

CHROM. 21 932

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE PARAMETER EINIGER CHLOROFORM-HALTIGER FLIESSMITTELSYSTEME IN DER DROPLET COUNTER-CURRENT CHROMATOGRAPHIE

HOLGER MIETHING*

Freie Universität Berlin, Institut für Pharmakognosie und Phytochemie, Königin-Luise-Strasse 2+4, D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)

und

HANS-WILLI RAUWALD

Johann Wolfgang Goethe-Universität, Institut für Pharmazeutische Biologie, Georg-Voigt-Strasse 16, D-6000 Frankfurt am Main 11 (B.R.D.)

(Eingegangen am 6. April 1989; geänderte Fassung eingegangen am 29. August, 1989)

SUMMARY

Physical-chemical parameters of some chloroform-containing solvent systems in droplet counter-current chromatography

Several physical-chemical parameters of ternary solvent systems (chloroform–methanol–water) used in the droplet counter-current chromatography technique are determined. These parameters are polarity, interfacial tension, viscosity, density and the composition of each phase. Their coherence and the conditions for a sufficient formation of droplets are discussed.

EINLEITUNG

Im letzten Jahrzehnt hat die Anwendung der Droplet Counter-Current Chromatographie (DCCC) bei der Anreicherung bzw. Isolierung von Naturstoffen der unterschiedlichsten Stoffklassen stark zugenommen¹. Diese ausschliesslich auf der Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen basierende Technik bietet eine Reihe von Vorteilen gegenüber anderen chromatographischen Isolierungsverfahren: (1) Das aufzutrennende Stoffgemisch kommt ausschliesslich mit Glas und Teflon in Berührung. Katalytisch induzierte Veränderungen der zu trennenden Substanzen oder irreversible Adsorptionen können somit ausgeschlossen werden. (2) Der Lösungsmittelverbrauch beträgt auch bei Isolierungen im Grammbereich nur wenige Liter. (3) Das Verfahren eignet sich auch bei anspruchsvollen Trennproblemen wie zum Beispiel der Auftrennung von Diastereomeren².

Für die in der Literatur zitierten Fließmittelsysteme werden üblicherweise lediglich die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten angegeben, ohne dass

bisher auf wesentliche physikalisch-chemische Eigenschaften der beiden Phasen, auch im Hinblick auf die Fließmittelauswahl, eingegangen wurde. Die vorliegende Arbeit handelt von der Untersuchung einiger physikalisch-chemischer Parameter verschiedener aus der Literatur übernommener Fließmittelsysteme sowie eigener systematisch variiertes Gemische. Verwendet werden ausschliesslich ternäre Mischungen aus Chloroform–Methanol–Wasser, der am häufigsten eingesetzten Lösungsmittelkombination^{1,2}. Bei den ermittelten Parametern handelt es sich um die Polarität, Grenzflächenspannung, Viskosität, Dichte sowie die Zusammensetzung der einzelnen Phasen der jeweiligen Gemische. Als eigentliche Ziele werden u.a. die Beurteilung der Fließmittelsysteme hinsichtlich der Polaritätsunterschiede von Ober- und Unterphase sowie die Ermittlung der Phasenbedingungen für die notwendige Tröpfchenbildung ins Auge gefasst.

