

Kontinuierliche Papierelektrophorese von kondensierten Phosphaten

Von B. SANSONI und Prof. Dr. R. KLEMEN T*)

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg

Unter optimalen Bedingungen sind mit Hilfe der kontinuierlichen Elektrophorese-Methode von Grassmann und Hannig bei kondensierten Phosphaten quantitative Trennungen und mikropräparative Umsetzungen möglich.

Grundlagen der Methodik

Die eindimensionale Papierelektrophorese von kondensierten und polymeren Phosphat-Anionen^{1, 2)} wurde auf die kontinuierliche Methode von Grassmann und Hannig³⁾ (1949) ausgedehnt⁴⁾. Die in der großen Kammer (Elphor Va, ausgenutzte Trennfläche 48×32 cm, 42 Auffanggläschchen) an dem senkrecht eingespannten Filterpapierbogen kontinuierlich aufgetragene Lösung des Phosphat-Gemisches wird durch die vertikale Puffer-Strömung senkrecht nach unten mitgeführt und unter dem Einfluß des horizontalen elektrischen Feldes gleichzeitig waagrecht elektrophoretisch aufgetrennt. Im Zusammenwirken entstehen durch vektorielle Addition beider Kräfte Phosphat-Streifen, deren Ablenkungswinkel α von der Vertikalen bei sonst gleichen Versuchsbedingungen mit steigender Anionen-Beweglichkeit zunimmt. Gelangen zwei Phosphate über den gezahnten Bogenrand in verschiedene Auffanggläschchen, so können sie getrennt werden.

Die eindimensionale Arbeitsweise¹⁾ erlaubt schnell und einfach qualitative Analysen mit Substanzmengen ab 1 γ P (Elphor H, 220 Volt, Arbeitszeit 2 bis 3 h) und ist daher für Serienanalysen geeignet. Der Vorteil der hier beschriebenen kontinuierlichen Arbeitsweise liegt bei etwas komplizierterer Handhabung in einer deutlicheren qualitativen Auf trennung, einem größeren Durchlauf von Substanz zur anschließenden quantitativen Bestimmung ohne vorausgehende Elution bzw. Veraschung des Papierstreifens und in der mikro-präparativen Anwendbarkeit (Elphor Va, Whatman IV, Arbeitszeit etwa 4 h; in 24 h Durchlauf von etwa 84 mg (NaPO₃)₆H₂O einer m/50-Lösung). Durch Verwendung wässriger Pufferlösungen im Gemisch mit organischen Lösungsmitteln können durch Überlagerung papierchromatographischer Trenneffekte in der vertikalen Komponente der Wanderungsgeschwindigkeit zusätzliche Trennungseffekte gefunden werden (vgl. ⁵⁻⁷⁾).

*) III. Mitteilung über Trennung von Phosphaten durch Papierelektrophorese. Als I. und II. Mitteilung zählen^{1, 2)}.

¹⁾ B. Sansoni u. R. Klement, diese Zeitschr. 65, 422 [1953].

²⁾ B. Sansoni, ebenda 65, 423 [1953].

³⁾ a) W. Grassmann, DBP. 805399 [1949]. b) W. Grassmann u. K. Hannig, Naturwiss. 37, 397 [1950]. c) W. Grassmann u. K. Hannig, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 292, 32 [1953].

⁴⁾ Weitere uns bisher bekannte Literatur über anorganische Papierelektrophorese. Eindimensional: a) H. Kakihana, J. Chem. Soc. Japan 71, 234 [1950]. b) S. Kume, K. Otozai u. H. Watanabe, Nature [London] 166, 1076 [1950]. c) K. Kraus u. G. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4329 [1950]. d) H. J. McDonald, M. C. Urbin u. M. B. Williamson, Science [Washington] 112, 227 [1950]. e) M. Lederer u. F. L. Ward, Austral. J. Sci. 13, 114 [1951]. f) H. H. Strain u. J. C. Sullivan, Analytic. Chem. 23, 25, 816 [1951]. g) H. H. Strain u. J. C. Sullivan, Analytic. Chem. 25, 438 [1953] (Analyt. u. mikropräparat. Trennung von ⁴⁵Ca²⁺/³³PO₄³⁻). h) H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. 61, 1292 [1939].

⁵⁾ Anim. bei H. Grunze u. E. Thilo, S-Ber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin 1953, Nr. 5.

⁶⁾ B. Sansoni, unveröffentl., Regensburg 1953. Derartige starke Unterschiede in der vertikalen Wanderungsgeschwindigkeit können jedoch bereits in wässriger Pufferlösung zwischen niedrig- und extrem hochkondensierten Phosphat-Anionen beobachtet werden (Einfluß der Molekülgröße wird dann sehr stark). Beispiel: höchst- bzw. hochviscoses Kurrolsches Salz/niedermolekulare Anionen einschließlich Grahamsches Salz (Bild 3).

