

CHROM. 6467

ERZIELUNG VON REPRODUZIERBAREN TRENNUNGEN DURCH VERWENDUNG VON STANDARDISIERTEN SORBENTIEN IN DEFINIERTEN SYSTEMEN

H. HALPAAP

Chemische Forschung, E. Merck, Darmstadt (B.R.D.)

SUMMARY

Achievement of reproducible separations by the application of standardized sorbents in specified systems

In addition to the primary characteristics of an adsorbent such as pore system and activity, the particle size and distribution of particles are of equal importance. They control the flow characteristics of the eluent within the interspaces of the particles and thus within the pores by the quality of a packed column and the quality of a layer, respectively. The influence of these secondary characteristics upon separation time, R_F values, and plate heights, is illustrated in thin-layer chromatography. The standardization of particular silica gels selected from the different types, with narrow pore distribution and particle size distribution is a prerequisite for the reproducibility of each chromatographic process.

In der vorangegangenen Veröffentlichung¹ ist die Charakterisierung von chromatographisch verwendeten Kieselgelen nach Porensystem und Aktivität dargelegt worden, womit eine wichtige Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit jeder Trennung gegeben ist.

CHROMATOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG DER AKTIVITÄT EINES SORBENS DURCH KENNZAHLEN

Zur Vertiefung dieser entscheidenden Grundlagen sollen die in Tabelle I angeführten Ergebnisse beitragen; sie zeigen die Aktivitätsreihe von drei Kieselgeltypen bei verschiedenen relativen Feuchten. Die Aktivitätswerte wurden einerseits nach BROCKMANN UND SCHODDER² bestimmt, andererseits nach einer direkten R_F -bezogenen Säulenmethode (Trockensäule genormt, Füllung mit Kieselgel 100 μm , Füllhöhe 100 mm, Fließmittel *n*-Hexan) unter Verwendung von Azobenzol gemessen. Bis zu 20 % rel. Feuchte ist das Sorptionsmittel mit der jeweils kleineren Porenweite dank seiner höheren Oberflächenenergie und den grösseren Wechselwirkungskräften zwischen Sorbens und Sorbat das jeweils stärker aktive. Von 40 % rel. Feuchte ab trifft diese Gesetzmässigkeit nicht mehr zu. Das Kieselgel von 40 Å Porendurchmesser zeigt bei gleicher relativen Feuchte eine etwas geringere Aktivität als das Kieselgel von 60 Å, da durch seine höhere prozentuale Wasserbelegung die Oberflächenenergie stärker herabgesetzt ist. Die Tabelle zeigt ausserdem, dass bei etwa gleich hoher prozentualer Wasserbelegung wieder die absolute Porenweite für die Höhe der Aktivität massgebend ist. Bei einer Wasserbelegung von 15 %, 13 % bzw. 17 % des

TABELLE I
AKTIVITÄTSREIHE DER KIESELGELE 40, 60 UND 100 Å

	<i>Kieselgeltypen Porendurch- messer (Å)</i>	<i>Relative Feuchten (%)</i>	<i>Belegung mit Wasser, auf Porenvolumen bezogen (%)</i>	<i>Laufstrecke von Azobenzol (mm)</i>	<i>Aktivitäts- stufen nach Brockmann</i>
1	40	0	0	3	I
2	60	0	0	5	I-II
3	100	0	0	7	II
4	40	20	15	8	II
5	60	20	8	10	II
6	100	20	4	14	II-III
7	60	40	13	15	III
8	40	40	29	16	III
9	100	40	7	18	III
10	100	60	9	22	III-IV
11	60	60	24	24	III-IV
12	100	80	17	32	IV
13	40	60	58	60	IV-V
14	60	80	60	65	V
15	40	80	81		>V (etwa VI)

jeweiligen Gesamtporenvolumens weist das Kieselgel von 40 Å bei 20 % rel. Feuchte eine höhere Aktivität auf als das Kieselgel von 60 Å bei 40 % rel. Feuchte und dieses eine höhere Aktivität als das Kieselgel von 100 Å bei 80 % rel. Feuchte. Ähnliche Beobachtungen lassen sich zwischen dem Kieselgel von 40 Å bei 40 % rel. Feuchte und dem Kieselgel von 60 Å bei 60 % rel. Feuchte sowie zwischen dem Kieselgel von 40 Å bei 60 % rel. Feuchte und dem Kieselgel von 60 Å bei 80 % rel. Feuchte anstellen. Die Tabelle zeigt ausserdem, dass die jeweilige Spanne der Aktivitätsstufen zwischen den relativen Feuchten von 0-80 % bei dem engporigen Kieselgel von 40 Å sehr gross (3->65), bei dem weiterporigen Kieselgel von 60 Å etwas kleiner (5-65) und bei dem noch weiteren Kieselgel von 100 Å noch geringer ist (7-32). Die in Tabelle I angeführten Ergebnisse bestätigen die Resultate der dünn-schichtchromatographischen Untersuchungen aus der vorangegangenen Veröffentlichung¹.