EXPERIMENTELLES

Zur Herstellung der Fließmittelsysteme wurden destilliertes Methanol, Chloroform und Wasser verwendet. Die Gemische wurden in 250 ml Scheidetrichtern bereitete und bis zur vollständigen Phasentrennung stehengelassen. Die Tröpfchenbildung wurde am DCC-A Rikakikai Tokyo (F. Zinsser Analytik, Frankfurt a.M., B.R.D.) geprüft. Bestimmung des Brechungsindex: Abbe-Refraktometer, (F. mgw Lauda Lauda-Königshofen, B.R.D.); Grenzflächenspannung: Interfacial-Tensiometer K 8600 nach Lecomte du Noüy (F. Krüss, Hamburg, B.R.D.); Viskosität: KPG-Ubbelohde-Viskosimeter (F. Schott, Mainz, B.R.D.). Dichtebestimmung: Hydrostatische Einrichtung 6069 zur Waage 2001 MP2 (F. Sartorius, Göttingen, B.R.D.); Gehaltsbestimmung: Gaschromatographisch: Perkin-Elmer (PE) F 22, Integrator PE M-1, Schreiber PE 56; Säule: Stahl 91,44 cm × 3,2 mm I.D.; Träger: Porapak Q (80–100 mesh); Temperaturen: Einspritzkammer 250°C, Flammenionisationsdetektor 250°C, Ofen 90°C mit 6°/min bis 160°C; Einspritzmenge 0,5 µl; Trägergas N₂, 50 ml/min, Vordruck 1,2 bar bei 60°C; Luft 350 ml/min, Vordruck 5 bar; H₂ 35 ml/min, Vordruck 3 bar; Methanol: Retentionszeit, t_R , 65 s, innerer Standard Ethanol: t_R 177 s; Chloroform: t_R 507 s, innerer Standard Isopropanol: t_R 303 s. ¹H NMR: WM 250 Bruker, TMS, ppm-Werte: CHCl₃ 8,1 ppm, CH₃OH 3,7 ppm.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die für die verschiedenen Parameter ermittelten Werte können den Tabellen I und II entnommen werden.

Durchschnittliche Polarisierung (als Abschätzung der Polarität)

Bei der Verteilungschromatographie sind in Abhängigkeit vom jeweiligen Trennproblem die Polaritäten der beiden Phasen von besonderem Interesse. Üblicherweise werden die Polaritäten von Lösungsmitteln durch die Angabe der Dielektrizitätskonstanten ϵ charakterisiert. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten einer Dipolsubstanz wird im allgemeinen durch Messung an verdünnten Lösungen in dipollosen Lösungsmitteln durchgeführt. Diese Methode findet ihre Grenze, wenn die gelösten Dipolmoleküle mit stark polaren Gruppen oder Wasserstoffbrückenpartnern Mischassoziate bilden. Dies ist bei den vorliegenden ternären Mischungen aus

TABELLE I

ÜBERSICHT DER ERMITTELTEN PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN PARAMETER DER LITERATUR-FLIESSMITTELSYSTEME

C = Chloroform; M = Methanol; W = Wasser; OP = Oberphase; UP = Unterphase; \bar{P}_α = durchschnittliche Polarisierung; γ = Grenzflächenspannung; ρ = Dichte; η = Viskosität; ΔV = Volumenkontraktion.

	System Nr.									
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10
Verhältnis C:M:W	13:7:4	13:7:8	43:37:20	5:5:3	50:57:30	4:4:3	5:6:4	7:13:8	5:10:6	5:9:7
Verhältnis C:(M+W)	10:8.5	10:11.5	10:13.3	10:16	10:17.4	10:17.5	10:20	10:30	10:32	10:32
Vol.% OP										
C	11.2	3.8	15.4	10.4	13.8	9.6	9.6	13.7	16.3	9.0
M	48.9	41.7	51.7	51.1	50.8	49.6	50.0	51.4	51.7	50.0
W	39.9	54.5	32.9	38.5	35.4	40.9	40.4	34.9	32.1	41.0
Vol.% UP										
C	79.3	93.7	70.4	75.1	70.2	80.2	79.6	70.9	64.4	78.9
M	17.4	6.3	22.3	21.4	27.4	14.6	20.1	25.7	25.2	16.1
W	3.3	0	7.5	3.2	2.4	5.1	0.3	3.4	9.4	5.0
\bar{P}_α (cm ³ /mol)										
OP	8.921	6.766	10.054	8.767	9.526	8.489	8.415	9.502	10.197	8.382
UP	20.746	22.846	19.404	20.328	19.712	20.735	20.999	19.758	18.59	20.548
γ (dyn/cm)	1.9	5.3	1.05	1.35	0.8	2.3	1.5	0.95	0.85	1.95
ρ (g/cm ³)										
OP	0.9545	0.9522	0.9672	0.9624	0.976	0.9536	0.9619	0.9731	0.9778	0.9522
UP	1.3641	1.4393	1.3164	1.3291	1.2869	1.3795	1.3479	1.3007	1.2727	1.3733
η (cSt)										
OP	1.611	1.690	1.535	1.554	1.479	1.638	1.585	1.557	1.510	1.651
UP	0.448	0.380	0.499	0.487	0.544	0.420	0.466	0.552	0.532	0.471
ΔV (%)	1.67	2.14	2.4	1.92	2.55	1.82	2.0	2.5	2.15	1.67
Vol.% OP	35.6	51.5	47.9	55.7	58.0	61.1	65.1	79.1	83.2	78.2
Vol.% UP	64.4	48.5	52.1	44.3	42.0	38.9	34.9	20.9	16.8	21.8

