

Zur Erscheinung und Theorie der Sedimentvolumina von Pulvern in Flüssigkeiten

Von Prof. Dr. K. L. WOLF und D. KUHN, Kirchheimbolanden

Die Abhängigkeit der Sedimentationsvolumina verschiedener Pulver von der umgebenden Flüssigkeit und ihr zugefügten Komponenten wurde untersucht. Es ergeben sich Hinweise für die Bestimmung von Dichte und Ordnungszustand der an der Pulveroberfläche adsorbierten Molekeln.

Problemstellung

Beim Absetzen feinzerteilter fester Körper in Flüssigkeiten erhält man je nach Flüssigkeit bei gleichen Pulvermengen wesentlich verschiedene Sedimentvolumina¹⁾. In Flüssigkeitsgemischen bzw. Lösungen besteht häufig eine ausgeprägte Abhängigkeit der Sedimentvolumina von dem Mischungsverhältnis bzw. der Konzentration. Weiterhin üben die Flüssigkeiten einen starken Einfluß auf die Struktur der Sedimente aus (s. u.).

Ursache sollen einmal hauptsächlich wechselnde Reibungs- bzw. Haftkräfte der Teilchen aneinander sein, doch werden auch in erster Näherung z. B. mit der Dielektrizitätskonstante zu erfassende Eigenschaften der Flüssigkeitsmolekeln, d. h. deren zwischenmolekulare Kräfte für die Verschiedenheit der Volumina verantwortlich gemacht. Beide Annahmen schließen einander nicht aus.

Gut begründete Meßergebnisse liegen hinsichtlich der Haftkräfte vor²⁾. Sie werden durch den sog. Abreißwinkel³⁾ bestimmt. Messungen der Haftkräfte und entsprechende Versuche über Sedimentvolumina wurden an Quarzpulver ausgeführt. Haftkräfte und Sedimentvolumina sollen danach folgendermaßen zusammenhängen: Sind die Haftkräfte groß, so können die Teilchen schon mit ihren Ecken und Kanten so fest aneinander haften, daß sie nicht weiter aneinander vorbeigleiten, sondern in ihrer Lage bleiben. In diesem Fall müßte das Sedimentvolumen groß sein, denn zwischen den Teilchen, die sich nur an wenigen Stellen berühren, könnte eine große Flüssigkeitsmenge eingeschlossen werden. Sind die Haftkräfte dagegen nur gering, so können die Teilchen leicht aneinander vorbeigleiten und sich dicht zusammenlagern. Dementsprechend müßten bei geringem Haftvermögen die Sedimentvolumina klein sein, da wenig Flüssigkeit zwischen den dicht gepackten Teilchen Platz fände. Bei Messungen der Abhängigkeit der Sedimentvolumina und des Abreißwinkels von der Teilchengröße und von verschiedenen Elektrolytkonzentrationen bei gleicher Teilchengröße wurde festgestellt, daß die Änderung des Sedimentvolumens offenbar der Änderung des Abreißwinkels, d. h. der Haftfestigkeit, parallel geht.

Harkins und Gans⁴⁾ stellten fest, daß die Sedimentvolumina durch Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen (sie verwandten Ölsäure) zu unpolaren organischen Lösungsmitteln stark vermindert werden. Durch Titration der an der Pulveroberfläche angereicherten Säure konnten sie zeigen, daß ein monomolekularer Ölsäurefilm die Haftkräfte herabsetzt und dadurch die Se-

dimentvolumina verkleinert. Entsprechend den Zusammenhängen von Sedimentation und Haftkräften konnten auch Beziehungen zwischen Reibung und Sedimentation gefunden werden⁵⁾ so daß die Messung der Sedimentvolumina für eine einfache Ermittlung von Reibungseffekten verwandt werden könnte. Die Beziehung zwischen Sedimentvolumina und Dielektrizitätskonstante bzw. den polaren Eigenschaften der Flüssigkeit kann man verstehen, wenn man annimmt, daß Flüssigkeitshüllen verschiedener Ausdehnung („Lyosphären“) an den Teilchen der Pulver adsorbiert werden⁶⁾. Die Existenz solcher Solvathüllen kann durch Vergleiche mit den Erscheinungen im molekulardispersen und kolloidalen Gebiet verständlich gemacht werden.

