

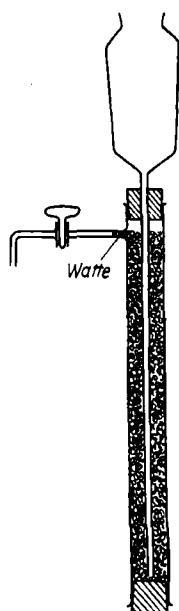
Grundlagen und neuere Erkenntnisse der Säulenchromatographie

Von Prof. Dr. GERHARD HESSE

Institut für organische Chemie an der Universität Erlangen

Die wesentlichsten Grundlagen der Säulenchromatographieverfahren: Adsorption, Ionenaustausch, Verteilung, „Kristallsiebe“ und deren Mischformen werden hinsichtlich ihrer Reaktionsweise dargestellt und abgegrenzt.

Die chromatographische Analyse mit dem Ziel einer präparativen Trennung größerer Substanzmengen wird im Laboratorium auch heute noch meist so ausgeführt, wie es M. Tswett in seiner ersten Arbeit von 1903 beschrieben hat¹⁾. Man verwendet also ein senkrecht stehendes Rohr,



mit einem pulverförmigen Stoff gefüllt, und läßt die Lösungen von oben her hindurchsickern. Auf die Anwendung von Über- oder Unterdruck wird nach Möglichkeit verzichtet. Adsorptionsmittel, die schlecht filtrierende Pakungen geben, werden durch Kieselgur (z. B. Celite-545 der Firma Schneider u. Co., Winterthur) oder andere geeignete Verdünnungsmittel aufgelockert. Aufsteigende Strömung in einer Anordnung nach Bild 1 wird in Austauschersäulen öfters verwendet²⁾. Diese Anordnung hat auch bei feinpulvrigen Adsorptionsmitteln den Vorteil, daß sich die Füllung im Laufe des Versuchs weniger verdichtet und daß Luft-einschlüsse in der Säule ohne Störung der Zonenausbildung entweichen können.

Bild 1. Eine Anordnung zur Säulenchromatographie mit aufsteigenden Lösungen (nach B. Sansoni²⁾)

Das Adsorptionsmilieu (Füllmaterial der Säule und Lösungsmittel für das Substanzgemisch) wird beim Aufgeben nach Möglichkeit so gewählt, daß alle interessierenden Stoffe in einer möglichst schmalen Mischzone am obersten Ende der Säule adsorbiert werden (Bild 2). Die Ausbildung des Chromatogramms überläßt man also ganz dem nachfolgenden Waschvorgang. Je nach der Zusammensetzung der Waschflüssigkeit und der Aktivität des Adsorbens hat man verschiedene Erscheinungen. Um sie zu verstehen, muß wenigstens qualitativ auf die Vorgänge eingegangen werden, die zu einer Stofftrennung in der Säule führen.

I. Adsorption

In den klassischen Beispielen der Chromatographie, bei den Blattfarbstoffen³⁾, Carotinoiden⁴⁾, aromatischen Kohlenwasserstoffen⁵⁾, Herzgiften⁶⁾ und noch in vielen anderen Fällen werden die gelösten Stoffe am oberen Säulen-

ende durch Adsorption festgelegt („Adsorptive Filtration“, Bild 2). Dazu ist es nötig, daß die Lage des Adsorptionsgleichgewichts sehr stark zugunsten der Bindung an den festen Stoff verschoben ist. Dann bleibt jede Molekel dort haften, wo sie zufällig zuerst adsorbiert wurde; höchstens findet durch die gegenseitige Verdrängung der adsorbierten Stoffe eine unvollkommene Trennung in der schmalen Mischzone statt. Wird anschließend das Waschmittel derart verändert, daß es mit den adsorbierten Stoffen merklich um die aktiven Stellen des Adsorptionsmittels konkurriert, so erhält man Isothermen der üblichen Art (Bild 3). Um dies zu erreichen, muß man ein Lösungsmittel wählen, das in der für das Adsorbens passenden Lösungsmittelreihe an späterer Stelle steht als das ursprüngliche. Diese Lösungsmittelreihe ist für Aluminiumoxyd:

Petroläther — Tetrachlorkohlenstoff — Benzol — Chloroform — Äther — Essigester — Äthanol — Methanol — Wasser.

Eine ähnliche Folge gilt auch für andere Sauerstoffhaltige Adsorbentien. An Kohle hat man jedoch eine andere Reihenfolge, die der obigen etwa invers ist, im einzelnen aber noch nicht feststeht.

