

CHROM. 4457

DER EINFLUSS DER BESCHICHTUNGSUNTERLAGE AUF DEN  
SUBSTANZNACHWEIS IN DER DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIEH. HALPAAP, K. KLATYK UND H. RÖSSLER  
*E. Merck AG, Darmstadt (B.R.D.)*

## SUMMARY

*The influence of the layer support on the detection of substances in thin-layer chromatography*

The properties, advantages and disadvantages of layer supports used in thin-layer chromatography (TLC), particularly with "ready-for-use" preparations, such as glass, aluminum, and polyester, are compared. By applying a film of polymeric titanium dioxide on the polyester foil, the required adhesive strength between the hydrophilic adsorption medium and the lipophilic polyester is obtained. At the same time the support is sealed so that no monomers and oligomers can disengage themselves from the polyester. Comparative measurements of the fluorescence intensities before and after the development with different solvents allow one to evaluate the "ready-for-use" TLC preparations. The surface quality of the special foils made of passivated aluminum and of sealed polyester largely equals that of glass, which means that their use only slightly limits the choice of solvents and the methods of detection of substances.

Die Frage nach dem Einfluss der Beschichtungsunterlage bei der DC stellte sich zu dem Zeitpunkt, als man begann, von der starren Glasplatte auf eine flexible Folie überzugehen.

Diese Entwicklung ist sicherlich berechtigt und verständlich. Trotz der Überlegenheit der DC zur PC durch eine Anzahl von Faktoren, wie grössere Auswahlmöglichkeiten an Adsorbentien, bessere Fleckenausbildung auf Grund des feinteiligeren Materials, Widerstandsfähigkeit der anorganischen Schicht gegen aggressive Reagenzien und dadurch erhöhte Nachweisempfindlichkeit, kürzere Entwicklungszeiten, einfache Technik und weite Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der verschiedenen Trennprinzipien, blieben der PC einige Vorteile. Bei der PC kann man, ohne beschichten zu müssen, ein qualitativ hochwertiges Trägermaterial sofort einsetzen. Man kann Stücke beliebiger Grösse von einem Bogen abschneiden, sie lassen sich durch Tauchen imprägnieren, beschriften, nicht nur aufsteigend, sondern auch absteigend ohne besondere Hilfsmittel entwickeln, und schliesslich kann man das fertige Chromatogramm selbst für Dokumentationszwecke abheften.

Um die Vorzüge der DC mit denen der PC zu vereinen—beiden gemeinsam ist ja im Gegensatz zur Säulenchromatographie die Chromatographie an einer Fläche, gesteuert durch den Einfluss des Sorptionsmittels, der Dampfphase und des Fließmittels—wurden zwei verschiedene Wege beschritten. Von den Erfahrungen der PC ausgehend wurden selbsttragende Schichten entwickelt, bei denen es sich um Einlagerungen anorganischer Sorptionsmittel in ein faserförmiges Gerüst, wie Cellulose<sup>1-4</sup> oder Glasfasern<sup>6-9</sup> handelt. Bei Papier beträgt der Anteil an Kieselgel oder Aluminiumoxid bis zu 60%, bei Glasfasern nach neuesten Entwicklungen bis zu 80%. Beide Produkte sind teils spröde, teils weich und daher vorsichtig zu handhaben. Sie lassen sich zerschneiden und sind auch für absteigende Entwicklungen brauchbar. Der Vorteil der Glasfasermatrix vor einer solchen aus Cellulose besteht in dem rein anorganischen Material und der dadurch bedingten Beständigkeit gegen aggressive Reagenzien. Bei einem Adsorbentienanteil von mehr als 50% überwiegen trotz der grossen Unterschiede in der spezifischen Oberfläche die Trenneigenschaften des Adsorbens gegenüber denen der Matrix, so dass sich unter Verwendung von etwas unpolaren Fließmitteln auch adsorptionschromatographische Trennungen ähnlich der DC durchführen lassen. Die Chromatographie an selbsttragendem faserförmigen polymeren Cerium(IV)-phosphat ist hier ebenfalls anzuführen<sup>10</sup>.

Neben der eben geschilderten Entwicklung von selbsttragenden möglichst anorganischen Schichten wurden in Angleichung an die PC-Technik DC-Schichten auf flexibler Unterlage weiterentwickelt, die gewisse zusätzliche Vorzüge vor beschichteten Glasplatten aufweisen. Mit dieser Entwicklung eng verbunden sind für alle Beschichtungen, gleich auf welcher Unterlage, die Probleme der Standardisierung der Sorptionsmittel, des Einsatzes von Bindemitteln und der rationellen maschinellen Herstellung. Dass die Verwendung abriebfester, maschinell hergestellter, standardisierter Schichten eine Rationalisierung der Laborarbeit ermöglicht hat und Vorteile bei der Auftragechnik, der Imprägnierung, dem Substanznachweis und der quantitativen Auswertung bietet, darüber bestehen heute wohl kaum noch Zweifel<sup>11</sup>.

Eigenschaften, Vorzüge und Nachteile der in der DC, insbesondere bei den Fertigpräparationen vornehmlich verwendeten Beschichtungsträger Glas, Aluminium und Polyesterfolie sollen einer vergleichenden Betrachtung unterzogen werden.

Unter Glas im weiteren Sinne versteht man amorph, d.h. nicht kristallin erstarrte metastabile Schmelzen. Die Eigenschaft, aus dem Schmelzfluss glasig-amorph zu erstarren, zeigen im besonderen Masse Gemische von Siliciumdioxid mit Metalloxiden. Die als Träger chromatographischer Schichten verwendeten technischen Gläser bestehen im allgemeinen aus Siliciumdioxid mit wechselnden Mengen Alkalioxiden und Erdalkalioxiden. Den strukturellen Aufbau kann man sich so vorstellen, dass das Siliciumdioxid ein Raumnetz in Form von Tetraedern bildet, die über Sauerstoffbrücken verknüpft sind. Im Gegensatz zum kristallinen Zustand besitzen die Silicium- und Sauerstoffionen jedoch keine definierten Gitterplätze, sondern bilden ein ungeordnetes Netzwerk, dem eine Fernordnung fehlt. Darin sind, statistisch verteilt, die Alkali- und Erdalkalitionen eingelagert. An der Glasoberfläche trägt ein Teil der dort befindlichen (SiO<sub>4</sub>)-Tetraeder endständige OH-Gruppen, an denen eine Wasserschicht adsorbiert. Die für diese Betrachtung wichtigsten chemischen Eigenschaften festen Glases sind seine Reaktionsträgheit gegenüber den meisten Stoffen. Gegen die Einwirkung organischer Substanzen ist Glas völlig inert. Mit Lauge sowie mit Fluss-

säure erfolgt ein Angriff. Das gewöhnliche Fenster- oder Spiegelglas ist ein Natron-Kalk-Normalglas mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$ , entsprechend 13%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 12%  $\text{CaO}$  und 75%  $\text{SiO}_2$ . Bei Glasfasern mit ihrer relativ grossen Oberfläche wirkt sich der Wasserangriff stärker aus, weshalb man zu ihrer Herstellung möglichst alkaliarme Schmelzen benutzt.

Die Verwendung von Aluminium als Trägermaterial für die DC ist mehrfach beschrieben worden<sup>8,9,12-17</sup>. Man schätzt an dem in hoher Reinheit herzustellenden Leichtmetall, das sich zu dünnen Blechen oder Folien auswalzen lässt, seine Unzerbrechlichkeit, sein geringes Gewicht, seine ausreichende Härte, seine Hitzebeständigkeit, seine chemische Widerstandsfähigkeit und nicht zuletzt seinen geringen Preis.

Reines Aluminium ist bekanntlich an der Luft beständig, da es sich mit einem fest anliegenden, zusammenhängenden, dünnen Oxidhäutchen bedeckt, das das darunter liegende Metall vor weiterem Angriff schützt. Auch die Beständigkeit des Aluminiums gegenüber oxidierenden Säuren, wie Salpetersäure, beruht auf der Bildung des schützenden Oxidüberzuges. Die Schutzwirkung, auch als Passivität des Aluminiums bezeichnet, kann durch chemische oder elektrolytische Vorbehandlung noch wesentlich verbessert werden. So behandeltes Aluminium ist selbst gegen den Einfluss von Säuren und verdünnte Laugen weitgehend beständig. Zur Oberflächenbeschaffenheit von Aluminium hat PERI<sup>18</sup> ein sehr vereinfachtes dreidimensionales Modell entwickelt, bei dem die kleinen Aluminiumkationen unmittelbar von Sauerstoff- und gelegentlich von Hydroxylanionen umgeben sind. Passiviertes Aluminium zeigt also eine dem Glas ähnliche Oberflächenstruktur. Auch rostfreier Stahl<sup>19,20</sup> und mit Nickel überzogenes Messing<sup>21</sup> sind als Trägermaterial beschrieben worden, ohne Bedeutung erlangt zu haben.

Mit dem Angebot an fertigen Sorptionsschichten auf Plastikunterlagen wurde für die DC eine Trägerschicht auf rein organischer Basis eingeführt<sup>8,22-29</sup>. Es handelt sich um eine gebrauchsfertige DC-Folie, bei der ein wirksames Adsorbens zusammen mit einem polymeren Binder, z.B. Polyvinylalkohol, auf einem Polyäthylenterephthalatfilm aufgebracht ist, wobei zur besseren Haftung der Sorptionsmittelschicht die Polyesteroberfläche gegebenenfalls z.B. mit Trichloressigsäure vorbehandelt ist. Polyterephthalsäureglykolester zeichnet sich unter allen Folien durch seine hohe Wärmebeständigkeit von 130-150° aus, worin es nur von Polytetrafluoräthylen übertroffen wird, sowie durch sein indifferentes Verhalten gegen die meisten organischen Lösungsmittel, gegen wässrige Säuren und Laugen. Das Material ist gegen biologischen Abbau resistent und elektrisch nicht leitend.

Weiter bekannt geworden ist als Träger Hart-PVC<sup>13,30,31</sup>; solche Folien mögen für spezielle Beschichtungen und für spezielle Trennungen brauchbar sein, als universelle Beschichtungsunterlage sind sie wie auch andere Folien schon wegen der zu geringen Wärmebeständigkeit nicht geeignet. Die ebenfalls beschriebene Beschichtungsmethode, bei der ein Klebeband, z.B. Tesafilm auf eine Glasplatte gespannt, mit Kieselgel oder Cellulose bestreut und das überschüssige Pulver abgeschüttelt oder mit einem Pinsel abgebürstet wird, ist ohne Bedeutung<sup>32</sup>.