Mit den Zusammenhängen zwischen den Teilchenabständen und den polaren Eigenschaften der dazwischenliegenden Flüssigkeit beschäftigen sich auch Untersuchungen über Thixotropie und Schleifhärte von Quarz⁷⁾. Wie bei der Thixotropie⁸⁾ handelt es sich auch bei der Sedimentation von Pulvern in Flüssigkeiten um Einlagerung kleiner Teilchen in Flüssigkeiten. Zur Deutung der Thixotropie und der Schleifhärte wurden folgende theoretische Vorstellungen entwickelt:

Wenn sich an der Oberfläche von Festkörpern unabgesättigte elektrische Ladungen befinden, so sind diese von einem mit der Entfernung schnell abnehmenden elektrischen Feld umgeben. Befindet sich der Festkörper in einer Flüssigkeit, so bewirkt dieses Feld eine Polarisierung und Anreicherung der Flüssigkeitsmolekeln an der Grenzfläche. Das elektrische Feld innerhalb der Flüssigkeit ist um so schwächer, je polarer bzw. polarisierbarer die Flüssigkeitsmolekeln sind. Die Thixotropie ist dabei um so ausgeprägter, je schwächer die Flüssigkeitsteilchen in dem Grenzflächenfeld ausgerichtet oder polarisiert werden und je weiter infolgedessen die zwischen den Pulverteilchen wirkende elektrostatische Abstoßungskraft reicht. Bestimmt man den Grad der Thixotropie nach der eingelagerten Flüssigkeitsmenge, bei der sich der Gelzustand nach bestimmter Zeit einstellt, so müssen Thixotropie und Sedimentvolumen proportional sein, da für beide Erscheinungen die Menge der eingelagerten Flüssigkeit maßgebend ist.

Es folgt also, daß sowohl die Oberflächenbeschaffenheit und Größe der Teilchen als auch die Art der Flüssigkeiten Einfluß auf die Größe der Volumina haben. Die im folgenden beschriebenen Messungen von Sedimentvolumina, die im Rahmen weitererreichender Untersuchungen über Oberflächen- und Grenzflächenaktivität geplant wurden, sind geeignet, zum Verständnis der vorliegenden Verhältnisse beizutragen.

Meßverfahren

Abgewogene Pulvermengen wurden langsam in die Flüssigkeit eingeschüttet oder sie wurden mit der Flüssigkeit in kalibrierten Meßgefäßen (kalibrierte Reagenzgläser mit Schliffstopfen) durchgeschüttelt. Nach beendigttem Absetzen wird das Volumen abgelesen. Die Messungen wurden in gleichartigen Gefäßen ausgeführt, um den Einfluß des Gefäßradius auszuschalten, denn der Druck der oberen auf die unteren Teilchen ist bei verschiedener Sedimenthöhe verschieden. Außerdem müssen die

¹⁾ Die Erscheinungen wurden anscheinend zunächst so erklärt, daß die Einstellung eines bestimmten, durch die Pulvermenge gegebenen Endvolumens nur von der Zeit abhängig sei. Danach wäre also nur die Sedimentationsdauer, nicht aber das Volumen von der Art der Flüssigkeit oder des Pulvers abhängig. Das wird aber dadurch widerlegt, daß Unterschiede auch nach starkem Zentrifugieren bestehen bleiben (s. ⁴⁾). Gegen die Annahme eines reinen Zeiteffektes spricht auch die Verschiedenheit der Struktur der Sedimente in verschiedenen Flüssigkeiten.

²⁾ Buzagh, Kolloid-Z. 51, 105, 230 [1929]; 52, 46 [1930].

³⁾ Bei einem wohldefinierten (auf etwa 20° reproduzierbaren) Winkel fangen Teilchen, die in dünner Schicht auf dem Boden eines zu kippenden Gefäßes liegen, an zu gleiten; dieser Winkel wird als Abreißwinkel definiert.

⁴⁾ J. Phys. Chem. 36, 86 [1932].

⁵⁾ H. Akamatu und J. Sameshima, Bull. Chem. Japan 11, 791 [1936].

⁶⁾ Wo. Ostwald u. W. Haller, Kolloidchem. Bh. 29, 354 [1929].

⁷⁾ W. v. Engelhardt, Kolloid-Z. 102, 217 [1943].

⁸⁾ Als thixotrop bezeichnet man ein aus kleinen festen Teilchen und einer Flüssigkeit bestehendes System, das in Ruhe zu einem Gel erstarrt, bei geringer Erschütterung jedoch zu einer dünnflüssigen Suspension wird. Der Vorgang ist reversibel.