Man muß nicht notwendig ein einheitliches Lösungsmittel als Waschflüssigkeit nehmen. Auch durch Zusatz eines stärker eluierenden zweiten Lösungsmittels kann man die Elutionskraft der flüssigen Phase in der Weise erhöhen, daß die Adsorption unvollständig wird. Diesen Zusatz kann man mengenmäßig variieren und hat dadurch die Möglichkeit, ein Milieu einzustellen, in dem die verschiedenen Bestandteile des Gemisches sich möglichst verschieden verhalten. Manchmal gelingt es, durch geeignet gewählte Zusätze zunächst nur einen Stoff aus der Mischzone in die Lösung zu zwingen, dann einen zweiten und so fort⁶⁾. Durch fraktioniertes Auswaschen kann man dann die Trennung erreichen. Endlich kann man auch über der Säule eine Mischkammer anbringen, in der dem ersten Lösungsmittel automatisch immer mehr von dem zweiten zugesetzt wird⁷⁾. Dann wird für jeden adsorbierten Stoff einmal die kritische Mischung erreicht werden und er wird sich auf die Wanderschaft begeben und mit dem abfließenden Lösungsmittel aus der Säule ausgespült werden (Gradienten-Auswasch-Analyse). Diese Anordnung verwendet man zweckmäßig zusammen mit einem Fraktionensammler^{8,9)}. Das ist ein Apparat, der jeweils ein neues Auffanggefäß unter den Auslauf der Säule bringt, wenn eine bestimmte (einstellbare) Menge der Lösung ausgelaufen ist. Die gleich großen Fraktionen werden einzeln verdampft und ausgewogen; dann kann man ein Kon-

¹⁾ G. Hesse u. H. Weil, Michael Tswetts erste chromatographische Schrift. M. Woelm, Eschwege, 1954, Druckschrift AL 8.

²⁾ B. Sansoni, Chemiker-Ztg. 78, 580 [1954].

³⁾ A. Winterstein u. G. Stein, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 220, 247, 263 [1933].

⁴⁾ Z. B. R. Kuhn u. E. Lederer, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1349 [1931]; R. Kuhn u. H. Brockmann, ebenda 66, 407 [1933].

⁵⁾ A. Winterstein u. K. Schön, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 230, 146 [1934]; Pl. A. Plattner u. A. St. Pfau, Helv. chim. Acta 20, 224 [1937].

⁶⁾ Vgl. bes. die Arbeiten von T. Reichstein in Helv. chim. Acta über Herzgifte.

⁷⁾ R. S. Alm, R. J. P. Williams u. A. Tiselius, Acta chem. Scand. 6, 826 [1952].

⁸⁾ W. Grassmann u. G. Deffner, Chemiker-Ztg. 76, 623 [1952]; C. Boelhouwer, A. J. van Riemsdijk, J. van Steenis u. H. J. W. Ierman, Analyt. Chim. Acta 6, 476 [1952]; J. L. Hickson u. R. L. Whistler, ebenda 25, 1425 [1953]; N. Grubhofer u. L. Schleith, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 296, 264 [1954].

⁹⁾ S. Moore u. W. H. Stein, J. biol. Chemistry 178, 53 [1949]; W. H. Stein u. S. Moore, ebenda 176, 337 [1948]; 178, 79 [1949].

zentrationendiagramm nach Bild 5 aufstellen, in dem jedes Maximum einem neuen Stoff entspricht. Die Konzentration in den einzelnen Fraktionen kann auch durch irgendeine andere physikalische oder chemische Methode (Titration, Farbreaktionen) ermittelt werden.

der Säule imbibierte flüssige Phase¹⁰). So entsteht das gewohnte Bild getrennter Zonen im Chromatogramm. Sie können mitsamt ihrem Träger mechanisch voneinander getrennt und durch Zugabe eines eluierend wirkenden Lösungsmittels davon abgelöst werden.

Auswaschanalyse und ihr Zusammenhang mit den Gleichgewichtsbedingungen, schematisch. (Die Stoffe A und B liegen in gleicher Menge vor)

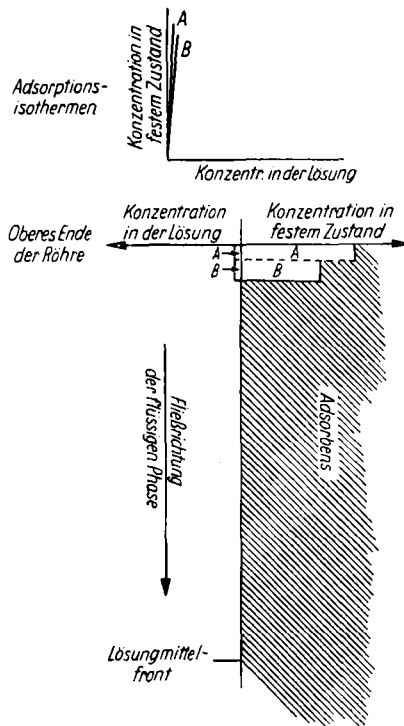


Bild 2

Beide Stoffe werden sehr stark adsorbiert. A verdrängt B, deshalb tritt anfangs eine (unvollkommene) Trennung ein. Bei weiterem Waschen mit dem reinen Lösungsmittel verändert die Doppelzone sich nicht mehr wesentlich

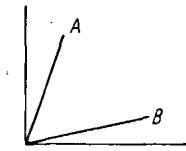


Bild 3

Aus einem anderen Lösungsmittel werden beide Stoffe weniger adsorbiert. Infolge der stark verschiedenen Gleichgewichtslage wandert B viel schneller als A. Ideale Trennung der beiden Stoffe bei augenblicklicher Gleichgewichtseinstellung und linearen Isothermen

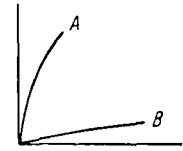


Bild 4

Praktischer Fall. Das Gleichgewicht zwischen adsorbierter und gelöster Substanz stellt sich nicht augenblicklich ein und die Isothermen sind nicht linear. Die Zonen verbreitern sich nach hinten. Die Diffusion ist hier nicht berücksichtigt

Im allgemeinen aber werden sich die Stoffe in den präparativ anfallenden oder natürlich vorliegenden Gemischen nicht so stark voneinander unterscheiden, daß dies möglich ist. Es wird vielmehr für mehrere Komponenten gleichzeitig ein teilweiser Übergang in die flüssige Phase eintreten und sie wandern dann alle, jedoch mit verschiedener

Diese theoretische Verteilung ist in der Praxis aus zwei Gründen mehr oder weniger gestört:

1.) Das Gleichgewicht zwischen adsorbierter und gelöster Substanz stellt sich nicht augenblicklich ein, sondern mehr oder weniger verzögert. Die Rechtecke im Diagramm (Bild 3) nehmen dadurch die Gestalt von Glockenkurven an.

2.) Die Adsorptionsisothermen sind meist nicht linear. Da nun wegen der verzögerten Gleichgewichtseinstellung am hinteren Rand der Zone eine verdünntere Lösung vorliegt als am vorderen, wird hinten relativ mehr Substanz adsorbiert und die Wanderung erfolgt dort langsamer. Die Zonen werden also immer breiter und bekommen „Schwänze“ (Bild 4), die im ungünstigen Fall bis an die vorhergehende Zone heranreichen können; dann wird die Trennung unvollkommen.

3.) Durch Diffusion werden die Zonen nach vorne und hinten unscharf. Sie findet auch dann noch statt, wenn das Waschen eingestellt ist; deshalb soll mit der Aufteilung eines Chromatogramms nicht unnötig gewartet werden. Aus dem gleichen Grund soll man eine Chromatographie nicht längere Zeit (z. B. über Nacht) unterbrechen.

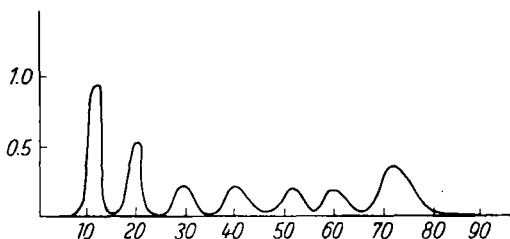


Bild 5

Gradienten-Auswasch-Analyse¹⁰) von 7 Polysacchariden. Abscisse: Fraktionsnummer. Ordinate: Optische Dichte

Geschwindigkeit. Die Wanderung kommt dadurch zustande, daß der desorbierte Anteil vom Flüssigkeitsstrom mitgenommen wird. Für zwei Substanzen A und B, die in gleicher Menge vorliegen und von denen A stärker adsorbiert wird, ergibt sich nach längerem Waschen die in Bild 3 schematisch dargestellte Verteilung auf die feste und die in

¹⁰) Die Bilder 3, 4 und 6 sind in Anlehnung an A. J. P. Martin, Endeavour VI, 21 [1947] entworfen. Dort weitere Erläuterungen dazu.

Die Aufteilung eines Chromatogramms muß wegen der Unsymmetrie der Zonen nicht in der Mitte zwischen ihren Schwerpunkten, sondern immer nahe am unteren Rand jeder Zone geschehen. Man kann sie auch hier umgehen, wenn man mit dem Waschen fortfährt — diesmal, ohne die Zusammensetzung der Waschflüssigkeit zu ändern. Im Durchlauf, der wieder in gleichen Anteilen getrennt aufgefangen wird, wechseln dann die Lösungen der getrennten Stoffe mit Portionen reinen Lösungsmittels ab. Bei der graphischen Auswertung des „Flüssigen Chromatogramms“ erhält man wieder ein Diagramm wie Bild 2. Welche Methode man vorzieht, hängt von den Verhältnissen im Einzelfall ab. Wo es möglich ist, wird man immer das fraktionierte Durchwaschen bevorzugen. Es kann aber sein, daß dann der Lösungsmittelbedarf zu hoch wird, oder daß die unter 2.) und 3.) besprochenen Störungen die Trennung verschlechtern. In diesen Fällen wird man die mechanische Trennung der Zonen mit anschließender getrennter Elution vorziehen.

Es ist einleuchtend, wie wichtig es bei einem Adsorptionsmittel für die chromatographische Analyse ist, daß sich das Gleichgewicht rasch einstellt. In dieser Hinsicht können sogar bei verschiedenen Präparaten des gleichen Stoffes sehr große Unterschiede bestehen¹¹⁾. Ferner soll die Isotherme möglichst linear sein. Die Abweichungen von der Langmuir-Isotherme (linearer Anstieg der Adsorption bis zur Sättigung) erklärt man meistens durch das Vorkommen von Zentren verschiedener Aktivität auf der Oberfläche des Adsorbens¹²⁾.

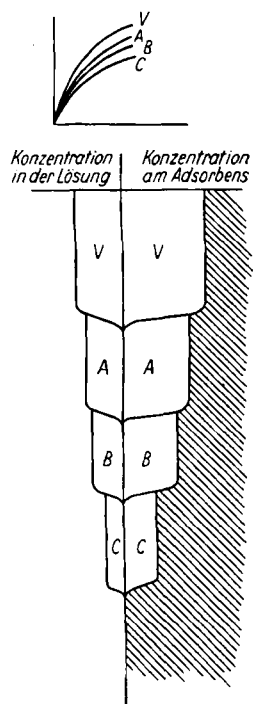


Bild 6

Verlauf einer Verdrängungsanalyse im Zusammenhang mit den Adsorptionsisothermen der drei Stoffe A, B, C und des Verdrängers V, schematisch

An starken Adsorptionsmitteln mit großer Abweichung von der Linearität der Isotherme, besonders an Kohle oder Kieselgel, kann man jedoch noch mit der Verdrängungs-

analyse¹⁶⁾ ans Ziel kommen. Ihr Kennzeichen ist die Anwendung eines Verdrängers, nämlich einer Substanz V, die stärker als alle Analysesubstanzen adsorbiert wird (Bild 6). Sie wird in der Waschflüssigkeit aufgelöst und schiebt die anderen Stoffe vor sich her. Dabei wird schließlich ein Chromatogramm erhalten, dessen Zonen ohne Zwischenräume aneinanderstoßen und bei fortgesetztem Waschen nacheinander am Ende des Rohres austreten^{10, 17)}. Die Reihenfolge entspricht der Stärke der Adsorption. Infolgedessen wächst die Konzentration der abfließenden Lösung sprunghaft mit jeder neuen Zone. Man kann sie meist leicht mit physikalischen Methoden laufend messen (Dichte, Refraktion, Farbe u. a.) und erhält dann Treppenkurven wie Bild 7. Auch präparative Trennungen sind

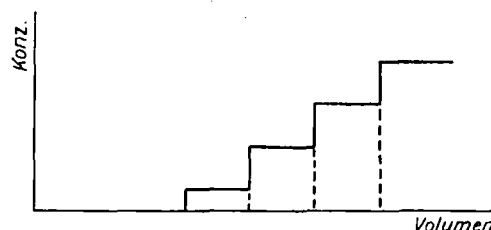


Bild 7

Durchlaufdiagramm einer Verdrängungsanalyse, schematisch. Nach A. Tiselius¹⁷⁾

auf diese Weise sehr gut möglich¹⁷⁾; es ergibt sich sogar ein besonders gutes Verhältnis zwischen dem Aufwand an Adsorptionsmittel und der umgesetzten Menge. Der Nachteil, daß an den Zonengrenzen stets eine geringe Vermischung eintritt, kann eventuell durch geeignet gewählte Zwischenstoffe¹⁸⁾ ausgeglichen werden, die man dem Gemisch vorher zusetzt und die so ausgesucht sein müssen, daß sie nach der Trennung verdampfen oder sonst leicht entfernt werden können (Bild 8). Die Verdrängungsanalyse neigt nicht zur Schwanzbildung. Bleibt zum Beispiel

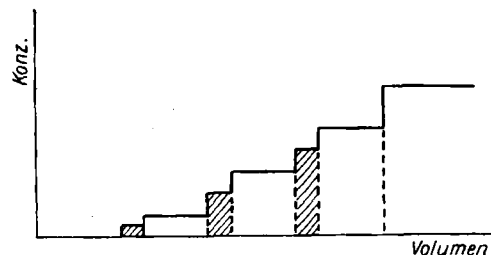


Bild 8

Durchlaufdiagramm einer Verdrängungsanalyse mit Zwischenstoffen, schematisch. Nach A. Tiselius¹⁷⁾

etwas von Stoff B hinter seiner Zone zurück, so gerät es in die Zone von A und ist dort von einer Substanz umgeben, die stärker adsorbiert wird, ihn verdrängt und in den Strom zurückwirft, der ihn bald wieder in die Zone von B bringt.

II. Ionenaustausch

Bei der Deutung, die wir dem Zustandekommen einer chromatographischen Trennung gegeben haben, war lediglich verlangt worden, daß die Stoffe sich zwischen einer strömenden flüssigen und einer ruhenden festen Phase im Rahmen eines Konzentrationsgleichgewichts verteilen. Über die Art der Kräfte, die eine vorübergehende Fixierung an der festen Phase bewirken, besteht keine Einschränkung. An die Stelle des Adsorptionsgleichgewichts kann daher bei gleicher äußerer Anordnung auch ein

¹¹⁾ G. Hesse, Z. Elektrochemie 55, 60 [1951].

¹²⁾ E. Cremer u. S. Flügge, Z. physik. Chem. B 42, 453 [1938].

¹³⁾ G. Schramm u. J. Primoshig, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 373 [1943].

¹⁴⁾ G. Hesse, I. Daniel u. G. Wohlleben, diese Ztschr. 64, 103 [1952].

¹⁵⁾ H. Brockmann u. H. Schodder, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 73 [1941]; vgl. die Druckschrift AL 6 der Firma Max Woelm, Eschwege, S. 5.

¹⁶⁾ A. Tiselius, Ark. Kem. i. Min. Geol. 76A Nr. 18 [1943].

¹⁷⁾ A. Tiselius, Endeavour 11, 5 [1952].

¹⁸⁾ S. M. Partridge, Biochem. J. 44, 521 [1949]; 45, 459 [1949].

anderes treten, z. B. das Gleichgewicht zwischen gelösten Salzen und salzbildenden Stellen auf der Oberfläche eines festen Stoffes.

Dieser Fall ist am übersichtlichsten und mit dem größten praktischen Erfolg bei den Kunstharzaustauschern verwirklicht worden. Denken wir uns einen Austauscher mit Sulfosäure-Gruppen in seiner „Natrium-Form“ in Kontakt mit einer Silbernitrat-Lösung, so wird sich folgendes Gleichgewicht einstellen:



Die Lage des Gleichgewichts wird für andere Ionen in der Lösung natürlich etwas anders sein als für das Silberion und man kann daher eine Trennung verschiedener Ionen voneinander erwarten, wenn man eine Mischlösung durch eine derartige Säule fließen läßt. Diese Erscheinung ist in großem Ausmaß zur Gewinnung reiner Seltener Erden¹⁹⁾ und zur Trennung von Atomspaltprodukten benutzt worden. Auch organische Kationen lassen sich natürlich an einer derartigen Säule trennen. Für Harze mit Amino-Gruppen gilt das entsprechende in Bezug auf die Anionen einer Mischung salzartiger Verbindungen.

Die Aktivität solcher Ionenaustauscher, zu denen auch die Permutite gehören, mißt man sehr einfach durch die Milliäquivalente austauschbarer Ionen im Gramm des Austauschers. Ihre aktiven Zentren sind alle von der gleichen Art; im Gegensatz zu den Adsorptionsmitteln sind sie also fast einheitlich. Das „Milieu“ verändert man hier weniger durch einen Wechsel des Lösungsmittels, als durch die Zugabe anderer Ionen zu der wäßrigen oder alkoholischen Waschflüssigkeit. In unserem Beispiel würde ein Zusatz von Natriumnitrat die Bindung der Schwermetallionen verringern und daher die Wanderung ihrer Zonen beschleunigen. Besonders wirksam konkurriert das Wasserstoff-Ion, entsprechend der beschränkten Dissoziation der freien Säuren im Gegensatz zu ihren Salzen. Es ist daher das wirksamste Elutionsmittel für „adsorbierte“ Kationen. Die gegebene Waschflüssigkeit in einem Ionenaustauschchromatogramm wird eine Pufferlösung sein, da sie beides: konkurrierende Kationen und eine sehr konstante H⁺ (OH⁻)-Ionenkonzentration in sich vereinigt. Eine Verdrängungschromatographie wird man hier mit einer starken Säure erhalten und eine Gradientenauswaschung bei langsamem Zumischen einer Säure (Base) zu einem Stammpuffer.

III. Verteilung

Ein weiteres Gleichgewicht, das mit größtem Erfolg zur Durchführung chromatographischer Verfahren herangezogen worden ist, ist das der Verteilung zwischen zwei Flüssigkeiten²⁰⁾. Um daraus ein chromatographisches System aufzubauen, muß eine davon „verfestigt“ werden. Man macht das nach A. J. P. Martin so, daß man sie in einem geeigneten festen Stoff aufsaugt oder einquillt. Sie kann noch einen Indikator für die Substanzen enthalten, die getrennt werden sollen.

Zur Trennung niederer Carbonsäuren beispielsweise²¹⁾ rührt man Kieselgel mit Wasser an, das Bromkresolgrün enthält und mit Ammoniak gerade auf die alkalische Farbe des Indikators eingestellt wird; außerdem sättigt man es noch mit dem Lösungsmittelgemisch, aus dem die Fett-

säuren getrennt werden sollen, um nachträgliche Verschiebungen in der Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen zu vermeiden. Diesen Brei gießt man in ein Chromatographierohr ein und läßt die überschüssige Flüssigkeit ablaufen. Dann wird die Mischung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, die getrennt werden soll, in wassergesättigtem Butanol-Chloroform (1:99) aufgegeben. Es bilden sich Zonen aus, deren Lage in der Säule an dem Umschlag des Indikators nach Gelb sichtbar wird. Wenn die Buttersäure als unterste Zone durchgewaschen ist, nimmt man Chloroform mit 10% Butanol und beschleunigt dadurch die Wanderung der beiden anderen Zonen. Durch Titration der Durchläufe erhält man außer der präparativen Trennung eine quantitative Analyse des Gemischs.

Hier ist die relative Löslichkeit der einzelnen Stoffe in den beiden flüssigen Phasen maßgebend für ihre Wanderungsgeschwindigkeiten. Jeder Zusatz zur strömenden Flüssigkeit, der ihre Löslichkeit darin erhöht, beschleunigt die Wanderung (im Beispiel: Butanol). Bis zu einem gewissen Grade kann man die künftige Lage der Zonen (ihre R_f-Werte) vorausberechnen, wenn man die Verteilungsquotienten der Komponenten zwischen den beiden Flüssigkeiten bestimmt hat. Die Verteilungsisotherme ist streng linear und das Gleichgewicht stellt sich bei der großen Berührungsfläche beider Phasen rasch ein; daher ist diese Form der Chromatographie theoretisch am besten zu beherrschen und gibt sehr saubere Trennungen. Sie ist besonders für die vierteiligen Gemische homologer Carbonsäuren²²⁾, Aminosäuren⁹⁾ oder Zucker²³⁾ benutzt worden.

Aus dieser Anordnung heraus ist dann die Papierchromatographie entwickelt worden, die auf analytischem Gebiet heute das Feld beherrscht²⁴⁾. Sie verwendet Filtrierpapier als formbeständigen Träger der ruhenden Phase. Auf den besonderen Arbeitsgang seiner Imprägnierung kann meist verzichtet werden, wenn man den Papierstreifen lange genug (12–24 h) im Dampfraum des Lösungsmittelgemisches hängen läßt. Dann sättigt er sich über die Gasphase mit der Komponente, die Cellulose benetzt (im Beispiel: Butanol-Wasser). Die bewußte Verwendung von Lösungsmittelgemischen und diese „Gleichgewichtseinstellung“ zwischen Papier und Lösungsmitteldämpfen sind die Fortschritte gegenüber ihrem Vorläufer, der Kapillaranalyse.

IV. „Kristallsiebe“²⁵⁾

Eine weitere Möglichkeit soll kurz erwähnt werden, nämlich die Verwendung von „Einschlußverbindungen“ zur Durchführung chromatographischer Trennungen. Viele natürliche und künstliche Mineralien (Zeolithe) und einige andere Stoffe sind im kristallisierten Zustand von weiten und ganz regelmäßigen Poren durchzogen, in die andere Molekeln mit Vorliebe „hineinschlüpfen“, weil dort die Adsorptionskräfte nach allen Seiten hin wirksam werden. Dieser Vorgang ist aber geometrisch an enge Grenzen gebunden. Er ist unmöglich, wenn die Molekel dicker ist als das Lumen der Poren, und andererseits fehlt der Anreiz bei Stoffen, die die Röhre nicht ausfüllen und daher den Vorteil der allseitigen Adsorption nicht ausnützen können. Wenn z. B. n-Butan und Isobutan in Dampfform durch einen solchen Adsorber streichen, wird das Verzweigte voraneilen, weil es die Kondensation in den Poren nicht mitmachen kann. Es liegen auch erfolgreiche Versuche in

¹⁹⁾ E. R. Tompkins, J. X. Khym u. W. E. Cohn, J. Amer. chem. Soc. 69, 2769 [1947]; F. H. Spedding u. Mitarb., ebenda 69, 2777, 2786, 2812 [1947].

²⁰⁾ E. J. P. Martin u. R. L. M. Synge, Biochemic. J. 35, 1358 [1941].

²¹⁾ Ramsey u. Patterson, J. Assoc. Offic. Agril. Chem. 28, 644 [1945].

²²⁾ J. W. H. Lugg, British Med. Bull. 10, Nr. 3, 192 [1954].

²³⁾ D. J. Bell, J. chem. Soc. [London] 1944, 473.

²⁴⁾ F. Cramer: Papierchromatographie, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1953.

²⁵⁾ Vgl. R. M. Barrer, Brennstoff-Chem. 35, 325 [1954].

flüssiger Phase vor, sowohl statisch als auch dynamisch in der Grundanordnung einer Chromatographie. Als „Waschflüssigkeit“ benötigt man Lösungsmittel mit sperrigen Molekeln, insbes. aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe oder Heterocyklen und höher halogenierte Paraffine.

V. Mischformen

Sehr oft überlagern sich verschiedene Grundformen der Chromatographie in der gleichen Trennsäule. Fast alle Aluminiumoxyde, Kieselgele und Kohlen haben an ihrer Oberfläche austauschbare Ionen gebunden und wirken daher zugleich als Adsorbentien und als Ionenaustauscher. In einem unpolaren Lösungsmittel kommen dann mehr die Adsorptionskräfte zur Wirkung; in wäßriger Lösung sind aber die dafür in Betracht kommenden Stellen blockiert und es bleibt nur noch die Austauschadsorption. In alkoholischen Lösungen tragen aber beide zur Gesamterscheinung bei. Man erhält deshalb bei sauren oder basischen Teerfarbstoffen inverse Chromatogramme, wenn man sie aus Wasser oder Alkohol an „basischem“ (Kationenaustauscher) oder „saurem“ (Anionenaustauscher) Aluminiumoxyd chromatographiert²⁶). Alkaloide lassen sich nur an basischen Oxyden trennen.

Verteilungsphänomene findet man zum Beispiel an Aluminiumoxyd oder Kieselgel, das mit Wasser oder Al-

²⁶) „Chromatographische Versuche mit Aluminiumoxyden“, M. Woelm, Eschwege AL 7 [1954].

kohlen vorbehandelt wurde. Das primär adsorbierte Lösungsmittel greift als „ruhende flüssige Phase“ in den Vorgang ein. Ja, immer dann, wenn man mit einem Lösungsmittelgemisch auswäscht, wird eine Komponente davon das Adsorbens bevorzugt umkleiden und als zweite (ruhende) flüssige Phase wirken. Bei Harzaustauschern quillt die Grundmasse des Austauschers mit manchen Komponenten des Lösungsmittels an und gibt damit Gelegenheit zu Verteilungserscheinungen. Aus allen diesen Gründen ist ein chromatographisches System erst dann definiert, wenn man außer dem Adsorptionsmittel mit allen seinen Eigenschaften (Aktivität, Austauschvermögen, Gleichgewichtseinstellung, Quellbarkeit u. a.) auch alle Lösungsmittel einschließlich ihrer oft unbeabsichtigten Verunreinigungen, den pH-Wert und die Lösungsgenossen (Salze) genau kennt.

VI. Schlußbemerkung

Es könnte nun scheinen, daß eine Analyse der Grunderscheinungen praktisch wertlos ist, wenn sich in den meisten Fällen doch verschiedene Vorgänge am Zustandekommen eines Chromatogramms beteiligen. In der Tat erschwert dies die quantitative theoretische Behandlung sehr. In der Praxis überwiegt aber meist eine davon so stark, daß man eine klare Zuordnung treffen kann, aus der sich dann Voraussagen über geeignete Füllmaterialien, Waschflüssigkeiten, Elutionsmittel usw. ergeben.

Eingeg. am 23. November 1954 [A 627]

Aktuelle Fragen beim Ionenaustausch

Von Dipl.-Chem. F. HELFFERICH, Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Mass.

Die theoretischen Arbeiten der letzten Jahre haben ein leidlich klares Bild der Vorgänge beim Ionenaustausch entstehen lassen. Der nachstehende Bericht beleuchtet Fragen, die gegenwärtig die wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet beschäftigen, so wie sie sich auf der Gordon Research Conference 1954 abgezeichnet haben. — Die thermodynamische Behandlung der Ionenaustausch-Gleichgewichte ist auf verschiedenen Wegen möglich, je nach Wahl der Bestandteile des Systems. Die Deutung der Aktivitätskoeffizienten in Austauschern macht noch Schwierigkeiten. Zweifel bestehen hinsichtlich der Bildung von Assoziaten zwischen Gegenionen und Festionen; hier widersprechen sich die Auslegungen von Gleichgewichts-Messungen einerseits und kinetischen und elektrochemischen Messungen andererseits. In der Elektrochemie der Austauscher ist die elektrophoretische Wasserüberführung in den Vordergrund gerückt. Eine quantitative Theorie der Ionenaustausch-Katalyse steht noch aus. Das Material über neue Austauschertypen läßt noch keine Rückschlüsse auf theoretisch interessante Züge zu.

Der Ionenaustausch hat eine lange, interessante Geschichte, über die vielfach berichtet worden ist¹). Mit der Synthese hochwertiger Kationen- und Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis²) setzte eine sprunghafte Entwicklung ein; Ionenaustauscher wurden in rasch wachsendem Ausmaß in der Technik und im Labor herangezogen und dabei eindrucksvolle Erfolge erzielt (z. B. die Trennung der Seltenen Erden, 1945³). Man arbeitete zunächst auf rein empirischer Grundlage. Erst seit 1947 sind eingehendere theoretische Kenntnisse über die Vorgänge beim Ionenaustausch gewonnen worden. Heute hat man sich in vielen Fragen bereits geeinigt und ein leidlich klares, quantitatives Bild entwickelt. In manchen Punkten allerdings ist eine widerspruchsfreie Deutung des experimentellen Materials noch nicht gelungen. Dieser Bericht versucht, die Fragestellungen zu umreißen, die sich aus den jüngsten theoretischen und experimentellen Arbeiten abzeichnen, er will sozusagen die Frontlinie der Forschung auf diesem Gebiet aufzeigen.

¹) Vgl. hierzu z. B. R. Griessbach, Z. Elektrochem. 57, 147 [1953].
²) Zuerst durch B. A. Adams u. E. L. Holmes, J. Soc. chem. Ind. 54, 1 T [1935].

³) Vgl. hierzu F. H. Spedding, Discuss. Faraday Soc. 7, 214 [1949].

Allgemeines⁴)

Ein Ionenaustauscher besteht aus einer Gerüstsubstanz, in der ionische Gruppen (Festionen) verankert sind, deren elektrische Ladung kompensiert wird durch Ionen (Gegenionen) entgegengesetzten Vorzeichens, die beweglich sind und gegen andere ausgetauscht werden können. Im Gleichgewicht mit wäßrigen Elektrolytlösungen enthält der Austauscher außerdem Wasser sowie (unter gewöhnlichen Bedingungen in geringem Umfang) zusätzliche bewegliche Ionen beider Vorzeichen.

Gleichgewichte und Selektivität, Aktivitätskoeffizienten

Es war von jeher eines der wichtigsten Ziele, Austauscher zu züchten, die zwischen verschiedenen Ionen gleichen Vorzeichens auszuwählen vermögen. Das erklärt die Aufmerksamkeit, die dem theoretischen Verständnis einer solchen Selektivität stets entgegengebracht wurde.

Betrachten wir als Modell-Fall ein System, das aus einem Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit einer wäßrigen Lösung besteht, die die Kationen A⁺ und B⁺ ent-

⁴) Für nähere Einzelheiten vgl. R. Griessbach, diese Ztschr. 66, 17 [1954].