

CHROM. 599I

Einfache Anordnung zur Herstellung einer stark ungesättigten Dünnschichtchromatographie-Kammer

Bei der nachstehend beschriebenen Anordnung handelt es sich um ein dünn-schichtchromatographisches (DS) System, bei dem sowohl eine Vorbeladung der trockenen Kieselgelschicht durch das Fließmittel, als auch ein Abdampfen desselben aus Bereichen mit kapillarer Sättigung unterbunden wird. Es zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Chromatographie in einer trockenen Säule, hat eine praktische Anwendungsmöglichkeit und kann zur Klärung theoretischer DC-Probleme eingesetzt werden.

Versuchs-anordnung

Verwendung findet eine Doppelfolienanordnung — in der Folge als DFA bezeichnet — bei der zwei DC-Plastikfolien (Kieselgel F₂₅₄, Merck) der Abmessung 40 × 180 mm und 40 × 200 mm, an deren Längsseiten die Kieselgelschicht in einer Breite von *ca.* 2 mm abgeschabt wurde, Schicht an Schicht zusammengelegt werden. Vier kräftige Papierklammern pressen mit Hilfe zweier Glasplatten (60 × 200 × 5 mm) und einer Schaumgummiplatte (60 × 200 × 30 mm) die beiden Kieselgelfolien aneinander (Fig. 1). Plastikfolien sind wegen der mechanischen Stabilität der Schicht, der glatten Oberfläche, der Flexibilität und der Transparenz den selbst hergestellten DC-Platten unbedingt vorzuziehen.

Die längere Kieselgelfolie (Eintauchfolie) steht um *ca.* 20 mm aus der Pressanordnung vor und taucht bei der Entwicklung in das Fließmittel ein. Auf diese Folie trägt man *ca.* 45–60 mm vom unteren Rand entfernt das zu trennende Gemisch auf. Die zweite, kürzere Folie (Deckfolie) wird so aufgelegt, dass die Oberkanten beider Folien übereinstimmen. Um ein Eindringen von Fließmittel in den Schaumgummi zu verhindern, ist es vorteilhaft, auch diese Folie einige Millimeter aus der Pressanordnung hervortreten zu lassen. Diese DFA kann, wie Fig. 1 zeigt, direkt in eine DC-Kammer hineingestellt werden.

Experimentelles

Zur Bestimmung der Vorbeladung (*V*) und der kapillaren Sättigung (*KS*)¹ der DC-Folien in der DFA und in gesättigter Kammer wurden gravimetrische Analysen durchgeführt. Die kapillare Sättigung ergab sich durch Bestimmung der Vorbeladung und Ermittlung des direkt durch die Kieselgelschicht transportierten Fließmittelanteiles. Dieser (*KS* — *V*)-Wert konnte dadurch bestimmt werden, dass mit einem Fließmittelgemisch aus Benzol und Paraffinum liquidum (ÖAB.9), dessen Mischungsverhältnis genau bekannt war, entwickelt wurde. Ein anschließendes Erhitzen auf 90° ermöglichte die Entfernung des Benzols aus dem Kieselgel, während das schwer flüchtige Paraffin in der stationären Phase blieb. Das Sorptionsmittel mit dem darin enthaltenen Paraffin wurde nun quantitativ von der Folie abgekratzt und das Gesamtgewicht festgestellt. Anschliessend erfolgte mittels Aceton die Entfernung des Paraffins aus dem Kieselgel durch säulenchromatographische Frontalanalyse. Unter der Annahme, dass die gefundene Paraffinmenge der integralen, durch die Schicht transportierten Fließmittelmengen proportional ist, kann der (*KS* — *V*)-Wert durch einfache Rechnung ermittelt werden. Hierbei wurden die entsprechenden Fließmitteln-

mengen zwischen Start und Front erfasst. Dieses Verfahren gibt bei geeigneter Klimatisierung des Kieselgels vor jeder Wägung befriedigende Ergebnisse.

Zur Bestimmung der Vorbeladung der DFA ist die Apparatur etwas zu ändern. Die Deckplatte wird horizontal geteilt und soll ungefähr in der Mitte der Anordnung einen dünnen Spalt bilden. Nachdem bei der Entwicklung die Fliessmittelfront diesen Spalt erreicht hat, werden die Folien mit Hilfe eines scharfen Messers horizontal durchgeschnitten und die oberen, eventuell mit Fliessmittel vorbeladenen Folienteile sofort in ein dicht schliessendes Wägegläschen gegeben. Nach der Wägung, dem Erhitzen auf 90°, entsprechender Klimatisierung und erneuter Gewichtsbestimmung, kann der Fliessmittelanteil als Differenz ermittelt werden.

