

Mit Sorptionsmitteln gefüllte Papiere als Dünnschicht-Fertigplatten

Dünnschicht-Fertigplatten sind mit Sorptionsmitteln, wie Kieselgel, Polycarbonat und Polyamid, vorbeschichtete inerte Trägerfolien, z.B. aus Polyäthylenterephthalat (Eastman Chromatogram System¹) oder Glasplatten (DC-Fertigplatten Merck). Zur inneren Festigung enthalten diese Schichten Bindemittel, die möglicherweise mit stark polaren Laufmitteln eluiert werden können. Daher entwickelte die Gelman Instrument Company² eine Fertigschicht ohne Bindemittelzusatz, Trägerfolie oder Glasplatte. Sie besteht aus reinem Kieselgel und eingelagerten Glasfasern, die den mechanischen Halt gewährleisten.

Zu den bekannten Vorteilen der Dünnschichtchromatographie kommen bei allen angebotenen Fertigplatten Zeitersparnis und die einfache Aufbewahrung zur Dokumentation ohne Nachbehandlung.

Es werden nun mit Kieselgel G, Kieselgur G, einem Gemisch im Verhältnis 1:1 aus beiden, reinem Kieselgel und Aluminiumoxid G gefüllte Papiere aus dem Zellstoffgemisch 80 Gew.-% Aspa-Birkesulfat-/20 Gew.-% Fichtesulfat-Zellstoff hergestellt, wobei der Mahlgrad des Zellstoffgemisches und die Sorptionsmittelmengen variieren. Die Blätter werden auf die Eignung als Dünnschicht-Fertigplatten mit Hilfe dreier optischer Aufheller geprüft.

Experimenteller Teil. (1) Materialien. Zellstoffgemisch: 80 Gew.-% Aspa-Birkesulfat- und 20 Gew.-% Fichtesulfat-Zellstoff; Sorptionsmittel als Papierfüllstoffe: (a) Kieselgel G nach Stahl (Merck 7731), (b) Kieselgur G nach Stahl (Merck 8129), (c) Aluminiumoxid G nach Stahl (Merck 1090), (d) Kieselgel unter 0,08 mm (Merck 7729), (e) Kieselgel G/Kieselgur G 1:1.

(2) Mahlgrad-Kurven und Blatt-Herstellung. Lagerung, Mahlung, Egalisierung und Mengenverteilung des Zellstoffgemisches, Aufstellung der Mahlgrad-Kurven und die Blatt-Herstellung wurden nach den Merkblättern V/3/62, V/5/60, V/6/61, V/7/61 und V/8/57 des Fachausschusses für physikalische Halbstoff- und Papierprüfung, Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, durchgeführt. Die Mahlgrad-Kurven des Zellstoffgemisches sind in Figur 1 graphisch dargestellt.

Die Herstellung der gefüllten Blätter für die chromatographischen Untersuchungen unterschied sich von der Merkblatt-Vorschrift V/8/57 nur durch die Zugabe des Sorptionsmittels: 2,5 bzw. 1,25 g (atro-Einwaage) des gemahlten, egalisierten und in 1000 bzw. 500 ml Stoffwasser-Volumen verteilten Zellstoffgemisches wurden in die bereits mit 2–3 l Wasser beschickte Füllkammer des Blattbildners «Rapid Köthen»³ gebracht und auf 7 l Suspension verdünnt. 1,0–7,0 g Sorptionsmittel wurden mit 100 ml Wasser 30 sec im Schliff-Erlenmeyerkolben kräftig geschüttelt und die Aufschlämmung der Zellschwebung während des Luftwirbels zugesetzt. Nach weiteren 10 sec Luftstrom saugte man die Feststoff-Wasser-Suspension ab. Nach Absaugen des Suspensionswassers durch den Luftfilter auf dem Blattbildungssieb wurde noch 10 sec lang Luft hindurchgesaugt.

Die abgegaugten Blätter (Merkblatt V/8/57) wurden bei 95°C und 30 mm Hg 10 min in der Trockenvorrichtung des «Rapid Köthen»-Gerätes getrocknet, in 11 × 17 cm grosse Stücke zugeschnitten und anschliessend 24 h bei 20°C und 65% r.F. klimatisiert.