Chloroform, Methanol und Wasser der Fall. Daher wird zur Abschätzung der Polaritäten der einzelnen Phasen die durchschnittliche Polarisierung \bar{P}_α herangezogen. \bar{P}_α kann mit Hilfe der Molrefraktion bestimmt werden. Bei dieser Methode wird unter Verwendung der Natrium-D-Linie nur der temperaturunabhängige Elektronenverschiebungsanteil der Gesamtpolarisation erfasst. Die Gesamtpolarisation setzt sich zusammen aus der Orientierungspolarisation der konstanten Dipole und aus der Atom- und Elektronenverschiebungspolarisation der induzierten Dipole im elektronischen Wechselfeld³⁻⁶. Die Natrium-D-Linie liegt im Bereich der normalen Dispersion, so dass die Molrefraktion R_D wegen der nahen UV-Absorption ca. 5% zu hoch gegenüber \bar{P}_α liegt. Berücksichtigt man ferner, dass die Atompolarisation ca. 15% der Elektronenpolarisation beträgt, so ergibt sich für die durchschnittliche Polarisierung \bar{P}_α :

$$\bar{P}_\alpha = 1.1 R_D$$

TABELLE II

ÜBERSICHT DER ERMITTELTEN PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN PARAMETER DER EIGENEN FLIESSMITTELSYSTEME

C = Chloroform; M = Methanol; W = Wasser; OP = Oberphase; UP = Unterphase; \bar{P}_α = durchschnittliche Polarisation; γ = Grenzflächenspannung; ρ = Dichte; η = Viskosität; ΔV = Volumenkontraktion.

	System Nr.						
	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
Verhältnis C:M:W	10:8:10	10:10:10	10:12:10	10:14:10	10:16:10	10:18:10	10:20:10
Verhältnis C:(M+W)	10:18	10:20	10:22	10:24	10:26	10:28	1 Phase
Vol.% OP							
C	4.6	6.5	8.6	11.5	15.2	18.0	
M	39.9	46.1	48.7	51.4	52.3	52.8	
W	55.5	47.5	42.7	37.2	32.5	29.3	
Vol.% UP							
C	92.0	85.8	81.9	73.8	64.7	62.2	
M	7.8	8.4	12.3	15.9	21.5	24.1	
W	0.2	5.8	5.8	10.3	13.8	13.7	
\bar{P}_α (cm ³ /mol)							
OP	6.897	7.624	8.284	9.083	10.056	10.665	
UP	22.769	21.571	21.154	19.819	18.389	18.305	
γ (dyn/cm)	5.8	4.05	2.8	1.7	1.0	0.5	
ρ (g/cm ³)							
OP	0.9511	0.9488	0.9487	0.9547	0.9615	0.9773	
UP	1.4331	1.4103	1.3799	1.3429	1.2996	1.2439	
η (cSt)							
OP	1.685	1.689	1.656	1.595	1.519	1.425	
UP	0.377	0.396	0.420	0.4593	0.513	0.575	
ΔV (%)	2.14	2.0	2.95	2.06	2.22	2.89	
Vol.% OP	63.5	65.3	67.8	70.3	73.3	79.4	
Vol.% UP	36.5	34.7	32.2	29.7	26.7	20.6	