MODELLVORSTELLUNG ZU DEN BEZIEHUNGEN ZWISCHEN HOHLRAUMSTRUKTUR, BELEGUNG MIT WASSER UND CHROMATOGRAPHISCHEN EIGENSCHAFTEN

Um bei verschiedenen Kieselgeltypen einen noch näheren Einblick in den Desaktivierungsvorgang zu gewinnen, der durch die Belegung der Silanolgruppen mit Wassermolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen wird, sind die in Tabelle I wiedergegebenen chromatographischen Ergebnisse zu den bekannten Daten der Porenstrukturen in Beziehung gesetzt worden. Die daraus erzielten Resultate sind unter Verzicht auf die Darlegung von Einzelheiten der Berechnungen in einer Modellvorstellung in Fig. 1 dargestellt. Unter der Annahme von Zylinderporen sind zunächst nochmals die Grössenverhältnisse von Porendurchmesser, innerer Oberfläche und Gesamtporenlänge der drei Kieselgeltypen wiedergegeben. Die fünf Felder der gleichseitigen Dreiecke vermitteln eine Vorstellung von der Beschaffenheit der Porenwänden der betreffenden Kieselgele bei den relativen Feuchten von 0, 20, 40, 60 und 80 %. Dabei wird unterschieden einerseits zwischen der freien Silanolgruppe (A), der Bindung einer Silanolgruppe mit $1/2$ H₂O (gleichbedeutend mit der Bindung von 1 H₂O an 2 Silanolgruppen) (B) und der Bindung einer Silanolgruppe mit 1 H₂O (C)

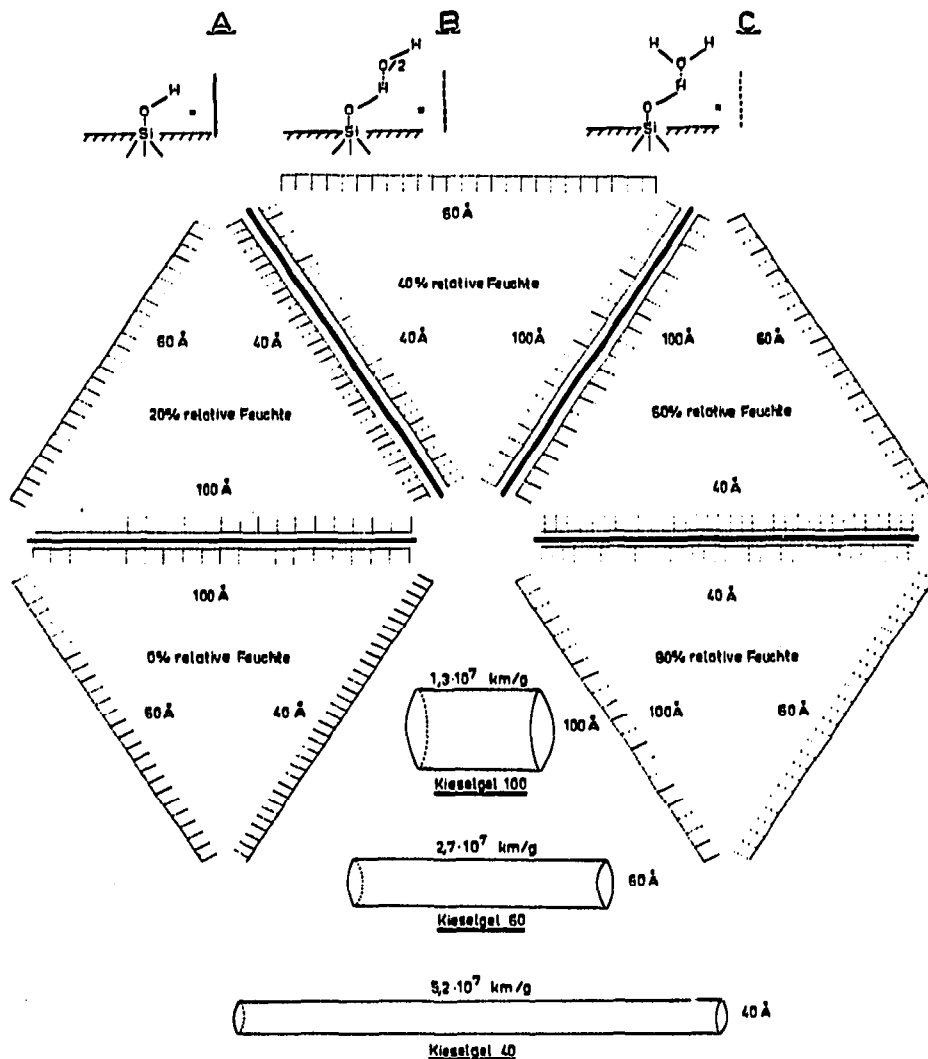


Fig. 1. Schaubild zur Charakterisierung der drei Kieselgeltypen 40, 60 und 100 Å nach Porensystem und Oberflächenbeschaffenheit der Wandungen.

und andererseits zwischen der unterschiedlichen Zahl der unbelegten oder belegten Silanolgruppen pro Gramm Sorbens an der Wandung. Die je nach Oberfläche unterschiedliche Zahl der Silanolgruppen errechnet sich bei Annahme von 5 Silanolgruppen je nm² (Lit. 3) aus den für die einzelnen Kieselgeltypen bekannten Werten ihrer spezifischen Oberflächen (Kieselgel 40 Å = 650 m²/g, Kieselgel 60 Å = 500 m²/g und Kieselgel 100 Å = 400 m²/g): Aus den ebenfalls bekannten Werten der prozentualen, auf das jeweilige Porenvolumen bezogenen Belegung mit Wasser (siehe Tabelle I) ergibt sich die prozentuale und die absolute Verteilung der drei Oberflächengruppierungen A, B und C je Flächeneinheit.