(3) Aschebestimmung. Ungefähr 1 g der bei 20°C und 65% r.F. klimatisierten Blätter wurde genau in einen konstantgeglühten Tiegel mit Deckel eingewogen, durch vorsichtiges Erhitzen mit der Bunsenflamme vorverascht und dann der langsam mit wenigen Tropfen konz. Salpetersäure angefeuchtete Rückstand im Muffelofen erhitzt. Die Salpetersäure-Behandlung wiederholte man bis zur völligen

Verbrennung der Kohle, glühte bei 900°C bis zur Gewichtskonstanz und wog den bei allen Papieren weissen Rückstand aus. Der Aschegehalt wurde auf die lutro-Einwaage bezogen.

In gleicher Weise wurde das Kieselgel G/Kieselgur G-Gemisch = 1:1 behandelt (s. Tabelle).

(4) Bestimmung der Saugfähigkeit. Die ungefüllten und die mit Sorptionsmitteln gefüllten Papiere wurden nach dem Saughöhen-Verfahren⁴ in bidest. Wasser im Klimaraum geprüft.

Vier 15 mm breite und 170 mm lange Streifen von jeder Papierprobe wurden 24 h bei 20°C und 65% r.F. klimatisiert und an den vertikalen Maßstäben so befestigt, dass sie 1 cm über das untere Ende hinausragten. Eine bis zum Überlauf mit bidest. Wasser gefüllte Wanne hob man schnell mit einer Hebebühne so weit an, dass die Spitzen der Maßstäbe gerade die Wasseroberfläche berührten, und setzte gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang.

Nach genau 15 min Tauchdauer wurde die sich einstellende Saughöhe an den Maßstäben in cm abgelesen. In Figur 2 ist die Abhängigkeit der Saughöhe vom Mahlgrad wiedergegeben.

(5) Chromatographier-Versuche auf gefüllten Papieren. Chromatographische Testlösungen (optische Aufheller): (a) 10 mg Blankophor KL (Bayer) in 10 ml äthanolischer Lösung, (b) 10 mg Blankophor K 202 (Bayer) in 10 ml äthanolischer Lösung, (c) 10 mg Blankophor CA 4297 (Bayer) in 10 ml äthanolischer Lösung. (d) je 10 mg a, b und c in 10 ml äthanolischer Lösung.

Fliessmittelsysteme: (a) Cyclohexan:Äthylmethylketon:Isopropanol = 20:1:1, (b) Cyclohexan:Äthylmethylketon:Diäthylamin = 5:1:1.

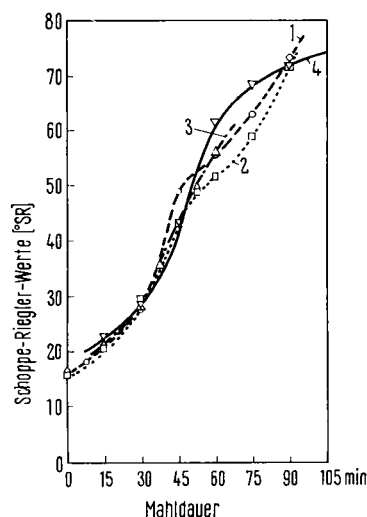


Fig. 1. Abhängigkeit des Mahlgrades (°SR) von der Mahldauer für das Zellstoffgemisch: 80% Aspa-Birkesulfat- und 20% Fichtesulfat-Zellstoff.

¹ Vertrieb durch Serva Entwicklungslabor, Heidelberg.

² Vertrieb durch Demag, Muttentz/Schweiz.

³ Grossblattbildner Nr. 853, System «Rapid Köthen», der Karl Frank GmbH, Mannheim-Rheinau.

⁴ Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, Fachausschuss für physikalische Halbstoff- und Papierprüfung, Merkblatt V/15/60; danach beträgt sie für eine Kieselgel G/Kieselgur-G-DC-Platte (1:1) von 250 µ Dicke 10,6 cm.

