

CHROM. 4415

DIE HOMOLOGEN *m*-POLYPHENYLE ALS BEZUGSSUBSTANZEN IN DER ADSORPTIONSDÜNNESCHICHTCHROMATOGRAPHIE

F. GEISS, H. SCHLITT UND S. SANDRONI

Euratom, 21020 Ispra (Italien)

SUMMARY

Homologous m-polyphenyls as reference compounds in adsorption thin-layer chromatography

For the fundamental relationship proposed by SNYDER for characterizing adsorbent activity, homologous *m*-polyphenyls are suggested as reference compounds. For any adsorbent type and activity there is a linear dependence R_M -number of rings for *m*-polyphenyls. The location of a compound on a chromatographic plate could thus be given as relative position n_p , therefore the *m*-polyphenyls could have the same function in thin-layer chromatography as *n*-alkanes in the Kováts scale for gas chromatography. The equation serves preferentially for characterizing adsorbents.

Von SNYDER¹ stammt die folgende Beziehung, die u.a. die Aktivitätseigenschaften eines Adsorbens zu beschreiben gestattet.

$$R_M = \log \left(V_a \frac{W_a}{V_m} \right) + \alpha \cdot f(X, S)$$

Darin bedeuten:

- W_a = Gewicht des Adsorbens (Schicht) (g)
- V_m = Leervolumen der Schicht (= Volumen der mobilen Phase) (cm³)
- V_a = Volumen (pro Gramm Sorbens) einer Monoschicht Fließmittelmoleküle, die die freie Oberfläche eines Adsorbens besetzen können. Diese Grösse ist proportional der nach desaktivierender Vorbeladung mit Wasser noch verbleibenden Oberfläche (cm³/g)
- α = ein der Oberflächenenergie proportionaler Wert (dimensionslos)
- $f(X, S)$ = substanz- und fließmittelspezifische Kennzahl, aktivitätsunabhängig (dimensionslos)

Die Grössen des Klammerausdrucks lassen sich experimentell leicht bestimmen¹. Es handelt sich um einen dem "Phasenverhältnis" analogen Ausdruck.

SNYDER hat definiert, dass ein völlig entwässertes Adsorbens, welches sich also im Zustand seiner höchsten Aktivität befindet, $\alpha = 1$ habe. Wenn man nun auf einem solchen höchst aktiven Adsorbens chromatographiert, sagen wir Anthracen mit dem

Fliessmittel Hexan, kann man über den gemessenen R_M -Wert den $f(X,S)$ -Wert von Anthracen aus obiger Formel ausrechnen.

Solche $f(X,S)$ -Werte sind im Idealfall aktivitätsunabhängig; aktivitätsvariabel sind nur α und V_a . SNYDER hat die $f(X,S)$ -Werte einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe (Fließmittel Hexan) tabelliert^{1,2}. Sie sind (nach dieser Definition) verschieden für verschiedene Adsorbentstypen (z.B. Kieselgel, Aluminiumoxid) aber gleich für den gleichen Adsorbentstyp verschiedener Oberflächen. Der Autor ist dabei praktisch folgendermassen vorgegangen. Er hat willkürlich für jeden Adsorbentstyp *einen* Vertreter ausgesucht und im höchst aktivierten Zustand (d.h. $\alpha = 1.00$) über R_M die $f(X,S)$ -Werte einer Reihe von Bezugssubstanzen berechnet. Die so (zufällig) gefundenen $f(X,S)$ -Werte hat er dann für den betreffenden Adsorbentstyp als Referenzwerte festgelegt und tabelliert.

Hätte man einen anderen Vertreter des gleichen Typs ausgewählt und auch für ihn wieder $\alpha = 1.00$ definiert, so wären numerisch *andere* $f(X,S)$ -Werte herausgekommen. Oder anders ausgedrückt: Wenn man über die tabellierten $f(X,S)$ -Werte (die über den Vertreter A eines Adsorbentstyps erhalten wurden) und über R_M -Werte des Vertreters B vom gleichen Typ, rückwärts α für wasserfreies B errechnet, erhält man $\alpha \neq 1$. Diese Situation ist etwas verwirrend, wenngleich sich dies nicht auf die prinzipielle Brauchbarkeit dieser Fundamentalbeziehung auswirkt. Hinzu kommt, dass einige $f(X,S)$ -Werte der von SNYDER ausgewählten Bezugssubstanzen stärker mit der Aktivität schwanken, vor allem für Aluminiumoxide.