R_D wird mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:

$$R_D = \frac{(n_D^2 - 1)M}{(n_D^2 + 2)\rho}$$

wobei M = Molenbruch; ρ = Dichte; n_D = Brechungsindex. Der Tabelle III können die \bar{P}_α -Werte der Oberphasen der untersuchten Fließmittelsysteme entnommen werden. Zum Vergleich sind die analog ermittelten \bar{P}_α -Werte der reinen Komponenten Chloroform, Methanol und Wasser mit aufgenommen^{7,8}. Folgende Schlussfolgerungen können gezogen werden (siehe hierzu Tabellen I–III): Erstens ergibt bei konstantem Verhältnis der Chloroform-Konzentration zur Summe der polaren

TABELLE III

ZUSAMMENSTELLUNG DER ALS MASS FÜR DIE POLARITÄT ERMITTELTEN \bar{P}_z -WERTE (= DURCHSCHNITTLICHE POLARISATION) DER OBERPHASEN IN DEN LITERATURSYSTEMEN (1.1–1.10) UND IN DEN EIGENEN SYSTEMEN (2.1–2.6)

C = Chloroform; M = Methanol; W = Wasser; OP = Oberphase.

\bar{P}_z (cm ³ /mol)	Nr.	C:(M+W)	C:M:W	M/W	%C in OP
8.921	1.1	10:8.5	10:5.4:3.1	1.76	11.20
6.766	1.2	10:11.5	10:5.4:6.2	0.87	3.83
10.054	1.3	10:13.3	10:8.6:4.7	1.85	15.43
8.767	1.4	10:16.0	10:10:6	1.66	10.4
9.526	1.5	10:17.4	10:11.4:6	1.90	13.80
8.489	1.6	10:17.5	10:10:7.5	1.33	9.55
8.415	1.7	10:20.0	10:12:8	1.50	9.62
9.502	1.8	10:30.0	10:18.6:11.4	1.62	13.70
10.197	1.9	10:32.0	10:20:12	1.66	16.25
8.382	1.10	10:32.0	10:18:14	1.50	8.97
6.897	2.1	10:18	10:8:10	0.8	4.6
7.624	2.2	10:20	10:10:10	1.0	6.5
8.284	2.3	10:22	10:12:10	1.2	8.6
9.083	2.4	10:24	10:14:10	1.4	11.5
10.056	2.5	10:26	10:16:10	1.6	15.2
10.665	2.6	10:28	10:18:10	1.8	18.0
C	23.60				
M	9.16				
W	4.07				

Komponenten (Wasser und Methanol) eine relative Erhöhung des Wasseranteils eine Erhöhung der Polarität der Oberphasen und damit einhergehend eine entsprechende Erniedrigung der Polarität der jeweiligen Unterphasen (1.9–1.10; 1.5–1.6). Zweitens bestimmt bei konstantem Verhältnis der Methanolmenge zum Wasseranteil die Absolutmenge von Methanol plus Wasser gegenüber dem Chloroformanteil die Polarität der einzelnen Phasen. Hierbei ergibt sich durch eine Erhöhung des polaren Anteils Methanol plus Wasser eine Erniedrigung der Polarität der Oberphasen und damit zugleich eine Erhöhung der Polarität der Unterphasen (1.4, 1.8, 1.9). Drittens zeigt sich eine Abhängigkeit der Polaritätsunterschiede von Ober- und Unterphase bei konstantem Chloroform–Wasser–Verhältnis von der Methanolmenge. Mit steigendem Methanolanteil verringern sich die Polaritätsunterschiede zwischen Ober- und Unterphase (2.1–2.6; 1.9–1.10; 1.5–1.6). Viertens sind in Systemen, in denen der Methanolanteil etwa gleich demjenigen von Chloroform plus Wasser ist, die Polaritätsunterschiede zwischen Ober- und Unterphase um so ausgeprägter, je grösser der Anteil der polaren Komponenten Methanol und Wasser ist (1.3, 1.4, 1.6, 1.7; 1.5, 1.10). Fünftens zeigt sich in Systemen, in denen der Anteil der polaren Komponenten Methanol plus Wasser etwa konstant ist, dass mit steigendem Verhältnis Methanol–(Chloroform–Wasser), also mit sinkendem Chloroformanteil, eine Verringerung der Polaritätsunterschiede zwischen Ober- und Unterphase einhergeht (1.10, 1.8, 1.9; 1.6, 1.4, 1.5) (Fig. 1).