Flüssigkeit	Volumen in cm ³															
	25° C								35° C				45° C			
	nach 2 h		nach 6 h		nach 24 h				nach 6 h		nach 24 h		nach 6 h		nach 24 h	
	a	b	a	b	a	b			a	b	a	b	a	b	a	b
Cyclohexan	4,40	4,45	4,40	4,40	4,40	4,40			4,30	4,40	4,30	4,40	4,40	4,40	4,40	4,35
Hexan	4,30	4,30	4,30	4,30	4,30	4,30			4,20	4,30	4,20	4,25	4,30	4,30	4,20	4,40
Heptan	4,40	4,35	4,40	4,35	4,40	4,35			4,30	4,30	4,30	4,30	4,30	4,40	4,35	4,40
Benzol	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35			4,20	4,15	4,20	4,20	4,20	4,25	4,25	4,15
Brombenzol	4,80	4,75	4,80	4,75	4,80	4,70			4,70	4,70	4,70	4,65	4,73	4,60	4,75	4,60
Chlorbenzol	4,25	4,20	4,25	4,20	4,30	4,20			—	4,00	—	4,00	—	3,90	—	3,90
Methylacetat	4,00	3,75	4,05	3,80	4,00	3,75			3,70	3,65	3,65	3,65	3,70	3,65	3,70	3,65
i-Propanol	3,45	3,45	3,35	3,40	3,30	3,35			3,40	3,35	3,40	3,35	3,37	3,30	3,37	3,20
n-Propanol	3,25	3,20	3,20	3,20	3,15	3,15			3,15	3,15	3,10	3,15	3,10	3,10	3,10	3,10
n-Butanol	3,20	3,15	3,20	3,15	3,10	3,05			3,12	3,00	3,10	2,97	3,12	3,00	3,05	2,95
n-Hexanol	3,17	3,10	3,17	3,10	3,10	3,00			3,10	3,00	3,10	3,00	3,10	2,95	3,05	2,95
n-Decanol	2,90	3,00	2,90	3,00	2,80	3,00			2,80	2,90	2,85	2,90	2,85	2,90	2,82	2,90

Tabelle 1. Sedimentvolumina von Glaspulver in reinen Flüssigkeiten. 3 g Glas, 10 min geschüttelt, 10 cm³ Flüssigkeit, je zwei Meßreihen a und b

Pulver gleichartig vorbehandelt werden⁹⁾. Die verwendeten Flüssigkeiten müssen rein sein, da schon geringe Spuren einer „sedimentaktiven“ Verunreinigung die Messungen fälschen können. Erschütterungen der Meßgefäße haben eine starke Volumenverminderung zur Folge. Auch die Temperatur hat einen schwachen Einfluß; im allgemeinen ist es offenbar so, daß bei höheren Temperaturen kleine Volumina vergrößert, große verkleinert werden. Die Bedingungen, unter denen gemessen werden soll, müssen demnach möglichst gleichartig gehalten werden. Die Meßfehler bei der Bestimmung der Sedimentvolumina liegen bei etwa 5% (Meßgenauigkeit s. ⁶⁾). Bei relativ großen Volumina sind die Werte weniger genau reproduzierbar, da dann ein lockeres Gerüst von Pulverteilchen eventuell ungleiche flüssigkeits-gefüllte Hohlräume einschließt; die Proben mit kleinen Volumina sind andererseits empfindlicher gegen Erschütterungen. Die Fehler sind bei verschiedenen Pulvern unterschiedlich; wahrscheinlich ist die Reproduzierbarkeit um so schlechter, je größer der Volumen-Effekt ist.

Als Beispiel einer vollständigen Untersuchungsreihe sind in Tabelle 1 die Ergebnisse der Messungen an Glaspulver in reinen Flüssigkeiten wiedergegeben.

Qualitative Beobachtungen

Die Messungen wurden mit verschiedenen polydispersen Pulvern ausgeführt (CaCO₃, Aluminium-Staub, Glaspulver, Quarzpulver, Eisenoxalat, Aktiv-Kohle und Messing-Staub; orientierend mit Seesand, Eisenstaub und NaCl). CaCO₃ wurde bevorzugt, weil es besonders große Effekte zeigt, Glaspulver wegen der guten Reproduzierbarkeit. Die Sedimentvolumina der Pulver wurden in reinen Flüssigkeiten und in Lösungen festgestellt.

Ganz allgemein läßt sich schon beim Schütteln feststellen, daß dann, wenn große Sedimentvolumina auftreten, das Verschütteln schwerer vor sich geht als bei kleinen. Soll andererseits eine bereits abgesetzte Probe wieder aufgeschüttelt werden, so bestehen eher Schwierigkeiten bei kleinen Volumina, während bei den großen das Aufschütteln mühelos gelingt¹⁰⁾. Diese Erscheinung ist um so merklicher, je feiner das Pulver ist. Die Zeit, die bis zum völligen Absetzen vergeht, ist bei großen Volumina sehr viel kürzer als bei kleinen. Schon während die Teilchen sich absetzen, kann man ihre Verteilung, die bei kleinen Volumina außerordentlich fein, bei großen Volumina dagegen flockig ist, genau beobachten.