Bei 0% rel. Feuchte, also in aktiviertem Zustand, sind bei allen drei Kieselgeltypen an den Wandungen nur freie Silanolgruppen A vorhanden. Die unterschiedliche

Zahl der Silanolgruppen pro Gramm Sorbens Dichte ist Ausdruck der Energie- und damit der Aktivitäts-Unterschiede. Bei 20 % und bei 40 % rel. Feuchte ist an den Wandungen neben freien Si-OH-Gruppen A auch ein bestimmter Prozentsatz an Si-OH \cdots 1/2 H₂O-Gruppierungen B anzunehmen, wobei deren Anteil mit abnehmender Porenweite ansteigt. Von 60 % rel. Feuchte an sind bei dem Kieselgel von 40 Å keine freien Si-OH-Gruppen A, dafür aber neben Si-OH \cdots 1/2 H₂O-Gruppen B auch Si-OH \cdots H₂O-Gruppen C anzunehmen; von 80 % rel. Feuchte an gilt diese Aufteilung auch für das Kieselgel von 60 Å. Aus der Zahl der Silanolgruppen je Gramm Oberfläche, der prozentualen Verteilung der drei Oberflächengruppierungen A, B und C und den gemessenen Aktivitätswerten (Tabelle I) ergeben sich für die einzelnen Wandgruppierungen folgende Aktivitätsrelationen:

$$\begin{aligned} \text{(A) Si-OH} &= 30 \\ \text{(B) Si-OH}\cdots\text{1/2 H}_2\text{O} &= 3 \\ \text{(C) Si-OH}\cdots\text{H}_2\text{O} &= 2 \end{aligned}$$

Bemerkenswert sind der sehr starke Aktivitätsabfall A \rightarrow B und der verhältnismässig geringe weitere Aktivitätsabfall B \rightarrow C; letzterer erklärt die bei engen und mittelporigen Kieselgelen stets noch vorhandene Restaktivität selbst bei sehr hoher Belegung.

CHARAKTERISIERUNG DES SORBENS NACH DEN SEKUNDÄRMERKMALEN KORNGRÖSSE UND KORNVERTeilUNG

Die Kennzeichnung und Standardisierung eines Sorptionsmittels nach Porengrösse, Porenverteilung und Aktivität ist nicht vollständig, wenn nicht noch die Charakterisierung nach der Korngrösse hinzukäme. Bei den bisher gebräuchlichen Sorbentien handelt es sich fast ausschliesslich um vermahlene Materialien, also um unregelmässige Teilchen. Gehen wir aber zunächst von der Idealvorstellung einer Kugelform der einzelnen Partikel aus! Sowohl bei der hexagonal als auch bei der kubisch dichtesten Kugelpackung in einer Säule oder auf einer Schicht hat jede Kugel 12 Kugeln unmittelbar um sich. Auch bei dichtest möglicher Packung ist der Raum zwischen den Kugeln zwangsläufig nicht völlig ausgefüllt, die Raumerfüllung beträgt maximal 74 %. Es treten zwei Arten von Lücken auf, die kleinen werden Tetraederlücken genannt, weil sie von 4 Kugeln in tetraedrischer Anordnung begrenzt werden. Wesentlich grösser sind die auftretenden Lücken zwischen 6 in Form eines Oktaeders angeordneten Kugeln, die Oktaederlücken genannt werden. In der Volumeneinheit entfallen auf a dichtest gepackte Kugeln jeweils 2 a Tetraederlücken und a Oktaederlücken. Die dichteste Raumerfüllung beträgt 74 % und die statistische Raumerfüllung 63 %, und zwar unabhängig von der Grösse der einzelnen Kugeln. Bei der statistischen Raumerfüllung machen die Lücken zwischen den Festkörpern demnach 37 % aus. Je nach Kugelgrösse unterschiedlich ist natürlich die Zahl der Kugeln je Volumeneinheit und damit auch die Zahl der Löcher je Volumen- bzw. Flächeneinheit (Tabelle II). In diesen Lücken bewegt sich das Fliessmittel in der Säule durch Schwerkraft oder durch Druck und in der Schicht aufgrund von Kapillarkräften. Je kleiner die Lücken sind und je grösser damit ihre Zahl ist, umso grösser ist in der Säule der Strömungswiderstand, umso schneller kann allerdings auch der Stoffaustausch in den Poren der angrenzenden Sorptionsmittelpartikel erfolgen. Man hat sich wohl vorzustellen, dass das Fliessmittel von der Oberfläche

TABELLE II

BEZIEHUNG ZWISCHEN STRÖMUNGSWIDERSTAND UND TEILCHENGRÖSSE EINER KUGELPACKUNG
 Statistische Raumerfüllung 63 %.