Weitere Vorteile der Methode liegen in der Trennung einiger papierchromatographisch nicht wandernder, verschiedenartiger hochkondensierter Phosphate und der Möglichkeit zu mikro-präparativen Trennungen. Hier ergänzt die Papierelektrophorese in glücklicher Weise die sehr einfache und zuverlässige Papierchromatographie nach Ebel, Volmar und Mitarbeitern⁸⁾.

Ermittlung optimaler Versuchsbedingungen

Nach¹⁾ wurde zunächst der p_H -Wert = 10 ausgewählt (NaOH/Na-Borat) und folgende Einflüsse untersucht: Elektrische Spannung (Feldstärke), Papiersorte (Geschwindigkeit der Puffer-Strömung), Konzentration der Phosphatlösung (Streifenbreite), vertikale Komponente der Wanderungsgeschwindigkeit bei abgeschaltetem elektrischen Feld (Adsorption an der Papierfaser), Dicke des am Bogenrand nach⁹⁾ eingenähten Wattestreifens (Strömung der Pufferlösung an den Elektroden) und die Reproduzierbarkeit des Ablenkungswinkels α . Von den Spannungen zwischen 200 und 600 Volt sind 300 und 400 Volt (6,3 und 8,3 Volt/cm) am günstigsten. Bei höheren Spannungen wird das Papier infolge hoher Stromstärken zu stark erwärmt (hochgeladene anorganische Ionen). Die Zunahme der Spannung von 300 auf 400 Volt (also um 33%) zeigte nicht deutlich eine Zunahme der horizontalen Komponente der Wanderungsgeschwindigkeit der Phosphat-Anionen um 33%. Sie schwankte stark um diesen Wert und lag für schnell wandernde Phosphat-Anionen niedriger (vielleicht infolge der in Elektrodennähe gestörten Strömungsverhältnisse).

Bild 1 zeigt die Abhängigkeit des Ablenkungswinkels α der ersten (Haupt-)Komponente des Grahamschen Salzes

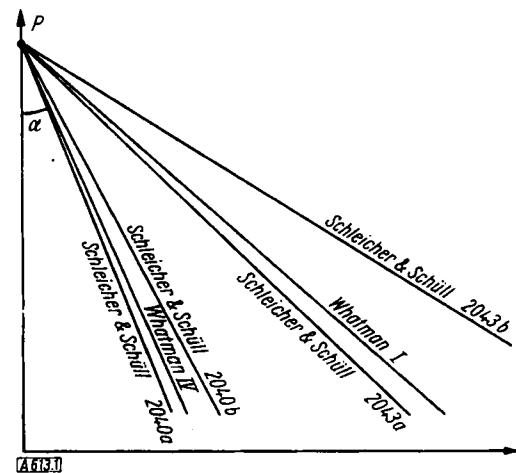


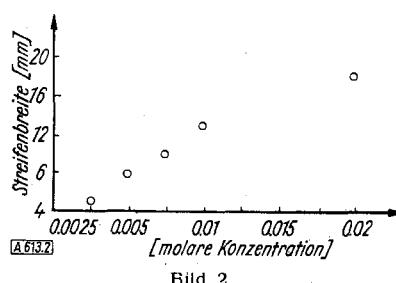
Bild 1

Abhängigkeit des Ablenkungswinkels α der 1. (Haupt)Komponente des Grahamschen Salzes von der Papiersorte. 0,5 proz. wäfr. Lösung; 300 Volt; p_H = 10 (NaOH/Na-Borat); P = Auftragspunkt

⁸⁾ J. P. Ebel, Bull. Soc. Chim. France 20, 991, 998, 1089, 1096 [1953].

⁹⁾ Nach^{3c)}. Bei der neuesten Ausführung von Elphor Va (Bender & Hobein, München) entfällt das Einnähen der Wattestreifen. Vermutlich ist die Reproduzierbarkeit von α hier besser.

von der Papiersorte. Langsam saugendes Papier (Schleicher und Schüll 2043b) bewirkt starke Ablenkung bei langer Laufzeit (etwa 8 h) und schnell saugendes Papier (Schleicher und Schüll 2040a, Whatman IV) geringere Ablenkung bei kurzer Laufzeit (etwa 3 h). Bild 2 bringt die



Abhängigkeit der Streifenbreite von $P_3O_{10}^{-5}$ (als Phosphomolybdänblau nach⁹⁾) von der molaren Konzentration der aufgetragenen Phosphat-Lösung

Abhängigkeit der Streifenbreite von der Konzentration. Die Streifenbreite nimmt fast linear mit der Konzentration ab. Um scharfe Trennungen zu erzielen, sollte die Konzentration der einzelnen Komponenten im allgemeinen $< 0,02$ ($> 0,001$) $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ sein. Je geringer der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten, desto geringer soll die Konzentration gewählt werden. Bild 3 veranschaulicht die vertikale Komponente der Wanderungsgeschwindigkeit für

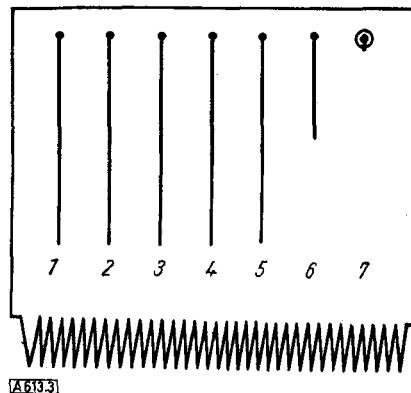


Bild 3

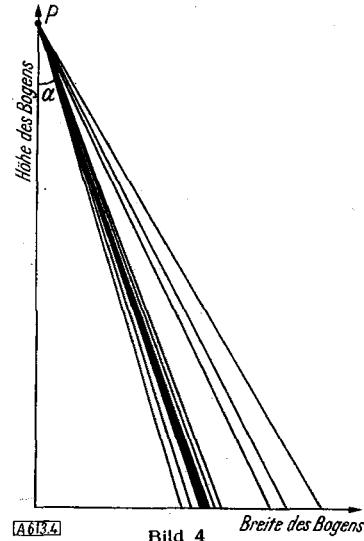
Vertikale Komponente der Wanderungsgeschwindigkeit ohne elektrisches Feld. 1 = Bromphenolblau; 2 = Monophosphat; 3 = Diphosphat; 4 = Trimetaphosphat; 5 = Grahamsches Salz; 6 = Kurrolsches Salz hochviscos; 7 = Kurrolsches Salz höchstviscos nach¹⁰⁾ (wechselnd)

verschiedene Phosphate bei abgeschaltetem elektrischen Feld. Sie ist für niedermolekulare Phosphate (Mono-, Di-, Tri-, Trimetaphosphat; ferner Bromphenolblau) praktisch gleich groß und etwa identisch mit der Geschwindigkeit der Puffer-Strömung. Hoch- und besonders höchstmolekulare Phosphate werden dagegen infolge ihrer Molekellgröße so stark von der Papierfaser gebremst, daß zum Teil beträchtliche Unterschiede in der vertikalen Komponente der Wanderungsgeschwindigkeit bestehen. Letztere betrug beispielsweise für Kurrolsches Salz, hochviscos (in 0,5proz. Lösung etwa 3 mm lange Fäden ziehend) nur die Hälfte der Wanderungsgeschwindigkeit von Grahamschem Salz (0,9956) und war für Kurrolsches Salz, höchstviscos (in 0,12proz. Lösung etwa 40 cm lange Fäden ziehend) (nach¹⁰⁾) praktisch gleich Null. Diese bereits in wässriger Lösung beobachteten Unterschiede ermöglichen u. a. die Trennung derartiger hochpolymerer Phosphate untereinander.

Es ergaben sich folgende optimalen Versuchsbedingungen: 400 Volt (auch 300 Volt), Papiersorte What-

man IV oder Schleicher und Schüll 2040b, Pufferlösung NaOH/Na-Borat (1 Teil Pufferlösung nach Clark + 2 Teile H_2O), Phosphat-Lösungen 0,02 bis 0,005 molar (mit Zusatz von Bromphenolblau als Bezugssubstanz, vgl. unten), Wattestreifen nach⁹⁾ je 3 cm breit¹¹⁾, Zimmertemperatur (möglichst kühl).

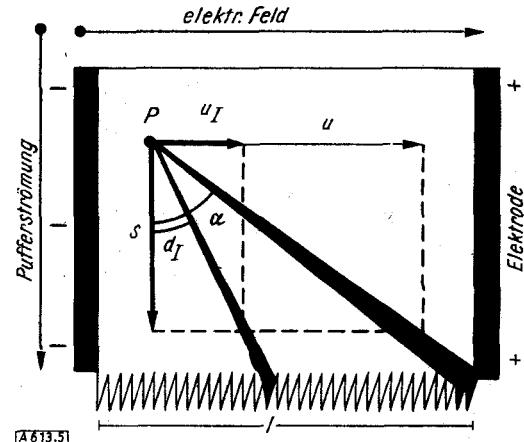
Bild 4 zeigt die schlechte Reproduzierbarkeit von α . In 16 Versuchen (400 \pm 2 Volt, Whatman IV, sonst scheinbar konstante Versuchsbedingungen) wurde Bromphenolblau als indifferenter anionischer Farbstoff den Phosphat-Lösungen zugefügt. Die mittlere Streuung der Ablenkung



Reproduzierbarkeit des Ablenkungswinkels α . Mittellinie des Bromphenolblau-Streifens bei 16 Versuchen (400 Volt \pm 2 % Whatman IV; P = Auftragspunkt)

des Farbstoffstreifens beträgt 20%. In 11 Versuchen mit reiner Na-Trimetaphosphat-Lösung betrug die Streuung 9%. Es kann bei der derzeitigen Arbeitsweise nicht vorausgesagt werden, in welche Auffanggläschchen die einzelnen Komponenten bei scheinbar konstanten Versuchsbedingungen gelangen. Innerhalb eines Versuches bleibt α gut konstant.