⁹⁾ Unter Vorbehandlung ist Reinigen mit verschiedenen Lösungsmitteln, Trocknen und evtl. Fraktionieren nach Teilchengrößen durch Sedimentieren bzw. Sieben zu verstehen.

¹⁰⁾ Über eine Ausnahme bei Glaspulver siehe weiter unten.

Das CaCO₃ (Merck, gefällt) hat in unpolaren Flüssigkeiten, in denen sein Sedimentvolumen besonders groß ist, eine auffallend flockige Struktur. Die überstehende Flüssigkeit ist dabei vollständig klar. Gießt man die Flüssigkeit von dem flockigen Körper ab, so bleibt eine thixotrope Masse zurück. Je kleiner in entsprechenden Flüssigkeiten (Gemischen, Lösungen oder auch reinen Flüssigkeiten) das Volumen des CaCO₃ ist, desto mehr verschwinden diese Erscheinungen. In Wasser und in Alkohol z. B. setzt das Pulver sich ganz fein verteilt ab. Die überstehende Flüssigkeit ist dann getrübt; Thixotropie ist nicht zu bemerken.

Feinstes Eisenoxalat-Pulver verhält sich allgemein ähnlich wie CaCO₃.

Glasmehl setzt sich in Benzol, Heptan und CCl₄ gelartig ab und zeigt thixotrope Eigenschaften. Bei einer Messung der Abhängigkeit der Sedimentvolumina von der Stearinsäure-Konzentration in benzolischer Lösung wurde festgestellt, daß die Thixotropie der Proben mit den Volumina zunahm. Bei größeren Konzentrationen an Stearinsäure waren die Volumina besonders groß; dabei waren die Gele so steif, daß man sie durch Schütteln kaum auflockern konnte.

Auch bei Aluminium-Staub scheinen Strukturunterschiede der Sedimente in verschiedenen gearteten Flüssigkeiten zu bestehen. Das wird an der überstehenden Flüssigkeit sichtbar. In Heptan, Benzol und CCl₄ klebt das Pulver fest an der Glaswand oberhalb der abgesetzten Masse, die überstehende Flüssigkeit ist aber klar. In Aceton und Alkoholen ist dagegen die überstehende Flüssigkeit getrübt und das Pulver haftet nicht an der Gefäßwand.

Quarzpulver sedimentiert in Heptan, Petroläther und CCl₄ flockig und in Benzol gelartig. Es hat in Benzol eine ausgesprochen gelbe Farbe.

Bei Messingpulver traten bei komplizierterem Kurvenverlauf größere Meßfehler auf. Das Messingpulver war vermutlich oberflächlich oxydiert und auch verhältnismäßig grob. Orientierende Messungen an Kohlepulver lassen keine bestimmten Aussagen über die Struktur zu, da das Pulver zu stark an der Glaswand haftet.

Quantitative Ergebnisse

Die Sedimentvolumina S verschiedener Pulver in reinen Flüssigkeiten sind aus Bild 1 zu entnehmen. Das wesentliche Ergebnis scheint zu sein, daß bei den drei nichtmetallischen Pulvern

