

reinem Lösungsmittel laufen läßt⁴). Auf quantitative Eluierung der Substanz aus dem Röhrchen prüft man am besten, indem man dieses auf ein frisches Papierblatt setzt und ein zweites Chromatogramm laufen läßt.

Bei quantitativen Versuchen werden immer gleiche Mengen Cellulosepulver eingewogen, um gleiche Stopfdichte über die Versuchsserie zu erzielen.

2) Das Entwickeln mit Fischerscher Base

Die Fischersche Base wird am besten in Form eines sehr beständigen Salzes (z. B. Chlorid, Bromid, Perchlorat) aufgehoben. Wir empfehlen wegen ihrer sehr breiten Anwendungsfähigkeit, die optimale Zusammensetzung des Entwicklergemisches in speziellen Fällen durch Vorversuche zu ermitteln. Für allgemeine Fälle haben sich folgende Anwendungsvorschriften bewährt:

a) 50 cm³ einer 0,5 proz. alkoholischen Lösung mit ca. 0,5 cm³ Bromwasserstoffsaure (D ca. 1,38) versetzen und versprühen. Anschließend mit Heißdampf ausblasen und nach Trocknen mit einem Gemisch aus gleichen Teilen einer 1n-Soda- und 1n-Ammoniak-Lösung nachspülen und daraufhin wiederum mit Heißdampf ausblasen. In besonderen Fällen, wo z. B. die Reaktion zwischen der Fischerschen Base und der betreffenden Substanz unter Abspaltung von Mineralsäure verläuft, hat es sich bewährt, dem Entwicklergemisch etwas Pyridin, Ammoniak (bes. a. f. Ameisensäure und Derivate) o. ä. zuzusetzen.

Zur Entwicklung größerer Flächen ist folgende Ausführungsform bequemer:

b) Ein saugfähiger Filtrierkarton in der doppelten Größe des zu entwickelnden Chromatogramms wird mit einer 5 proz. alkoholischen Lösung der Base und den entspr. Zusätzen eingesprüht. Man bringt das trockene Chromatogramm nun zwischen den so vorbereiteten, in der Mitte gefalteten Filtrierkarton und legt das ganze in einen gut angewärmten Trockenapparat, (wie er z. B. zur Trocknung photographischer Papiere verwendet wird). Chromatogramm herausnehmen, sobald die Substanzen als orangegelbe bis i. a. blaustrichig rote Flecken auf weißem Untergrund erscheinen. Eine weitere Nachbehandlung mit Heißdampf zur Entfernung überschüssiger Fischerscher Base, die bei langer Lagerung des Chromatogramms dieses rot färben würde¹⁴), ist bei richtiger Ausführung nicht erforderlich.

Meinem Mitarbeiter, Herrn W. Morhard, danke ich herzlich für seine wertvolle und tatkräftige Hilfe. Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, gilt unser Dank für freundliche Überlassung verschiedener Indol-Derivate.

Eingeg. am 3. April 1954 [A 601]

¹⁴⁾ W. König, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 689 [1924].

Trennung von Substanzen durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen

Nomenklaturvorschläge

Von Dr. E. HECKER*

Max-Planck-Institut für Biochemie, Tübingen

und Dr. K. ALLEMANN,

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie der Universität Bern

Es wird eine Systematik der Verfahren zur Substanztrennung unter Verwendung von zwei flüssigen Phasen angegeben. Die Einteilungsprinzipien sind: Art der Phasenbewegung, Zahl der bewegten Phase sowie Art und Ort der Gemischzugabe.

Zur Trennung von Substanzen wurde in der Technik schon frühzeitig die Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen benutzt. Ihre Anwendung im Laboratorium war lange Zeit aus Mangel an geeigneten Apparaturen auf die Fälle beschränkt, bei denen einige Verteilungen durch Ausschütteln im Scheidetrichter oder eine Perforation zur Trennung des Substanzgemisches ausreichten. Einen großen Fortschritt bedeuteten daher die Arbeiten von Jantzen¹⁾ (1926ff.), der sich erstmalig mit der Konstruktion von Apparaturen und der Theorie der multiplikativen Verteilung sowie ihrer Anwendung im Laboratorium befaßte. Schon vorher war dazu ein Ansatz von Frenz²⁾ gemacht worden. Leider sind diese Arbeiten wieder in Vergessenheit geraten. Erst mit der Verteilungschromatographie³⁾ und der Papierchromatographie⁴⁾ sowie den Apparaturen von Craig^{5, 6)} sind die multiplikativen Verfahren der Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen zum unentbehrlichen Hilfsmittel im Laboratorium geworden. Diese Entwicklung begann vor etwa zehn Jahren. Seither

werden auch andere Verfahren der multiplikativen Verteilung im Laboratorium zunehmend verwendet, und neue oder verbesserte Apparaturen zu ihrer Ausführung entwickelt und gebaut.