Wir schlagen hier andere Bezugssubstanzen—nämlich die homologen *m*-Polyphenyle—und ein anderes Bezugssystem vor, von dem wir glauben, dass es durchsichtiger und zwangloser ist. Das Wesen der SNYDER'schen Fundamentalbeziehung bleibt dabei unangetastet.

Die Glieder der homologen Reihe der aromatischen *m*-Polyphenyle sind einander chemisch sehr ähnlich. Ihre UV-Absorptionsmaxima liegen alle bei der gleichen Wellenlänge von 253 m μ . Viele ihrer physikalischen Eigenschaften, z.B. die Extinktionskoeffizienten (Fig. 1), ändern sich linear mit der Kettenlänge³. Die Reihe beginnt nicht mit Benzol sondern dem hypothetischen Phenylen ($-C_6H_4-$); dann folgen Biphenyl, *m*-Terphenyl, *m*-Quaterphenyl usw.

Erfreulicherweise gilt dieses Additivitätsprinzip der *m*-Polyphenyle auch recht genau in der Adsorptionschromatographie. Bei einer ganzen Reihe von Adsorbentien und Aktivitäten nehmen die R_M -Werte der Polyphenyle bei Kettenverlängerung um einen Ring um den gleichen Betrag zu. Dies verdeutlicht für ein Aluminiumoxid die Fig. 2. Wenn man die R_M -Werte gegen die Zahl der Ringe aufträgt, erhält man in engen Grenzen Geraden—und zwar für alle Aktivitätsbereiche die durch Veränderungen der relativen Feuchte eingestellt werden können^{4,5}. Fig. 3 zeigt ein Originalchromatogramm.

Deshalb definieren wir: (1) Die $f(X,S)$ -Skala wird auf die R_M -Werte der *m*-Polyphenyle bezogen. (2) Die $f(X,S)$ '-Werte der *m*-Polyphenyle sind auf allen Adsorbentien gleich und zwar Biphenyl = 2.0, *m*-Terphenyl = 3.0, *m*-Quaterphenyl = 4.0 und so weiter. Diese Festlegung wird zunächst auf einen Feuchtebereich von 40–60% beschränkt, bis experimentell gesichert ist, dass für alle interessanten Adsorbentien auch in extremen Aktivitätsbereichen Geraden für die Beziehung $R_M = f(\text{Ringzahl})$ zu erwarten sind. Für die SNYDER'schen Bezugssubstanzen erhält man dann in der neuen $f(X,S)$ -Skala (für Aluminiumoxide) die in der Tabelle I gegebenen Werte.

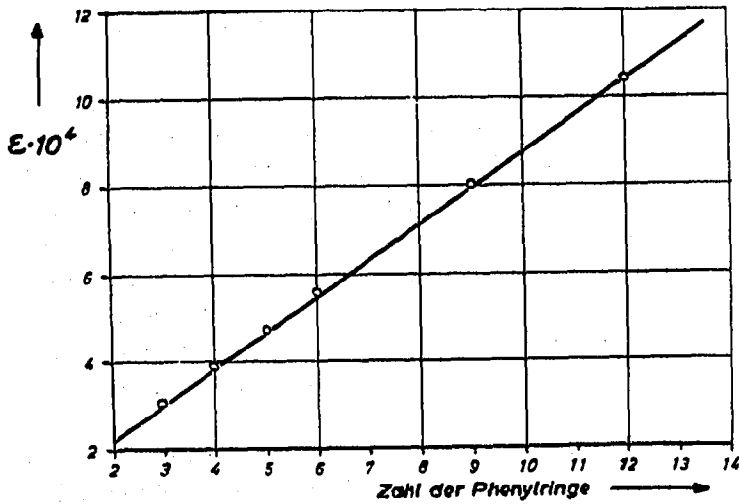


Fig. 1. Extinktionskoeffizienten von *m*-Polyphenylen mit zunehmender Ringzahl. Lösungsmittel Chloroform.