Um vergleichbare Werte für eine DC in gesättigter Kammer zu erhalten, wurden die Folien 30 Min in einer DC-Kammer vorgesättigt. Nun erfolgte die Bestimmung der Vorbeladung durch fünf in einem temperaturkonstanten Raum ($20 \pm 1^\circ$) ausgeführte Wägungen. Zuerst wird das Gewicht des Wägegläschens mit der darin enthaltenen Kieselgelfolie bestimmt. Dann gibt man dieses Wägegläschen mit Inhalt in eine mit Fliessmittel gesättigte Kammer. Nach 30 Min kann eine geeignete Vorbeladung der Kieselgelschicht mit Benzol angenommen werden². Das Wägegläschen wird anschliessend dicht verschlossen und sein Gewicht festgestellt. Das Gewicht setzt sich aus den Gewichtsanteilen des Wägegläschens, des Kieselgels, der Folie, des sorbierten Benzols und des dampfförmigen Benzols zusammen. Danach entfernt man das Kieselgel quantitativ von der Folie und wiegt diese. Durch Wägung des Benzoldampfes kann bei Kenntnis des Gewichtes des Wägegläschens das Gewicht des sorptiv gebundenen Benzols und des auf der Folie befindlichen Kieselgels durch Differenzbildung ermittelt werden.

In Tabelle I sind die gefundenen Werte als Gramm Fliessmittel pro Gramm Kieselgel eingetragen. Sie wurden mit Hilfe von drei verschiedenen Paraffinkonzentrationen, nämlich 5, 10 und 20 Gew. % ermittelt. Die Vorbeladung in der DFA fiel erwartungsgemäss sehr gering aus und wurde nur für das Fliessmittelgemisch Benzol-Paraffin (95:5) bestimmt. Hinsichtlich der auftretenden Analysenfehler ist sie zu vernachlässigen. Unter DC-Bedingungen mit Kammersättigung wird dagegen ein verhältnismässig grosser Benzolanteil über die Gasphase sorptiv gebunden, so dass der für eine Trennung wichtige $(KS - V)$ -Wert^{1, 3, 4} relativ klein bleibt. Die letzten drei Kolonnen der Tabelle I geben R_F -Werte von Sudanrot für die DFA und die DC in gesättigter Kammer unter den angegebenen Bedingungen wieder.

Die R_F -Werte der Eintauchfolie und Deckfolie der DFA sind identisch und grösser als jene, die unter gesättigten Kammerbedingungen erhalten wurden. Die letzte Kolonne stellt Rechenwerte für die R_F -Werte der Anordnung dar, die man nach der Formel

$$R_{F_{DFA \text{ ber.}}} = R_{F_{KF}} \cdot \frac{(KS - V)_{EF} + (KS - V)_{DF}^*}{2 \cdot (KS - V)_{KF}}$$

erhielt. Die Übereinstimmung der Rechenwerte mit den gefundenen Werten ist gut und spricht für eine direkte Proportionalität des R_F -Wertes mit den durch die stationären Phasen gelaufenen Fliessmittelmengen.

Bezüglich der weiteren DC-Eigenschaften der DFA ist zu erwähnen, dass die

* Symbole siehe Tabelle I.

TABELLE I

VERGLEICH VON ANALYTISCH ERMITTELTEN FLIESSMITTELMENGEN DER DFA MIT WERTEN VON DC MIT KAMMERSÄTTIGUNG

Angaben in Gramm Fließmittel pro Gramm Kieselgel, DC-Plastikfolie Kieselgel F₅₃, Merck, Fließmittel; Benzol-Paraffinum liquidum (95:5), (90:10), (80:20). *KS* = kapillare Sättigung; *V* = Vorbeladung; (*KS* - *V*) = kapillare Sättigung minus Vorbeladung. Indizes: *EF* = Eintauchfolie; *DF* = Deckfolie; (*E,D*)*F* = Eintauchfolie plus Deckfolie; *KF* = Folie bei DC mit Kammer-sättigung; *DFA* ber. = Rechenwert.

