 10 J. P. CONNOLLY, P. J. FLANAGAN, R. Ó. DORCHAI UND J. B. THOMSON, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 105.
- 11 S. F. CONTRACTOR, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 182.
- 12 T. DAROCHA, C. H. GRAY UND R. V. QUINZEY, *J. Chromatog.*, 27 (1968) 497.
- 13 E. DUMONT, *Dissertation*, Saarbrücken, 1968.
- 14 K. EGGER, *Planta*, 58 (1962) 664.
- 15 K. EGGER, Vortragsreferat II. Intern. Symp. Chromatog., Brüssel, 1962.
- 16 K. EGGER, *Ber. Deut. Botan. Ges.*, 77 (1964) 145.
- 17 K. EGGER, *Z. Pflanzenphysiol.*, 54 (1966) 407.
- 18 K. EGGER UND H. KLEINIG, *Z. Pflanzenphysiol.*, 56 (1967) 113.
- 19 K. EGGER UND H. KLEINIG, *Z. Pflanzenphysiol.*, 55 (1966) 224.
- 20 K. EGGER UND H. KLEINIG, *Phytochemistry*, 6 (1967) 437.
- 21 J. W. FAIRBAIRN UND S. J. RELPH, *J. Chromatog.*, 33 (1968) 494.
- 22 B. GÖRLICH, *Planta Med.*, 9 (1961) 442.
- 23 W. GRASSMANN UND K. HANNIG, *Z. Physiol. Chem.*, 290 (1952) 1.
- 24 W. GRASSMANN UND K. HANNIG, *Klin. Wochschr.*, 32 (1954) 838.
- 25 H. HAGER UND T. MEYER-BERTENRATH, *Planta*, 69 (1966) 198.
- 26 H. HALPAAP, *Chem.-Ing.-Tech.*, 35 (1963) 488.
- 27 H. HALPAAP, *Chemiker-Ztg.*, 89 (1965) 835.
- 28 D. HEUSSER, *Planta Med.*, 12 (1964) 237.
- 29 D. HEUSSER, Vortragsref. III. Intern. Symp. Chromatog., Brüssel, 1964.
- 30 D. HEUSSER, *Deut. Apotheker-Ztg.*, 105 (1965) 1101.
- 31 D. HEUSSER UND E. JACKWERTH, *Deut. Apotheker-Ztg.*, 105 (1965) 107.
- 32 C. G. HONEGGER, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 281.
- 33 C. G. HONEGGER, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 2021.
- 34 C. G. HONEGGER, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2265.
- 35 C. G. HONEGGER, *Deut. Z. Nervenheilk.*, 184 (1963) 255.
- 36 H. JORK, *Habilitationschrift*, in Vorbereitung.
- 37 S. W. MCKIBBINS, J. F. HARRIS UND J. F. SAEMAN, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 207.
- 38 W. MERZ, *Mikrochim. Acta*, (1957) 474.
- 39 H. J. MONTEIRO, *J. Chromatog.*, 18 (1965) 594.
- 40 M. E. MORGAN, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 379.
- 41 F. PAVELKA, *Mikrochim. Ichnoanalyt. Acta*, (1965) 1058.
- 42 W. POETHKE UND W. KINZE, *Pharm. Zentralhalle*, 103 (1964) 577.
- 43 F. J. RITTER UND G. MEYER, *Nature*, 193 (1962) 941.
- 44 J. RONDELET, Vortragsref. III. Intern. Symp. Chromatog., Brüssel, 1964.
- 45 M. J. ROSENSTEIN, *J. Chromatog.*, 34 (1968) 114.
- 46 P. G. ROUGHAN UND C. G. TUNNICLIFFE, *J. Lipid Res.*, 8 (1967) 511.
- 47 T. W. SCOTT UND J. W. U. BEESTON, *J. Lipid Res.*, 7 (1966) 456.
- 48 E. STAHL, *Chemiker-Ztg.*, 82 (1958) 323.
- 49 E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie, ein Laboratoriumshandbuch*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962.
- 49a E. STAHL, *Dünnschicht-Chromatographie, ein Laboratoriumshandbuch*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1967.
- 50 E. STAHL, *Arch. Pharm.*, 292 (1959) 411.

- 51 E. STAHL, *Chem.-Ing.-Tech.*, 36 (1964) 941.
- 52 E. STAHL, *Z. Anal. Chem.*, 221 (1966) 3.
- 53 E. STAHL, *Z. Anal. Chem.*, 236 (1968) 295.
- 54 E. STAHL UND E. DUMONT, in Vorbereitung.
- 55 E. STAHL UND L. LEHNERT, unveröffentlicht.
- 56 H. R. STOCKER, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1965) 2050.
- 57 Z. TAMURA, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 429.
- 58 E. V. TRUTER, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 57.
- 59 F. A. VANDENHEUVEL, *J. Chromatog.*, 25 (1966) 102.
- 60 W. WAESSELE UND K. SANDHOFF, *J. Chromatog.*, 34 (1968) 357.
- 61 H. WAGNER UND P. POHL, *Biochem. Z.*, 340 (1964) 337.
- 62 H. B. WHITE, JR. UND M. D. TURNER, *Anal. Biochem.*, 12 (1963) 609.

*J. Chromatog.*, 39 (1969) 157-166