Abhängigkeit des Aschegehaltes der gefüllten Papiere vom Mahlgrad des Zellstoffgemisches und Abhängigkeit des Aschegehaltes der gefüllten Papiere bei 74,5°SR von der Menge des zugesetzten Sorptionsmittels

Sorptionsmittel	7,0 g pro 2,5 g Zellstoffgemisch			2,0–7,0 bzw. 1,0–3,5 g pro 2,5 bzw. 1,5 g Zellstoffgemisch		
	Mahlgrad °SR (Vergl. Figur 1, Kurve 4)	Aschegehalt %	Laufzeit im Fließmittel- system (a) min/14 cm	Sorptionsmittel g	Aschegehalt %	Laufzeit im Fließmittel- system (a) min/14 cm
Kieselgel G/Kieselgur G 1:1	22,5	58,3	29	2,0	32,4	96
	28,5	59,9	38	3,0	41,9	84
	43,5	63,5	51	4,0	48,6	70
	61,5	63,8	49	5,0	54,4	61
	68,5	64,2	51	6,0	57,1	58
	72,5	64,5	55	7,0	59,8	57
Kieselgur G	68,5	65,0	64	1,0	27,1	135
				1,5	36,5	97
Aluminiumoxid G	68,5	60,9	90	2,0	44,0	82
				2,5	47,9	65
Kieselgel (< 0,08 mm, Merck 7729)	68,5	65,8	45	3,0	52,9	63
				3,5	56,1	61
Kieselgel G/Kieselgur G- DC-Platte = 1:1	–	95,1	65	–	–	–

Gefüllte Papiere: (a) aus 7,0 g Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 und 2,5 g Mischzellstoff mit 22,5–72,0°SR pro 314 cm² Blattfläche; (b) aus 3,5 g Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 und 1,25 g Mischzellstoff mit 35,7–56,0°SR pro 314 cm² Blattfläche; (c) aus 7,0 g Kieselgel G, Kieselgur G, Aluminiumoxid G bzw. reinem Kieselgel unter 0,08 mm und 2,5 g Mischzellstoff mit 68,5°SR pro 314 cm² Blattfläche; (d) aus 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 und 7,0 g Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 und 2,5 g Mischzellstoff mit 74,5°SR pro 314 cm² Blattfläche; (e) aus 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 und 3,5 g Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 und 1,25 g Mischzellstoff mit 74,5°SR pro 314 cm² Blattfläche.

Ausführung: Die klimatisierten, gefüllten Papiere (2) wurden 30 min bei 110°C aktiviert⁵, 16 h über Calciumchlorid aufbewahrt und kurz vor der Benutzung nochmals 30 min bei 110°C nachaktiviert.

Mit einer 10-µl-Pipette trug man auf die mit einem Bleistift vormarkierten Startpunkte je 1 µl (= 1 µg Blankophor) der Testlösungen a, b, c und d (siehe oben) auf und liess die in der Mitte des oberen Endes gelochten Chromatographie-Blätter von einem horizontalen Glasstab in einen Shandon-Chromatank im Fließmittelsystem Cyclohexan:Äthylmethylketon:Isopropanol = 20:1:1 hängen. Sobald die Fließmittelfront vom Startpunkt aus 14 cm Saughöhe erreichte, wurde die Entwicklung unterbrochen und das Chromatogramm sogleich 10 min bei 40°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Danach wurden im UV-Licht (254–360 nm) Lage und Grösse der Flecke markiert.

Die DC-Dokumentationen der 3 optischen Aufheller auf den unterschiedlichen Chromatographie-Blättern sind in den Figuren 3 und 4 zusammengestellt.

Bei der zweidimensionalen Chromatographie des Testgemisches (je 10 mg der 3 optischen Aufheller in 10 ml äthanol. Lösung) wurde nach der Entwicklung mit Fließmittelsystem (a) 1 h bei 60°C im Umlufttrockenschrank und 1 h bei 60°C und 0,15 mm Hg im Vakuumtrockenschrank zwischengetrocknet und anschliessend mit Fließmittel (b) in der zweiten Dimension entwickelt.