Durchmesser einer Kugel (μm)	Zahl der Kugeln je ml	Zahl der Löcher zwischen den Kugeln je ml	Zahl der Löcher je cm^3
5	1.0×10^{10}	2.9×10^{10}	4.8×10^6
10	1.2×10^9	3.6×10^9	1.2×10^6
20	1.5×10^8	4.5×10^8	3.0×10^5
30	4.4×10^7	1.3×10^8	1.3×10^5
40	1.9×10^7	5.6×10^7	7.5×10^4
50	1.0×10^7	2.9×10^7	4.8×10^4
100	1.2×10^6	3.6×10^6	1.2×10^4
250	7.7×10^4	2.3×10^6	1.9×10^3
500	1.0×10^4	2.9×10^4	4.8×10^2

eines Partikels aus aufgrund sehr hoher Kapillarkräfte fast spontan in die sehr vielen kleinen Poren eindringt.

Der Aufbau einer gepackten Säule oder einer Schicht muss so beschaffen sein, dass bei der Chromatographie ein möglichst schmaler Peak erzielt wird, also die theoretische Bodenhöhe H möglichst kleine Werte annimmt^{4,5}. Die wichtigsten Parameter dafür sind Korngrösse und Packungsfaktor, der ein Mass für die Gleichmässigkeit und Dichte der Packung oder der Beschichtung darstellt. Um eine höhere Fließmittelgeschwindigkeit zu erzielen, wäre es zwar günstig, grössere Sorptionsmittelteilchen mit grösseren Lücken zwischen den Körnern zu verwenden; dagegen spricht jedoch eine Zunahme der Peakverbreiterung mit zunehmender Teilchengrösse. Nach den Erfahrungen der Säulenchromatographie nimmt im allgemeinen die theoretische Bodenhöhe mit kleinerer Korngrösse ab, wobei jedoch bei sehr kleinen Teilchengrössen wieder eine Zunahme auftreten kann. Es ist unumgänglich, hier eine Kompromisslösung zwischen Korngrösse, Packungsdichte und Fließgeschwindigkeit anzustreben. Je nach Aufgabenstellung und Verwendung sind für die chromatographischen Prozesse unterschiedliche Korngrössen erforderlich für die Schicht und für die Säule, für analytische, präparative und technische Zwecke. Entscheidend ist jedoch, dass stets eine möglichst einheitliche Korngrösse verwendet wird, mit der eine möglichst homogene Packung und damit ein möglichst gleichmässiger Fließmittelstrom zwischen den Körnern erzielt wird.

Es werden nicht nur hohe Forderungen an die Porenverteilung eines Sorptionsmittels gestellt, sondern nicht minder grosse auch an die Kornverteilung. Die für den chromatographischen Prozess angestrebte scharfe Klassierung erfordert bei hohem Stand der Technologie auch einen beträchtlichen Aufwand an kornanalytischen Untersuchungen. Da man es fast nur mit unregelmässigen Teilchen zu tun hat, ist bereits eine Antwort auf die Frage, was hierbei als Durchmesser zu bezeichnen ist, schwierig. Vereinfacht wird die Angelegenheit auch nicht dadurch, dass es prinzipiell vier verschiedene Arten von Verteilungen gibt, in denen man ein Teilchenkollektiv ausdrücken kann, je nach dem man als Bezugsgrösse die Teilchenzahl, die Teilchenlänge, die Teilchenoberfläche oder das Teilchenvolumen wählt, das bei einem Material gleicher Dichte der Teilchenmasse proportional ist. Man unterscheidet also zwischen der Anzahl-, der Längen-, der Oberflächen- und der Volumen-(Massen)-Verteilung. Bei der Mikroskop-Auszählung erhält man eine Anzahlvertei-

lung, bei der Siebung eine Volumen- oder Massenverteilung. Die Siebung ist die kornanalytische Standardmethode, wobei man bis herab auf $15 \mu\text{m}$ Mikropräzisionssiebe benutzt. Darunter werden Korngrößen vorwiegend nach der Methode der Sedimentationsanalyse bestimmt, für die als Grundlage das Stokessche Gesetz gilt. Mit allen Methoden der Kornanalyse werden nur Äquivalentdurchmesser erfasst, im Beispiel der Sedimentationsanalyse die Äquivalentdurchmesser von dichte-gleichen Kugeln mit gleicher Fallgeschwindigkeit.