Zum besseren Verständnis der weiteren Ausführungen soll das Produktionsverfahren für Polyäthylenterephthalat kurz erläutert werden (Fig. 1). Polyäthylenterephthalat wird aus Terephthalsäuredimethylester und Äthylenglykol in zwei Stufen hergestellt. In der 1. Stufe entsteht durch Umesterung mit einem Überschuss an Glykol bei 200° unter Stickstoff und katalytischer Wirkung durch geringe Mengen



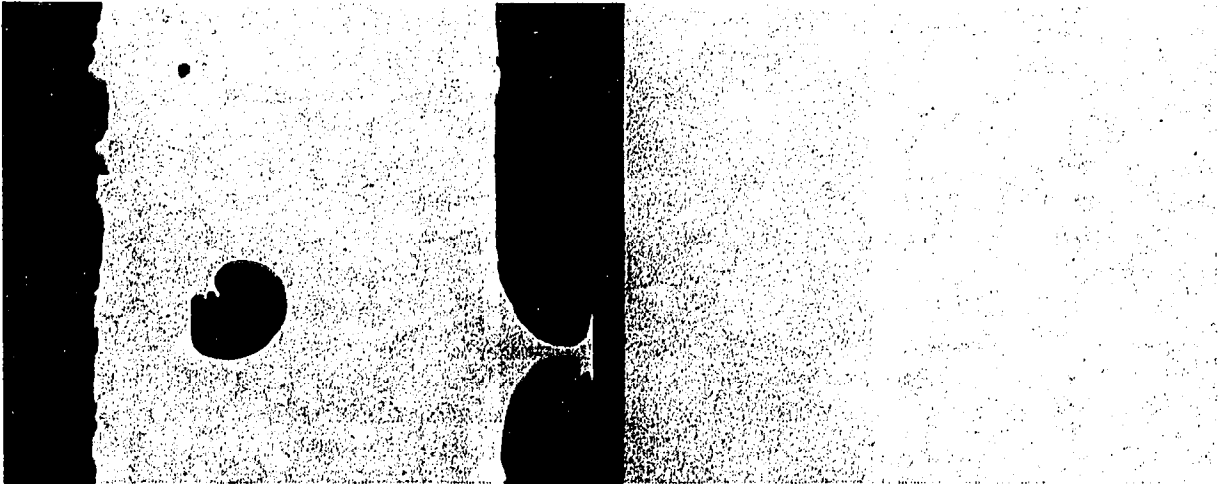


Fig. 2. Beschichtungen auf verschiedenen Unterlagen. Linke Seite Kieselgel-Gips-Suspension auf unbehandelter Polyesterfolie; rechte Seite Kieselgel-Gips-Suspension auf Glas.

(c) Höherer polymerer Bindemittelanteil in der Sorptionsmittelsuspension.

Keines dieser Verfahren ist optimal. Bei der DC als analytische Methode sind zusätzliche, noch dazu lösliche Fremdstoffe Verunreinigungen, die die Trennung und besonders den Substanznachweis nur verschlechtern. Um auf die Vorzüge der Polyesterfolie, die der Glasplatte gegenüber in ihrer Unzerbrechlichkeit, ihrer Flexibilität und ihrer Zerschneidbarkeit, gegenüber der Alufolie in ihrer etwas besseren Beständigkeit gegen aggressive Sprühreagenzien, in ihrer Transparenz und ihrer Verwendbarkeit zur Elektrophorese liegen, nicht verzichten zu müssen, bedienen wir uns eines bisher noch nicht beschriebenen Weges. Vor dem eigentlichen Beschichtungsvorgang belegten wir die Polyesterfolie mit einem lückenlosen rein anorganischen Film. Wir erreichten damit durch nur eine Vorbehandlung zwei gewünschte Ziele, nämlich die

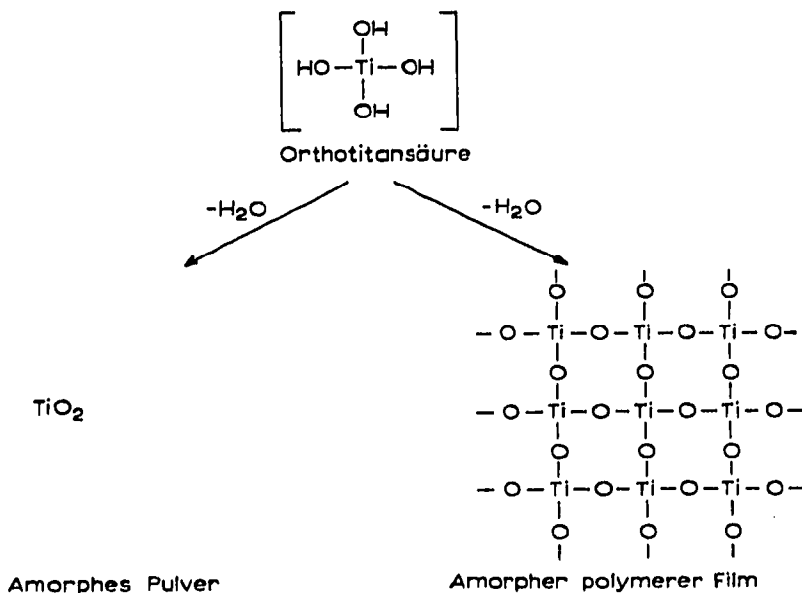


Fig. 3. Polymerisation von Orthotitansäure.

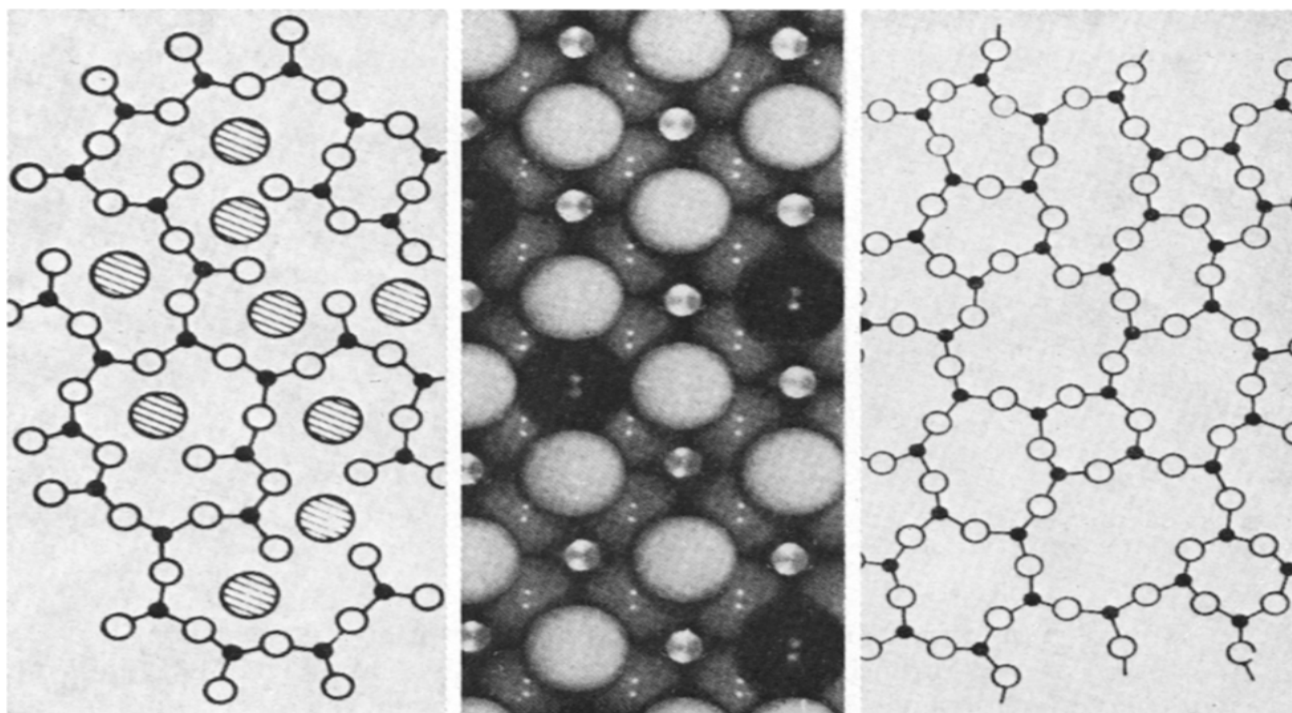


Fig. 4. Schematisierter struktureller Aufbau von verschiedenen Beschichtungsunterlagen. Linke Seite Alkali-oxid-Kieselsäure-Glas; in der Mitte Aluminiumoxid-Oberfläche (kleine Kugeln =  $\text{Al}^{3+}$ , weiße bzw. graue Kugeln =  $\text{O}^{2-}$ , schwarze Kugeln =  $\text{OH}^-$ ); rechte Seite amorpher  $\text{TiO}_2$ -Film.