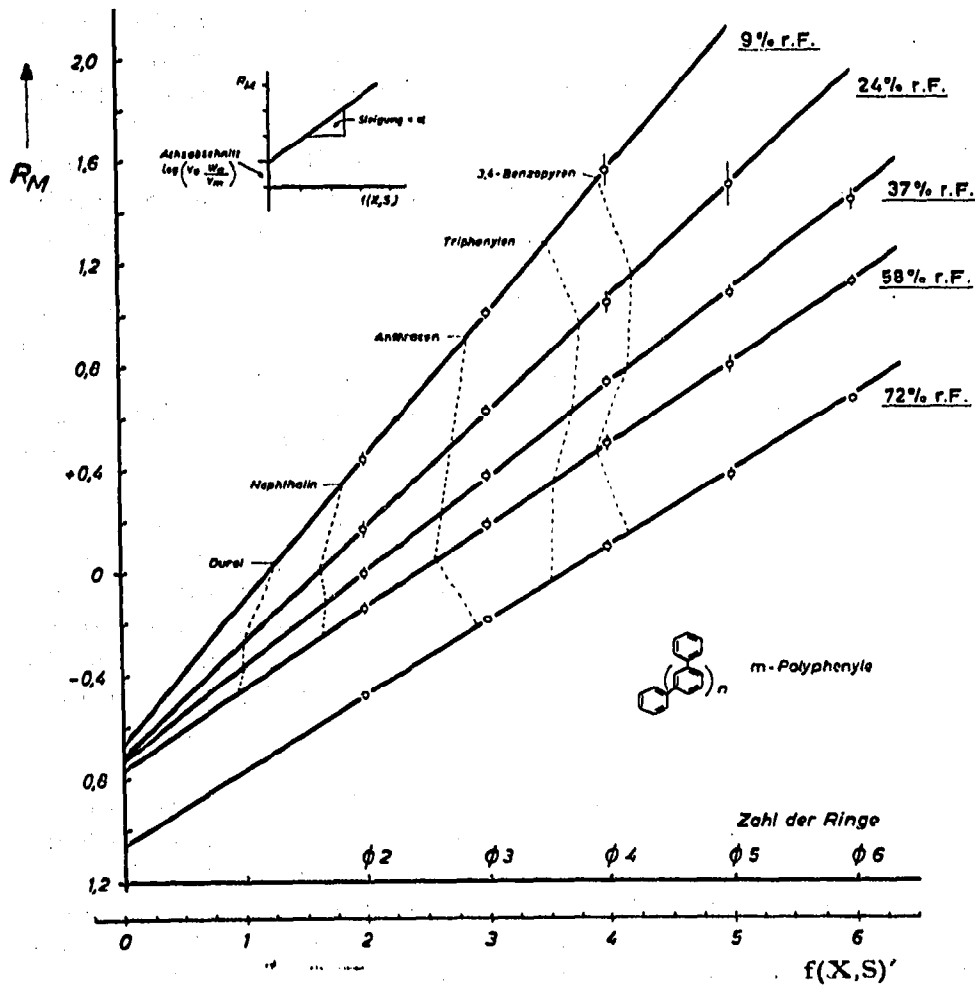


Fig. 2. R_M -Werte von Biphenyl und homologen *m*-Polyphenylen als Funktion von $f(X,S)'$ bei verschiedenen relativen Feuchten (r.F.) auf Al_2O_3 , DS-O (Camag). Fließmittel, *n*-Hexan; Vario-KS-Kammer.