Gew. % Paraffinum liq.	g Fließmittel/g Kieselgel				<i>R_F</i> Sudanrot				
	(<i>KS</i> - <i>V</i>) <i>EF</i>	(<i>KS</i> - <i>V</i>) <i>DF</i>	<i>V</i> (<i>E,D</i>) <i>F</i>	(<i>KS</i> - <i>V</i>) <i>KF</i>	<i>V</i> <i>KF</i>	<i>KS</i> <i>KF</i>	<i>KF</i>	<i>DFA</i>	<i>DFA</i> ber.
5	1.50	1.40	0.003	0.97	0.50	1.47	0.16	0.24	0.24
10	1.39	1.28	—	1.01	0.46	1.47	0.30	0.40	0.40
20	1.46	1.40	—	0.90	0.49	1.39	0.20	0.34	0.32

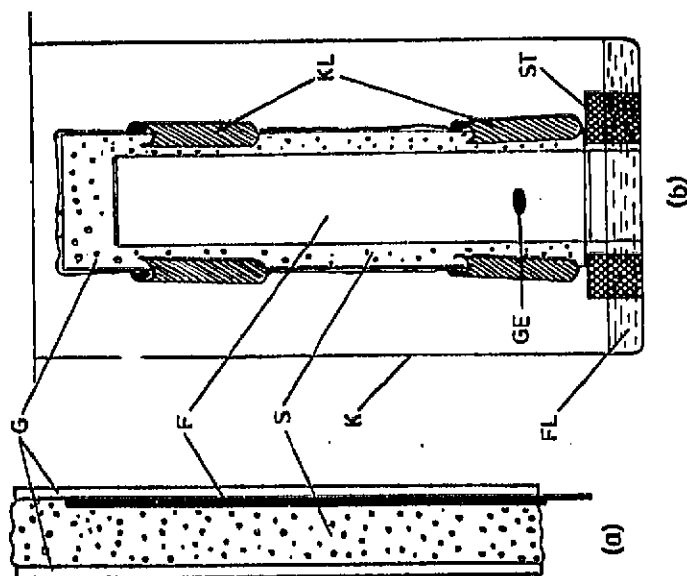


Fig. 1. Schematische Darstellung der Doppelfolienanordnung: (a) Querschnitt und (b) Anordnung während der Entwicklung. *S* = Schaumgummi; *G* = Glasplatte; *F* = Kieselgelfolie; *KL* = Papierkammer; *K* = Trogkammer; *FL* = Fließmittel; *ST* = Glasstopfel; *GE* = aufgetragenes Gemisch.

Fliessmittelfront nach einer gewissen Einlaufzeit sehr regelmässig wandert, die R_F -Werte gut reproduzierbar sind und die Entwicklungszeit entsprechend der grösseren ($KS - V$)-Werte länger ist^{2,4}. Hinsichtlich der Fleckengrösse konnte unter Berücksichtigung ähnlicher Laufstrecken zwischen der DFA und einer DC in gesättigter Kammer kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die aufgetragenen Substanzen verteilen sich beim Trennvorgang zwischen den beiden Folien in Abhängigkeit der Zeit. Mit Ausnahme von Substanzen, die überhaupt nicht wandern, konnten alle anderen auf beiden Folien gefunden werden. Da die Flecken auf den Folien identisch sind, ermöglicht diese Anordnung die Herstellung einer naturgetreuen Kopie.

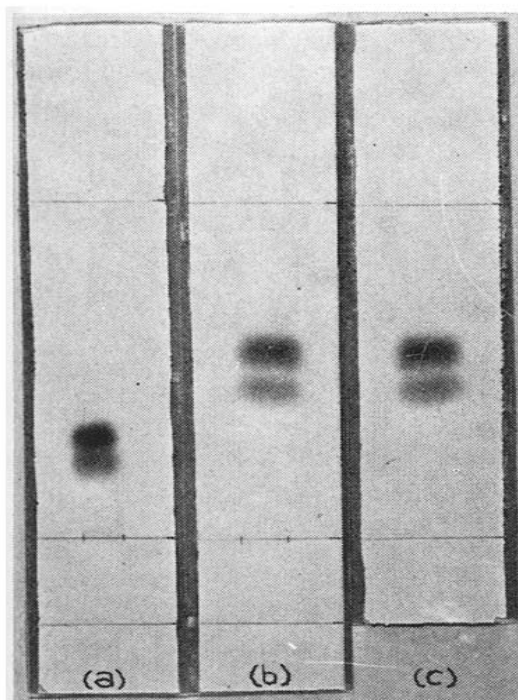


Fig. 2. Vergleich von Dünnschichtchromatogrammen der DFA (b,c) mit einem Chromatogramm in gesättigter Kammer (a). Auftragsmenge Substanz: je $50 \mu\text{g}$. Fliessmittel: Benzol. DC-Plastikfolie: Kieselgel F_{60} , Merck. Strecke Start-Front: 10 cm.