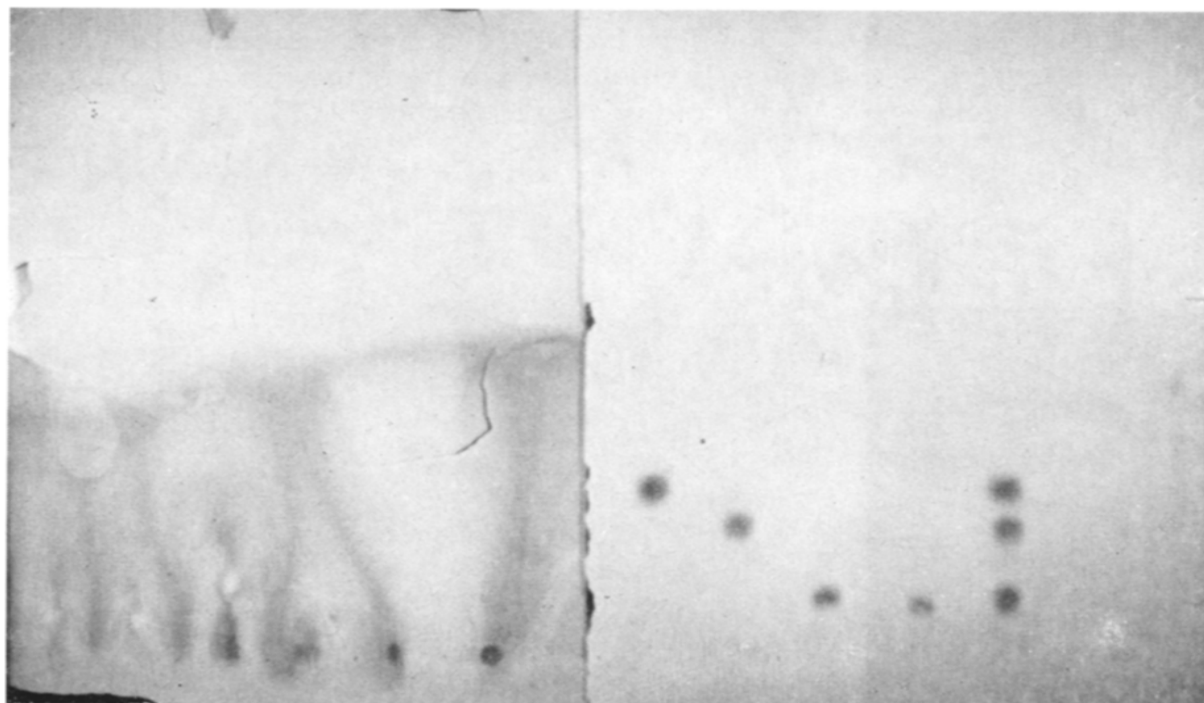


Fig. 5. DC-Entwicklungen an Kieselgelschichten auf verschiedenen Polyester-Unterlagen. Linke Seite unbehandelte Polyesterfolie; rechte Seite versiegelte Polyesterfolie; einmalige Entwicklung einiger Steroide mit Chloroform-Methanol (93:7) 10 cm hoch.

geforderte Haftfestigkeit des Polyesters zu dem hydrophilen Sorptionsmittel und eine wirksame Versiegelung des Polyesters, die das Herauslösen der in dem Polyester stets vorhandenen Monomeren und Oligomeren verhindert.

Die Bildung einer so wirksamen Oberfläche kann beispielsweise auf der Hydrolyse von Verbindungen von Übergangselementen der IV. Gruppe, z.B. des Titans beruhen<sup>33</sup>, wie es in Fig. 3 bei der Polymerisation einer intermediär entstehenden Orthotitansäure zu ersehen ist. Fig. 4 zeigt den schematisierten strukturellen Aufbau der drei Beschichtungsunterlagen: links ein Alkalioxid-Kieselsäure-Glas mit ungeordnetem Raumnetz der  $(\text{SiO}_4)$ -Tetraeder, in das die grossen Kationen eingelagert sind; rechts die dem Kieselsäureglas analoge Struktur des amorphen  $\text{TiO}_2$ -Films, dem natürlich andere Kationen fehlen. Bei beiden Materialien muss man sich vorstellen, dass die  $(\text{MeO}_4)$ -Tetraeder an der Oberfläche partiell OH-Gruppen aufweisen, die für die hydrophilen Eigenschaften verantwortlich sind. Das gleiche gilt für die Aluminiumoxid-Oberfläche, die in der Mitte dargestellt ist. Die kleinen Aluminiumionen sind unmittelbar von Sauerstoffionen und gelegentlich, besonders an der äussersten Oberfläche, von Hydroxylionen umgeben. Es zeigt sich weitgehende Übereinstimmung der Oberflächenbeschaffenheit der drei Beschichtungsunterlagen Glas, passiviertes Aluminium und dem mit einem Titandioxidfilm versiegelten Polyester. Alle drei Träger stimmen darin überein, dass die in überwiegender Masse anorganischen Sorptionsschichten auf anorganischem Haftgrund aufgebracht sind.

Die Wirkung der anorganischen Polyesterversiegelung sei an einigen Beispielen gezeigt (Fig. 5). Es wurde links auf einer unbehandelten, rechts auf einer versiegelten Polyesterfolie des gleichen Typs dieselbe, mit polymerem Binder versehene Fluoreszenz-Kieselgelmasse aufgetragen. Anschliessend wurde einmal mit Chloroform bis zur Höhe von 10 cm entwickelt. Man erkennt auf dem linken Abschnitt deutlich die UV-absorbierende Front der in Chloroform löslichen Monomeren und Oligomeren aus dem Polyester. Die von unten nach oben verlaufenden unregelmässigen Zonen und die nicht gleichmässige Ausbildung der Front kommt dadurch zustande, dass die Schicht zudem noch schlecht haftet und durch das Chloroform z. T. abgelöst wird. Auf der versiegelten Folie im rechten Abschnitt verhindert der zusammenhängende amorphe anorganische Film das Eindringen des Fließmittels in den Polyester und unterbindet damit das unerwünschte Herauslösen der störenden Monomeren und Oligomeren.

In der Fig. 6 wird im linken Abschnitt zusätzlich eine Polyesterfolie gezeigt, die

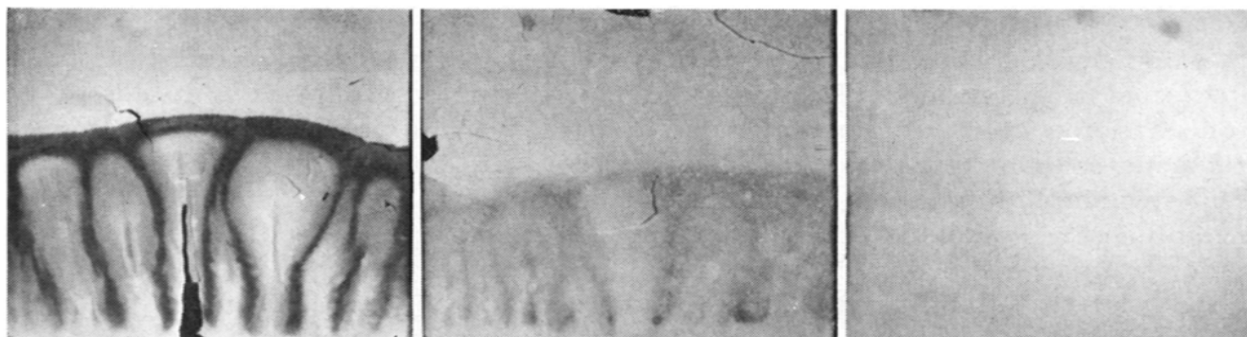


Fig. 6. DC-Entwicklungen an Kieselgelschichten auf verschiedenen Polyester-Unterlagen. Linke Seite hydrolysierte Polyesterfolie; in der Mitte unbehandelte Polyesterfolie; rechte Seite versiegelte Polyesterfolie; einmalige Entwicklung mit Chloroform 10 cm hoch.

zur Erzielung einer besseren Haftfestigkeit vor der Beschichtung mit einer 20%igen Lösung von Trichloressigsäure in Methyläthylketon behandelt war. Dadurch wird die Haftfestigkeit der wässrigen Suspension auf Polyester zwar wesentlich verbessert, gleichzeitig wird aber der unerwünschte Anteil der löslichen Polymeren-Abbauprodukte auf ein Mehrfaches erhöht. Die UV-absorbierende Front wäre noch stärker, wenn nicht das Fliessmittel Chloroform die Kieselgelschicht etwas von der Polyesterfolie abgehoben und so nur gewisse Rinnen zum Aufsteigen freigegeben hätte.

Wie zu erwarten war, bringt vorheriges Anrauen der Polyesterfolie zwar den vermeintlichen Vorteil der besseren Haftfestigkeit, gleichzeitig werden aber durch die vergrößerte Oberfläche mehr Monomeren- und Oligomerenanteile freigelegt, die beim Entwickeln eine breite unerwünschte UV-absorbierende Front bilden (Fig. 7). Beide Folien, auf dem linken Abschnitt die unbehandelte, auf dem rechten die versiegelte, wurden vor dem Beschichten je zur Hälfte mit Schmirgelpapier aufgeraut. Dadurch wurde selbstverständlich auch die Versiegelung verletzt, so dass die Monomeren austreten konnten.

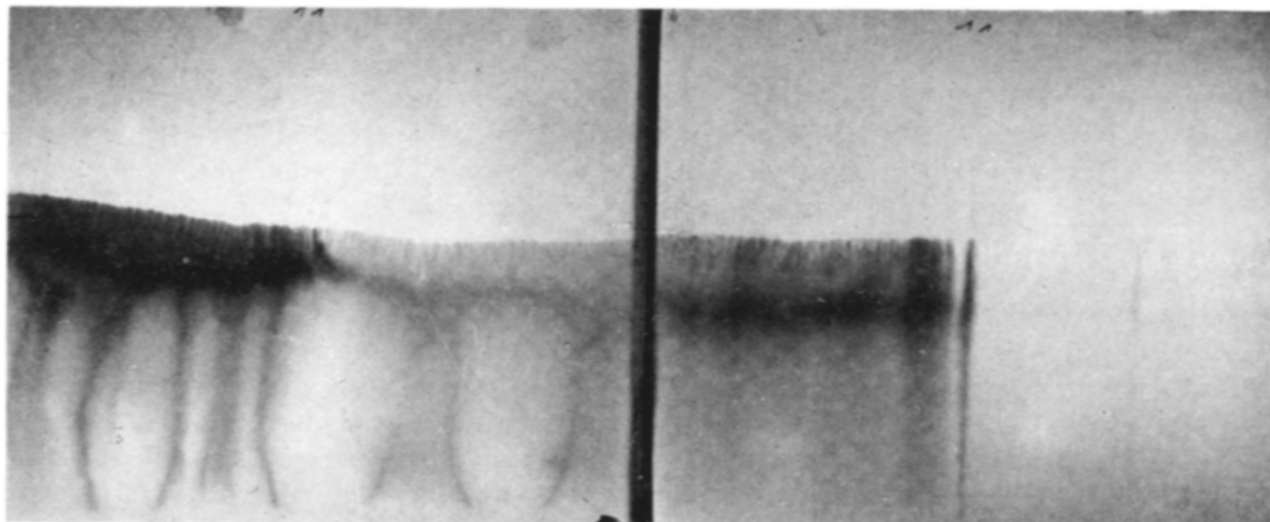


Fig. 7. DC-Entwicklungen an Kieselgelschichten auf verschiedenen Polyester-Unterlagen. Linker Abschnitt linke Seite chemisch unbehandelte aufgeraute Polyesterfolie; linker Abschnitt rechte Seite chemisch unbehandelte nicht aufgeraute Polyesterfolie; rechter Abschnitt linke Seite versiegelte aufgeraute Polyesterfolie; rechter Abschnitt rechte Seite versiegelte nicht aufgeraute Polyesterfolie; einmalige Entwicklung mit Chloroform 10 cm hoch.