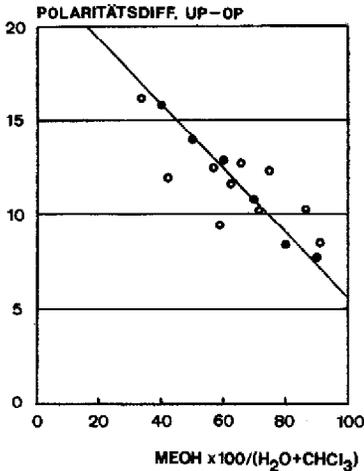


Fig. 1. Zusammenhang zwischen den Polaritätsdifferenzen von Unterphase minus Oberphase und dem Methanolanteil des Fließmittelsystems. UP = Unterphase; OP = Oberphase; ● = Eigene Systeme; ○ = Literatursysteme; MEOH = Methanol.

Insbesondere bleibt festzuhalten, dass die Veränderung der Polarität nur einer Phase nicht möglich ist. Stets ändert sich auch diejenige der anderen Phase.

Gehaltsbestimmung

Zur genaueren Charakterisierung der Ober- bzw. Unterphasen der verwendeten ternären Fließmittelsysteme werden deren genaue Zusammensetzung ermittelt. Die Bestimmung wird gaschromatographisch durchgeführt. Es werden die Methanol- und Chloroformkonzentrationen (innerer Standard: Ethanol bzw. Isopropanol) in der Oberphase bestimmt. Der Wasseranteil in der Oberphase sowie die Zusammensetzung der Unterphase lassen sich dann unter Zuhilfenahme des Volumenverhältnisses von Oberphase zu Unterphase berechnen. Als zusätzliche Schwierigkeit erweist sich hierbei die Volumenkontraktion der untersuchten ternären Gemische. Da Wasser-Methanol-Mischungen verglichen mit Wasser-Chloroform und Methanol-Chloroform die weitaus stärkste Volumenkontraktion aufweisen, wird die bei den ternären Mischungen ermittelte prozentuale Volumenkontraktion vereinfachend zu jeweils gleichen Teilen nur auf die Wasser- bzw. Methanolanteile bezogen. Die so erhaltenen Ergebnisse werden zusätzlich durch Bestimmung des Verhältnisses Chloroform-Methanol in der Unterphase über die Integration der ^1H NMR-Signale bei 8.1 ppm (Chloroform) und 3.7 ppm (Methanol) abgesichert. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen I und II dargestellt. Für den Gehalt an Methanol in der Oberphase existiert eine Sättigungsgrenze bei ca. 53%. Der Versuch, höhere Methanolgehalte zu erreichen, führt zur Phasenmischung (vgl. Tabelle II). Bei den aus der Literatur entnommenen ternären Gemischen sehr unterschiedlicher Zusammensetzung liegt der Methanolgehalt der Oberphasen bis auf eine Ausnahme stets sehr nah an der ermittelten Sättigungsgrenze (siehe Fig. 2).

Grenzflächenspannung, Viskosität und Dichte

Als entscheidende Voraussetzung für die Eignung eines Fließmittelsystems in

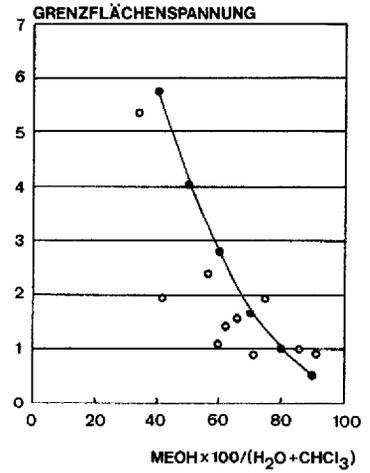
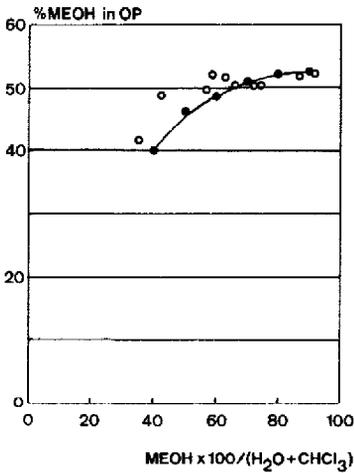