Leider war die Benennung der neuen Verfahren und Apparaturen nicht immer zufriedenstellend. Deshalb scheint es heute wünschenswert, eine Übersicht über die verschiedenen, praktisch bedeutungsvollen Verfahren zu geben und eine systematische Benennung vorzuschlagen. Um die Folgerichtigkeit der Nomenklaturvorschläge zu gewährleisten, wurden von den bisher üblichen Bezeichnungen diejenigen durch neue ersetzt, die sich in die Systematik der Verfahren nicht einfügen lassen. Auch solche Benennungen, die seither nicht sinngemäß angewandt wurden und deshalb leicht Verwirrung stiften können, werden nicht mehr gebraucht. Die vorliegende Systematik ist so gehalten, daß eventuell später noch hinzukommende, neue Verfahren, oder nicht erwähnte Methoden, die bisher ohne praktische Bedeutung waren, jederzeit unabhängig von apparativen Prinzipien sinngemäß eingeordnet werden können. Dasselbe gilt auch für die technischen Verteilungsverfahren.

Im fremdsprachigen Schrifttum wird eine konsequente und systematische Benennung der Verteilungsverfahren bisher nicht benutzt. Ansätze dazu sind von Craig⁶⁾ gemacht worden. Sie weichen von der vorliegenden Bezeichnungsweise ab, da der Zweck der Verteilung als Ordnungsprinzip dient. Die Verfahren selbst werden nicht systematisch benannt. Die Vorschläge

* Demnächst erscheint Monographie Nr. 67 zur Angewandten Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik: „Verteilungsverfahren im Laboratorium“ von E. Hecker. Etwa 228 S. mit 89 Abb. sowie 74 Tab. im Text und einem 12 seitigen Tabellenheft; Kart. DM 19.—. Vorbestellungen an Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße.

¹⁾ E. Jantzen, Dechema Monographie Nr. 48, Verlag Chemie, Berlin 1932.

²⁾ M. Frenz, diese Ztschr. 38, 323 [1925].

³⁾ A. J. P. Martin u. R. L. M. Syngle, Biochemic. J. 35, 1358 [1941].

⁴⁾ R. Consden, A. H. Gordon u. A. J. P. Martin, Biochemic. J. 38, 244 [1944].

⁵⁾ L. C. Craig, J. biol. Chemistry 155, 519 [1944].

⁶⁾ L. C. Craig, W. Hausmann, E. H. Ahrens jr. u. E. J. Harfenist, Analytic. Chem. 23, 1238 [1951].

⁶⁾ L. C. Craig u. D. Craig in A. Weissberger: Technique of Organic Chemistry, Bd. III, Interscience Publishers New York 1950.

in der ausgezeichneten, theoretischen Arbeit von *Stene*⁷⁾ sind nicht ganz befriedigend, da apparative Einzelheiten zu sehr her-ausgestellt werden.

Grundlagen der Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen

Die Verfahren der Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen gehen im Idealfalle auf die Anwendung des *Nernstschen Verteilungssatzes*⁸⁾ zurück. Dieser besagt, daß sich eine Substanz zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten unabhängig von der Konzentration und von der Gegenwart anderer Substanzen in konstanter und reproduzierbarer Weise verteilt. Das Verhältnis der räumlichen Konzentrationen der Substanz in beiden Flüssigkeits-schichten wird als Verteilungskoeffizient k bezeichnet:

$$\frac{c_1}{c_s} = k \quad (1)$$

c_1 = Konzentration in der spezifisch leichten Phase,
 c_s = Konzentration in der spezifisch schweren Phase,

z. B. in Mol/l.

Der Unterschied in den Verteilungskoeffizienten zweier Substanzen kann zu ihrer Trennung durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen ausgenutzt werden. Als Maß für die Trennbarkeit zweier Substanzen A und B dient das Verhältnis ihrer Verteilungskoeffizienten⁹⁾, d. h. der Trennfaktor β :

$$\frac{k_A}{k_B} = \beta; \quad k_A > k_B. \quad (2)$$

Zur Definition von k und β könnten im Prinzip auch die reziproken Werte von Gl. (1) und Gl. (2) verwendet werden. Um einen einfachen Vergleich der Verteilungskoeffizienten auch dann zu ermöglichen, wenn ausnahmsweise die weniger polare Phase eine größere Dichte hat als die stärker polare Phase (z. B. CCl_4 , CHCl_3 u. a. gegen Wasser), kann man den Wert für k auch als c_s/c_1 angeben. Dies muß aber immer besonders hervorgehoben werden. Die durch Gl. (2) gegebene Definition des Trennfaktors erleichtert es, die Trennbarkeit von Substanzen zu vergleichen. Man sollte den Trennfaktor so angeben, daß sein Zahlenwert stets größer als 1 ist¹⁰⁾.

In vielen Fällen folgt die Verteilung einer Substanz nicht dem einfachen, von der Konzentration unabhängigen Ausdruck, Gl. (1). Abweichungen davon sind vor allem bei hohen Konzentrationen fast immer zu erwarten. Es müssen dann die Konzentrationsangaben durch die Aktivitäten ersetzt werden. Für verdünnte Lösungen organischer Substanzen gilt Gl. (1) im allgemeinen bis zu Konzentrationen von 0,1 Mol/l. Bei Dissoziation oder Assoziation treten von derselben Substanz mehrere Teilchenarten in beiden Phasen auf. Gl. (1) gilt dann nach *Nernst* nur für die einzelnen Teilchenarten i (z. B. Assoziate, Ionen, Einzelmoleküle), denen verschiedene individuelle Verteilungskoeffizienten k_i zukommen. In diesen Fällen erhält man von der allein auf einfache Weise bestimmbarer Gesamtkonzentration C_1 bzw. C_s abhängige Verteilungskoeffizienten, die mit K bezeichnet werden. Die Trennung von Substanzen wird durch konzentrations-abhängige Verteilungskoeffizienten im allgemeinen erschwert.