Fig. 2 zeigt die Eintauchfolie (b), Deckfolie (c) der Anordnung und eine DC-Folie, in gesättigter Kammer entwickelt (a). Chromatographiert wurden Formaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon (2,4-DNPH) und Methyläthylketon-2,4-DNPH in Benzol.

In Tabelle II sind die R_F -Werte der in Fig. 2 wiedergegebenen Chromatogramme verzeichnet. Ebenso scheinen hier R_F -Werte für dieselben Substanzen unter Verwendung des Fliessmittelgemisches Benzol-Petroläther (1:1) auf. Bei beiden Versuchen stellte sich heraus, dass die R_F -Unterschiede der zwei Substanzen in der DFA günstiger liegen, sich also die Trennung verbesserte.

Ergebnisse

Das von DE ZEEUW *et al.*⁵ und DHONT *et al.*⁶ gefundene Ergebnis, dass bei einkomponentigem Fliessmittel die ungesättigte Kammer bessere Trenneffekte als die gesättigte zeigt, kann auch von uns bestätigt werden. Mit der grösseren Laufstrecke

TABELLE II

VERGLEICH DER R_F -WERTE DER DFA MIT R_F -WERTEN BEI DC MIT KAMMERSÄTTIGUNG
DC-Plastikfolie: Kieselgel F₂₅₄, Merck. Fliessmittel: Benzol und Benzol-Petroläther (1:1).

Substanz	R_F -Werte			
	Benzol-Petroläther (1:1)		Benzol	
	DFA	Ges. Kammer	DFA	Ges. Kammer
Formaldehyd-2,4-DNPH	0.13	0.06	0.44	0.22
Methyläthylketon-2,4-DNPH	0.20	0.11	0.56	0.29

der Flecken in der DFA ist auch der R_F -Unterschied der Substanzen grösser als bei einer DC in gesättigter Kammer. Da die DFA auch Abdampfvorgänge aus der Kieselgelschicht mit kapillarer Sättigung verhindert, müssen hier die besseren Trennergebnisse allein auf die grössere durch die Schicht transportierte Fliessmittelmenge zurückgeführt werden. Durch die quantitative Bestimmung dieser ($KS - V$)-Daten war es möglich, die R_F -Werte der ungesättigten Kammer mit jenen der gesättigten Kammer in Beziehung zu setzen. Es ergab sich hierbei eine direkte Proportionalität der R_F -Werte mit den direkt durch die stationäre Phase gelaufenen Fliessmittelmengen. Zur Herstellung einer naturgetreuen Kopie mit Hilfe der DFA sei bemerkt, dass dieses Verfahren dort nützlich ist, wo zur Detektion der Substanzen eine irreversible Veränderung durchgeführt werden muss und andererseits mit unveränderten Substanzen weitergearbeitet werden soll. Der Vorteil gegenüber einem anderen Kopierverfahren⁷ liegt darin, dass dieses nicht auf flüchtige Substanzen beschränkt bleibt.

Institut für Pharmakognosie der Universität Innsbruck
(Österreich)

A. MARTINEK
M. SCHNEIDER

- 1 F. GEISS UND H. SCHLITT, *Chromatographia*, 1 (1968) 387.
- 2 R. A. DE ZEEUW, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 915.
- 3 F. GEISS, *Z. Anal. Chem.*, 213 (1965) 331.
- 4 F. GEISS, *J. Chromatogr.*, 33 (1968) 195.
- 5 R. A. DE ZEEUW, H. COMPAAN, F. J. RITTER, J. H. DHONT, C. VINKENBORG UND R. P. LABADIE, *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 382.
- 6 J. H. DHONT, C. VINKENBORG, H. COMPAAN, F. J. RITTER, R. P. LABADIE, A. VERWEIJ UND R. A. DE ZEEUW, *J. Chromatogr.*, 47 (1970) 376.
- 7 A. MARTINEK, *J. Chromatogr.*, 56 (1971) 338.

Eingegangen am 5. Januar 1972

J. Chromatogr., 68 (1972) 280-284