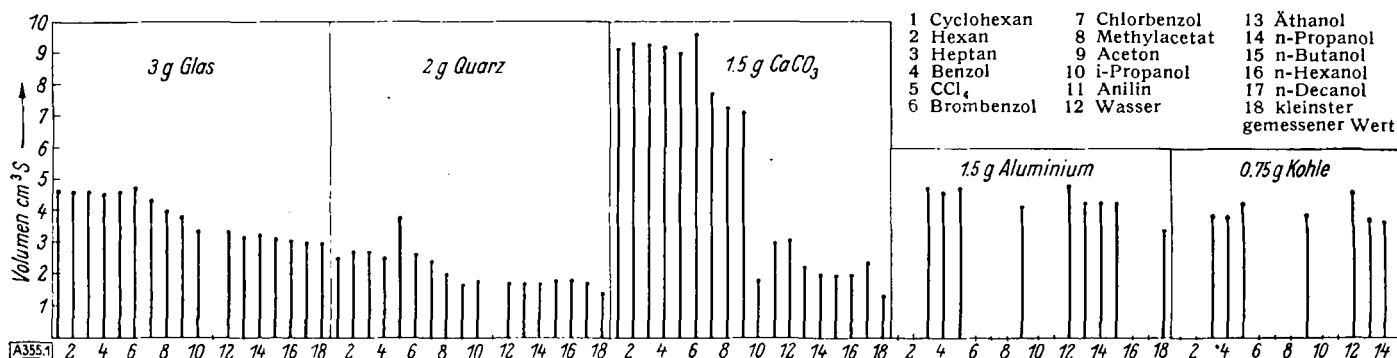


Bild 1. Sedimentvolumina in reinen Flüssigkeiten

die Sedimentvolumina um so kleiner sind, je stärker die Polarität der Molekeln der verwendeten Flüssigkeiten sich auswirken kann. Bei den beiden metallischen bzw. metallähnlichen Pulvern ist ein derartiger Einfluß nicht mit Sicherheit festzustellen. Die größten Volumeneffekte werden in Lösungen höherer Alkohole bzw. Fettsäuren in Kohlenwasserstoffen beobachtet (siehe Nr. 18 in Bild 1).

Polare Zusätze zu unpolaren Lösungsmitteln haben einen ausgesprochenen Einfluß, der in seiner Stärke bisweilen mit der Oberflächen- bzw. Grenzflächenaktivität des betreffenden Zusatzes¹¹⁾ vergleichbar ist (s. Bild 2 bis 6). Im allgemeinen ist die Abhängigkeit von der Konzentration gleichartig; ein komplexeres Verhalten zeigt Glaspulver gegenüber Stearinsäure (Bild 5). Noch auffallender verhält sich Messingpulver gegenüber in Kohlenwasserstoffen gelösten Alkoholen (Bild 6). Hier findet ein

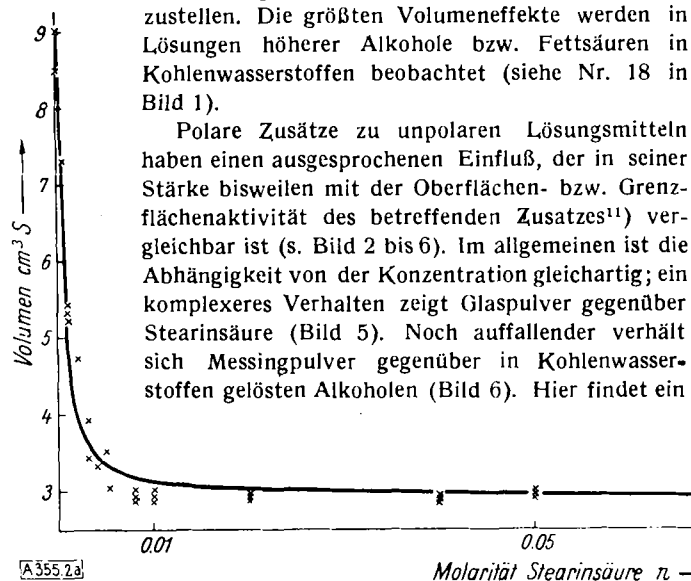


Bild 2a
Sedimentvolumen von 1,5 g CaCO_3 in Lösung von Stearinsäure in Benzol
x = Meßpunkte — berechnete Kurve