Für die Kennzeichnung des Feinheitsgrades einer Substanz ist die bloße Angabe einzelner Messwerte unbefriedigend. Gebräuchlich ist eine graphische Darstellung der Kornsummenkurve entweder in Form der Durchgangssummenkurve oder der Rückstandssummenkurve. In Europa am häufigsten verwendet man dafür das teilweise logarithmische RRS-Netz, benannt nach Rosin Rammler, Sperling, das einen

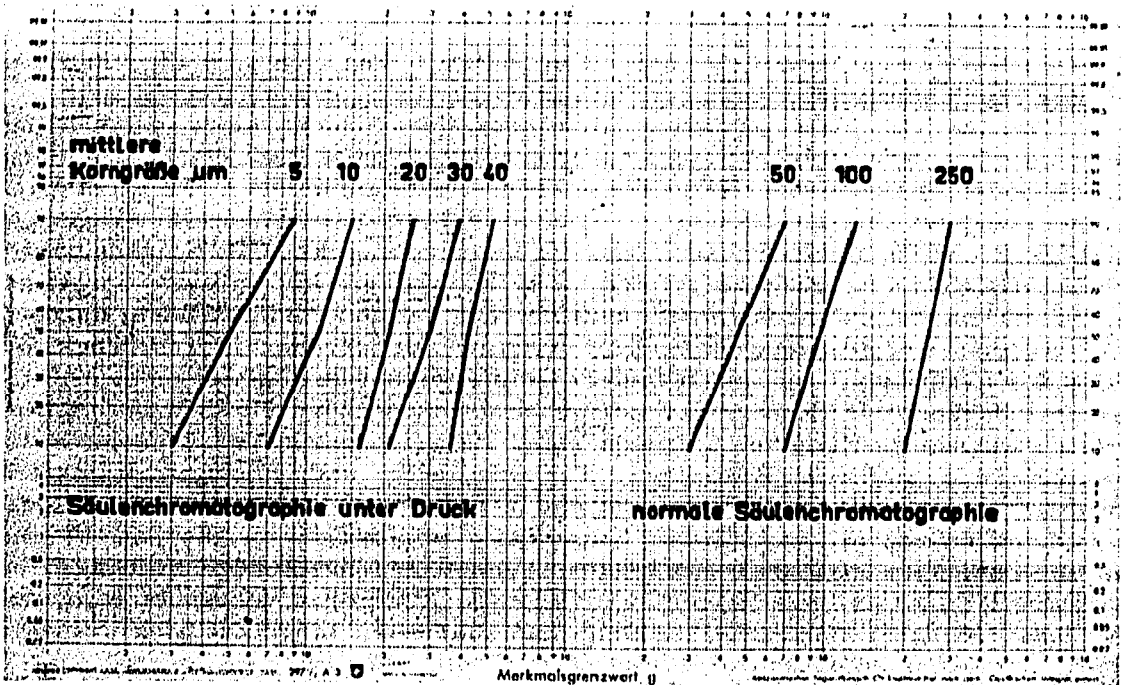


Fig. 2. Durchgangssummenkurven diverser Kieselgele.

rein empirisch bezogenen Zusammenhang zwischen Rückstand bzw. Durchgang und Korngrösse für Körnungen beschreibt, die in einer Kugelmühle hergestellt sind. In den U.S.A. wird für die Darstellung eine linear geteilte Y-Achse für die Durchgangsprozente und eine logarithmisch geteilte X-Achse für die Korngrösse bevorzugt. Auch die Verwendung eines Wahrscheinlichkeitsnetzes mit logarithmischer Abszissenachse und einer nach dem Gauss'schen Integral geteilten Ordinatenachse ist gebräuchlich. In der Praxis sind fast ausschliesslich Kornsummenkurven in Gebrauch. Eine andere Darstellungsform, nämlich die Kornhäufigkeitsverteilungskurve entsteht dadurch, dass man die Durchgangssummenkurve differenziert, als Ordinate also $\Delta D/\Delta d =$ Änderung des Durchgangs ΔD im Korngrößenbereich Δd und als Abszisse die Korngrösse aufträgt.

In Fig. 2 sind in einem logarithmischen Wahrscheinlichkeitsnetz die Durchgangssummenkurven gebräuchlicher Kieselgele für die Säulenchromatographie angegeben, wobei auf der X-Achse die jeweilige Korngrösse und auf der Y-Achse die Durchgangsprozente verzeichnet sind. Aus den Kurven lassen sich leicht folgende Daten entnehmen:

- d_{50} -Wert = mittlere Korngrösse, 50 % des Materials liegen unterhalb, 50 % oberhalb der betreffenden Korngrösse;
- d_{10} -Wert = 10 % des Materials liegen unterhalb der betreffenden Korngrösse;
- d_{90} -Wert = 10 % des Materials liegen oberhalb der betreffenden Korngrösse;
- $d_{90}-d_{10}$ -Wert = 80 % des Materials liegen innerhalb der betreffenden Korngrössenspanne.

In Fig. 3 sind die Grössenverhältnisse der Teilchen von gebräuchlichen Kieselgelen für die Säulenchromatographie anschaulich dargestellt. Die mittleren Korngrössen umfassen den weiten Bereich von zwei Zehnerpotenzen von $5 \mu\text{m}$ Teilchengrösse für die Stahlsäule von 10–25 cm Länge bei 2 mm innerem Durchmesser unter Verwendung eines Druckes von etwa 100 atm für die schnelle Flüssigkeitschromatographie bis zu der Teilchengrösse von $500 \mu\text{m}$ für grosstechnischen Einsatz.