Nomenklaturvorschläge

Die Verfahren zur Trennung von Substanzgemischen auf Grund von Unterschieden in ihren Verteilungskoeffizienten sind seither als Verteilungs- oder Extraktionsverfahren bezeichnet worden, wobei die Begriffe „Verteilung“ und „Extraktion“ häufig willkürlich und in gleichem Sinne ver-

⁷⁾ S. *Stene*, Ark. kem. Mineral. Geol. Ser. A 18, Nr. 18, 1 [1944].
⁸⁾ W. *Nernst*: Theoretische Chemie, 11.–15. Aufl., Verlag Enke, Stuttgart 1926.

⁹⁾ K. A. *Varteressian* u. M. R. *Fenske*, Ind. Engng. Chem. 29, 270 [1937].

¹⁰⁾ E. *Hecker*, Z. Naturforschg. 8b, 77 [1953].

wendet wurden. Wir fassen diese Verfahren unter dem Begriff „Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen“ oder kürzer „Verteilung“ zusammen. Damit bleibt der Begriff „Extraktion“ denjenigen Verfahren vorbehalten, die Unterschiede in der Löslichkeit zur Trennung von Substanzen benutzen (z. B. *Soxhlet*-Extraktion). Die einzelnen Verteilungsverfahren sind in Tabelle 1 übersichtlich angeordnet.

Die Verteilungsverfahren lassen sich auf zwei verschiedene Arbeitsprinzipien zurückführen: entweder werden bestimmte Volumina der nichtmischbaren Flüssigkeiten in einzelnen Gefäßen gemischt und wieder getrennt oder man läßt die beiden Phasen aneinander vorbeifließen. Die beiden Arbeitsweisen unterscheiden sich dadurch, daß bei der ersten eine schubweise, bei der zweiten eine gleichförmige Fortbewegung der beiden Flüssigkeits-schichten stattfindet. Man kann sie daher abgekürzt auch als „Schubweise Verteilung“ bzw. „Gleichförmige Verteilung“ bezeichnen. Der zunächst un wesentlich erscheinende Unterschied in der Art der Fortbewegung der beiden Phasen bedingt verschiedene Apparaturen und verschiedene Anwendungsbereiche für diese Verfahren. Die theoretischen Grundlagen sind aber im Prinzip dieselben, wenn auch die Ansätze zu ihrer mathematischen Behandlung voneinander abweichen.

Bei den Verfahren der schubweisen Verteilung wird unter definierten Bedingungen getrennt, d. h. mit vollständiger Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes nach jedem Verteilungsschritt. Zur Trennung eines gegebenen Substanzgemisches ist dann ein Minimum an apparativem Aufwand und Zeit erforderlich. Andererseits bringt die schubweise Fortbewegung der Phasen aber auch Nachteile, die sich besonders bei der Trennung großer Substanzmengen im Dauerbetrieb auswirken. Für die Verteilung in technischem Maßstab wendet man daher besser die Verfahren der gleichförmigen Verteilung an.

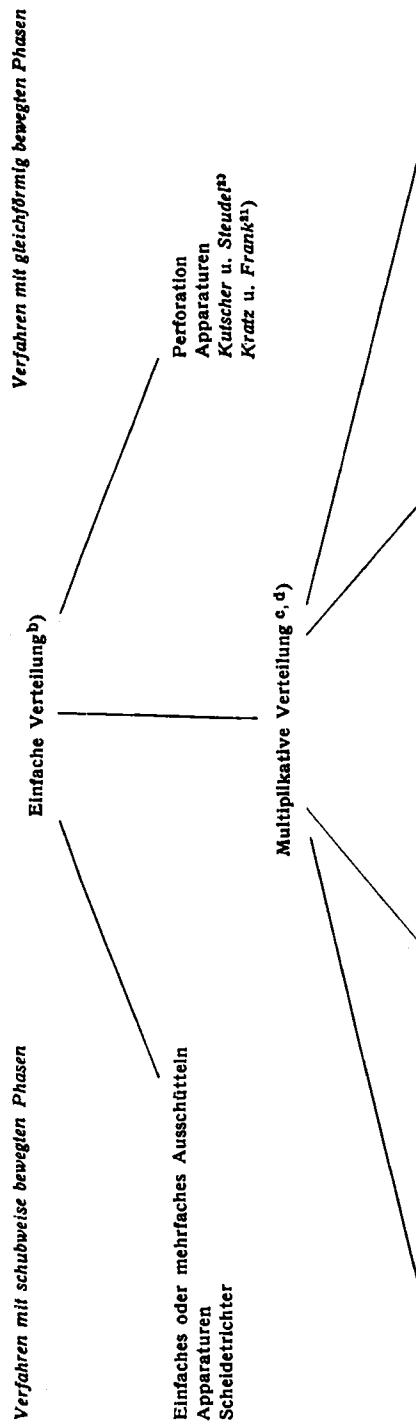
In Tabelle 1 sind die Verfahren mit schubweise bewegten Phasen auf der linken, diejenigen mit gleichförmig bewegten Phasen auf der rechten Seite aufgeführt und näher charakterisiert. Die im angelsächsischen Schrifttum üblichen Bezeichnungen sind in den Fußnoten angegeben. Ein Anspruch auf Vollständigkeit wird nicht erhoben, da im angelsächsischen Schrifttum bisher ebenso wenig eine einheitliche Nomenklatur verwendet wird wie im deutschen. Die Literaturhinweise in den Fußnoten der Tabelle 1 beziehen sich auf angelsächsische bzw. deutsche Literaturstellen, bei denen die betreffende Bezeichnung in gleichem oder ähnlichem Sinne verwendet wird wie hier. Um die einzelnen Verteilungsverfahren näher zu kennzeichnen, sind in Tabelle 1 jeweils einige typische Apparaturen als Beispiele angegeben.

Die einfachen Verteilungsverfahren weisen bei kleinen Trennfaktoren nur geringe Trenneffekte auf. So können zwei Substanzen mit einem Trennfaktor $\beta < 100$ durch ein- oder mehrfaches Ausschütteln im Scheidetrichter oder durch Perforation nicht oder nur mit großer Mühe getrennt werden. Um größere Trennwirkungen zu erzielen, sind multiplikative Verteilungsverfahren erforderlich, bei denen die kleinen Trenneffekte der Einzelprozesse im Prinzip beliebig vervielfacht werden können. Mit ihnen lassen sich auch Substanzen mit sehr kleinen Trennfaktoren in reiner Form aus Gemischen gewinnen.

Das Multiplikationsprinzip ist in seiner allgemeinsten Form von W. *Kuhn*¹¹⁾ erkannt worden. In der Literatur wird häufig an Stelle des Begriffes „multiplikatives Verfahren“ der Terminus „Gegenstromverfahren“ verwendet. Dies kann zu Irrtümern führen, denn ein multiplikatives Verfahren muß nicht notwendig ein Gegenstromverfahren sein. Zwar kann man auch für diese Fälle einen „Gegenstrom“ der Phasen konstruieren, wenn man das Bezugssystem geeignet wählt, jedoch werden dadurch die

¹¹⁾ W. *Kuhn*, Chem. Ing. Techn. 25, 12 [1953].

VERTEILUNG ZWISCHEN ZWEI FLÜSSIGEN PHASEN^{a)}



| Zwei gegeneinander bewegte Phasen | | Zwei gegeneinander bewegte Phasen | |
|--|--|--|--|
| Einfache Verteilung ^{b)} | | Einfache Verteilung ^{b)} | |
| Einfaches oder mehrfaches Ausschütteln Apparaturen Scheidefilterteller | | Perforation Apparaturen Kutscher u. Steudel ²³⁾ Kratz u. Frank ²⁴⁾ | |
| Mehrmalige Subanz- zufuhr am Anfang der Apparatur | | Mehrmalige Subanz- zufuhr am Anfang der Apparatur | |
| O'Keeffe-Verteilung ^{e)} | | Marin-Syng-Verteilung | |
| Apparaturen O'Keeffe, Dolliver u. Stiller ²⁰⁾ Weygand ²¹⁾ Hecker ²²⁾ | | gebundene stationäre Phase Phase f) | |
| Watanae-Morikawa- Verteilung | | Apparaturen Cornish u. a. ³⁰⁾ van Dyck ²⁹⁾ | |
| Apparaturen Watanae u. Morikawa ¹⁹⁾ Hecker ²³⁾ | | Apparaturen Martin u. Syng ³¹⁾ Moore, Stein ²¹⁾ Hough u. a. ²⁷⁾ Filtrierpapiere ²⁸⁾ Consden u. a. ²⁹⁾ | |
| O'Keeffe-Verteilung ^{e)} | | Apparaturen Cornish u. a. ³⁰⁾ van Dyck ²⁹⁾ | |
| Apparaturen Fischer u. Jübermann ¹¹⁾ Johnson ¹⁴⁾ Kies u. Davis ¹⁷⁾ Kepes ²⁴⁾ Weygand u. a. ²⁵⁾ Signer ²⁶⁾ | | Apparaturen Martin u. Syng ³¹⁾ Moore, Stein ²¹⁾ Hough u. a. ²⁷⁾ Filtrierpapiere ²⁸⁾ Consden u. a. ²⁹⁾ | |
| Apparaturen Fischer u. Jübermann ¹¹⁾ Moore, Stein ²¹⁾ Hough u. a. ²⁷⁾ Filtrierpapiere ²⁸⁾ Consden u. a. ²⁹⁾ | | Apparaturen Fischer u. Jübermann ¹¹⁾ Moore, Stein ²¹⁾ Hough u. a. ²⁷⁾ Filtrierpapiere ²⁸⁾ Consden u. a. ²⁹⁾ | |
| Apparaturen Fischer u. Jübermann ¹¹⁾ Moore, Stein ²¹⁾ Hough u. a. ²⁷⁾ Filtrierpapiere ²⁸⁾ Consden u. a. ²⁹⁾ | | Apparaturen Fischer u. Jübermann ¹¹⁾ Moore, Stein ²¹⁾ Hough u. a. ²⁷⁾ Filtrierpapiere ²⁸⁾ Consden u. a. ²⁹⁾ | |
| Apparaturen Fischer u. Jübermann ¹¹⁾ Moore, Stein ²¹⁾ Hough u. a. ²⁷⁾ Filtrierpapiere ²⁸⁾ Consden u. a. ²⁹⁾ | | Apparaturen Fischer u. Jübermann ¹¹⁾ Moore, Stein ²¹⁾ Hough u. a. ²⁷⁾ Filtrierpapiere ²⁸⁾ Consden u. a. ²⁹⁾ | |

- a) Liquid-liquid-extraction²⁴⁾
b) Extraction for removal¹⁹⁾
c) Extraction for fractionation²⁵⁾
d) Fractional liquid extraction²⁶⁾
e) Counter-current-distribution²⁷⁾
f) Partition chromatography²⁸⁾

Tabelle 1

- ²⁰⁾ F. Kutscher u. H. Steudel, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **39**, 474 [1903].
²¹⁾ L. Kratz u. W. Frank, Chem. Ing. Techn. **25**, 2, 13 [1950].
²²⁾ F. Weygand, Chem. Ing. Techn. **22**, 214 [1950].
²³⁾ R. Tschesche u. H. B. König, Chem. Ing. Techn. **22**, 540 [1951].
²⁴⁾ H. Lathe u. C. R. J. Ruhven, Biochem. J. **49**, 66 [1953].
²⁵⁾ A. v. Metzsch, Chem. Ing. Techn. **25**, 66 [1953].
²⁶⁾ E. O'Keeffe, M. A. Dolliver u. E. T. Stiller, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2452 [1955].
²⁷⁾ M. W. Kies u. P. L. Davis, J. biol. Chemistry **189**, 637 [1951].
- ²⁸⁾ A. Kepes, private Mitteilung, und Bull. Soc. Chim. Biol. **35**, 1243 [1953].
²⁹⁾ F. Weygand, A. Wacker u. H. Dellweg, Z. Naturforschg. **6b**, 130 [1951].
³⁰⁾ R. Signer, private Mitteilung und Chimia [Zürich] **6**, 243 [1952].
³¹⁾ S. Moore u. K. H. Stein, J. biol. Chem. **178**, 53 [1949].
³²⁾ L. Hough, J. R. H. Stein, K. H. Stein, J. biol. Chem. **180**, 184 [1950].
³³⁾ R. Bock u. K. H. Stein, J. biol. Chem. **181**, 141 [1951].
³⁴⁾ H. G. Schutze, W. A. Quebedaux u. H. L. Loche, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 675 [1958].
³⁵⁾ R. E. Cornish, R. C. Archibald, E. A. Murphy u. H. M. Evans, W. O. Ney u. H. L. Loche, Ind. Engng. Chem. **33**, 825 [1941].
³⁶⁾ J. F. Short u. G. H. Twigg, Ind. Engng. Chem. **43**, 2932 [1951].
- ³⁷⁾ A. J. P. Martin u. R. L. M. Syng, Biochemic. J. **35**, 91 [1941].
³⁸⁾ I. D. A. Johnson u. A. Talbot, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1088.
³⁹⁾ W. J. D. van Dyck u. A. H. Ruyss, Perfumery Essential Oil Rec. **28**, 91 [1937].
⁴⁰⁾ E. G. Scheibel, Chem. Engng. Progr. **44**, 681 [1948].
⁴¹⁾ R. Rometsch, Helv. chim. Acta **33**, 184 [1950].
⁴²⁾ R. Bock u. K. H. Stein, J. biol. Chem. **181**, 141 [1951].
⁴³⁾ H. G. Schutze, W. A. Quebedaux u. H. L. Loche, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 675 [1958].
⁴⁴⁾ W. O. Ney u. H. L. Loche, Ind. Engng. Chem. **33**, 825 [1941].
⁴⁵⁾ J. F. Short u. G. H. Twigg, Ind. Engng. Chem. **43**, 2932 [1951].

Verhältnisrecht kompliziert und unübersichtlich. Außerdem treffen Begriffsbildungen, die auf den Gegenstrom der Phasen hinzielen, nicht das Wesen der Verfahren. Es erscheint uns daher zweckmäßig, auf den Begriff „Gegenstromverfahren“ zu verzichten.

Alle Verfahren der multiplikativen Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen arbeiten entweder mit einer bewegten und einer stationären Phase oder mit zwei gegeneinander bewegten Phasen. Diese Unterscheidung durch die Phasenbewegung wird im Nomenklaturschema, Tabelle 1, berücksichtigt. Außerdem wird gemäß der Zufuhr des zu trennenden Substanzgemisches differenziert. Das Gemisch kann sowohl auf einmal als auch mehrmals bzw. dauernd, am Anfang oder im Mittelstück der Verteilungsbatterie zugegeben werden.