Es ist notwendig, α für jedes Phosphat-Anion auf den Ablenkungswinkel α_I eines Bezugsanions I – hier das langsam laufende und nicht merklich adsorbierte Bromphenolblau-Anion – zu beziehen. Ist nach Bild 5 die elektrophoretische Beweglichkeit eines Ions u, die elektrische Feldstärke im Trennraum E und die vertikale Kompo-



P = Auftragspunkt der Substanz; α = Ablenkungswinkel; I = Bezugssubstanz; E = elektr. Feldstärke = U/l [$\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$]; l = Elektrodenabstand; u = elektrophoretische Beweglichkeit; s = vertikale Komponente der Wanderungsgeschwindigkeit (hier $s_I \approx s$)

¹¹⁾ z. B. Fa. P. Hartmann AG., Heidenheim/Brenz, Best.-Nr. 110813.

¹⁰⁾ W. Dewald, Vortrag Anorgan. Colloquium IUPAC, Münster September 1954.

nente der Wanderungsgeschwindigkeit (bei niedermolekularen Ionen: \approx Geschwindigkeit der Puffer-Strömung) s , so ergibt sich in erster Näherung:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{u \cdot \mathfrak{E}}{s}; \quad \alpha = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{u \cdot \mathfrak{E}}{s};$$

und analog für das Bezugssion 1:

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{u_1 \cdot \mathfrak{E}}{s_1}; \quad \alpha_1 = \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{u_1 \cdot \mathfrak{E}}{s_1}.$$

Es gilt dann:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \alpha_1} = \frac{u \cdot \mathfrak{E} \cdot s_1}{u_1 \cdot \mathfrak{E} \cdot s} = \frac{u \cdot s_1}{u_1 \cdot s} = \text{konstant} = R_B.$$

Für niedermolekulare Ionen mit $s_1 \approx s$ gilt ferner: $R_B \approx \frac{u}{u_1}$. (R_B in Anlehnung an „R_F“-Wert und „Bezugswert“). Unter konstanten Versuchsbedingungen sollte R_B unabhängig von der elektrischen Feldstärke, dem Ort der Auftragsstelle und zumindest für niedermolekulare Ionen unabhängig von der Papiersorte sein. Wie die Beispiele in Tabelle 1 zeigen, halten sich die Streuungen um die R_B-Werte in befriedigenden Grenzen, besonders in Anbetracht der nicht streng reproduzierbaren Versuchsbedingungen (Inhomogenitäten des Feldes und der Puffer-Strömung, geringe Verschiebungen des pH-Wertes, ungenaue Bestimmung von α bei durchgeogenen Streifen). α wird jeweils für die Mittellinie eines Streifens bestimmt.

Theoretisch sind zwei Ionen 1 und 2 trennbar, wenn für ihre R_B-Werte folgende Beziehung gilt:

$$R_{B_2} - R_{B_1} \geq \frac{1}{u_1 \cdot \mathfrak{E} \cdot t} \left(\frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2} + b \right); \text{ für } s_1 \approx s_2 \approx s_1$$

a = Breite der Substanzstreifen am unteren Bogenrand, b = Abstand zweier Auffanggläschchen (Zahnbreite), t = Laufzeit. $\frac{1}{u_1 \cdot \mathfrak{E} \cdot t} = c$ bedeutet den Abstand des Streifens des Bezugssions I am unteren Bogenrand von der Vertikalen durch den Auftragpunkt P, und $\left(\frac{a_1}{2} + \frac{a_2}{2} + b \right) = d$ den minimalen Streifenabstand zwischen 1 und 2 am unteren Bogenrand, um in zwei verschiedene Auffanggläschchen zu gelangen. Es vereinfacht sich dann:

$$R_{B_2} - R_{B_1} \geq d \cdot c.$$

Beispiel: Für b = 1 cm, a z. B. = 1,2 cm und experimentell gefundenes c = 16,0 cm sind zwei Ionen 1 und 2 noch vollständig trennbar, wenn die Differenz ihrer R_B-Werte (z. B. Tabelle 2) $\geq \frac{0,6 + 0,6 + 1}{16,0} = 0,2$. Der Vergleich von Tabelle 2 mit den Versuchen ergibt befriedigende Übereinstimmung.

Ergebnisse

Unter den vorangehend ermittelten optimalen Versuchsbedingungen wurden zunächst reine m/50 bis m/100-Phosphat-Lösungen, dann systematisch sämtliche möglichen Zweifachtrennungen und schließlich aussichtsreiche Mehrfachtrennungen untersucht.

1. Reine Phosphatlösungen bei pH = 10 (NaOH/Na-Borat)

Tabelle 2 zeigt die nach $R_B = \operatorname{tg} \alpha / \operatorname{tg} \alpha_1$ (I = Bromphenolblau-Anion) berechneten R_B-Werte. Tg α und $\operatorname{tg} \alpha_1$

Monophosphat	Diphosphat	Triphosphat	Trimetaphosphat	Tetrametaphosphat	Grahamsches Salz (Na ₂ PO ₄ 0,956 : 1)	Kurrolsches Salz, niedrigviscos	Kurrolsches Salz, hochviscos	Kurrolsches Salz, hochviscos
PO ₄	P ₂ O ₇	P ₃ O ₁₀	(PO ₃) ₂ ³⁻	(PO ₃) ₄ ⁴⁻	(PO ₃) ₆ ¹¹⁻	(PO ₃) ₈ ¹¹⁻	(PO ₃) ₁₀ ¹¹⁻	(PO ₃) ₁₂ ¹¹⁻
1,90	2,17	1,60	2,35	2,20	1,55	1,30	1,37	1,26
1,93	1,95	1,63	2,25	2,04	1,48	1,44	1,40	*
1,94	1,81	1,68	2,46	1,99	1,50	1,44		
1,83	1,79	1,68	2,44	2,05	1,52	1,49		
1,90		1,66	2,42	2,05	1,46	1,47		
1,90		1,62	2,50	2,04	1,43	1,32		
1,80		1,55	2,45	1,96	1,38	1,50		
		1,85	2,35	2,03	1,35			
			1,70	2,41	1,50			
			1,69	2,32	1,50			
			1,83	2,37	1,53			
			1,62	2,50	1,52			
			1,80	2,20	1,54			
			1,58	2,30	1,50			
				2,30	1,49			
				2,60	1,29			
				2,50	1,33			
				2,32	1,58			
				2,31	1,34			
				2,30	1,50			
				2,25				
1,87	1,93	1,68	2,37	2,04	1,47	1,43	1,39	1,26

Tabelle 2. R_B-Werte einzelner Phosphat-Anionen

*) (Wechselseitig, infolge des Auftragens der hochviscosen Lösung durch den Filtrierpapierheber. Die neue Ausführung *) mit Einspritzdüse wird zuverlässigere Werte liefern.)

Substanz-Lsg.	Versuchsbedingungen konstant	variabel	tg α	R _B	Bemerkungen
Grahamsches Salz (1 proz.)	300 V; pH = 10	Papiersorte: S & S 2040a	0,39	1,5	R _B \neq f(s) (Versuchsreihe von Bild 1)
(Hauptkomponente)	300 V; pH = 10	Whatman IV	0,43	1,5	
	300 V; pH = 10	S & S 2040b	0,52	1,5	
	300 V; pH = 10	S & S 2043a	1,00	1,6	
	300 V; pH = 10	Whatman I	1,12	1,5	
	300 V; pH = 10	S & S 2043b	1,61	1,6	
	pH = 10; Whatman IV	Spannung: 300 V 350 V 400 V	0,42 0,48 0,61	1,5 1,4 1,5	R _B \neq f(\mathfrak{E})
	300 V; pH = 10	Auftragort: normal halbe Höhe	1,32 1,25	1,5 1,5	R _B \neq f (Auftragort)
(NaPO ₃) ₃ · 6 H ₂ O (m/50)	400 V; pH = 10 Whatman IV.	Pufferströmung a.d. Elektroden			R _B \neq f (Pufferströmung a.d. Elektroden)
		Wattestreifen ml/h Breite (cm)			
		120 3 cm	0,82	2,4	
		350 6 cm	0,83	2,5	
(NaPO ₃) ₃ · 6 H ₂ O (m/50)	400 V; pH = 10 Whatman IV.	—	0,36 0,30 0,34 0,29 0,52 0,50 0,36	2,3 2,3 2,3 2,3 2,3 2,3 2,4	Reproduzierbarkeit von tg α und R _B bei scheinbar konstanten Versuchsbedingungen

Tabelle 1. Konstanz von tg α und R_B bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen

sind Einzel- oder Trennungsversuchen entnommen. Die Reproduzierbarkeit der R_B-Werte (Bild 6, s. S. 601) ist infolge der schwierig genau konstant zu haltenden Versuchsbedingungen geringer als in der Papierchromatographie. Am schnellsten wandert Trimetaphosphat (R_B = 2,4), es folgen Tetrametaphosphat (2,0), Mono- (1,9) und Diphosphat (1,9), Triphosphat (1,7), dann Grahamsches Salz (1,5) und Kurrolsches Salz, niedrigviscos (1,4 bis 1,5), schließlich Kurrolsches Salz, hochviscos (1,26)¹⁰). Höhermolekulare Phosphat-Anionen verhalten sich papierelektrophoretisch etwas günstiger als einige niedermolekulare Phosphat-Anionen. So liefert Diphosphat stets breitere Streifen, die vielleicht auf das Vorliegen zweier Ionisationsstufen nebeneinander hindeuten. Grahamsches Salz („reinst“¹²) mit unterschied-

¹²) Arsen-frei, freundlicherweise von Dr. W. Dewald überlassen.

licher Darstellung und Zusammensetzung (aus NaH_2PO_4 oder $(\text{NaPO}_3)_3$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,9878:1$ bis $1,0146:1$) spaltet stets in eine Haupt- und drei schwache Nebenkomponenten (< etwa 1% bis 5%) auf¹³). Durch Zusatz verschiedener reiner Phosphat-Lösungen wurden letztere eindeutig als Trimeta-, Tetrameta- und wahrscheinlich als Triphosphat identifiziert¹⁴). Die untersuchten Poly-phosphatgläser (1,400:1 und 1,250:1) enthalten ebenfalls Trimetaphosphat. Derartige geringe Verunreinigungen

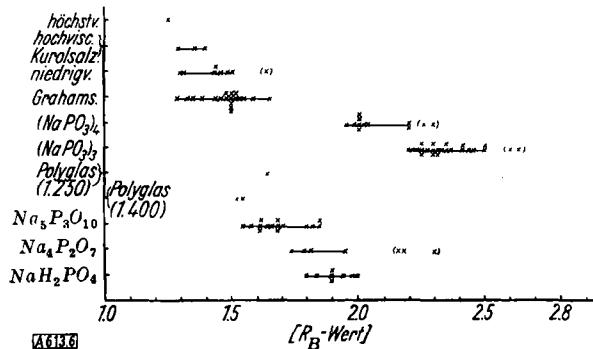


Bild 6
R_B-Werte einzelner Phosphat-Anionen und ihre Streuung

wird man vielleicht gelegentlich bei der Bestimmung des Kondensationsgrades von Polyphosphaten durch Titration der schwach sauren Endgruppen nach O. Samuelson¹⁵) diskutieren müssen. Im Vergleich zu den einfach gebauten niedermolekularen Anionen liefern höher- und besonders höchstmolekulare Anionen bemerkenswert einheitliche und schmale Streifen: *Kurrolsches Salz niedrigviscos* (keinerlei Verunreinigungen), *Kurrolsches Salz hochviscos* (in 0,5% wässriger Lösung 3 mm lange Fäden ziehend) (nur höherer Gehalt an Monophosphat) und besonders *Kurrolsches Salz höchstviscos*¹⁶) (zieht in 0,12% wässriger Lö-

sung etwa 40 cm lange Fäden) (außer dem als Lösungsvermittler zugesetzten 0,38% Diphosphat praktisch keinerlei Verunreinigungen). Hier waren wie auch schon bei der

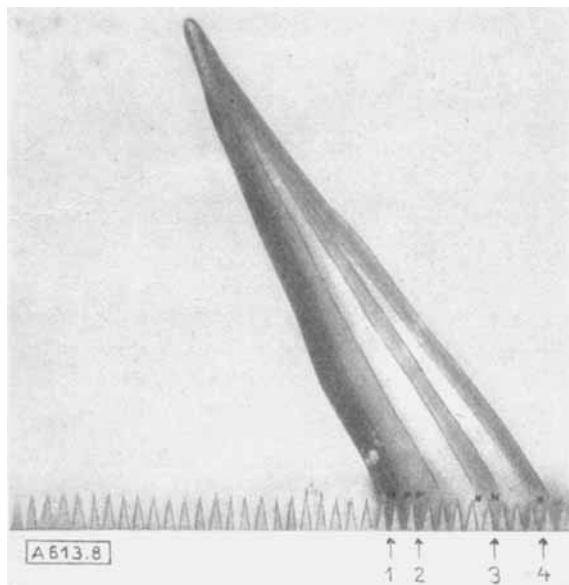


Bild 8

Grahamsches Salz (Versuch Nr. 17). 1 = Hauptkomponente Grahamsches Salz; 2 = wahrscheinlich Triphosphat (vielleicht einschließlich höherer Homologer); 3 = Tetrametaphosphat; 4 = Trimetaphosphat

Hauptkomponente von *Grahamschem Salz* bei einer breiten statistischen Verteilung des Kondensationsgrades ursprünglich breitere Streifen erwartet worden. Papierelektrophoretisch unterscheiden sich bei $\text{pH} = 10$ nicht merklich: *Kurrolsches Salz niedrigviscos/Grahamsches Salz*, Hauptkomponente; *Polyphosphatglas (1,250)/Grahamsches Salz*; *Kurrolsches Salz hochviscos/Grahamsches Salz*. Dagegen verhalten sich *Kurrolsches Salz höchstviscos/Grahamsches Salz* und *Polyphosphatglas (1,400)/Grahamsches Salz* sowie z. B. *Kurrolsches Salz/Diphosphat/Hühnereiweiß* noch so verschieden, daß sie praktisch vollständig getrennt werden können.

2. Zweifachtrennungen bei $\text{pH} = 10$ ($\text{NaOH}/\text{Na-Borat}$)

Sehr gute, quantitative Trennungen:

m^1 -Monophosphat/50	m^1 -Trimetaphosphat
m^1 -Monophosphat/0,5 %-Grahamsches Salz (0,9956)	
m^1 -Monophosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz niedrigviscos	
m^1 -Monophosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz hochviscos	
m^1 -Diphosphat/50	m^1 -Trimetaphosphat
m^1 -Diphosphat/0,5 %-Grahamsches Salz (0,9956)	
m^1 -Diphosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz niedrigviscos	
m^1 -Diphosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz hochviscos	
m^1 -Diphosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz höchstviscos	
m^1 -Triphosphat/100	m^1 -Trimetaphosphat
m^1 -Triphosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz niedrigviscos	
m^1 -Triphosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz hochviscos	
m^1 -Trimetaphosphat/0,5 %-Grahamsches Salz (0,9956)	
m^1 -Trimetaphosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz niedrigviscos	
m^1 -Trimetaphosphat/0,5 %-Kurrolsches Salz hochviscos	
0,5 %-Polyphosphatglas (1,400)/0,5 %-Grahamsches Salz (0,9956)	

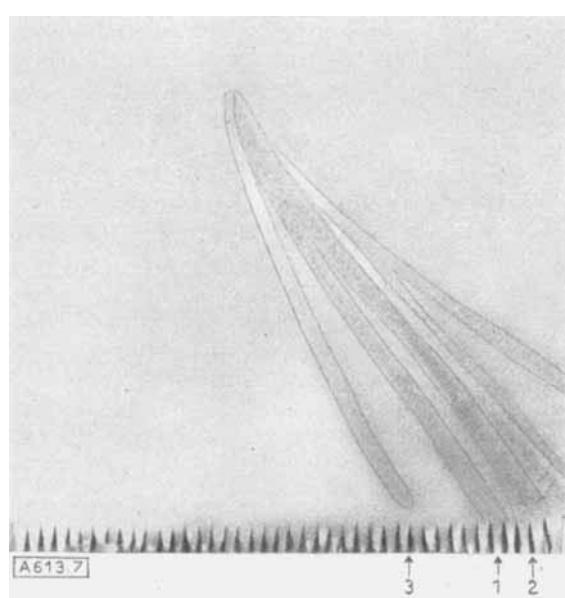


Bild 7

Trennung Polyphosphatglas (1,400)/Grahamsches Salz (0,9956) (Versuch 113). 1 = Hauptkomponente Grahamsches Salz; 2 = Hauptkomponente Polyphosphatglas; 3 = Bromphenolblau

¹³) Vorläufige Mitteilung. Diskussionsbemerkung Chemiedozenten-Tagung 1954 Erlangen. Ferner unveröffentl. papierchromatograph. Untersuchungen 1952/3.

¹⁴) Dieser Befund deckt sich mit H. Grunze u. E. Thilo, S.-Ber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, 1953, Nr. 5 (papierchromatographisch).

¹⁵) O. Samuelson, Svensk Kem. Tidskrift 56, 343 [1944].

Fast vollständige Trennung:

$\frac{m}{50}$ -Monophosphat/ $\frac{m}{50}$ -Triphosphat
 $\frac{m}{50}$ -Diphosphat/ $\frac{m}{50}$ -Trimetaphosphat
 $\frac{m}{50}$ -Triphosphat/0,5 %-Grahamsches Salz.

Keine bzw. ungenügende Trennung:

$\frac{m}{50}$ -Monophosphat/ $\frac{m}{50}$ -Diphosphat
 $\frac{m}{100}$ -Diphosphat/ $\frac{m}{100}$ -Triphosphat
 $\frac{m}{50}$ -Diphosphat/ $\frac{m}{50}$ -Trimetaphosphat

0,3 %-Polyphosphatglas (1,250)/0,4 %-Grahamsches Salz (0,9956)
0,5 %-Grahamsches Salz/0,5 %-Kurrolsches Salz niedrigviscos
0,5 %-Grahamsches Salz/0,5 %-Kurrolsches Salz hochviscos
0,5 %-Kurrolsches Salz niedrigviscos/0,5 %-Kurrolsches Salz hochviscos.

Beispiele für Mehrfachtrennungen bei $p_H = 10$.

Quantitative Trennung:

Monophosphat/Triphosphat/Kurrolsches Salz hochviscos
Monophosphat/Trimetaphosphat/Grahamsches Salz (0,9956)/Kurrolsches Salz höchstviscos¹⁰⁾
Diphosphat/Kurrolsches Salz/Hühnereiweiß
Triphosphat/Trimetaphosphat/Tetrametaphosphat/Grahamsches Salz, Hauptkomponente (entspricht dem „Grahamschen Salz“, Bild 8) (Triphosphat/Hauptkomponente Grahamsches Salz nur fast quantitativ).