Die nach der üblichen Methode handgestrichenen Vergleichsplatten aus Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 wurden 45 min stehengelassen, 30 min bei 110°C aktiviert, 18 h bei Raumtemperatur über Calciumchlorid gelagert und

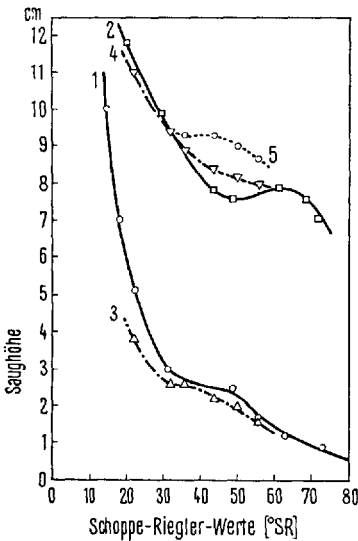


Fig. 2. Abhängigkeit der Saughöhe ungefüllter und gefüllter Papiere vom Mahlgrad (°SR) des Zellstoffgemisches: 80% Aspa-Birkesulfat- und 20% Fichtesulfat-Zellstoff; Kurve 1 und 3: ungefüllte Papiere aus 2,5 g Zellstoffgemisch pro 314 cm² Blattfläche. Kurve 2 und 4: gefüllte Papiere aus 2,5 g Zellstoffgemisch und 7,0 g Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 pro 314 cm² Blattfläche. Kurve 5: gefüllte Papiere aus 1,25 g Zellstoffgemisch und 3,5 g Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 pro 314 cm² Blattfläche.

⁵ Die gefüllten Blätter konnten ohne Bräunung längere Zeit auf 150°C erhitzt werden.



Fig. 3. Chromatographie der Testsubstanzen (optische Aufheller siehe Text) auf gefüllten Papieren aus 2,5 g Zellstoffgemisch: 80% Aspa-Birkesulfat- und 20% Fichtesulfat-Zellstoff mit steigendem Mahlgrad und 7,0 g Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 pro 314 cm² Blattfläche: (a) 22,5° SR, (b) 28,5° SR, (c) 43,5° SR, (d) 61,5° SR, (e) 68,5° SR, (f) 72,6° SR. Fließmittelsystem: Cyclohexan: Äthylmethylketon: Isopropanol = 20:1:1.

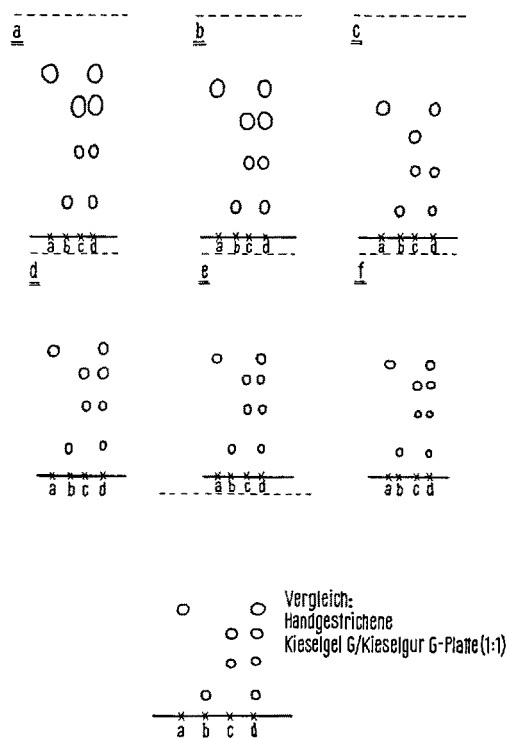


Fig. 4. Chromatographie der Testsubstanzen (optische Aufheller s. Text) auf gefüllten Papieren aus 2,5 g Zellstoffgemisch: 80% Aspa-Birkesulfat- und 20% Fichtesulfat-Zellstoff vom Mahlgrad 74,5° SR und steigenden Mengen Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 pro 314 cm² Blattfläche: (a) 2,0 g, (b) 3,0 g, (c) 4,0 g, (d) 5,0 g, (e) 6,0 g, (f) 7,0 g. Fließmittelsystem: Cyclohexan: Äthylmethylketon: Isopropanol = 20:1:1.

vor der Benutzung nochmals 30 min bei 110°C nachaktiviert.