Auch der Versuch, bei einer nicht versiegelten Polyesterfolie durch Vorentwickeln vor der eigentlichen Trennung die unerwünschten Monomeren an der Front zu konzentrieren, führt zu keinem Erfolg, da bei jeder Entwicklung durch das Fliessmittel neue Monomerenanteile freigelegt werden, die dann bei der nächsten Entwicklung wieder stören. Dieses Ergebnis erkennt man aus Fig. 8. Eine mit indikatorhaltigem Kieselgel beschichtete, nicht versiegelte Polyesterfolie wurde fünfmal hintereinander bis zu verschiedenen Höhen mit Chloroform entwickelt, das erste Mal auf 15 cm, das letzte Mal auf 5 cm. An den Fluoreszenz-Löschzonen sieht man, dass stets wieder neue Monomerenanteile aus der Polyesterfolie gelöst werden.

Dass die Zonen der aus der Folie herausgelösten Monomeren den Substanznachweis sehr stören und bei ungünstigen  $R_F$ -Werten ganz vereiteln, wird aus Fig. 9



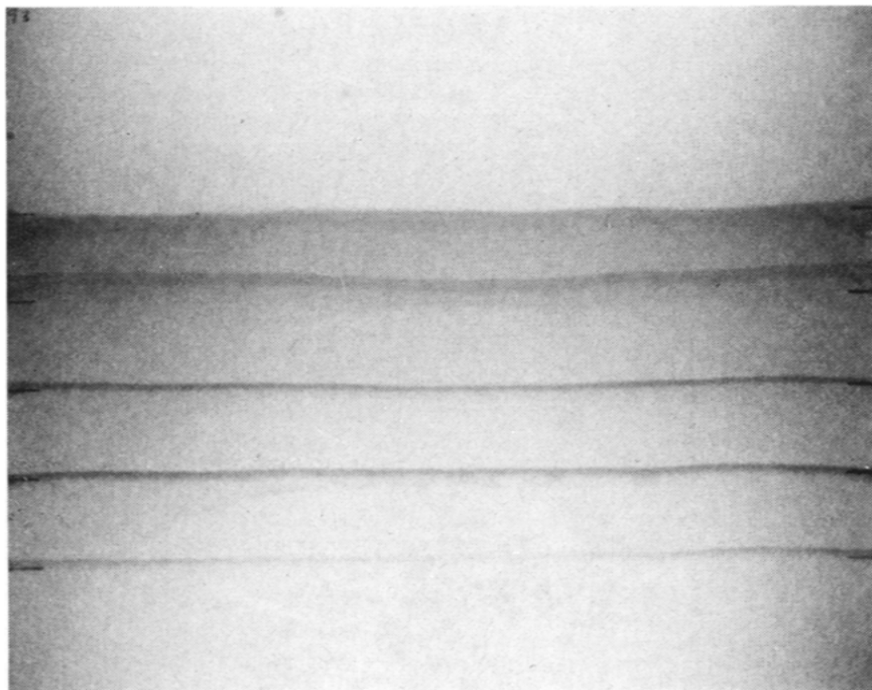


Fig. 8. Mehrmalige DC-Entwicklungen an Kieselgelschichten auf unbehandelter Polyesterfolie. Einmalige bis fünfmalige Entwicklung mit Chloroform 12.5 cm, 10 cm, 7.5 cm, 5 cm bzw. 2.5 cm hoch.

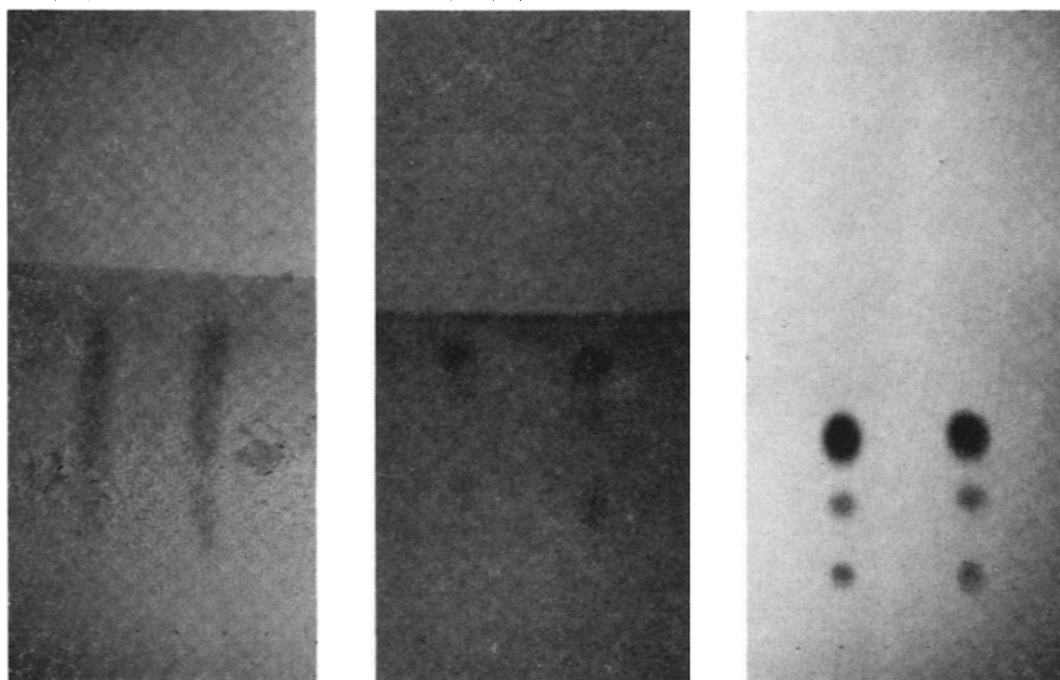


Fig. 9. DC-Trennungen von Steroiden an verschiedenen Kieselgel-Fertigfolien. Linke Seite Handelsprodukt I, in der Mitte Handelsprodukt II, rechte Seite Handelsprodukt III auf versiegelter Polyesterfolie; einmalige Entwicklung mit Chloroform-Methanol (93:7) 10 cm hoch.

TABELLE I

FLUORESZENZMESSUNGEN<sup>a</sup> AN KIESELGELSCHICHTEN AUF VERSCHIEDEN BEHANDELTEN POLYESTERFOLIEN

Vorbehandlung der Folie	Polyesterfolie unversiegelt			Polyesterfolie versiegelt			Beständigkeitsfaktor der versiegelten zur unversiegelten Folie
	vor Entwicklung (Skalenteile)	nach Entwicklung <sup>b</sup> (Skalenteile)	Prozentuale Abnahme	vor Entwicklung (Skalenteile)	nach Entwicklung <sup>b</sup> (Skalenteile)	Prozentuale Abnahme	
Keine Vorbehandlung	54.5	38.0	30.3	50.2	48.2	4.0	7.6
Wasserdampf 48 Std.	52.5	41.5	21.0	55.6	53.5	3.6	5.8
Ammoniak gasförmig 48 Std.	54.0	43.5	19.4	48.5	44.5	8.2	2.4
Salzsäure gasförmig 48 Std.	53.0	39.5	25.5	54.5	44.0	19.3	1.3
2 Stdg. Erhitzen auf 120°	54.0	38.0	29.6	58.0	56.0	3.4	8.7
2 Stdg. Bestrahlen, UV 366 nm	50.5	39.5	21.8	52.0	51.0	1.9	11.5

<sup>a</sup>  $\lambda_F = 523 \text{ nm}$  (Anregung Hg 254).<sup>b</sup> Einmalige Entwicklung mit  $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$  (93:7) 10 cm hoch. Siehe Text.

erkenntlich, bei der unter gleichen Bedingungen durch einmalige Entwicklung mit Chloroform-Methanol (93:7) einige Steroide auf drei verschiedenen Folien getrennt werden sollten. Nur auf der Polyesterfolie mit anorganischer Versiegelung im rechten Abschnitt ist der Nachweis nicht behindert. An dieser Folie ist keine Fluoreszenzminderung zwischen dem oberen Teil der Folie, die nicht mit dem Fließmittel in Berührung kam, und dem unteren Teil erkennbar.

Tabelle I zeigt, dass die Stabilität des Polyesters gegen hydrolytisch, thermisch und durch Strahlung induzierten Abbau<sup>34</sup>, wie er bei der Chromatographie durch die Einwirkung von Fließmitteln und Sprühreagenzien eintreten kann, durch die anorganische Versiegelung wesentlich erhöht wird. Zur Verdeutlichung dieser Verhältnisse wurden jeweils unversiegelte sowie versiegelte Polyesterfolien des gleichen Typs verschiedenen Vorbehandlungen unterzogen, wie 48-stdg. Einwirkung von Wasserdampf, von gasförmigem Ammoniak, von gasförmiger Salzsäure, 2-stdg. Erhitzen auf 120° und 2-stdg. Bestrahlen mit langwelligem UV-Licht. Danach wurden die Folien mit demselben Fluoreszenzindikator-haltigen Kieselgel beschichtet. Die Folien wurden einmal mit einem Chloroform-Methanol-Gemisch 10 cm hoch entwickelt. Anschliessend wurden die Fluoreszenzen der vom Fließmittel durchlaufenen unteren und der vom Fließmittel nicht durchlaufenen oberen Schichtzone gemessen, wobei die Zonen der in der Fließmittelfront angehäuften Monomeren unberücksichtigt blieben. Aus der berechneten prozentualen Fluoreszenzabnahme jeweils vor und nach der Entwicklung ergaben sich folgende interessante Daten:

Ohne jede zusätzliche Vorbehandlung wurde auf der unversiegelten Folie eine Fluoreszenzabnahme von 30.3%, auf der versiegelten Folie eine solche von nur 4.0% festgestellt. Daraus wurde ein Beständigkeitsfaktor der versiegelten zur unversiegelten Folie von 7.6 errechnet. Etwas geringer, aber noch fast gleich hoch ist das Zahlenverhältnis nach 48-stdg. Vorbehandlung der Folie mit Wasserdampf. Die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak und besonders von gasförmiger Salzsäure verringern die Schutzwirkung des polymeren anorganischen Films, die im Vergleich zur unbehandel-

ten Folie trotzdem noch deutlich nachweisbar ist. Vorhergehendes 2-stdg. Erhitzen verändert weder die Stabilität der unversiegelten, noch der versiegelten Folie, während vorhergehendes Bestrahlen der versiegelten Folie eine noch grössere Beständigkeit verleiht; der Beständigkeitsfaktor beträgt in diesem Falle sogar 11.5.

Eine für den Anwender wichtige Beurteilung der Polyesterfolien besteht darin, dass man nach dem Entwickeln mit verschiedenen Fliessmitteln die Fluoreszenzintensitäten auf der gesamten Platte von der Unterkante bis zur Oberkante misst. In Fig. 10 sind die Original-Messergebnisse dreier Reihen verschiedener DC-Polyester-Fertigfolien, die mit Fluoreszenzindikator-haltigem Kieselgel beschichtet sind, gegenübergestellt, wobei nach Anregung mit Hg von 254 nm je nach Indikator bei 585 nm bzw. bei 523 nm gemessen wurde. Zum besseren Vergleich der für die drei Folienarten unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten wurden bei den Messungen etwa gleiche Empfindlichkeiten zugrunde gelegt. In den Diagrammen ist die Steigrichtung des Fliessmittels von rechts nach links anzunehmen, die Fliessmittelfront ist durch einen

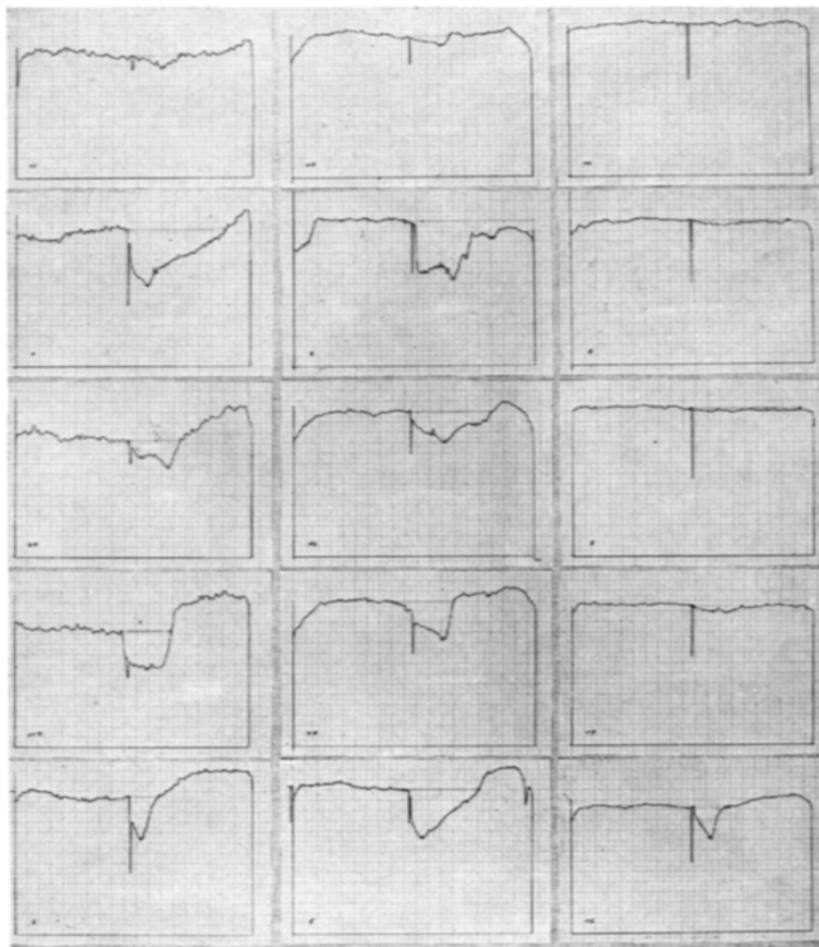


Fig. 10. Fluoreszenzmessungen an Kieselgel-Fertigfolien nach dem Entwickeln mit verschiedenen Fliessmitteln (Original-Messkurven). Linke senkrechte Reihe = Handelsprodukt I, mittlere senkrechte Reihe = Handelsprodukt II, rechte senkrechte Reihe = Handelsprodukt III mit versiegelter Polyesterfolie; jeweils einmalige Entwicklung 10 cm hoch mit Benzol (waagerechte Reihe 1), mit Chloroform (waagerechte Reihe 2), mit Äther (waagerechte Reihe 3), mit Äthylacetat (waagerechte Reihe 4) und mit Methanol-Essigsäure-Wasser (70:10:20) (waagerechte Reihe 5).

Bleistiftstrich gekennzeichnet, der bei der Messung aber nicht mit ausgewertet wurde. Es wurde mit verschiedenen Fließmitteln jeweils unter gleichen Bedingungen entwickelt.

Bei der Entwicklung mit Benzol (waagerechte Reihe 1) sind bei den Fertigfolien I und II geringe UV-Absorptionszonen bei den  $R_F$ -Werten zwischen 0.7 und 1.0 zu erkennen, durch die aber die qualitative Auswertung sicherlich nicht beeinflusst wird. Dagegen zeigt das nächste Fließmittel Chloroform (waagerechte Reihe 2) bei den Fertigfolien I und II sehr starke UV-Absorptionszonen fast im ganzen Entwicklungsbereich, wobei bei II mehrere Schwerpunkte auftreten. Die 3. waagerechte Reihe zeigt die Diagramme, die mit Äther, die 4. waagerechte Reihe die Diagramme, die mit Äthylacetat erhalten worden sind. Auch bei diesen beiden Fließmitteln sind die UV-Absorptionszonen bei den Folien I und II beträchtlich stark und etwa auf den halben Entwicklungsbereich ausgedehnt. Demgegenüber sind die UV-Absorptionszonen in diesen vier neutralen Fließmitteln bei der versiegelten Folie III nicht oder kaum messbar. Bei den Fließmitteln der 3. und der 4. waagerechten Reihe ist bei der Folie I in dem unteren Bereich noch eine deutliche Zunahme der Fluoreszenzintensität bemerkenswert. Es werden also durch das Fließmittel in der Schicht enthaltene UV-absorbierende Zusatzstoffe mit entwickelt, die sich im oberen Bereich als unerwünschte Schmutzzone zeigen. Dieser Effekt tritt bei dem polaren sauren Fließmittelgemisch Methanol-Essigsäure-Wasser (70:10:20) (waagerechte Reihe 5) zusätzlich auch bei der Folie II und sehr viel geringer bei der Folie III auf. Auch die versiegelte Folie III zeigt hier erstmals im oberen Fließmittelbereich eine deutliche UV-Absorptionszone, was aus der vorher gezeigten Tabelle der Stabilität des Polyesters zu erwarten war. Die Diagramme zeigen anschaulich, dass für quantitative Bestimmungen, gleichgültig ob in direkter oder indirekter Messung, sämtliche Folien, aus denen irgendwelche Bestandteile eluiert werden, ungeeignet sind.

Die zahlenmäßige Auswertung dieser Fluoreszenzmessungen an verschiedenen DC-Polyesterfolien nach dem Entwickeln mit verschiedenen Fließmitteln ist in Tabelle II aufgezeichnet, wobei man die Fluoreszenzabnahme als Mass für die in dem betreffenden Chromatogramm vorhandene Fremdstoffmenge ansehen kann. Man erkennt, dass bei ungünstigen DC-Polyesterfolien die Fluoreszenzabnahme, bezogen auf den von dem Fließmittel durchdrungenen Gesamtbereich bis 18%, bezogen auf einen Teilbereich, der meist an der Fließmittelfront endet, bis 23% und bezogen auf einzelne Peaks sogar bis 52% beträgt. Der Vorzug der versiegelten Polyesterfolie zeigt sich besonders bei neutralen Fließmitteln, wobei die Polarität unterschiedlich sein kann. Die herausgelöste Fremdstoffmenge beträgt hier im Durchschnitt nur 1/10 der unversiegelten Folien und ist daher zu vernachlässigen. Bei Verwendung von polaren sauren oder alkalischen Fließmitteln ist die Schutzwirkung der anorganischen Versiegelung im Bereich der  $R_F$ -Werte 0.7–1.0 nicht mehr voll gewährleistet, aber im Vergleich zu den unversiegelten Folien noch vorhanden.

Bei der Frage, ob man in der DC neben Glas auch einen anderen Träger empfehlen kann, ist die Beurteilung der Beständigkeit der betreffenden Beschichtungsunterlage gegen diverse Fließmittel, Sprühreagenzien und Imprägnierungsmittel von ausschlaggebender Bedeutung. Dazu wurden die reinen Träger, also Folien aus passiviertem Aluminium sowie Polyesterfolien mit anorganischer Versiegelung folgenden Versuchsbedingungen unterworfen:

bei Fließmitteln einständige Einwirkung bei Raumtemperatur,

TABELLE II

FLUORESZENZMESSUNGEN<sup>a</sup> AN KIESELGEL-FERTIGFOLIEN<sup>b</sup> NACH DEM ENTWICKELN<sup>c</sup> MIT VERSCHIEDENEN FLIESSMITTELN

Fließmittel	DC-Fertigfolie	Fluoreszenzabnahme		
		Im Gesamtbereich	Im Teilbereich	Im Maximum
Benzol	I	1.8 %/0-100 mm	4.7 %/61-100 mm	10.8 %/75 mm
	II	1.5 %/0-100 mm	4.8 %/68-100 mm	6.5 %/74 mm
	III <sup>d</sup>	0 %/0-100 mm	—	—
Chloroform	I	16.8 %/0-100 mm	21.3 %/21-100 mm	31.6 %/77 mm 40.6 %/84 mm
	II	18.0 %/0-100 mm	18.0 %/ 0-100 mm	12.8 %/34 mm 26.2 %/55 mm 40.5 %/65 mm 36.2 %/89 mm
	III	1.6 %/0-100 mm	2.0 %/20-100 mm	—
Chloroform-Methanol (93:7)	I	15.0 %/0-100 mm	20.0 %/25-100 mm	36.1 %/83 mm
	II	15.5 %/0-100 mm	15.8 %/ 2-100 mm	13.3 %/44 mm 24.4 %/73 mm 31.9 %/94 mm
	III	0.6 %/0-100 mm	2.1 %/74-100 mm	4.1 %/87 mm
Äther	I	5.6 %/0-100 mm	13.3 %/58-100 mm	23.0 %/67 mm 15.0 %/90 mm
	II	7.9 %/0-100 mm	11.9 %/34-100 mm	9.3 %/47 mm 20.7 %/72 mm
	III	1.3 %/0-100 mm	1.4 %/11-100 mm	—
Äthylacetat	I	9.1 %/0-100 mm	22.8 %/60-100 mm	32.8 %/80 mm
	II	6.6 %/0-100 mm	13.0 %/49-100 mm	26.4 %/57 mm
	III	1.1 %/0-100 mm	2.8 %/60-100 mm	4.4 %/72 mm 3.7 %/84 mm
Methanol-Essigsäure-Wasser (70:10:20)	I	4.2 %/0-100 mm	17.6 %/76-100 mm	30.4 %/90 mm
	II	10.9 %/0-100 mm	17.8 %/39-100 mm	33.6 %/85 mm
	III	3.8 %/0-100 mm	13.0 %/71-100 mm	24.6 %/86 mm
Methanol-NH <sub>3</sub> 25 %-Wasser (70:20:10)	I	3.9 %/0-100 mm	15.1 %/74-100 mm	24.4 %/89 mm
	II	9.7 %/0-100 mm	11.8 %/18-100 mm	4.2 %/24 mm 51.7 %/83 mm
	III	3.8 %/0-100 mm	19.8 %/81-100 mm	29.8 %/93 mm

<sup>a</sup>  $\lambda_F = 585$  nm bzw. 523 nm (Anregung Hg 254).

<sup>b</sup> Die verwendeten DC-Fertigfolien des Handels sind mit Fluoreszendikator-haltigem Kieselgel beschichtet.

<sup>c</sup> Einmalige Entwicklung 100 mm hoch.

<sup>d</sup> Polyesterfolie mit amorphem polymeren TiO<sub>2</sub>-Film versiegelt.

bei Sprühreagenzien fünfminütige Einwirkung und Nachbehandlung je nach Vorschrift,

bei Imprägnierungsmitteln fünfminütige Einwirkung.

Es wurden etwa 70 Fließmittel, etwa 90 Sprühreagenzien und einige Imprägnierungsmittel getestet, wobei von vornherein nur solche Kombinationen ausgewählt worden waren, bei denen evtl. eine Unbeständigkeit des Trägers zu erwarten war.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen III-V zusammengestellt. Die Überprüfung der beiden Träger Aluminium und Polyester ergab völlige Beständigkeit gegen alle Chlorkohlenwasserstoff-haltigen Fließmittel, gegen alle gebräuchlichen Fließmittel, die organische Säuren, die Pyridin oder Diäthylamin enthalten, sowie gegen weitere

TABELLE III

BESTÄNDIGKEIT DER BESCHICHTUNGSUNTERLAGEN ALUMINIUM UND POLYESTER GEGEN DIVERSE FLIESSMITTEL

	Alufolie <sup>a</sup>	Plastikfolie <sup>a</sup>
<i>I. Chlorkohlenwasserstoffhaltige Fließmittel</i>		
1 Benzol-Chloroform (50:50)	beständig	beständig
2 Chloroform-Tetrahydrofuran-Methanol (75:20:5)	beständig	beständig
3 Chloroform-Methylenchlorid-Äthylacetat- <i>n</i> -Propanol (45:45:5:5)	beständig	beständig
4 Chloroform-Methanol (50:50)	beständig	beständig
5 Chloroform-Acetonitril (50:50)	beständig	beständig
6 Methylenchlorid-Äthylacetat (80:20)	beständig	beständig
<i>II. Fließmittel mit anorganischen Säuren</i>		
7 Benzol- <i>n</i> -Amylalkohol-konz. Salzsäure (65:30:5)	nicht beständig, nicht brauchbar	beständig
8 Aceton-4 <i>M</i> Salzsäure (97:3)	beständig	beständig
9 <i>n</i> -Butanol-2 <i>N</i> HCl (80:20)	beständig	beständig
10 <i>n</i> -Butanol- <i>n</i> -Propanol-0.1 <i>M</i> HCl (25:50:25)	beständig	beständig
11 Methanol-konz. HCl-Wasser (70:20:10)	nicht beständig, nicht brauchbar	beständig
12 Aceton- <i>n</i> -Butanol-konz. HNO <sub>3</sub> (46:46:8)	beständig	beständig
13 Chloroform-Methanol-0.1 <i>N</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (60:35:5)	beständig	beständig
<i>III. Fließmittel mit organischen Säuren</i>		
14 Hexan-Eisessig (80:20)	beständig	beständig
15 Benzol-Eisessig (80:20)	beständig	beständig
16 Cyclohexan-Chloroform-Eisessig (40:50:10)	beständig	beständig
17 Cyclohexan-Chloroform-Methanol-Eisessig (10:75:10:5)	beständig	beständig
18 Äthylacetat-Methanol-Eisessig (75:20:5)	beständig	beständig
19 <i>n</i> -Butanol-Eisessig (80:20)	beständig	beständig
20 Methanol-Eisessig (90:10)	beständig	beständig
21 Acetonitril-Eisessig (75:25)	beständig	beständig
22 Toluol-Eisessig-Wasser (45:45:10)	beständig	beständig
23 <i>n</i> -Butanol-1 <i>M</i> Essigsäure (83:17)	beständig	beständig
24 <i>n</i> -Butanol-Eisessig-Wasser (40:10:50)	beständig	beständig
25 Äthanol-10 % Essigsäure (90:10)	beständig	beständig
26 Eisessig-Wasser (75:25)	beständig	beständig
27 Eisessig-Wasser-Perhydrol (85:5:10)	beständig	beständig
28 2 <i>N</i> Essigsäure-2 <i>N</i> LiCl (50:50)	beständig	beständig
29 Chloroform- <i>n</i> -Butanol-Aceton-Ameisensäure 85 % (55:15:15:15)	beständig	beständig
30 Chloroform-Butylacetat-Ameisensäure 85 % (35:50:15)	beständig	beständig
31 <i>n</i> -Propanol-Ameisensäure 85 % (80:20)	beständig	beständig
32 <i>tert.</i> -Amylalkohol-Ameisensäure 85 %-Wasser (50:35:15)	beständig	beständig
33 <i>n</i> -Butanol-Methanol-10 % Citronensäure (55:15:30)	beständig	beständig
34 10 % Citronensäure	beständig	beständig
35 10 % Weinsäure	beständig	beständig
<i>IV. Ammoniakhaltige Fließmittel</i>		
36 Chloroform-Isopropanol-Ammoniak 25 % (45:45:10)	beständig	beständig
37 Chloroform-Äthanol-Ammoniak 25 % (85:10:5)	beständig	beständig
38 Chloroform-Methanol-Ammoniak 10 % (60:35:5)	beständig	beständig
39 Butylacetat-Aceton- <i>n</i> -Butanol-Ammoniak 10 % (40:30:20:10)	beständig	beständig
40 Äthylacetat- <i>n</i> -Butanol-Ammoniak 25 % (20:70:10)	beständig	beständig

TABELLE III (Fortsetzung)

	Alufolie <sup>a</sup>	Plastikfolie <sup>a</sup>
41 <i>n</i> -Butanol-Äthanol-0.5 <i>N</i> Ammoniak (70:15:15)	beständig	beständig
42 <i>n</i> -Butanol-Ammoniak 5% (50:50)	beständig	beständig
43 <i>n</i> -Propanol-Ammoniak 10% (95:5)	beständig	beständig
44 <i>n</i> -Propanol-Ammoniak 25% (67:33)	beständig	beständig
45 Äthanol-Wasser-Ammoniak 25% (80:10:10)	beständig	beständig
46 Methanol-Ammoniak 25%-Trichloressigsäure 10%- Wasser (50:15:5:30)	beständig	beständig
47 Ammoniak 10%	nicht ganz be- ständig, brauchbar	beständig
48 Ammoniak 0.5%	nicht ganz be- ständig, brauchbar	beständig
<i>V. Pyridinhaltige Fliessmittel</i>		
49 Petroläther-Pyridin (80:20)	beständig	beständig
50 Heptan-Tetrachlorkohlenstoff-Pyridin (20:65:15)	beständig	beständig
51 Cyclohexan-Chloroform-Pyridin (25:70:5)	beständig	beständig
52 Chloroform-Pyridin (85:15)	beständig	beständig
53 Äthylacetat-Pyridin-Wasser (60:30:10)	beständig	beständig
54 Pyridin-Amylalkohol-Ammoniak 25% (33:33:33)	beständig	beständig
55 Pyridin- <i>n</i> -Butanol-Wasser (33:33:33)	beständig	beständig
56 Pyridin- <i>n</i> -Butanol-Eisessig-Wasser (25:40:5:20 bzw. 5:40:25:30)	beständig	beständig
57 Pyridin- <i>n</i> -Propanol-Eisessig-Wasser (25:40:10:25)	beständig	beständig
58 Pyridin-Eisessig-Wasser (18:2:80)	beständig	beständig
59 Pyridin-Wasser (15:85)	beständig	beständig
<i>VI. Diäthylaminhaltige Fliessmittel</i>		
60 Petroläther-Äthylacetat-Diäthylamin (60:30:10)	beständig	beständig
61 Benzol-Essigsäureäthylester-Diäthylamin (70:20:10)	beständig	beständig
62 Chloroform-Methanol-Diäthylamin (65:25:10)	beständig	beständig
63 Äthanol-Methanol-Diäthylamin (75:15:10)	beständig	beständig
<i>VII. Sonstige Fliessmittel</i>		
64 Petroläther-Äthylacetat (67:33)	beständig	beständig
65 Aceton-Acetonitril (70:30)	beständig	beständig
66 Äthylacetat-Dimethylformamid (75:25)	beständig	beständig
67 Phenol-Wasser (75:25)	beständig	beständig
68 Isopropanol-ges. wässrige Ammoniumsulfatlösung-1 <i>M</i> Natriumcitrat (2:80:18)	beständig	beständig

<sup>a</sup> Es sind die Qualitäten der DC-Alufolien und der DC-Plastikfolien der E. Merck AG Darmstadt zugrunde gelegt. Lieferanten: Anderman and Company Ltd., Tooley Street, London S.E. 1, Great Britain; Brinckmann Instruments Inc., Westbury, N.Y. 11590, U.S.A.; E. Merck AG, 61 Darmstadt, Postfach 4119, B.R.D.