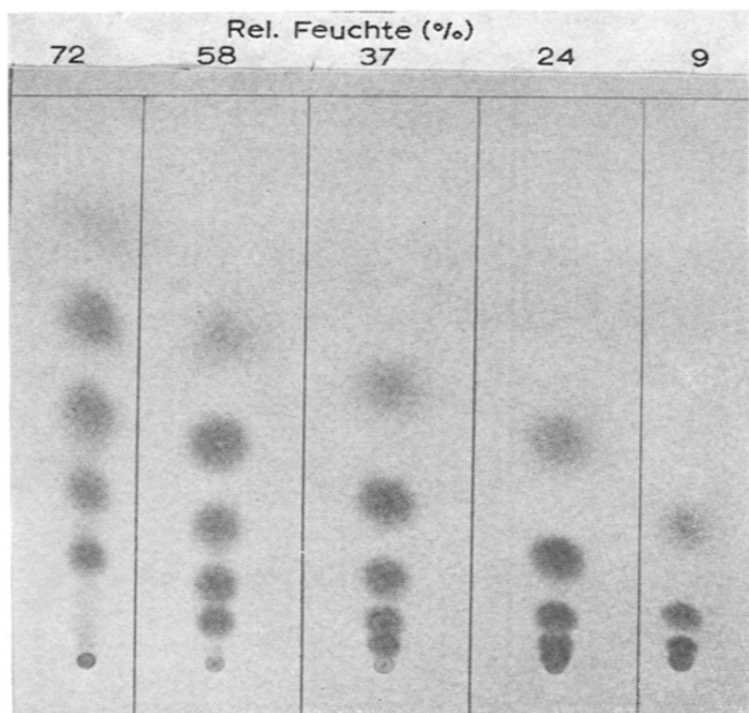


Fig. 3. Trennung von Biphenyl und homologen *m*-Polyphenylen auf Al_2O_3 , DS-O (Camag) mit Fluoreszenzindikator F_{254} Merck. Fließmittel, *n*-Hexan; Vario-KS-Kammer.

Diese neue Definition bringt vor allem bezüglich des Aussagegewerts von α Vorteile. α -Werte, die der jeweiligen mittleren Oberflächenenergie (gegenüber den *m*-Polyphenylen) proportional sind, werden jetzt von Sorbens zu Sorbens absolut vergleichbar, weil sie nicht mehr durch die willkürliche und zudem partielle $\alpha = 1.00$ -Einengung verzerrt sind (Fig. 4). Man liest die α -Werte einfach als Steigung der Geraden ab (Fig. 2). Durch die Definitionsänderung ist nur das Gewicht der Faktoren des Produktes $\alpha \cdot f(X,S)$ umverteilt worden; das Produkt selbst bleibt konstant.* Um Verwechslungen zu vermeiden, werden die α - und $f(X,S)$ -Werte nach der neuen Definition mit (') gekennzeichnet. Sie lassen sich für Werte > 3 annähernd ineinander umrechnen: $f(X,S) \approx 1.7 \cdot f(X,S)'$ (Al_2O_3) $\approx 1.1 \cdot f(X,S)'$ (SiO_2 , weitporig); $\alpha \approx 1/1.7 \cdot \alpha'$ (Al_2O_3) etc.

Nach der Aussage der Grundgleichung sollen $f(X,S)$ -Werte—gleichgültig wie sie definiert sind—von Aktivitätsänderungen unabhängig sein. Häufig genug ist dies nicht der Fall, wie, *in extremis*, die Umkehrung der Substanzreihenfolge bei Farbstoffgemischen (Fig. 5) zeigt. Die Unabhängigkeit der $f(X,S)$ -Werte von der Aktivität und vom Sorbenstyp ist also—innerhalb der Messgenauigkeit—nur für Polyphenyle sicher.

Der praktische Wert der SNYDER'schen Beziehung, auf den hier nicht noch einmal eingegangen werden soll, wird durch diese Einschränkungen nicht wesentlich

* Der Abschnitt der Geraden auf der R_M -Achse kann theoretisch etwas grösser als $\lg(V_u W_u / V_m)$ sein, weil die R_M -Werte der *m*-Polyphenyle auf einem Sockelwert sitzen können, der dadurch zustandekommt, dass der erste ring eines kettenförmigen *m*-Polyphenyls stärker adsorbiert wird als die anderen. Dadurch kann die Berechnung von V_u aus dem Achsabschnitt beeinträchtigt werden, wenn dies nicht ohnehin schon durch Ungenauigkeiten von W_u/V_m der Fall ist. Diesen Hinweis verdanke ich Herrn Dr. L. R. SNYDER.