Diskussion. Bei der Chromatographie auf Filterpapier treten die Eigenschaften des Zellstoffmaterials als Adsorbens oder Austauscher zurück. Die Kapillarkräfte befördern beim Entwickeln der Chromatogramme das bewegliche Lösungsmittel durch das Fasergefüge. Im Sinne der idealen Craig'schen Gegenstromverteilung findet in den zahlreichen kleinen Elementarzellen, die durch die Micellen der Zellulosefasern gebildet werden, zwischen stationärer und mobiler Phase eine Verteilung der Komponenten von Substanzgemischen und damit eine Auftrennung statt. Daher ist die Laufzeit der Fließmittel stark vom Mahlgrad der zur Blattbildung benutzten Zellstoffe abhängig⁸. Die Bestimmung der Saughöhe gibt über diese Eigenschaft Auskunft.

Nach Figur 2 beträgt die Saughöhe eines ungefüllten Papiers bei 14,8° SR 10,0 cm und bei 73,3° SR nur noch 0,9 cm; besonders gross ist der Abfall der Saughöhe beim

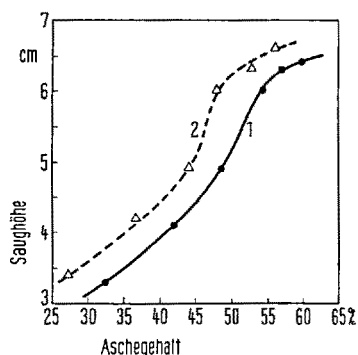


Fig. 5. Abhängigkeit der Saughöhe vom Aschegehalt der gefüllten Papiere. Kurve 1: gefüllte Papiere aus 2,5 g Zellstoffgemisch: 80% Aspa-Birkesulfat- und 20% Fichtesulfat-Zellstoff vom Mahlgrad 74,5° SR und steigenden Mengen an Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 und 7,0 g). Kurve 2: gefüllte Papiere aus 1,25 g Zellstoffgemisch vom Mahlgrad 74,5° SR und steigenden Mengen an Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 (1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 und 3,5 g).

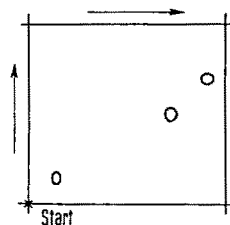


Fig. 6. Zweidimensionale Chromatographie des Testgemisches (d) (optische Aufheller s. Text) auf gefülltem Papier aus 2,5 g Zellstoffgemisch: 80% Aspa-Birkesulfat- und 20% Fichtesulfat-Zellstoff vom Mahlgrad 72,0° SR und 7,0 g Kieselgel G/Kieselgur G = 1:1 pro 314 cm² Blattfläche. 1. Dimension: Fließmittelsystem (a): Cyclohexan: Äthylmethylketon: Isopropanol = 20:1:1, Laufstrecke: 10,0 cm. 2. Dimension: Fließmittelsystem (b): Cyclohexan: Äthylmethylketon: Diäthylamin = 5:1:1, Laufstrecke 10,5 cm. (Anmerkung: Wie Figur 3 u. 4 zeigen, besteht Blankophor CA 4297 aus 2 Fluoreszenzstoffen; die nach eindimensionaler DC im UV-Licht deutlich erkennbare Nebensubstanz ist nach dieser zweidimensionalen DC nicht mehr sichtbar.)

Anstieg des Mahlgrades bis zu 35°SR (Kurven 1 und 3). Das bedeutet, dass durch die hohe Mahlung der Zellstoff die für eine Verteilungschromatographie nötigen Eigenschaften verliert. Gleichzeitig aber wachsen mit der Zellstoffoberfläche sowohl die physikalischen Oberflächenkräfte als auch die Möglichkeit zur Ausbildung heteropolarer Bindungen, so dass Adsorptions- und Austauschkräfte in den Vordergrund treten.

Die mit den Sorptionsmitteln gefüllten Papiere aus dem hochgemahlene Zellstoffgemisch zeigen im Gegensatz zu den ungefüllten wieder eine Saughöhe von ca. 8,0 cm (Figur 2, Kurven 2, 4 und 5).

Beim Auftragen der Testlösungen auf Ober- bzw. Siebseite der Papiere unterscheiden sich die Rf-Werte kaum; eine Abnahme mit Anstieg des Mahlgrades ist festzustellen. Während der Fleckendurchmesser sich in der Querrichtung mit Anstieg des Mahlgrades nur wenig ändert, schrumpft er in Laufrichtung mit steigendem Mahlgrad zusammen. Damit entspricht die Fleckengröße bei hohen Mahlgraden der auf handbeschichteten Glasplatten. Die Figur 3a-f veranschaulicht diese Verbesserung des Trenneffekts.