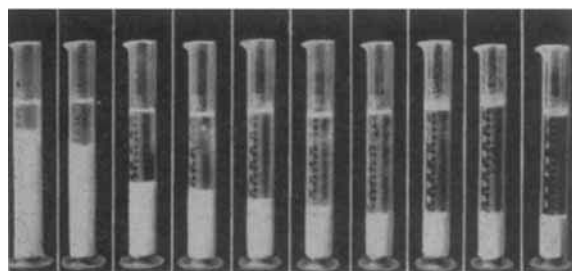


Bild 2b
Sedimentation von CaCO_3 in Lösung von Stearinsäure in Benzol

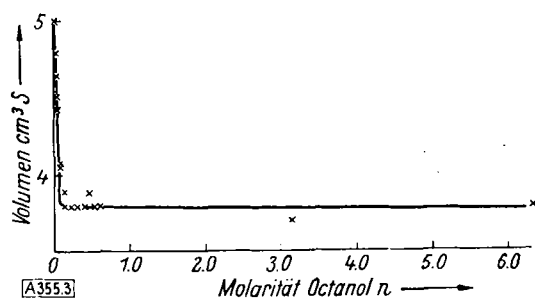


Bild 3
Sedimentvolumen von 1,5 g Aluminium in Lösung von Octanol in Petroläther

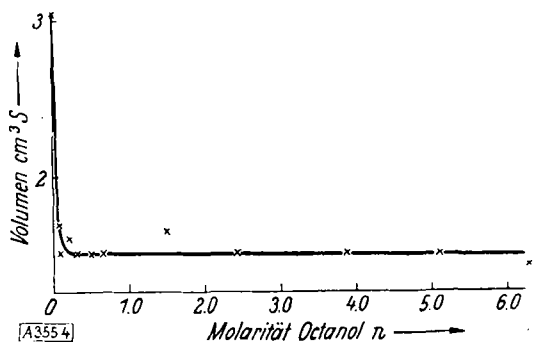


Bild 4
Sedimentvolumen von Quarz in Lösung von Octanol in Petroläther

¹¹⁾ K. L. Wolf: Theoretische Chemie, 2. Aufl., 540, Leipzig 1948.

ähnlich steiler Abfall bei kleinen Konzentrationen statt, wie er nach Bild 2 bis 4 an anderen Pulvern beobachtet wird. Dann beginnt jedoch mit weiter wachsender Konzentration wieder ein

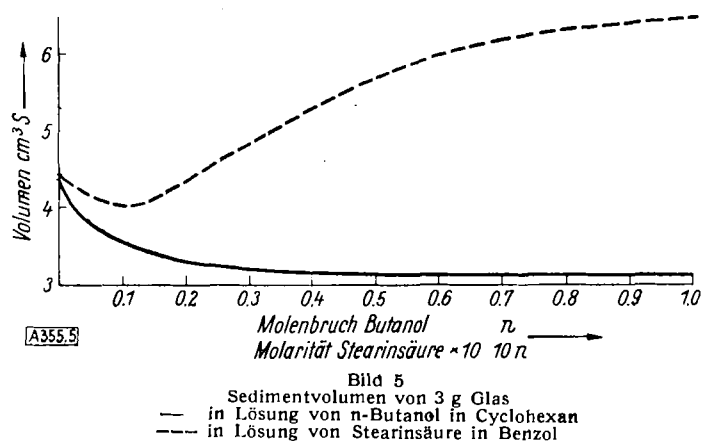


Bild 5
Sedimentvolumen von 3 g Glas
— in Lösung von n-Butanol in Cyclohexan
--- in Lösung von Stearinsäure in Benzol

leichter Anstieg. Es entstehen Kurven von ähnlicher Art, wie sie an der Grenzflächenaktivität der Einer- und Mehrfachmolekeln zurückgeführt werden konnten¹²⁾. Bemerkenswerterweise ist die Reproduzierbarkeit der Messungen hier, ebenso wie bei Grenzflächenaktivität und Reibung in der Nähe des Minimums, verhältnismäßig schlecht.

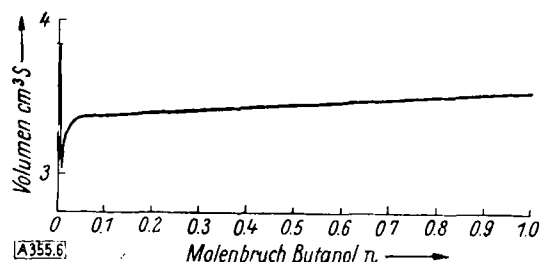


Bild 6
Sedimentvolumen von 4 g Messing in Lösung von n-Butanol in Cyclohexan

Die Stärke des durch grenzflächenaktive Zusätze bewirkten Effektes ist aus Tabelle 2 zu entnehmen. Es wurden die

Pulver	Lösungspaar	$\frac{S_{\text{max}}}{S_{\text{min}}}$	Bemerk.
CaCO_3	Stearinsäure in Petroläther	3,5	s. Bild 2
	Stearinsäure in Benzol	3,2	
	Propanol in Petroläther	3,0	
	Octanol in Petroläther	2,4	
	Phenol in Petroläther	2,4	
	Anilin in Benzol	2,3	
	Wasser in Aceton	1,8	
	Äthyläther in Petroläther	1,4	
	Äthylacetat in Petroläther	1,4	
Aluminium	Stearinsäure in Petroläther	1,4	s. Bild 3
	Stearinsäure in Benzol	1,4	
	Octanol in Petroläther	1,3	
	Wasser in Aceton	1,2	
	Äthylacetat in Petroläther	1,1	
	Stearinsäure in Äthanol	1,1	
Glas	Äthanol in Cyclohexan	1,5	s. Bild 5
	n-Butanol in Cyclohexan	1,5	
	Octanol in Cyclohexan	1,5	
	Stearinsäure in Benzol	1,4	
	t-Butanol in Cyclohexan	1,4	
Quarz	Octanol in Petroläther	2,1	
	Stearinsäure in Petroläther	1,25	
Eisenoxalat	Stearinsäure in Benzol	1,6	
	Stearinsäure in Petroläther	1,6	
NaCl	Stearinsäure in Petroläther	1,15	

Tabelle 2

¹²⁾ H. Dunken, J. Fredenhagen u. K. L. Wolf, Kolloid-Z. 101, 20 [1942].
¹³⁾ Dieselben, ebenda 95, 186 [1941]; Theoretische Chemie I. c., S. 551.