TABELLE I

 $f(X,S)$ -WERTE DER SNYDER' SCHEN BEZUGSSUBSTANZEN

	$f(X,S)$ (SNYDER)	$f(X,S)'$ (GEISS)	σ
Durol	2.30	1.03 ^a	± 0.15
Naphthalin	3.10	1.68	± 0.10
Anthracen	4.60	2.72	± 0.15
Triphenylen	5.64	3.63	± 0.11
3,4-Benzopyren	6.40	4.07	± 0.13

^a Mittelwerte bei 5 verschiedenen relativen Feuchten.

geschmälert. Durch die Angabe von V_a bzw. ($V_a \cdot W_a / V_m$) und α sowie ihrer Änderung mit der relativen Feuchte (= der Aktivität) lässt sich ein Adsorbens gut charakterisieren. Mit der Vario-KS-Kammer (Fig. 6) können Bestimmungen dieser Art bei 5–8 verschiedenen Aktivitäten innerhalb 90 Min. ausgeführt werden.

Mit der *m*-Polyphenylreihe hat man in der Flüssig-fest-Chromatographie ein Bezugssystem zur Verfügung, das dem auf die *n*-Alkane gestützten Kováts-Index der Gaschromatographie ähnelt. Solange man bei Hexan als Fließmittel bleibt, gibt es nur eine Skala. Bei Verwendung anderer Fließmittel verändern sich naturgemäss die

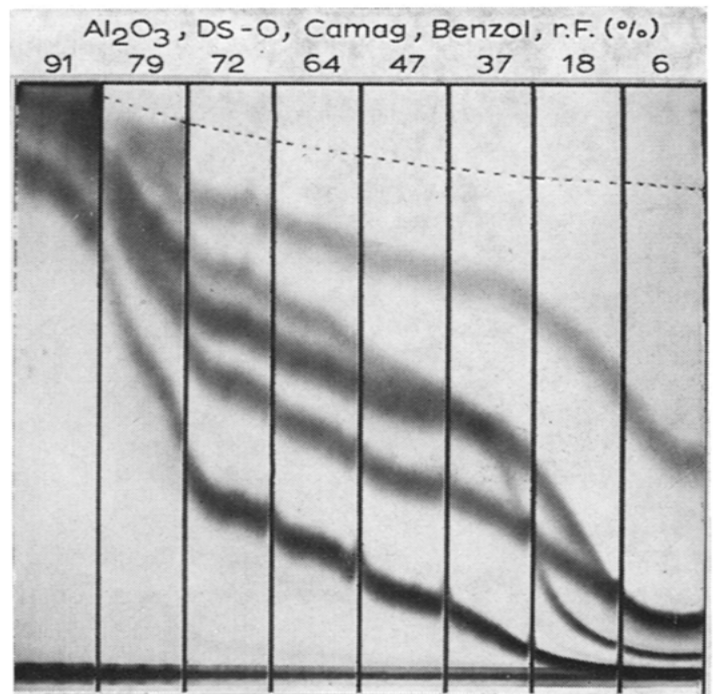
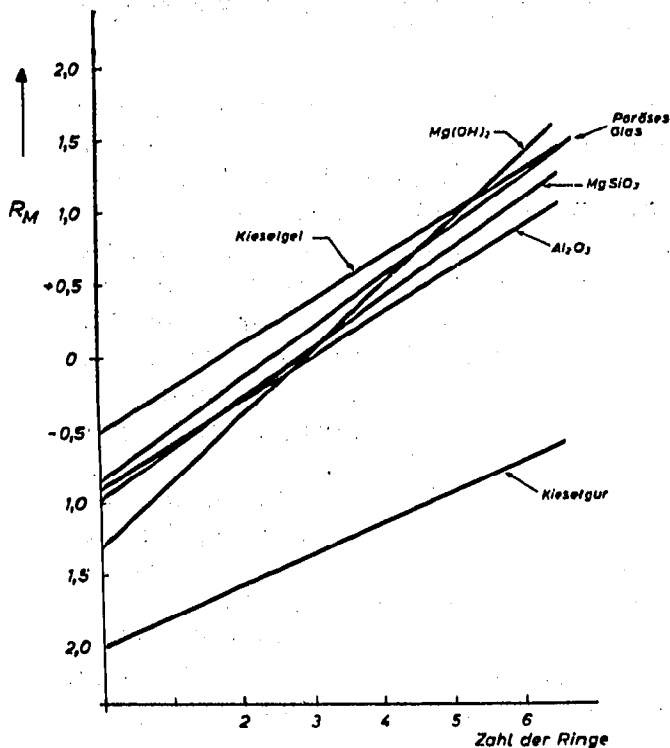


Fig. 4. R_M -Werte von Biphenyl und homologen *m*-Polyphenylen auf verschiedenen Adsorbentien als Funktion der Ringzahl. Fließmittel, *n*-Heptan; 55% rel. Feuchte; Vario-KS-Kammer.