Zur Veranschaulichung der Grössenverhältnisse zwischen Korngrösse und Porengrösse mag man sich innerhalb des Kreises, der die Korngrösse von $5 \mu\text{m}$ darstellt, ein Material von $1 \mu\text{m}$ Korngrösse vorstellen. Diese Korngrösse ist identisch mit einer Porengrösse von 10000 \AA , die in der vorangegangenen Veröffentlichung¹ in Fig. 3 als äusserster Kreisbogen angedeutet worden ist. Der Fließmittelzulauf

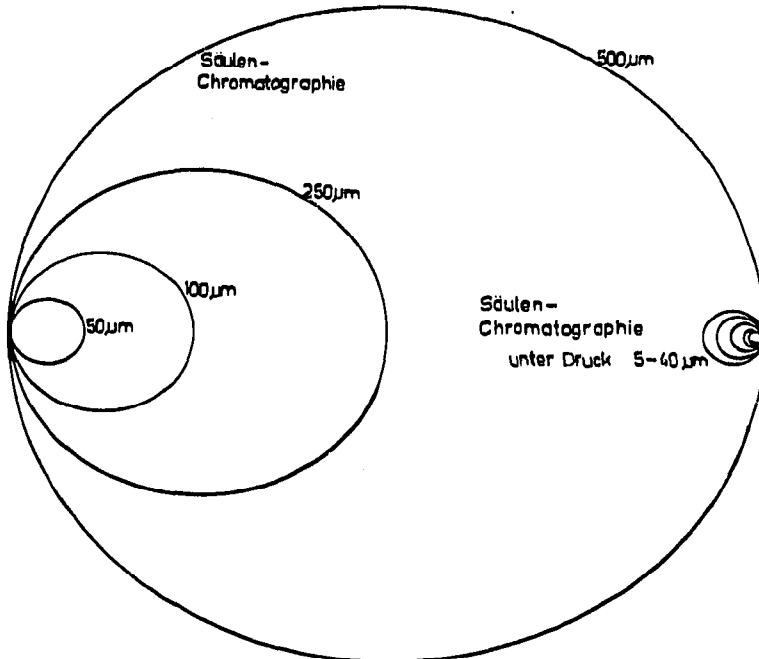


Fig. 3. Korngrössenverhältnisse diverser Kieselgele.

TABELLE III
EINFLUSS DER SEKUNDÄRMERKMALE VON SORBENTTIEN AUF LAUFZEITEN, R_F -WERTE UND BODENHÖHEN
Steigende Laufzeiten von links nach rechts.

	A		B		C		D		E		F		G		H	
	NK ^a	VK ^b	NK	VK	NK	VK	NK	VK	NK	VK	NK	VK	NK	VK	NK	VK
Laufzeiten (min)	11	18	12	17	11	22	13	25	15	26	24	40	24	43	47	98
Laufzeiten (rel.)	46	42	50	40	46	51	54	58	63	61	100	93	100	100	196	228
hR_F -Werte F1	60	93	61	92	57	92	59	94	61	93	60	93	53	92	50	96
F2	44	75	44	71	41	72	43	75	47	75	45	74	39	73	37	77
F5	16	41	16	35	15	37	16	40	18	40	17	39	14	39	11	42
hR_F -Werte (rel.)	116	103	117	95	108	98	112	103	125	103	119	100	100	100	91	106
H-Werte (μ m) F1	51	49	47	53	45	53	37	36	24	34	25	37	39	43	59	—
F2	71	63	63	71	64	53	58	53	37	34	37	44	67	60	93	91
F5	230	132	215	158	238	137	204	118	196	142	140	111	221	104	377	126
H-Werte (rel.)	115	108	105	121	109	105	92	88	69	78	62	75	100	100	154	115

^a Normalkammer mit Vorsättigung.

^b Vario-KS-Kammer.

erfolgt an der Peripherie der Teilchen, der eigentliche chromatographische Prozess spielt sich dagegen innerhalb der Poren ab. Mittlere Korngrösse und Korngrössenverteilung beeinflussen massgebend Fliessgeschwindigkeit, Bodenhöhe und Auflösung.

Fig. 4 zeigt Aufnahmen am Raster-Elektronenmikroskop von klassierten Kieselgelen im Bereich von 5-40 μm für die schnelle Flüssigkeitschromatographie unter Druck bei etwa 200-facher Vergrösserung.