Der hochgemahlene Zellstoff gibt – abgesehen von seiner Funktion als Adsorbens – dem pulverförmigen Sorptionsmittel den mechanischen Halt. Der Aschegehalt der gefüllten Papiere aus 2,5 g Zellstoff liegt bei Zugabe von 7,0 g Sorptionsmittel pro 314 cm² Blattfläche zwischen 60 und 65%, bezogen auf lutro-Einwaage. Berücksichtigt man die ca. fünfprozentige Gewichtsabnahme der Sorptionsmittel a, b, c und e unter den Veraschungsbedingungen, so fließen während der Papierherstellung auf der Blattbildungsanlage 3–8% der Sorptionsmittel durch das Sieb ab. Bei der Herstellung dünnerer Blätter ist die Retention schlechter; so gehen bei der Blattbildung aus 1,25 g Zellstoff pro 314 cm² Blattfläche bei Zugabe von 3,5 g Sorptionsmittel ca. 13% des Füllstoffes verloren.

Die bekannten Vorteile der Dünnschichtchromatographie, wie gute Trennschärfe, grosse Geschwindigkeit der

Auftrennung, hohe Nachweisempfindlichkeit und gute Reproduzierbarkeit der Rf-Werte, treten schon bei einem Aschegehalt von 50% voll in Erscheinung; sie verbessern sich mit steigender Füllstoffmenge nicht mehr wesentlich (Figur 4 und 5). In Analogie zu der zweidimensionalen Dünnschichtchromatographie auf handgestrichenen Platten können auf den gefüllten Papieren, wie Figur 6 zeigt, ebenfalls Substanzgemische getrennt werden^{7,8}.

Summary. Paper loses the properties required for use in partition chromatography with increasing degree of grinding of the cellulose from which the paper is made. For example, paper made from a cellulose mixture consisting of 80% (by weight) Aspa-Birkesulfat and 20% Fichtesulfat adsorbs water to a height of 10 cm after 15 min in the case of a degree of grinding of 14.8°SR (Schoppe-Riegler value) and to a height of only 0.9 cm in the case of a value of 73.3°SR. By adding 50–65% (by weight – based on paper) of adsorbents such as Kieselgel G, Kieselgur G, a mixture of both, Aluminiumoxid G and pure silica gel to the finely ground cellulose mixture in the paper-making process, papers are obtained which adsorb water to a height of 7.6 to 9.3 cm. These filled papers are well suited as thin-layer chromatography plates for adsorption chromatography, as was shown by comparative trials with conventional plates using optical brighteners and 2 solvent systems.

K. FIGGE

Unilever Forschungslaboratorium,
2 Hamburg 50 (Deutschland), 18. Dezember 1967.

⁷ Fräulein H. STÄNDING und Fräulein J. SOKOLINSKI danke ich für die Herstellung der gefüllten Papiere.

⁸ Herrn Dr. E. BECKER zum 65. Geburtstag gewidmet.

CONGRESSUS

Poland

10th International Congress of Internal Medicine

in Warsaw, 10–14 September 1968

Principal themes: (1) Enzymatic mechanisms in the pathogenesis of internal disorders. (2) Disturbances in protein metabolism.

Secondary themes: (1) Ethical, legal and social problems in modern therapy and clinical research. (2) Mathematical methods in internal medicine. (3) Rehabilitation in internal medicine. (4) Recent developments in internal medicine.

Programme and further information from: Department of Medicine, Institute for Postgraduate Medical Education, ul. Solec 93, Warszawa 30 (Poland).

Israel

Symposium on Permeability Problems

Jerusalem 2–9 July 1968

To be held by the Commission on Cell and Membrane Biophysics of the International Union for Pure and Applied Biophysics. The topics to be discussed will be: transport problems in animals and plants exposed to arid conditions; transport across epithelia; water transport in biological systems; physical chemistry of charged membranes; the theoretical interpretation of tracer fluxes. Further information can be obtained from each National Committee for Biophysics or Biophysical Society, or from the Secretariat, Symposium on Permeability Problems, Polymer Department, Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel).