

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

EXPERIENTIA MAIORUM

The Origin of Column Chromatography

Layering effects resulting from the percolation of solutions through columns of finely divided materials have been observed since the time of ARISTOTLE, arising during such processes as water purification and dyeing. The date at which the phenomenon was first applied for chemical analysis is not easily defined but is certainly very much earlier than is generally supposed.

MATTEUCCI¹ described the use of a column for the analysis of solutes in organic solvents; the book in which the description occurs was published in English translation in 1847. This translation was known to WAY, an English soil chemist who in 1850 and succeeding years published² accounts of experiments resulting in spatial separations on columns by methods not materially differing from those used by TSWETT in 1903³. It was, incidentally, also in 1850 that RUNGE⁴ described the first paper chromatograms. WAY's experiments were based on research previously carried out by THOMPSON, HUXTABLE, LIEBIG, and others on such problems as the purification of liquid manure and the fixation of ammonia by soils; he used tall narrow columns filled with soil through which solutions were forced under pressure. The separation of zones was achieved either mechanically, by extruding and slicing the column as TSWETT did half a century later, or by forming what is now known as a liquid chromatogram. Separation was improved by washing the columns with distilled water and he thus anticipated TSWETT's process of development. He noted the exchanges which can occur on such columns and thus unwittingly practised what we now call ion-exchange chromatography.

These spatial separations observed by WAY – effected also by other soil chemists of the day – were, however, only incidental to his main aim, the separation of soil solutions into two parts, a filtrate and an adsorbate. The failure of WAY and his contemporaries to exploit the analytical possibilities of this discovery probably derived also in part from an erroneous belief that irregularities of flow, sufficient to make the separations no more than semi-quantitative, were unavoidable.

¹ C. MATTEUCCI, *Lectures on the Physical Phenomena of Living Beings* (London, 1847).

² J. T. WAY, *On the power of soils to absorb manure I*, J. roy. Agric. Soc. England 11, 313 (1850); *On the power of soils to absorb manure*, *ibid.* 13, 123 (1852); *On the use of town sewage as manure*, *ibid.* 15, 135 (1854).

³ M. TSWETT, *A new category of adsorption phenomena and their application in biochemical analysis*, Proc. Warsaw Soc. nat. Chemists (Biology Section) 14, Minute No. 6; *Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen*, Ber. dtsh. bot. Ges. 24, 316 (1906); *Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls*, *ibid.* 384. – See also: H. WEIL and T. I. WILLIAMS, *M. TSWETT's First Chromatographic paper, to be published* (a translation of 3a in English and an introduction thereto).

⁴ F. F. RUNGE, *Farbenchemie*, III (Berlin, 1850). – *Zur Farbenchemie, Musterbilder für Freunde des Schönen und zum Gebrauch für Zeichner, Maler, Versierer und Zeugdrucker* (Berlin, 1850). – See also: H. WEIL and T. I. WILLIAMS, *Early history of chromatography*, Nature 167, 906 (1951); *Der Ursprung der Papierchromatographie*, Naturwissenschaften (in the press).

Although WAY's experiments unquestionably resulted in the formation of column chromatograms¹, his failure to exploit their analytical possibilities does not invalidate the claims of DAY, in 1900, and of ENGLER, in 1901, to have been the first practitioners of column chromatography for analysis². DAY and ENGLER, and subsequently TSWETT, systematically exploited for analytical purposes the layering phenomena which occur on columns. Both DAY and TSWETT were most probably familiar with WAY's publications. They would certainly come within DAY's field of interest as a geologist, and TSWETT in his very first chromatographic paper³ deals specifically with adsorption phenomena in soils.

T. I. WILLIAMS and H. WEIL

Royal Institution, Albemarle Street, London, W. 1, and 17 Provost Road, London, N.W. 3, August 9, 1952.

Zusammenfassung

Säulenchromatographie wurde schon lange vor den von TSWETT im Jahre 1903 angestellten Versuchen verwendet, die, wie allgemein angenommen wird, das Verfahren erstmalig eingeführt haben. J. T. WAY hat schon ein halbes Jahrhundert früher ähnliche Trennungen durchgeführt, wenn auch zu einem andern Zweck und wahrscheinlich durch noch frühere Versuche von MATTEUCCI angeregt; DAY und ENGLER haben 1900 bzw. 1901 Analysen von Petroleum mittels der Säulenchromatographie ausgeführt.

¹ T. I. WILLIAMS and H. WEIL, *The definition of chromatography*, Nature (to be published).

² H. WEIL and T. I. WILLIAMS, *History of chromatography*, Nature 166, 1000 (1950); *The phases of chromatography*, Arkiv Kemi, Mineralogi och Geologi (in the press).

³ M. TSWETT, *A new category of adsorption phenomena and their application in biochemical analysis*, Proc. Warsaw Soc. nat. Chemists (Biology Section) 14, Minute No. 6; *Physikalisch-chemische Studien über das Chlorophyll. Die Adsorptionen*, Ber. dtsh. bot. Ges. 24, 316 (1906); *Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls*, *ibid.*, 384. – See also: H. WEIL and T. I. WILLIAMS, *M. TSWETT's First Chromatographic paper, to be published* (a translation of 3a in English and an introduction thereto).

100 Jahre solarerterrestrische Erscheinungen

Zur Entdeckung der 11 $\frac{1}{3}$ -jährigen Periode der Sonnenfleckentätigkeit durch RUDOLF WOLF (1852)

Der Spott des grossen Enzyklopädisten der Astronomie, J. J. LALANDE¹, über die Sonnenforscher, die sich mit der Beobachtung von Flecken abmühen, welche wegen der Zufälligkeit ihrer Gestaltung doch niemals ein seriöses Objekt der mathematischen Astronomie sein könnten, war noch nicht vergessen, als der Begründer der Sternwarte der ETH. in Zürich (damals noch Professor in Bern) 1852 zum ersten Male in einer umfassenden Studie nicht nur eine exakte Periode für die Sonnenfleckentätigkeit, sondern auch für die Schwankungen des erdmagnetischen Feldes nachweisen konnte². Frei-

¹ J. J. LALANDE, *Astronomie* (3 éd.) 1791.

² *Neue Untersuchungen über die Periode der Sonnenflecken und ihre Bedeutung*, Berner Mitt. nat. Ges. 1852.

lich brauchte es die ganze Belesenheit und archivarische Ausdauer eines RUDOLF WOLF (1816–1893), der vielleicht noch mehr ein grosser Historiker der exakten Wissenschaften als ein Astronom war – man denke nur an sein mit historischen Angaben gespicktes einzigartiges *Handbuch der Astronomie, ihrer Geschichte und Litteratur* (1892) oder an seine *Biographien zur Kulturgeschichte der Schweiz* (1858–1862) –, um alle Sonnenbeobachtungen seit der Entdeckung der Flecken durch SCHEINER und GALILEI (1610) ausfindig zu machen, damit die schon von einzelnen Forschern, wie HORREBOW und SCHWABE, behauptete Periodizität der Sonnenfleckextrema bewiesen werden konnte. WOLF benutzte die entlegendsten Beobachtungen, selbst solche, die nur «en passant» erwähnt wurden, wie die von GASSENDI (*Opera omnia*, 1658) und versteckte wie in der *Neuen Himmelszeitung* von GOTTFR. KIRCH (Nürnberg 1681) oder gar in nachgelassenen Manuskripten verlorenen, wie die von DANIEL HUBER in Basel aus der Zeit von 1793–1803, womit die Arbeitsweise dieses Historikers illustriert sein mag, die man im einzelnen in seinen Zürcher *Mitteilungen über die Sonnenflecken* verfolgen kann.

In der ersten Arbeit von 1852 beschränkte sich WOLF auf die Bestimmung der Sonnenfleckextrema an Hand einer Literatur von mehreren hundert Bänden aus allen möglichen Bibliotheken Europas. Er konnte dabei aus den Werten

Maxima

| | |
|--------------|---------------------|
| 1626,0 ± 1,0 | (SCHEINER) |
| 1717,5 ± 1,0 | (ROST) |
| 1816,3 ± 1,0 | (STARK und BODE) |
| 1829,5 ± 1,0 | (STARK und SCHWABE) |
| 1837,5 ± 0,5 | (STARK und SCHWABE) |
| 1848,6 ± 0,5 | (SCHWABE und WOLF) |

Minima

| | |
|--------------|--------------------|
| 1645,0 ± 1,0 | (HEVELIUS) |
| 1755,5 ± 0,5 | (ZUCCONI) |
| 1810,5 ± 1,0 | (BODE und FRITSCH) |
| 1823,2 ± 0,5 | (STARK und BIELA) |
| 1833,6 ± 0,5 | (SCHWABE) |
| 1844,0 ± 0,5 | (SCHWABE) |

eine Periode von $11^a 111 \pm 0^a 038$ herleiten.

WOLF, vom Fleckenphänomen fasziniert, hat selber an einem kleinen Refraktor ($\varnothing \approx 8$ cm, $f = 100$ cm) über Jahrzehnte regelmässig Sonnenbeobachtungen ausgeführt. Da die Himmelsphotographie noch nicht in Gebrauch und die zeichnerischen Reproduktionen der Flecken zu wenig genau war, um das Gesamtareal der Flecken auf der Sonnenscheibe ausmessen zu können, beschränkte sich WOLF auf eine Faustregel für die Fleckenhäufigkeit, indem er die «Relativzahl»

$$R = 10 g + f$$

eingeführt, wo g die Anzahl der Gruppen, f die Anzahl der Einzelflecken bedeutet. Das willkürlich gewählte Gewicht 10 für die Gruppe gegenüber dem Fleck entsprang einem sicheren Instinkt WOLFS; die späteren planimetrischen Messungen auf Sonnenscheibenphotographien bewiesen nämlich eine eindeutige Proportionalität zwischen Wolf'scher Relativzahl und Fleckenareal.

Obwohl WOLF später die Zeit von 1749 an die mittlere Relativzahl für jeden Monat und jedes Jahr zu berechnen sowie historisch zu belegen und damit jeden Zweifel an der Realität seiner Periode zu beseitigen vermochte, mass man den Sonnenfleckbeobachtungen ähnliche Bedeutung bei wie den Messreihen am Barometer oder Thermometer, welche ja ebenfalls irgend-

welche Perioden enthalten. Erst die Astrophysik der Sonne und der solarerrestischen Erscheinungen kann das Wolf'sche Phänomen genügend würdigen. Der Spott LALANDES wirkte offenbar ein volles Jahrhundert nach: noch um 1900 figurierten die Beobachtungen der Sonne bei den Sitzungsberichten der Pariser Akademie unter der Rubrik der «Météorologie cosmique».

J. O. FLECKENSTEIN

STUDIORUM PROGRESSUS

Wärme- und Temperaturleitung in der lebenden Haut

VON HERBERT HENSEL¹, Heidelberg

Die Kenntnis der physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Wärme- und Temperaturleitung in der lebenden Haut ist für die verschiedensten Zweige der Forschung und Praxis von besonderem Interesse. Vor allem sind es die Physiologie des Wärmehaushaltes, die Bioklimatologie und die Bekleidungsphysiologie, die Klinik mit ihren Fragen der Anwendung von Wärme und Kälte und nicht zuletzt die Physiologie des Temperatursinnes, die eine möglichst genaue Kenntnis der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit der lebenden Haut, des Wärmedurchganges durch die Haut und eine quantitative Einsicht in die intrakutanen Temperaturverhältnisse unter den verschiedensten inneren und äusseren Bedingungen erfordern. Bei Körpern aus anorganischem Material und teilweise auch an der toten, herauspräparierten Haut sind derartige Einblicke mit Hilfe der modernen Methoden der Wärme- und Temperaturmessung unschwer zu gewinnen; an der lebenden Haut jedoch, die sich in unversehrtem Zusammenhang mit dem übrigen Körper befindet und die nicht nur ein empfindliches Organ ist, sondern infolge ihrer Durchblutung auch stark variable Verhältnisse darbietet, lagen quantitative Messungen dieser Art, insbesondere exakte Angaben über die Wärme- und Temperaturleitfähigkeit, nur in sehr beschränktem Maße vor.

Für die physikalische Analyse der Wärme- und Temperaturverhältnisse in der lebenden Haut ist zunächst die Kenntnis der entscheidenden Größen, also vor allem der Wärmeleitzahl λ und der Temperaturleitzahl a erforderlich. Ferner ist es bei derartigen Problemen unerlässlich, nicht nur Berechnungen, sondern auch direkte experimentelle Registrierungen der Temperaturverläufe in den verschiedenen Tiefen der Haut vorzunehmen, für die nach dem heutigen Stand der Dinge nur thermoelektrische Methoden in Frage kommen. Viele Fragen lassen sich nur auf diesem Wege lösen, da infolge der sehr komplizierten Verhältnisse in der lebenden Haut nicht alle Probleme einer befriedigenden rechnerischen Lösung zugänglich sind.

Die Wärmeleitzahl der lebenden Haut

Genauere Werte für die Wärmeleitzahl λ , die den Wärmestrom im stationären Zustand bestimmt, lagen bisher nur für die tote, ausgeschnittene Haut vor. Von den verschiedenen Untersuchern (LEFÈVRE², LOMHOLT³, ROEDER⁴) wurden dabei Zahlen von 0,0005 bis 0,0008

¹ Physiologisches Institut der Universität Heidelberg.

² J. LEFÈVRE, *Chaleur animale et bioénergétique* (Paris 1911).

³ S. LOMHOLT, *Strahlenther.* 35, 324 (1930).

⁴ F. ROEDER, *Z. Biol.* 95, 164 (1934).