Fig. 2. Methanolgehalt der Oberphase in Abhängigkeit vom Methanolanteil des Fließmittelsystems. OP – Oberphase; ● = Eigene Systeme; ○ = Literatursysteme.

Fig. 3. Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung (dyn/cm) und dem Methanolgehalt des Fließmittelsystems. ● = Eigene Systeme; ○ = Literatursysteme.

der DCC-Chromatographie ist die "Tröpfchenbildung" der jeweils verwendeten mobilen Phase anzusehen. Erstens wird durch die damit einhergehende Vergrößerung der Oberfläche der mobilen Phase die Anzahl der Verteilungsvorgänge und damit die Trennleistung erhöht; zweitens bietet die Tröpfchenbildung Gewähr dafür, dass die

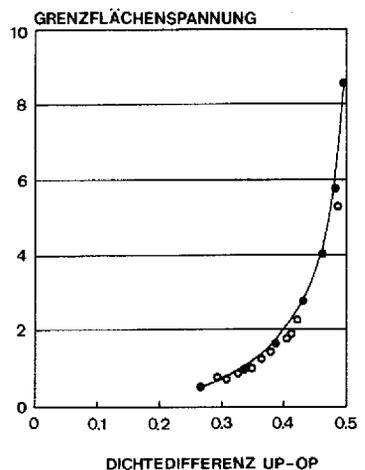
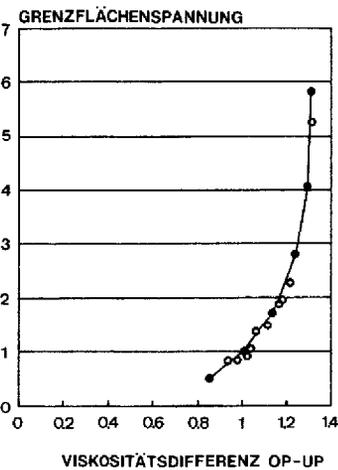


Fig. 4. Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung (dyn/cm) und der Viskositätsdifferenz (cSt) zwischen Ober- und Unterphase. OP = Oberphase, UP = Unterphase; ● = Eigene Systeme; ○ = Literatursysteme.

Fig. 5. Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung (dyn/cm) und der Dichtedifferenz (g/cm³) zwischen Unter- und Oberphase. UP = Unterphase, OP = Oberphase; ● = Eigene Systeme; ○ = Literatursysteme.

stationäre Phase nicht durch die mobile aus dem Trennsäulensystem herausgedrückt wird. Die Tröpfchenbildung wird für jedes der untersuchten Fließmittelsysteme an 25 Glassäulen (Innendurchmesser 2 mm) sowohl im aufsteigenden als auch im absteigenden Arbeitsmodus überprüft. Anhand der systematisch hinsichtlich ihres Methanolanteils variierten eigenen Fließmittelsysteme zeigt sich, dass die Tröpfchenbildung mit ansteigender Grenzflächenspannung zwischen Ober- und Unterphase zunehmend schlechter wird. Als Grenzwert kann unter den gewählten experimentellen Bedingungen ein Wert von *ca.* 5 dyn/cm angesehen werden (Zum Vergleich: Chloroform-Wasser 29.3 dyn/cm, d.h. keine Tröpfchenbildung). Den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und dem Methanolanteil zeigt die Fig. 3. Steigende Methanolanteile senken die Grenzflächenspannung und verbessern die Tröpfchenbildung. Die Grenzflächenspannung steht darüber hinaus in einem exponentiellen Zusammenhang mit der Differenz der Viskositäten von Ober- und Unterphasen (Fig. 4). Dieser Zusammenhang hat bemerkenswerterweise keinen Bestand bei einem Austausch des Methanols durch Isopropanol. Die Viskositäten der Oberphasen liegen deutlich über denen der verwendeten Einzelkomponenten: 1.4–1.7 m^2/s gegenüber Methanol 0.7414 m^2/s , Chloroform 0.386 m^2/s , Wasser 0.931 m^2/s . Einen ähnlichen Zusammenhang wie mit der Differenz der Ober- und Unterphasenviskositäten zeigt die Grenzflächenspannung mit den Differenzen der Dichten von Ober- und Unterphasen (Fig. 5). Liegt die Methankonzentration in der Oberphase deutlich unterhalb der ermittelten Sättigungsgrenze von *ca.* 53% und liegt infolge des dies bedingenden hohen Chloroformanteils der ternären Mischung die Chloroformkonzentration in der Unterphase entsprechend hoch ($>90\%$ v/v), so ergeben die daraus resultierenden hohen Dichte- und Viskositätsdifferenzen beider Phasen eine Grenzflächenspannung, die über der für eine befriedigende Tröpfchenbildung ermittelten Höchstgrenze von *ca.* 5 dyn/cm liegt. Dies ist stets dann der Fall, wenn der Chloroformanteil der ternären Mischung deutlich über demjenigen des Methanols liegt und zusätzlich der Wasseranteil etwa dem des Methanols gleich ist: Zum Beispiel

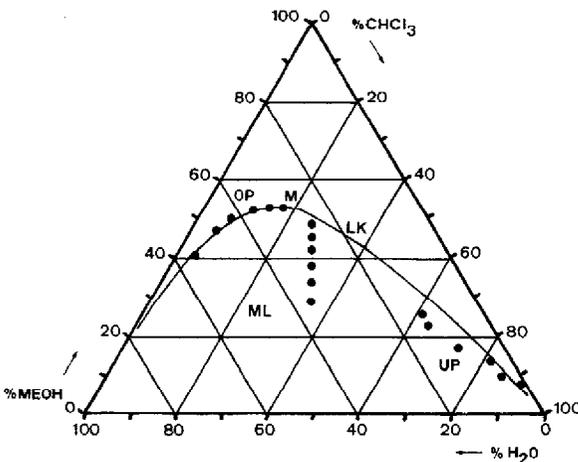


Fig. 6. 3-Phasen-Diagramm der eigenen Systeme sowie der jeweiligen Ober (OP)- und Unterphasen (UP). ML = Mischungslücke; M = kritischer Mischungspunkt; LK = Löslichkeitskurve.

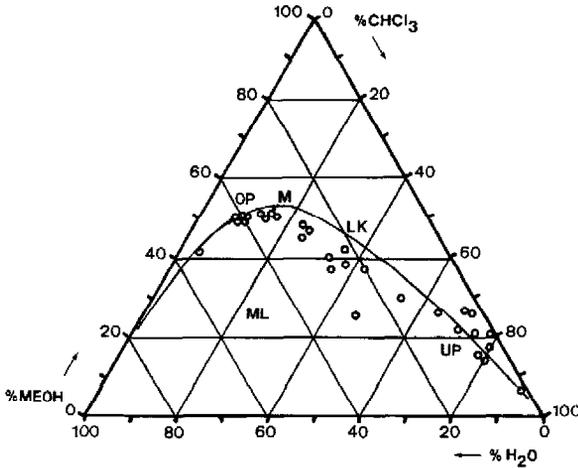


Fig. 7. 3-Phasen-Diagramm der Literatursysteme sowie der jeweiligen Ober (OP)- und Unterphasen (UP). ML = Mischungslücke; M = kritischer Mischungspunkt; LK = Löslichkeitskurve.

bei den Mischungen (Chloroform-Methanol-Wasser) 13:7:8, 10:8:10, 10:6:10, nicht aber bei 13:7:4, denn hier ist der Wasseranteil weit unter demjenigen des Methanols.