Sedimentvolumina im reinen Lösungsmittel, im Lösungsmittel mit verschiedenen Mengen Zusatz und evtl. im reinen flüssigen Zusatzstoff gemessen. In der Tabelle ist das maximale Sedimentvolumen S_{\max} , das im allgem. im reinen Lösungsmittel gemessen wird, zu dem kleinsten Volumen S_{\min} in Beziehung gesetzt, das in einer der Lösungen bzw. im reinen Zusatzstoff auftritt. Die Tabelle zeigt, daß die stärksten Effekte höhere Fettsäuren, Alkohole und Amine in unpolaren Lösungsmitteln ergeben. Am ausgeprägtesten ist der Einfluß dieser sedimentaktiven Stoffe gegenüber CaCO_3 . In Gemischen von Dipolflüssigkeiten (Wasser-Aceton, Stearinsäure-Äthanol) tritt eine Sedimentaktivität erwartungsgemäß nicht hervor. Stoffe, deren polare Gruppen infolge sterischer Abschirmung nicht wirksam werden können (Äthyl-acetat und Äthyl-äther), zeigen keine oder nur schwache Aktivität.

Eine quantitative Auswertung der in Bild 2 bis 4 dargestellten Abhängigkeit der Sedimentvolumina von der Menge des sedimentaktiven Stoffes wurde an CaCO_3 durchgeführt. Die Änderung des Sedimentvolumens beruht offenbar auf starker Adsorption der Molekeln des sedimentaktiven Stoffes an der Grenzfläche Pulver/Flüssigkeit. Die in Bild 2a dargestellte Konzentrationsabhängigkeit wurde mit Hilfe der Langmuirschen Adsorptionsisotherme

$$(1) \quad n_g = n_{\infty} \frac{n}{n+K} \quad n = \text{Konzentration des aktiven Stoffes in der Lösung. } K = \text{Konstante}$$

berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die Konzentration n_g der pro cm^2 Grenzfläche Pulver/Flüssigkeit adsorbierten Mole proportional den reziproken Sedimentvolumina $1/S$ und entsprechend die Konzentration n_{∞} maximaler Besetzungsdichte proportional den reziproken kleinsten gemessenen Sedimentvolumina $1/S_{\min}$ sei. Es wurde folgende Formel erhalten:

$$(2) \quad K = n \left(\frac{S - S_{\min}}{S_{\min}} \right)$$

Die ausgezogene Kurve in Bild 2a wurde auf dieser Grundlage mit $K = 0,0008$ und $S_{\min} = 2,9$ erhalten. Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung ist innerhalb der Meßfehler vollständig.

Bei Verwendung von Pulvern aus gleichgroßen kugelförmigen Teilchen bekannter Größe würde es möglich sein, aus Messungen der Sedimentvolumina die jeweilige Besetzungsdichte n_g und die volle Besetzungsdichte n_{∞} und auf diese Weise Dichte und Ordnungszustand der an der Pulveroberfläche adsorbierten Molekeln zu bestimmen.

Die Untersuchung der Sedimentvolumina verspricht also für eine Reihe wichtiger Grenzflächenvorgänge wie z. B. für Grenzschichtreibung, Grenzschichtschmierung, Abrieb, Verschleiß¹⁴⁾, Theorie der Chromatographie u. a. grundlegende Aufschlüsse zu geben.

Eingeg. am 11. April 1951

[A 355]

¹⁴⁾ R. Ramsauer u. K. L. Wolf, Chem.-Ing.-Techn. 21, 216 [1949] u. R. Ramsauer, Kolloid-Z. 121, 71 [1951].

Über einen Potentialindikator für die Verteilungschromatographie

Von Dr. R. K. ZAHN, Dr. W. STAMM und Doz. Dr. H. M. RAUEN, Frankfurt/M.

Aus dem Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.

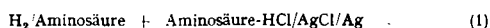
Die $[\text{H}^+]$ -Aktivität des salzsäure-haltigen Aminosäure-Eluats hängt von der vorhandenen Aminosäure-Menge ab. Ihre Messung ermöglicht es also, ohne chemische Reaktionen zu bestimmen, wann eine Aminosäuren-Zone herausgewaschen wird.