Praktische Bedeutung bei den Verfahren mit einer bewegten Phase hat nur die einmalige Substanzzufuhr am Anfang der Apparatur. Bei gegeneinander bewegten Phasen kann die Substanz am Anfang oder im Mittelstück der Apparatur zugegeben werden, wobei neben der einmaligen besonders auch die mehrfache bzw. dauernde Zufuhr des Gemisches praktische Bedeutung besitzt.

Die Benennung der einzelnen Verfahren der multiplikativen Verteilung gestaltet sich einfach, wenn man dazu die Namen der Autoren heranzieht, die das betreffende Verfahren zuerst wirkungsvoll angewandt haben. Nur dadurch ist es möglich, einerseits dem Sinne nach irrtümliche, alte Bezeichnungen zu vermeiden und andererseits die betreffenden Verfahren kurz und einfach zu benennen. So können z. B. unbefriedigende Bezeichnungen wie „Gleichstromextraktion“¹²⁾ und „Pseudogegenstromverteilung“¹³⁾ oder langatmige Benennungen wie „kontinuierliche, stufenweise Extraktion einer bestimmten Menge von Substanzgemisch“¹⁴⁾ vermieden werden.

Die Verfahren der multiplikativen Verteilung, die mit schubweise bewegten Phasen und einmaliger Substanzzufuhr am Anfang der Apparatur arbeiten, wurden von *Craig* als „counter current distribution“¹⁵⁾ (Gegenstromverteilung¹⁶⁾) belegt, obwohl dabei meist kein echter „Gegenstrom“ der Phasen besteht. Wir schlagen daher an Stelle von „Gegenstromverteilung“ den Terminus „*Craig-Verteilung*“ vor.

Die *Craig-Verteilung* kann je nach dem verfolgten Zweck und der zur Verfügung stehenden Apparatur oder auf Grund gegebener Trennverhältnisse in verschiedener Weise durchgeführt werden. Am einfachsten gestaltet sich der Grundprozeß¹⁶⁾, der auch die in der Literatur angegebenen Nachfraktionierungsverfahren¹⁷⁾ einleitet, Tabelle 2.

Diese Verfahren werden nach der Art benannt, wie man die Phasen der Verteilungsbatterie entnimmt, bzw. wie man sie in der Apparatur weiterlaufen lässt.

Nach DRP. 752 865 haben *W. Fischer*, *W. Dietz* und *O. Jübermann* bereits 1943 das als Methode der einphasigen Entnahme bezeichnete Verfahren zur Trennung von Seltenen Erden angewandt und ausführlich beschrieben; vgl. dazu auch^{12a)}.

Die *Craig-Verteilung* ist besonders geeignet als Laboratoriumsmethode für analytische Arbeiten. Das Verfahren hat sich bei der Isolierung und Reindarstellung von biologisch hochaktiven Substanzen ebenso bewährt wie in

¹³⁾ *W. Fischer* u. *O. Jübermann*, Chem.-Ing.-Techn. 23, 298 [1951].
^{12a)} *W. Fischer*, *G. Bräune*, *W. Dietz*, *O. Jübermann*, *G. Krause*, *K.-E. Niemann* u. *G. Stékemeier*, diese Ztschr. 66, 317 [1954].

¹³⁾ *S. Watanabe* u. *K. Morikawa*, J. soc. Chem. Ind. Japan 36, 585 B [1933], ref. bei *T. G. Hunter* u. *A. W. Nash*, Ind. Engng. Chem. 27, 836 [1935].

¹⁴⁾ *I. D. A. Johnson*, J. Chem. Soc. [London] 1950, 1743.

^{14a)} *A. H. Gordon*, *A. S. P. Martin* u. *R. L. M. Syngle*, Biochemical J. 38, 65 [1944].

¹⁵⁾ *H. M. Rauen* u. *W. Stamm*, Chem. Ing. Techn. 21, 259 [1949].

¹⁶⁾ *P. Karlson* u. *E. Hecker*, Z. Naturforsch. 5b, 237 [1950].

¹⁷⁾ *N. Grubhofer*, Chem. Ing. Techn. 22, 209 [1950].

| Deutsch | Englisch | Literatur |
|--------------------------------------|--|-----------------------|
| Kreislaufverfahren | <i>recycling procedure</i> | ^{18), 17)} |
| Methode der vollständigen Entnahme | <i>diamond separation</i> oder <i>completion of squares</i> | ^{6, 18) *} |
| Methode der einphasigen Entnahme | <i>single withdrawal</i> | ^{6, 18)} |
| Methode der wechselphasigen Entnahme | <i>alternate withdrawal</i> | ^{6, 18)} |
| Methode der doppelphasigen Entnahme | <i>double withdrawal</i> | ^{6, 18, **)} |

Tabelle 2

Verfahren zur Nachfraktionierung, die sich an den Grundprozeß (fundamental procedure^{6, 18)}) der *Craig-Verteilung* anschließen lassen

*) Die Methode der „vollständigen Entnahme“ wurde früher von *P. Karlson* und *E. Hecker*¹⁸⁾ als „zweiphasige Entnahme“ bezeichnet. Da dieser Begriff zu Irrtümern Anlaß geben kann, wurde er durch eine eindeutige Bezeichnung ersetzt.