Fig. 5. Trennung eines Farbstoffgemisches auf Al₂O₃, DS-O (Camag). Fließmittel Benzol; strichförmiges Auftragen mit Autoliner (Desaga); Vario-KS-Kammer. Substanzen von oben nach unten (72% r.F.): Buttergelb, Verunreinigung im Sudanschwarz, Sudanrot, Indophenol, Sudanschwarz.

$f(X,S)$ -Werte. Sie können nach SNYDER vorausberechnet^{1,2} oder durch Messung der R_M -Werte (bei gleicher Aktivität, d.h. gleichen V_a und α) bestimmt werden.

Über die Bedeutung der α' -Werte und der Werte des R_M -Achsenabschnitts für die Standardisierung von Adsorbenzien wird an anderer Stelle berichtet.

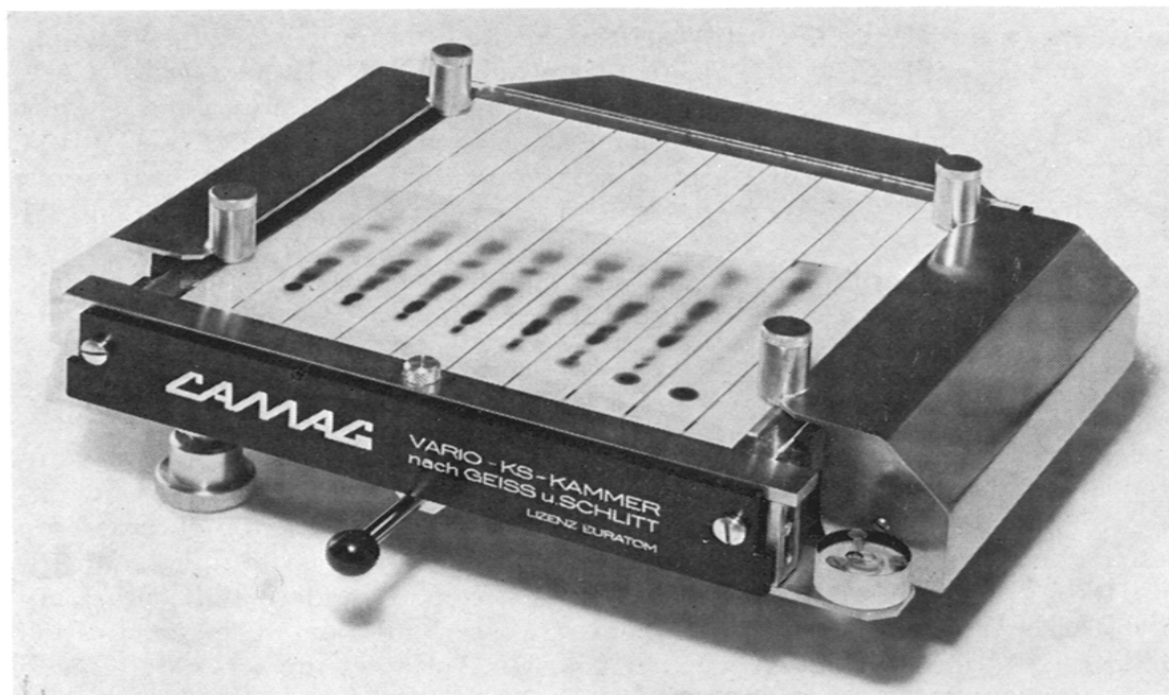


Fig. 6. Vario-KS-Kammer mit aufgelegter entwickelnder Dünnschicht-Platte (Camag, Muttenz, Schweiz).