Fliessmittel, von denen eine Komponente aus Äthylacetat, Acetonitril, Phenol oder anorganischen Salzen besteht. Gegen ammoniakhaltige Fliessmittel ist die Polyesterfolie völlig beständig und die Alufolie ebenfalls, sofern eine weitere organische Komponente, z.B. ein Alkohol zugegen ist. Nur in rein wässriger ammoniakhaltiger Lösung ist die Alufolie wegen beginnender Wasserstoffentwicklung nicht ganz beständig, aber noch brauchbar. Gegen gebräuchliche Fliessmittel, die anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure enthalten, ist die Polyesterfolie ebenfalls beständig. Auch die Alufolie wird von derartigen Fliessmitteln nicht angegriffen, sofern das Fliessmittel nicht höherprozentige Salzsäure enthält, die zu starker Wasserstoffentwicklung und damit zur Zersetzung des Aluminiums führt (Tabelle III).

TABELLE IV

BESTÄNDIGKEIT DER BESCHICHTUNGSUNTERLAGEN ALUMINIUM UND POLYESTER GEGEN DIVERSE SPRÜHREAGENZIEEN

	<i>Alufolie<sup>a</sup></i>	<i>Plastikfolie<sup>a</sup></i>
1 Ammoniak [7] <sup>b</sup>	beständig	beständig
2 Ammoniummolybdat-Perchlorsäure [9]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
3 Anilinphthalat [14]	beständig	beständig
4 Anisaldehyd-Schwefelsäure [15]	beständig	beständig
5 Antimon(III)-chlorid [19]	nicht beständig, nicht brauchbar	nicht beständig, nicht brauchbar
6 Antimon(III)-chlorid-Eisessig [20]	nicht beständig, nicht brauchbar	nicht ganz beständig, brauchbar
7 Antimon(V)-chlorid [22]	beständig	beständig
8 Brom 0.5 % in Wasser	beständig	beständig
9 Brom-Fluorescein-Silbernitrat [30]	beständig	nicht ganz beständig, brauchbar
10 Cer(IV)-sulfat-Ammoniumsulfat [39]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
11 Cer(IV)-sulfat-Schwefelsäure [42]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht ganz beständig, brauchbar
12 Chloramin-T-Trichloressigsäure [45]	beständig	nicht ganz beständig, brauchbar
13 Chlorsulfonsäure-Eisessig [49]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht ganz beständig, brauchbar
14 Chlor-Tolidin [50]	beständig	beständig
15 Chromschwefelsäure [52]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
16 Diazotierung und Kupplung mit $\alpha$ -Naphthol [57]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
17 2,6-Dibromchinonchlorimid [58]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
18 2,6-Dichlorchinonchlorimid [59]	beständig	beständig
19 2',7'-Dichlorfluorescein [60]	beständig	beständig
20 2,6-Dichlorphenol-Indophenol-Natrium [61]	beständig	beständig
21 4-Dimethylaminobenzaldehyd-Eisessig-Phosphorsäure [65]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
22 4-Dimethylaminobenzaldehyd-Salzsäure [66]	beständig	beständig
23 3,5-Dinitrobenzoesäure [73]	beständig	beständig
24 2,4-Dinitrophenylhydrazin [76]	beständig	beständig
25 $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyl-Eisen(III)-chlorid [84]	beständig	beständig
26 Dragendorffs Reagenz für Polyäthylenglykole [86]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
27 Dragendorffs Reagenz nach Munier [88]	beständig	beständig
28 Dragendorffs Reagenz nach Munier und Macheboeuf [89]	beständig	beständig
29 Dragendorffs Reagenz nach Thies, Reuther und Vagujfalvi [90]	beständig	beständig
30 Eisen(III)-chlorid 5 % in Methanol	beständig	beständig
31 Eisen(III)-chlorid-Jod [94]	beständig	beständig
32 Eisen(III)-chlorid-Perchlorsäure [95]	beständig	nicht ganz beständig, brauchbar
33 Eisen(III)-chlorid-Sulfosalicylsäure [99]	beständig	beständig
34 Fluorescein [102]	beständig	beständig
35 Fluorescein-Brom [104]	beständig	beständig
36 Formaldehyd-Schwefelsäure [111]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht beständig, nicht brauchbar
37 4-Hydroxybenzaldehyd-Schwefelsäure [118]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig



TABELLE IV (Fortsetzung)

	<i>Alufolie<sup>a</sup></i>	<i>Plastikfolie<sup>a</sup></i>
38 Isatin-Schwefelsäure [124]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht beständig, nicht brauchbar
39 Jod [126]	beständig	beständig
40 Jod-Kaliumjodid, neutral [128]	beständig	beständig
41 Jod-Kaliumjodid, sauer [129]	beständig	beständig
42 Kaliumhexacyanoferrat(III) [135]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
43 Kaliumhexacyanoferrat(III)-Eisen- (III)-chlorid [136]	beständig	beständig
44 Kaliumjodoplatinat [140, 141]	beständig	beständig
45 Kaliumpermanganat, alkalisch [142]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
46 Kaliumpermanganat, neutral [144]	beständig	beständig
47 Kaliumpermanganat 0.5 % in Wasser	beständig	beständig
48 Kaliumpermanganat-Schwefelsäure [145]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht beständig, nicht brauchbar
49 Kobalt(II)-nitrat-Ammoniak [147]	beständig	beständig
50 Kupfer(II)-chlorid [150]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
51 Molybdatophosphorsäure [158]	beständig	beständig
52 Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) Natriumsalz [161]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
53 $\alpha$ -Naphthol-Schwefelsäure [163]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht ganz beständig, brauchbar
54 Naphthoresorcin-Schwefelsäure [165]	beständig	beständig
55 Natriummetaperjodat-Benzidin [168]	beständig	beständig
56 Ninhydrin [176]	beständig	beständig
57 Nitroprussid-Natrium-Acetaldehyd [183]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
58 Perchlorsäure [193]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht ganz beständig, brauchbar
59 Perchlorsäure 70 % in Wasser	beständig	beständig
60 Phosphorsäure [200]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
61 Phosphorsäure-Brom [201]	nicht beständig, nicht brauchbar	beständig
62 Quecksilber(I)-nitrat [207]	beständig	beständig
63 Rhodamin B [212]	beständig	beständig
64 Salpetersäure 65 % in Wasser	beständig	beständig
65 Salzsäure 25 % in Wasser	nicht beständig, nicht brauchbar	beständig
66 Schwefelsäure 5 % in Äthanol, 5 min 110° [217 B]	beständig	beständig
67 Schwefelsäure 5 % in Essigsäure- anhydrid, 5 min 110° [217 D]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht ganz beständig, brauchbar
68 Schwefelsäure 10 % in Wasser	beständig	beständig
69 Schwefelsäure 10 % in Methanol	beständig	beständig
70 Schwefelsäure 40 % in Wasser	beständig	beständig
71 Schwefelsäure 40 % in Methanol	beständig	beständig
72 Schwefelsäure 50 % in Wasser	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht ganz beständig, brauchbar
73 Schwefelsäure 50 % in Wasser, 5 min 120°	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht ganz beständig, brauchbar
74 Schwefelsäure 50 % in Methanol	beständig	beständig
75 Schwefelsäure 50 % in Methanol, 5 min 120°	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
76 Schwefelsäure konzentriert	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht beständig, nicht brauchbar

(Fortsetzung auf S. 180)

TABELLE IV (Fortsetzung)

	Alufolie <sup>a</sup>	Plastikfolie <sup>a</sup>
77 Schwefelsäure konzentriert, 5 min 120°	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht beständig, nicht brauchbar
78 Schwefelsäure-Hypochlorit [218]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
79 Schwefelsäure-Salzsäure 95/5	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht beständig, nicht brauchbar
80 Silbernitrat-Ammoniak [220]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
81 Silbernitrat-Wasserstoffsuperoxid [229]	beständig	nicht ganz beständig, brauchbar
82 Toluolsulfonsäure [238]	beständig	beständig
83 Trichloressigsäure [239]	beständig	beständig
84 Vanillin-Phosphorsäure [246]	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
85 Vanillin-Schwefelsäure [247]	nicht ganz beständig, brauchbar	nicht beständig, nicht brauchbar
86 Wolframatophosphorsäure [251]	beständig	beständig
87 Zimtaldehyd-Essigsäureanhydrid- Schwefelsäure [253]	beständig	beständig

<sup>a</sup> Es sind die Qualitäten der DC-Alufolien und der DC-Plastikfolien der E. Merck AG Darmstadt zugrunde gelegt.

<sup>b</sup> Die Sprühreagenzien-Numerierung in eckigen Klammern entspricht dem Laboratoriumshandbuch über Dünnschicht-Chromatographie von E. STAHL, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1967, S. 813-859.

Die Alufolie ist als Träger nicht zu verwenden, wenn als Sprühreagenzien Antimon(III)-chlorid, konz. Salzsäure oder Phosphorsäure-Brom vorgesehen sind und die Polyesterfolie ist zu vermeiden, wenn der Nachweis mit Antimon(III)-chlorid, mit Formaldehyd-Schwefelsäure, mit Isatin-Schwefelsäure, mit Kaliumpermanganat-Schwefelsäure, mit konz. Schwefelsäure, mit salzsäurehaltiger Schwefelsäure und mit Vanillin-Schwefelsäure geführt werden soll. Bei den Sprühreagenzien, gegen die die Alufolie oder die Polyesterfolie nicht ganz beständig, aber noch brauchbar sind, handelt es sich meist um säurehaltige Reagenzien (Tabelle IV).

Beide Unterlagen sind beständig gegen die gebräuchlichen Imprägnierungsmittel Dimethylformamid, Borsäure, Paraffin oder Silbernitrat. Nur bei Verwendung von Quecksilber(II)-chlorid ist Aluminium wegen der Zementierung durch Amalgam- und Aluminiumhydroxidbildung natürlich nicht geeignet (Tabelle V).