**) Die Methode der „doppelphasigen Entnahme“ wurde früher von *E. Hecker*¹⁸⁾ weniger treffend als „gleichphasige Entnahme“ bezeichnet.

der synthetischen, organischen Chemie zur Reinheitsprüfung neuer Verbindungen. Auch zu Trennungen in präparativem Maßstab kann das Verfahren gebraucht werden, wenn die zu trennende Substanzmenge nicht zu groß ist (bis rd. 50 g). Das am meisten angewandte Verfahren der *Craig-Verteilung* ist der Grundprozeß, der durch die Verfahren zur Nachfraktionierung, Tabelle 2, fortgesetzt werden kann. Dies ist vor allem dann erwünscht, wenn der mit einem Grundprozeß in einer gegebenen Apparatur erzielbare Trenneffekt nicht ausreicht.

In Analogie zur „*Craig-Verteilung*“ wird das Verfahren mit schubweise gegeneinander bewegten Phasen und mehrmaliger bzw. nach jedem Verteilungsschritt wiederholter Substanzzufuhr am Anfang der Apparatur als *Watanabe-Morikawa-Verteilung* bezeichnet. Bei der *O'Keeffe-Verteilung* wird die Substanz ebenfalls mehrmals oder nach jedem Verteilungsschritt im Mittelstück der Apparatur zugegeben. Beide Verfahren unterscheiden sich von der *Craig-Verteilung* dadurch, daß sie nach einer mehr oder weniger langen Anlaufzeit zu einem stationären Zustand führen, ohne daß dabei der Trenneffekt vermindert wird. Allerdings erhält man bei diesen Verfahren von dem zu trennenden Gemisch nur jeweils zwei Fraktionen, eine am Anfang und eine am Ende der Batterie, die u. U. noch weiter aufgetrennt werden müssen.

Die *Watanabe-Morikawa-* und die *O'Keeffe-Verteilung* sind Verfahren mit typisch präparativem Anwendungsbereich. Sie eignen sich sowohl zur Trennung größerer Substanzmengen (mehrere g bis mehrere kg) im Laboratorium als auch in der Industrie. Ihre Anwendung im Laboratorium war bisher sehr umständlich, weil dazu mehrere Scheidetrichter einzeln bedient werden mußten. Es ist jedoch auch möglich, nach diesem Verfahren in geeigneten Verteilungsbatterien (z. B. nach *Weygand*²²⁾ oder *Hecker*¹⁹⁾) mit sehr vielen Verteilungselementen rasch zu arbeiten. Je nach dem Verteilungskoeffizienten sowie den Anforderungen an die Reinheit und Ausbeute der abzutrennenden Substanz(en) ist die Anwendung der *Watanabe-Morikawa-Verteilung* oder der *O'Keeffe-Verteilung* vorteilhafter.

Die *Martin-Synge-Verteilung* wird mit einer gleichförmig bewegten und einer stationären Phase sowie einmaliger Substanzzufuhr am Anfang der Apparatur ausgeführt. Man kann dabei mit freier stationärer Phase in einer Verteilungsbatterie arbeiten, oder in Verteilungssäulen, bei denen die stationäre Phase an einen mehr oder weniger linierten Träger gebunden ist. Als Träger werden z. B. Silica-Gel, Stärke, Cellulose oder Ionenaustauscher,

¹⁸⁾ *M. T. Bush* u. *P. M. Densen*, Analytic. Chem. 20, 121 [1948].

¹⁹⁾ *E. Hecker*, Chem.-Ing.-Technik 25, 505 [1953].

sowie Filterpapier verwendet. Um den Unterschied zur Adsorptionschromatographie (*Tswett*) hervorzuheben, wird für die *Martin-Syngle*-Verteilung mit gebundener stationärer Phase auch die Bezeichnung „Verteilungschromatographie“, bei Verwendung von Filterpapier die Bezeichnung „Papierchromatographie“ gebraucht. Obwohl bei diesen Verfahren neben der Verteilung zwischen zwei Flüssigkeitsschichten auch die Adsorption an den Träger eine gewisse Rolle spielen kann, wurden sie in Tabelle 1 aufgenommen.

Die Verteilungschromatographie stellt gewissermaßen die Verbindung her zwischen den Verfahren der Verteilung einerseits und den Verfahren der Chromatographie andererseits. Unter Chromatographie im weitesten Sinne wird verstanden „*the technical procedure of analysis by percolation of a fluid through a body of communicated or porous rigid material, irrespective of the nature of the physicochemical processes that may lead to the separation of substances in the apparatus*^{14a)}“

Die *Cornish*-Verteilung nimmt eine gewisse Übergangsstellung ein zwischen der *Martin-Syngle*-Verteilung und denjenigen Verfahren mit gleichförmig bewegten Phasen, die zu einem stationären Zustand führen. Bei der *Cornish*-Verteilung werden die beiden Phasen gleichförmig gegeneinander bewegt, aber die Substanz nur einmal im Mittelstück der Apparatur zugeführt.