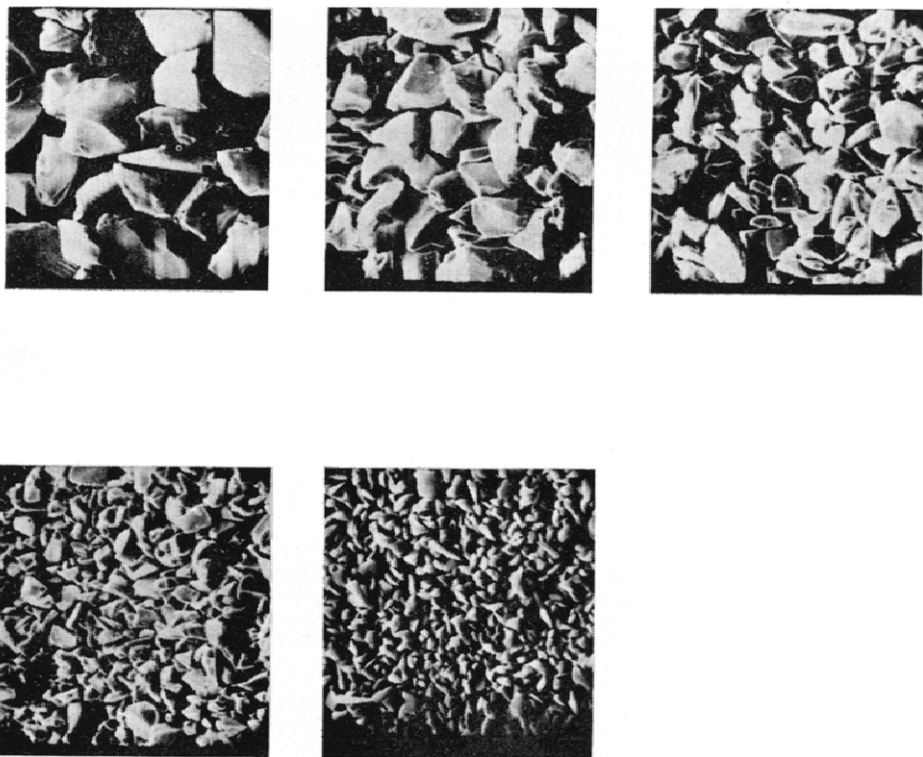


Fig. 4. REM-Aufnahmen diverser klassierter Kieselgele (40, 30, 20, 10 und 5 μm , Vergrösserung etwa 200-fach).

EINFLUSS VON KORNGRÖSSE DES SORBENS UND VON KAMMERTYP AUF DIE DC-PARAMETER TRENNZEIT, R_F -WERT UND BODENHÖHE

Neben den für ein Sorptionsmittel primären Merkmalen Porensystem und Aktivität ist man geneigt, den sekundären Merkmalen wie äussere Form, mittlere Korngrösse und Korngrössenverteilung weniger Bedeutung zuzumessen. Beim chromatographischen Prozess steuern diese sekundären Parameter jedoch über die Packungsqualität und Packungsdichte einer Säulenfüllung oder einer Schicht den Fliessmittelstrom in den Zwischenräumen der einzelnen Partikel und damit auch innerhalb der Poren. Die Bedeutung dieser Sekundärmerkmale für die Chromatographie soll aus den in Tabelle III angeführten Ergebnissen von DC-Trennungen dargelegt werden. Zu den Versuchen wurde ein auf Dünnschichtfeinheit vermahlene Kieselgel eines bestimmten Typs vielfältig fraktioniert; jede Fraktion wies ein definiertes Korngrössenspektrum mit unterschiedlicher mittlerer Korngrösse und

Korngrössenbreite auf. An den bindemittelfreien DC-Schichten A–G, die aus den einzelnen Fraktionen hergestellt worden waren, wurden unter identischen Bedingungen der Auftragsmengen, der Voraktivierung, des Fliessmittels (Benzol), der Laufhöhe (10 cm) und der Temperatur Trennungen von 8 lipophilen Farbstoffen durchgeführt, wobei sowohl eine N-Kammer mit Vorsättigung als auch eine Vario-KS-Kammer* benutzt wurden. Die Chromatogramme wurden am Zeiss-Spektralphotometer durch Remissionsmessung bei $\lambda = 586$ nm ausgewertet. Es wurden die hR_F -Werte aller Farbstoffe bestimmt und als Mass für die Güte der Schichten die Bodenhöhen H der drei Farbstoffe $F_1 =$ Ceresviolett BRN, $F_2 =$ Cereschwarz G und $F_3 =$ Bleu VII[†] Organol aus Peakbreite und Retention berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III angeführt, wobei die Schichten A bis H nach steigenden Laufzeiten geordnet und bei Berechnungen von Relativwerten diese auf die Schicht G (nur vermahlener Kieselgel) bezogen worden sind.

Die Unterschiede in den Laufzeiten sind bemerkenswert. In Bezug auf die Platte G tritt einerseits eine Verkürzung der Laufzeit auf die Hälfte ein, andererseits eine Verlängerung auf das Doppelte. Die Unterschiede bei den R_F -Werten der einzelnen Farbstoffe sind beim Vergleich zwischen den beiden Kammertypen besonders gross. Von der Laufzeit, also der Verweilzeit der Schicht in der Kammer unabhängige R_F -Werte sind nur in der Vario-KS-Kammer zu erzielen, bei der keine Vorbelegung der Schicht über die Dampfphase erfolgt; hier stimmen die relativen R_F -Werte an den diversen Schichten erstaunlich gut überein.