Auf Grund der Untersuchungen über die Beständigkeit der Trägermaterialien lässt sich zusammenfassend sagen, dass man bei Benutzung von Folien aus passiviertem Aluminium und von Polyesterfolien mit anorganischer Versiegelung in der Wahl des Fließmittels und des Imprägnierungsmittels praktisch kaum eingeschränkt ist, während man beim Substanznachweis mit säurehaltigen Reagenzien einer gewissen Einschränkung unterliegt.

Nach Erörterung der Eigenschaften der verschiedenen Beschichtungsunterlagen und ihres Einflusses auf die DC stellt sich für den Anwender von Fertigpräparationen die Frage, wann die eine und wann die andere Beschichtungsunterlage zu bevorzugen ist. Dabei soll vorausgesetzt werden, dass hinsichtlich der Qualität der Beschichtung, die ja von dem verwendeten Sorptionsmittel, dem Bindemittel und der maschinellen Belegung abhängig ist, zwischen den Sorten kein Unterschied be-

TABELLE V

BESTÄNDIGKEIT DER BESCHICHTUNGSUNTERLAGEN ALUMINIUM UND POLYESTER GEGEN DIVERSE IMPRÄGNIERUNGSMITTEL

	<i>Alufolie<sup>a</sup></i>	<i>Plastikfolie<sup>a</sup></i>
1 Flüssiges Paraffin 5% in Äther	beständig	beständig
2 Dimethylformamid 20% in Äther	beständig	beständig
3 Kaliumhydrogensulfat 0.1 M bzw. 1 M	beständig	beständig
4 Natronlauge 0.1 N bzw. 1 N	nicht ganz beständig, brauchbar	beständig
5 Borsäure 0.1 M bzw. 1 M	beständig	beständig
6 Quecksilber (II)-chlorid 10% in Methanol	nicht beständig, nicht brauchbar	beständig
7 Silbernitrat 5% bzw. 20% in Methanol-Wasser	beständig	beständig

<sup>a</sup> Es sind die Qualitäten der DC-Alufolien und der DC-Plastikfolien der E. Merck AG, Darmstadt zugrunde gelegt.

steht, was dank der Versiegelung mit einem hydrophilen anorganischen polymeren Film auch für die Polyesterfolie gilt.

Bei Verwendung von DC-Fertigplatten steht dem Benutzer eine starre, plane, gegen Fliessmittel und Reagenzien völlig inerte Glasunterlage in verschiedenen Grössen, vorwiegend im Format 20 cm × 20 cm zur Verfügung. Mit Hilfe eines einfachen Glasschneiders lässt sich die Platte in Formate gewünschter Grösse abteilen. Sie wird meist in aufsteigender DC-Technik benutzt. Der Substanznachweis ist auch in Durchsicht und die quantitative photometrische Auswertung in Transmission möglich. Die Platte ist zur DC-Elektrophorese geeignet.

Die DC-Alufolie stellt eine zugleich steife wie flexible Folie dar. Sie ist in dem Format 20 cm × 20 cm sowie in dem Rollenformat 20 cm × 500 cm im Handel, von dem sich der Benutzer mit Schere oder einfacher Schneidemaschine Stücke im gewünschten Format abteilen kann. Die Folie ist für alle DC-Techniken beliebig zu verwenden. Dank der Reflexion der Aluminiumunterlage ist die remittierende Fluoreszenzintensität des dem Sorptionsmittel zugesetzten Indikators um etwa 10% höher als bei der Plastikfolie und der Glassplatte. Der Substanznachweis in Durchsicht und die photometrische Auswertung in Transmission, die weniger wichtig ist, sind auf der Alufolie nicht möglich; auch zur DC-Elektrophorese ist die Folie nicht geeignet. Sie gestattet eine einfache Dokumentation. Während man in der Wahl des Fliessmittels praktisch frei ist, bestehen beim Substanznachweis mit säurehaltigen Reagenzien gewisse Einschränkungen. Die DC-Alufolie stellt das preisgünstigste Fertigpräparat dar.

In der DC-Plastikfolie liegt ebenfalls eine zugleich steife wie flexible Folie in dem Format 20 cm × 20 cm sowie in dem Rollenformat 20 cm × 500 cm vor. Auch diese Folie ist für alle DC-Entwicklungstechniken anwendbar. Für qualitative Bestimmungen bestehen in der Wahl des Fliessmittels praktisch keine Einschränkungen, für Bestimmungen mit quantitativer Auswertung sind polare saure oder alkalische Fliessmittel weniger geeignet. Bei dem Substanznachweis mit säurehaltigen Reagenzien sind gewisse Einschränkungen geboten. Der Substanznachweis ist in Durchsicht und die photometrische Auswertung in Transmission möglich. Die Folie ist auch zur Elektrophorese geeignet, sie gestattet eine einfache Dokumentation.

Abschliessend lässt sich sagen, dass bei gleichwertigen chromatographischen Eigenschaften alle drei DC-Fertigpräparationen für sich betrachtet je nach Verwendungszweck einzelne Vorzüge aufweisen. Das gleichzeitige Angebot von DC-Fertigpräparationen auf Glas, auf Aluminium und auf Polyester erscheint daher für den Anwender berechtigt.

## DANK

Herrn H. BAUSCH und Herrn H. HEINZ danken wir für die chromatographische und die technische Mitarbeit, Herrn R. KLAUS für die Fluoreszenzmessungen.

## ZUSAMMENFASSUNG

Eigenschaften, Vorzüge und Nachteile der in der DC, insbesondere bei Fertigpräparationen verwendeten Beschichtungsunterlagen Glas, Aluminium und Polyester werden miteinander verglichen. Durch Belegen der Polyesterfolie z.B. mit einem polymeren Titandioxidfilm wird die erforderliche Haftfestigkeit des hydrophilen Sorptionsmittels zu dem lipophilen Polyester erzielt; gleichzeitig wird eine Versiegelung erreicht, die das Herauslösen von Monomeren und Oligomeren aus dem Polyester verhindert. Zur Bewertung der DC-Fertigfolien dienen Vergleichsmessungen der Fluoreszenzintensitäten vor und nach dem Entwickeln mit verschiedenen Fließmitteln. In der Oberflächenbeschaffenheit zeigen die speziellen Folien aus passiviertem Aluminium und aus versiegeltem Polyester weitgehende Übereinstimmung mit Glas, so dass man bei ihrer Benutzung in der Wahl des Fließmittels und beim Substanznachweis praktisch kaum eingeschränkt ist.

## LITERATUR

- 1 G. V. MARINETTI, in A. T. JAMES UND L. J. MORRIS (Herausgeber), *New Biochemical Separations*, Van Nostrand, London, 1964, S. 339-377.
- 2 J. BORECKÝ, in K. MACEK UND I. M. HAIS (Herausgeber), *Stationary Phase in Paper and Thin-layer Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1965, S. 206-207.
- 3 G. V. MARINETTI, *J. Lipid Res.*, 6 (1965) 315.
- 4 K. FIGGE, *Experientia*, 24 (1968) 525.
- 5 H.-J. PETROWITZ, *Z. Anal. Chem.*, 230 (1967) 250.
- 6 H.-J. PETROWITZ, *J. Chromatog.*, 26 (1967) 515.
- 7 G. PASTUSKA, H.-J. PETROWITZ UND R. KRÜGER, *Z. Anal. Chem.*, 236 (1968) 333.
- 8 J. SHERMA UND G. S. LIPPSTONE, *J. Chromatog.*, 41 (1969) 220.
- 9 H.-J. PETROWITZ, *Chemiker-Ztg.*, 93 (1969) 329.
- 10 G. ALBERTI, M. A. MASSUCCI UND E. TORRACCA, *J. Chromatog.*, 30 (1967) 579.
- 11 H. HALPAAP, *J. Chromatog.*, 33 (1968) 144.
- 12 F. SNYDER, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 599.
- 13 E. SAWICKI, T. W. STANLEY UND H. JOHNSON, *Microchem. J.*, 8 (1964) 257.
- 14 F. W. KOSS UND D. JERCHEL, *Naturwiss.*, 51 (1964) 382.
- 15 B. RABENORT, *J. Chromatog.*, 17 (1965) 594.
- 16 H. HALPAAP, *Chemiker-Ztg.*, 89 (1965) 835.
- 17 S. K. WADMAN, H. F. DE JONGE UND P. K. DE BREE, *Clin. Chim. Acta*, 25 (1969) 87.
- 18 J. B. PERI, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 220.
- 19 W. M. CONNORS UND W. K. BOAK, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 243.
- 20 G. W. CLARK, *J. Chromatog.*, 34 (1968) 262.
- 21 J. JANÁK, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 15.
- 22 Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y., *Franz. Pat.*, No. 978585.
- 23 A. LESTIENNE, E. P. PRZYBYLOWICZ, W. J. STAUDENMAYER, E. S. PERRY, A. D. BAITS-HOLTS UND T. N. TISCHER, *Symp. Chromatog., Soc. Belge Sci. Pharm., III, Bruxelles, 1964*, S. 233-244.

- 24 R. O. QUESENBERRY, E. M. DONALDSON UND F. UNGAR, *Steroids*, 6 (1965) 167.
- 25 E. P. PRZYBYLOWICZ, W. J. STAUDENMAYER, E. S. PERRY, A. D. BAITSHOLTS UND T. N. TISCHER, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 506.
- 26 G. G. SLATER, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 478.
- 27 P. SCHWEDA, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1019.
- 28 G. H. JOLLIFFE UND E. J. SHELLARD, *J. Chromatog.*, 33 (1968) 165.
- 29 V. RÁBEK, *J. Chromatog.*, 33 (1968) 186.
- 30 R. L. SQUIBB, *Nature*, 198 (1963) 317.
- 31 K. RANDEPATH UND E. RANDEPATH, *J. Chromatog.*, 22 (1966) 110.
- 32 J. PIJCK UND A. CLAEYS, *J. Pharm. Belg.*, 20 (1965) 311.
- 33 Libbey-Owens-Ford Glass Company, Toledo, Ohio, *U.S. Pat.*, 2,478,817.
- 34 L. H. BUXBAUM, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 225.

*J. Chromatog.*, 48 (1970) 163-183