ZUSAMMENFASSUNG

Für die von SNYDER vorgeschlagene Fundamentalbeziehung zur Charakterisierung der Aktivität eines Adsorbens werden homologe m -Polyphenyle als Bezugssubstanzen vorgeschlagen. Mit diesen besteht für Adsorbenzien unterschiedlichen Typs und Aktivität eine lineare Beziehung R_M -Ringzahl. Die Lage einer Substanz auf einer DC-Platte kann so als relative Stellung n_p angegeben werden. Damit hätten die m -Polyphenyle für die Dünnschichtchromatographie eine ähnliche Funktion wie die n -Alkane in der Kováts-Skala für die Gaschromatographie. Ihr grösster Wert liegt in der Charakterisierungsmöglichkeit von Adsorbenzien.

LITERATUR

- 1 L. R. SNYDER, *Principles of Adsorption Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- 2 L. R. SNYDER, *Advan. Chromatog.*, 4 (1958) 3.
- 3 L. SILVERMAN UND W. HOUGH, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1956.
- 4 F. GEISS, H. SCHLITT UND A. KLOSE, *Z. Anal. Chem.*, 213 (1965) 322.
- 5 F. GEISS, H. SCHLITT UND A. KLOSE, *Z. Anal. Chem.*, 213 (1965) 331.

DISCUSSION

NEHER: What kind of substances would you propose as reference for this

theoretical approach to adsorption TLC for aliphatic compounds; the aromatic series would probably not fit very well to aliphatic compounds. Second question: Do you use this approach merely to characterise adsorbent layers?

GEISS: Der Wert der SNYDER'schen Beziehung (in der hier definierten Form) liegt m.E. in erster Linie in der *Charakterisierung von Adsorbentien*, d.h. auch in der Qualitätskontrolle für den Hersteller und Verbraucher. Als Testsubstanzen sollte man dann solche Stoffe verwenden, die sich so ideal wie möglich verhalten. Dieses Kriterium erfüllen die *m*-Polyphenyle sehr gut. Es mag noch andere homologe Reihen ähnlicher Eigenschaften geben (z.B. aliphatische oder aromatische Polyäther); diese sind meines Wissens aber nicht auf die von uns geforderten Kriterien untersucht worden. Man sollte also bei dem Wenigen, was in der DC konkret messbar ist, zugreifen.

Anders ist es, wenn man statt des Sorbens den *Sorbenden* (= Sorbat) charakterisieren will, wie es z.B. mit den Kováts-Indices in der Gaschromatographie geschieht. Dort bezieht man auf die Rückhaltedaten der *n*-Alkane. Dieses Verfahren ist in der DC nicht anwendbar, weil die gebräuchlichen Fliessmittel (mit Ausnahme der Polyfluoralkane) ebenso polar oder meist polarer sind als die *n*-Alkane. Das bedeutet, dass letztere alle ungetrennt mit $R_F \approx 1.00$ an der Front wandern. Ein Kompromiss wären vielleicht die erwähnten Polyäther mittlerer "Polarität". Im günstigsten Falle könnte man sie durch starke Variation der Kettenlänge über einen grösseren Polaritätsfächer von Fliessmitteln verwenden. Im ungünstigsten Falle muss man für jedes Fliessmittel auf eine andere Substanzklasse beziehen. In jedem Falle muss ein eventueller DC-Index einer bestimmten Substanz ausser auf den Sorbentstyp auch auf das jeweilige Fliessmittel bezogen werden. Für die Indexierung einer beliebigen Substanz besteht in der DC (wie in der GC) keine Notwendigkeit einer chemischen Verwandtschaft zwischen dieser Substanz und den Verbindungen des Bezugssystems.

Die SNYDER'sche Beziehung gilt nur für weniger polare Fliessmittel. Wo sie gilt, können Indexwerte (= $f(X,S)$ -Werte) auch für andere Fliessmittel berechnet werden: Man kennt die Werte für α und den Achsabschnitt über die *m*-Polyphenyle und Hexan. Man misst den R_M -Wert des zu bestimmenden Stoffes im betreffenden Fliessmittel und rechnet dann nach der SNYDER'schen Beziehung $f(X,S)$ aus.