3-Phasen-Diagramme

Sowohl die Zusammensetzungen der Literatursysteme als auch diejenigen der eigenen lassen sich in 3-Phasen-Diagrammen darstellen. Die systematisch variierten eigenen Systeme führen dabei zu Punkten, die auf einer Geraden angeordnet sind (Fig. 6), während die ausgewählten Literatursysteme keine Ordnung erkennen lassen (Fig. 7). Trägt man in dieselben Diagramme die ermittelten Zusammensetzungen der jeweiligen Unter- und Oberphasen ein, so ergibt sich aus deren Verbindungslinien die sog. Löslichkeitskurve, welche als Grenzlinie zwischen homogenem und zweiphasigem Gebiet aufzufassen ist. Die Verbindungslinien der von Unter- und Oberphasen-Koordinaten definierten Punkte treffen sich am sog. kritischen Mischungspunkt M, der hier der ermittelten Grenzkonzentration von Methanol in der Oberphase von ca. 53% entspricht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Mit Hilfe der in Tabelle I und II zusammengestellten Daten kann für ein bestimmtes Trennproblem ein Fließmittelsystem mit geeigneten Unterschieden in den Polaritäten von Ober- und Unterphase ausgewählt werden.

Wegen der Notwendigkeit der Tröpfchenbildung bei der Verwendung eines Fließmittelsystems in der DCCC-Technik sind den Mischungsmöglichkeiten im untersuchten ternären System aus Chloroform, Methanol und Wasser Grenzen gesetzt. Der als ausschlaggebend für eine hinreichende Tröpfchenbildung ermittelte Parameter, die Grenzflächenspannung, darf einen Höchstwert von ca. 5 dyn/cm nicht überschreiten. Zeigt ein Fließmittelsystem keine oder nur ungenügende Tröpfchenbildung, so kann dies unter Umständen durch einen Methanolzusatz verbessert werden.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen darüber hinaus, dass durch Veränderung des Anteils einzelner Komponenten des ternären Fliessmittelgemisches stets die Polaritäten beider Phasen verändert werden. Die Erhöhung der Polarität der Oberphase ist mit einer entsprechenden Verminderung derjenigen der Unterphase verbunden und umgekehrt. Dies verdient bei der Auswahl bzw. Modifizierung von Fliessmittelsystemen erhebliche Beachtung. Die Auswirkungen der Polaritätsdifferenzen zwischen Ober- und Unterphase auf das chromatographische Resultat ist weiteren Untersuchungen vorbehalten.

DANK

Herrn Professor Dr. E. Hecker, Deutsches Krebsforschungszentrum, danken wir für die Durchsicht des Manuskripts sehr herzlich.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden ausgewählte physikalisch-chemische Parameter ternärer Fliessmittelsysteme (Chloroform, Methanol, Wasser) in der DCCC-Technik bestimmt. Bei den ausgewählten Parametern handelt es sich um die Polarität, Grenzflächenspannung, Viskosität, Dichte und um die Zusammensetzung der einzelnen Phasen. Deren Zusammenhang sowie die Phasenbedingungen für eine ausreichende Tröpfchenbildung werden diskutiert.

LITERATUR

- 1 K. Hostettmann, M. Hostettmann und A. Marston, *Preparative Chromatography Techniques—Applications in Natural Product Isolation*, Springer, Berlin, 1987.
- 2 H.-W. Rauwald, *Arch. Pharmacol.*, 315 (1982) 769.
- 3 G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 5. Aufl., 1972.
- 4 Ch. Gehrtzen, H. O. Kneser und H. Vogel, *Physik*, Springer, Berlin, 12. Aufl., 1974.
- 5 E. Grimsehl, *Lehrbuch der Physik*, Leipzig, Band 1, 24. Aufl., 1985.
- 6 H. A. Stuart, *Molekülstruktur*, Springer, Berlin, 3. Aufl., 1967.
- 7 D'Ans-Lax, in E. Lax (Herausgeber), *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band 1, Springer, Berlin, 3. Aufl., 1967.
- 8 R. C. Weast (Herausgeber), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, OH, 53. Aufl., 1973.