Bei der Verteilungschromatographie der Aminosäuren an der Stärkesäule nach W. H. Stein und S. Moore¹⁾ ist es wünschenswert, den Austritt eines Substanzbandes aus der Säule genau bestimmen zu können, ohne die Substanz selbst chemisch verändern zu müssen. Wir gingen von folgenden Überlegungen aus:

An der Stärkesäule werden die Aminosäuren zwischen einer Phase hoher und einer solchen niedriger Dielektrizitätskonstanten verteilt. Bei salzsäure-haltigem Lösungsmittel bzw. -gemisch liegen sie vorwiegend als Basen vor. Es gilt:

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}]} = K$$

Die Aktivität $[\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{COO}^-]$ ist klein, die Aktivität $[\text{H}^+]$ infolge des sauren Milieus und damit auch die Aktivität $[\text{NH}_3^+ \cdot \text{R} \cdot \text{COOH}]$ groß. Mit der Aminosäure-Konzentration ändert sich auch die $[\text{H}^+]$ -Aktivität. Die leicht meßbare $[\text{H}^+]$ -Aktivität wird also ein Maß für die Konzentrationsänderung einer Aminosäure in der Elutionsflüssigkeit an einer Elektrode geben. In der Zelle:



wird das Potential verschieden sein von dem in der Zelle:

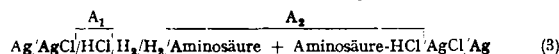


unter sonst gleichen Bedingungen²⁾.

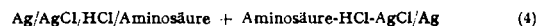
Das Potential zwischen den Elektroden H_2 und Ag ist also ein geeigneter Indikator für die An- oder Abwesenheit von Aminosäuren in der aus der Säule austretenden Lösung.

Relativmessungen mit Hilfe eines Kompensationsverfahrens erschienen als zulässig. Hierbei soll einem Substanzmaximum

auch ein Potentialextremum entsprechen. Meßprinzip:



Nur die Teile A_1 und A_2 sind verschieden. Zwischen den Ag -Elektroden kann also ein Potential gemessen werden. Die beiden Wasserstoffelektroden können entfernt und durch die flüssigkeitsführende Säule ersetzt werden.



sollte deshalb nahezu das gleiche Potential wie die Anordnung (3) ergeben. An der Säule tritt jedoch noch ein Diffusionspotential und ein Strömungspotential auf,

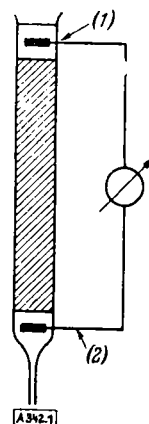


Bild 1

Anordnung zum Messen von Potentialänderungen an der Stärkesäule während der Verteilungschromatographie von Aminosäuren

und ein Strömungspotential auf, die sich dem Hauptpotential überlagern. Befindet sich keine Aminosäure in einer auslaufenden Teilportion Lösungsmittel ($A_2 = A_1$), so werden beide Halbzellen identisch und das Potential sollte Null werden. Wegen des Strömungspotentials sinkt es aber nicht auf Null ab.

Potentialmessung (Bild 1). Die Ag/AgCl -Elektrode (1) befindet sich unter konstanten Bedingungen, wenn die zufließende Elutionsflüssigkeit konstanter Art ist. Die Säule ist dann eine Flüssigkeitsbrücke zur zweiten Halbzelle. Diese wird von der ausfließenden Elutionsflüssigkeit und einer zweiten Ag/AgCl -Elektrode (2) gebildet. Flüssigkeitsbrücke und zweite Halbzelle erfordern für reproduzierbare Potentialwerte Packungskonstanz des Füllmaterials der Säule und konstante Strömungsgeschwindigkeit der Elutionsflüssigkeit. Während letztere relativ leicht erreicht werden kann, ist erstere nur annähernd realisierbar, da die Säule stets etwas nachpackt. Daher liegen die Minima der Indikatorpotentiale nicht auf einer Parallelen zur Zeitachse (bzw. der Achse der aus der Kolonne auslaufenden Flüssigkeitsmengen), sondern

¹⁾ W. H. Stein u. S. Moore, J. biol. Chemistry 176, 337 [1948]; Ann. N. Y. Acad. Sci. 49, 265 [1948]; J. biol. Chemistry 178, 53, 79 [1949].
²⁾ H. S. Harned u. B. B. Owen, Chem. Rev. 25, 31 [1939]. P. B. Taylor, J. Phys. Chemistry 31, 1478 [1927].