In der N-Kammer dagegen besteht eine deutliche Beziehung zwischen dem Grad der Vorbelegung und der Höhe der R_F -Werte. Unter der Annahme, dass in einer N-Kammer das Porensystem einer 10 cm-Schicht zu 40 % über die Dampfphase mit dem betreffenden Fliessmittel belegt wird, würden zur eigentlichen Entwicklung des Chromatogramms nur noch 60 % der Poren zur Verfügung stehen. Unter diesen Bedingungen hat die sichtbare Fliessmittelfront bei Beendigung der Chromatographie nur scheinbar die vorgesehene Höhe von 10 cm erreicht, tatsächlich entspricht die Fliessmittelmenge, die zum eigentlichen Stoffaustausch in der Chromatographie verwendet wird, jedoch nur einer Fliessmittelhöhe von 6 cm. Der in der N-Kammer bestimmte R_F -Wert von 0.3 entspricht also einem R_F -Wert von 0.5 in der S-Kammer. Aus der Differenz zwischen den in den zwei Kammertypen ermittelten R_F -Werten lässt sich der Grad der Vorbelegung der Schicht über die Dampfphase in der N-Kammer berechnen. Die Vorbedampfung ist abhängig von der Verweilzeit der Schicht in der Kammer. Sie beträgt unter den angeführten Chromatographiebedingungen 35–40 % bei den Schichten mit verkürzter Laufzeit, 40–45 % bei den mit normaler Laufzeit und 50 % für die Schicht mit der doppelt so langen Laufzeit. In der N-Kammer sind daher bei Schichten mit verkürzter Laufzeit die R_F -Werte im allgemeinen höher, bei verlängerter Laufzeit tiefer. In den angeführten Beispielen beträgt im Vergleich zu der Bezugsschicht G die relative Zunahme der R_F -Werte bis zu 25 % und die relative Abnahme bis zu 10 %.

Ein Mass für die Güte einer Chromatographieschicht ist die aus Peakbreite und Retention nach $H = \sigma_x^2/z_x$ ($\sigma_x =$ Standardabweichung; $z_x =$ Laufstrecke der Substanz) errechnete Bodenhöhe, die möglichst kleine Werte annehmen soll. Hier bestehen bei ein und derselben Schicht zwischen den beiden Kammertypen keine

* Firma Camag, Muttenz, Schweiz.

wesentlichen Unterschiede, sofern die Relationen der R_F -Werte nicht zu stark voneinander abweichen (die Werte von F_1 und F_2 sind vergleichbar, nicht aber die von F_5). Im Vergleich zu der Bezugsschicht G zeigt ein Teil der Schichten schlechtere, ein Teil bessere Trennungen, wobei die Platte mit der extrem langen Laufzeit sich als besonders ungünstig erweist. Die Laufzeiten allein sind jedoch noch kein Massstab für die Güte der Schicht. Die besten Trennungen mit der erstaunlichen Verbesserung der Bodenhöhen um etwa 30 % werden an Schichten mittlerer aber auch kürzerer Laufzeiten erzielt, während andere Schichten der gleichen Laufzeitenbereiche wieder viel ungünstigere Bodenhöhen aufweisen. Ähnlich wie bei der schnellen Flüssigkeitschromatographie unter Druck wird auch bei der Schichtchromatographie die Bodenhöhe stark von der mittleren Korngrösse und der Korngrössenverteilung des Sorbens und von der Packungs- bzw. der Schichtgüte beeinflusst. Bei der Schichtchromatographie ist es aber insofern schwieriger, optimale Verhältnisse zu erzielen, als die Laufzeit sich nicht variabel durch eine Druckänderung des Systems einstellen lässt, sondern allein von den Kapillarkräften der Schicht, also den Sekundärparametern des Sorbens bestimmt wird.

Die Herstellung von hochwertigen Sorbentien für die Dünnschichtchromatographie erfordert einen hohen Produktionsstand von moderner technologischer Ausstattung bei vielseitiger kontinuierlicher Überwachung. Eine konsequent vorgenommene Standardisierung einiger ausgewählter, in ihren Typen unterschiedlicher Sorptionsmittel mit enger Poren- und Korngrössenverteilung ist die Voraussetzung für jede Optimierung und für jede Reproduzierbarkeit eines chromatographischen Trennprozesses. Ausgewählte DC-Fertigpräparationen in definierten Chromatographiesystemen bieten zweifellos die beste Gewähr für reproduzierbare qualitative und quantitative Ergebnisse.

ZUSAMMENFASSUNG

Neben den primären Merkmalen eines Sorptionsmittels, Porensystem und Aktivität, sind Korngrösse und Korngrössenverteilung von gleichwertiger Bedeutung. Sie steuern über die Packungsqualität einer Säulenfüllung bzw. über die Schichtqualität den Fliessmittelstrom in den Zwischenräumen der einzelnen Partikel und damit auch innerhalb der Poren. Der Einfluss dieser Sekundärmerkmale auf Trennzeit, R_F -Wert und Bodenhöhe wird an Hand von DC-Trennungen belegt. Die Standardisierung einiger ausgewählter, in den Typen unterschiedlicher Kieselgele mit enger Poren- und Korngrössenverteilung ist Voraussetzung für jede Reproduzierbarkeit eines chromatographischen Trennprozesses.

LITERATUR

- 1 H. HALPAAP, *J. Chromatogr.*, 78 (1973) 63.
- 2 H. BROCKMANN UND H. SCHODDER, *Chem. Ber.*, 74 (1941) 73.
- 3 H. P. BOEHM, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 617.
- 4 J. F. K. HUBER, 5. Internationale Tagung über Trennmethode: Säulenchromatographie, Lausanne, 1969; *Chimia (Suppl.)*, (1970) 24.
- 5 F. GEISS, *Die Parameter der Dünnschichtchromatographie*, F. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1972.