Die Trennung von höhermolekularen Phosphat-Anionen untereinander gelingt auch nach dem eindimensionalen Verfahren¹⁶⁾ wie Bild 9 am Beispiel Kurrolsches Salz/Grahamsches Salz/Trimetaphosphat zeigt.

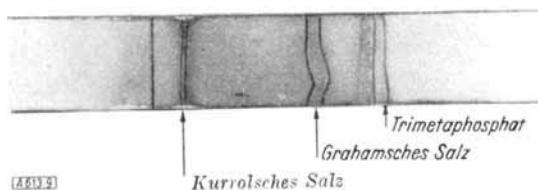


Bild 9

Eindimensionale Trennung Kurrolsches Salz höchstviscos nach¹⁰⁾/Grahamsches Salz, Hauptkomponente/Trimetaphosphat

Einige bei $p_H = 10$ nicht trennbare Kombinationen werden bei anderen p_H -Werten, z. B. sehr günstig $p_H = 8$ (HCl/Veronal-Na) getrennt, vgl.¹⁶⁾.

¹⁶⁾ B. Sansoni u. R. Klement, diese Ztschr. 65, 422 [1953].

3. Mikro-präparative Trennungsmöglichkeit

Sie besteht für sämtliche analytisch trennbaren Kombinationen. U. a. ergibt die Trennung Grahamsches Salz, Hauptkomponente/ $\frac{m}{50}$ -Trimetaphosphat auf Papier Whatman IV bei 400 Volt in 24 h einen Durchlauf von etwa 100 mg Grahamschem Salz und 85 mg Trimetaphosphat. Die mit Seesand gefüllte Apparatur nach¹⁷⁾ ermöglicht einen Durchlauf von 1g und mehr Substanz. Die präparative Abtrennung niedermolekularer Verunreinigungen von z. B. Grahamschem Salz ist durch den Siebeffekt¹⁸⁾ an einem Anionenaustauscher (Amberlite IRA 400) möglich¹⁹⁾. Dagegen gelingt die Trennung einiger hochmolekularer Phosphate untereinander unseres Wissens erstmals mit Hilfe der Papierelektrophorese.

Das kontinuierliche Verfahren kann auch zur mikro-präparativen Darstellung von Salzen dienen. Das in der Pufferlösung dissozierte Salz (z. B. $xNa^+ +$ Anionen des Grahamschen Salzes x) wird quantitativ in die zur Anode wandernden Kationen und die zur Kathode wandernden Anionen getrennt. Aus Gründen der Elektroneutralität werden dabei im Anionen-Streifen die ursprünglichen Kationen (z. B. Na^+) durch die Kationen der Pufferlösung (bei entspr. Pufferlösung K^+ , NH_4^+ usw.) ersetzt. Da es sich um sehr milde Trennungsbedingungen handelt, werden nur die in Lösung frei abdissozierten Kationen ausgetauscht. Bei dieser präparativen Anwendung kommt es nicht auf feinere Trenneffekte an. Daher ist die Anwendungsmöglichkeit des neuen Verfahrens bei Verwendung von allgemeineren Elektrolytlösungen nicht nur auf die Darstellung von Alkali-Salzen beschränkt.

Schließlich ist es möglich, bei geeigneter elektrophoretischer Ablenkung und Auftragstelle die Streifen zweier zu untersuchender Ionenarten sich innerhalb der Elektrophoresekammer überkreuzen zu lassen. Aus einer Bahnablenkung bzw. unveränderten Bahnen kann man auf das Eintreten bzw. Ausbleiben von Reaktionen schließen²⁰⁾.

Cand. chem. E. Stumpp und R. Strasser, Regensburg, dankt der eine von uns (B. S.) vielmals für experimentelle Mitarbeit und Prof. Dr. W. Grassmann und Dr. K. Hannig, Max-Planck-Institut für Eiweiß und Leder, Regensburg, für Diskussion.

Er dankt ferner Dr. W. Dewald, Chemische Werke Albert, Wiesbaden, vielmals für die Überlassung einer größeren Anzahl von Phosphaten sowie Diskussion und den Chemischen Werken Albert, Wiesbaden, danken wir für materielle Unterstützung der Arbeiten bestens.

Eingeg. am 18. August 1954 [A 613]

¹⁷⁾ W. Grassmann u. K. Hannig, Naturwiss. 37, 397 [1950].

¹⁸⁾ O. Samuelson: Ion Exchangers in Analytical Chemistry; New York u. Stockholm 1952.

¹⁹⁾ B. Sansoni, Unveröffentl. Versuche 1952.

²⁰⁾ W. Grassmann u. R. Hübner, Naturwiss. 40, 272 [1953].