Da das zu trennende Gemisch sowohl bei der *Martin-Syngle*-Verteilung als auch bei der *Cornish*-Verteilung einmal zugeführt wird, kommen diese Verfahren hauptsächlich als Laboratoriumsmethoden für analytische Arbeiten in Betracht. Die *Cornish*-Verteilung hat dabei gegenüber der *Craig*-Verteilung und der *Martin-Syngle*-Verteilung nur untergeordnete Bedeutung. Die *Martin-Syngle*-Verteilung dagegen ist in der Form der Verteilungschromatographie allen anderen Verfahren der multiplikativen Verteilung hinsichtlich der Trennleistung überlegen¹⁰). Diese Überlegenheit wird jedoch durch eine verhältnismäßig kleine Kapazität der Verteilungssäulen bzw. des Filterpapiers erkauft, so daß im allgemeinen nur einige γ bis mehrere Milligramm Substanzgemisch auf einmal getrennt werden können. Spezielle Arbeitsmethoden erlauben auch die Trennung größerer Mengen (bis etwa 1 g) ohne wesentliche Einbuße an Trennschärfe.

Die *van Dyck*-Verteilung unterscheidet sich von der *Cornish*-Verteilung nur durch wiederholte oder dauernde Substanzzufuhr im Mittelstück der Apparatur, während bei der *Jantzen*-Verteilung das Gemisch am Anfang der Apparatur gleichmäßig zufließt. Die *van Dyck*- und die *Jantzen*-Verteilung führen ebenso wie die entsprechenden Verfahren mit schubweise bewegten Phasen zu einem stationären Zustand.

Die *van Dyck*-Verteilung und die *Jantzen*-Verteilung haben vor allem verfahrenstechnische Bedeutung, da die entsprechenden Apparaturen verhältnismäßig leicht für Dauerbetrieb eingerichtet werden können. Wenn die zu gewinnenden und die abzutrennenden Substanzen große Trennfaktoren haben, kann man auch bei unvollständiger Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes und re-

lativ hohen Substanzkonzentrationen arbeiten, um einen möglichst großen Durchsatz zu erzielen. Ob die *van Dyck*-Verteilung oder die *Jantzen*-Verteilung den größeren Vorteil bringt, hängt von denselben Faktoren ab wie bei der *O'Keeffe*- bzw. der *Watanabe-Morikawa*-Verteilung.

Da alle Verfahren der multiplikativen Verteilung, die zu einem stationären Zustand führen, im Prinzip die Trennung beliebig großer Substanzmengen im Dauerbetrieb ermöglichen, werden diese Verfahren häufig auch mit der Sammelbezeichnung „kontinuierliche Verteilungsverfahren“ belegt, im Gegensatz zu den „diskontinuierlichen Verfahren“, die zu keinem stationären Zustand führen, Tabelle 3. Der Schwerpunkt der Anwendung der diskontinuierlichen Verfahren liegt auf analytischem, derjenige der kontinuierlichen Verfahren auf präparativ-verfahrenstechnischem Gebiet^{14b)}.

| Diskontinuierliche Verfahren | Kontinuierliche Verfahren |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| <i>Craig</i> -Verteilung | <i>Watanabe-Morikawa</i> -Verteilung |
| <i>Martin-Syngle</i> -Verteilung | <i>O'Keeffe</i> -Verteilung |
| <i>Cornish</i> -Verteilung | <i>Jantzen</i> -Verteilung |
| | <i>van Dyck</i> -Verteilung |

Tabelle 3

Kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitende Verteilungsverfahren

Wie Tabelle 1 zeigt, gibt es für die multiplikative Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen bereits eine Fülle von Apparaturen und Arbeitsweisen. Die Vielzahl der Apparatetypen kann nur dann auch vom Nichtfachmann übersehen werden, wenn die zugrunde liegenden Prinzipien herausgestellt und systematisch geordnet werden. Es wurde deshalb versucht, unter Fortlassung nicht sinnmäßer Bezeichnungen eine einfache Einteilung und eine ausbaufähige Nomenklatur zu schaffen. Die Vorzüge einer straffen Nomenklatur können aber dann erst voll zur Geltung kommen, wenn sie häufig und konsequent benutzt wird.

Bei der Ausarbeitung der vorliegenden Nomenklaturvorschläge haben uns zahlreiche Kollegen durch Anregungen und wertvolle Diskussionen unterstützt. Besonders zu danken haben wir den Herren Doz. Dr. R. Bock, Frankfurt/M.-Höchst, Prof. Dr. W. Fischer, Hannover, Dr. W. Foerst, Heidelberg, Dr. O. Jübermann, Leverkusen, Doz. Dr. P. Karlson, Tübingen, Prof. Dr. G. Kortüm, Tübingen, Dr. A. J. P. Martin, London, Dipl.-Chem. F. A. v. Metzsch, Göttingen, Frl. Dipl.-Chem. D. Moegling, Heidelberg, Dr. R. Rometsch, Basel, Prof. Dr. R. Signer, Bern, Dr. K. Sigwart, Leverkusen, Prof. Dr. F. Weygand, Tübingen, Prof. Dr. E. Wicke, Göttingen. Herrn Prof. Dr. A. Butenandt und Herrn Prof. Dr. R. Signer danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Eingeg. am 15. Mai 1954 [A 588]

^{14a)} E. Hecker, erscheint demnächst in Österr. Chemiker-Ztg.