

240. Über fokussierenden Ionenaustausch IV. Zur Theorie des Fokussierungseffektes

von Ernst Schumacher.

(14. X. 57.)

1. Einleitung.

Vor kurzem haben wir über Prinzip und einige Anwendungen einer neuen Trennmethode für gelöste Ionen berichtet, die wir *fokussierenden Ionenaustausch* nennen¹⁾. Inzwischen ist eine grössere Zahl von Versuchen über diesen Gegenstand durchgeführt worden. Zur Beschreibung und Interpretation der Resultate²⁾ werden hier grundsätzliche Überlegungen zum Fokussierungseffekt vorangestellt.

Der Begriff *Fokussierung* wird in unserem Zusammenhang auf statistische Trennverfahren übertragen, bei denen sich die folgenden Erscheinungen abspielen: Zur Zeit $t = 0$ werden verschiedene Partikeln M_i (in zweckmässiger chemischer Form) als örtlich begrenztes „Band“ mit den Konzentrationen C_{i0} in eine lineare Trennanordnung gegeben. Bei $t > 0$ wirken irreversible Trennprozesse, die C_i verändern und für $t \rightarrow \infty$ eine *stationäre* Konzentrationsverteilung herbeiführen. C_i besitze dann an der Stelle R des Apparates ein absolutes Maximum, d. h. das ursprüngliche „Band“ ist in *i*-, „Linien“ (ein Spektrum) zerlegt worden, die je die Komponenten M_i mit $C_{i\infty} \gg C_{i0}$ enthalten (siehe Fig. 1).

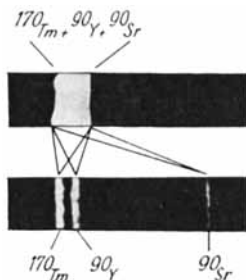


Fig. 1.

Radiogramm einer Fokussierung von ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{170}Tm ; oben die Zone vor der Trennung (der Arbeit ²⁾ entnommen, wo die Bedingungen im einzelnen angegeben sind).

Die *Konzentrations-Fokussierung* besteht also 1. in der Trennung und 2. in der Anhäufung der Komponenten des Gemischs und zeichnet sich 3. durch ihren stationären Charakter aus. Der Begriff lässt sich auf nichtlineare Trennapparate verallgemeinern.

¹⁾ Diese Reihe I, II, III, Helv. **40**, 221, 228, 234 (1957).

²⁾ E. Schumacher & H. J. Streiff, Helv. **41**, 1 (1958); alle Hinweise auf experimentelle Daten werden auf diese Arbeit bezogen.

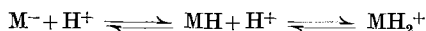
Eine chromatographische Elutionstrennung z. B. hat im allgemeinen keine fokussierenden Eigenschaften. Die auf die Säule aufgetragene Konzentration der Komponenten wird verkleinert und geht für $t \rightarrow \infty$ (also beliebig lange fortgesetzte Trennung, d. h. sehr lange Säule) gegen Null, weil die Diffusion und zufällig verteilte Strömungsinhomogenitäten die „Zonen“ verwischen.

In dieser Artikelreihe untersuchen wir die Fokussierung von geladenen Teilchen in Lösung, die durch zwei Einflüsse zustandekommt: erstens wird der thermischen Bewegung der Partikeln durch ein stationäres elektrisches Feld eine gerichtete überlagert; zweitens nehmen die Partikeln an einer oder mehreren chemischen Reaktion teil. Diese müssen derart beschaffen sein, dass im stationären Zustand der Ionen-Transport durch Diffusion und durch das elektrische Feld *an jeder Stelle* des Trennapparates exakt Null wird. Das ist nur möglich, wenn das Vorzeichen der Ladung n der Teilchen vom Ort abhängig ist, d. h. wenn die Reaktionen bewirken, dass $n_1 \{ \geq 0 \rightleftharpoons n_1 \} \leq 0$. Dieser Vorgang muss reversibel sein, weil sonst ein Auseinanderlaufen statt einer Konzentrierung der Teilchen erfolgen würde. Die Halbwertszeit der Partikeln in den beiden Ladungszuständen darf aus demselben Grund je nach den Anforderungen an die Trennschärfe oft Bruchteile von Sekunden nicht überschreiten (vgl. S. 2334). Eine Konzentrationsfokussierung verlangt aber schliesslich noch, dass für jede Partikel M_1 die Stationaritätsbedingungen an einem anderen Ort zutreffen. Dazu muss die Ladungsänderungsreaktion eine zweckmässige Funktion des Ortes sein.

Lösungsreaktionen, die diese Anforderungen erfüllen, sind praktisch nur unter homogenen *Ionenaustauschreaktionen* (Gleichgewichts-Komplexbildung und -Zerfall mit Einschluss protolytischer Reaktionen) eventuell kombiniert mit Elektronenaustausch zu finden. Sie verlaufen nach dem folgenden Schema:



Falls $n - m = 0$ (isoelektrische Zwischenstufe), muss diese Reaktion von einer zweiten gefolgt sein, die zu einer umgekehrt geladenen Partikel führt, z. B.



Der Fokussierungseffekt im elektrischen Feld ist bisher unabhängig von einigen Autoren beobachtet worden. Dabei ist von protolytischen Reaktionen Gebrauch gemacht worden, bei denen eine isoelektrische Zwischenstufe durchlaufen wird. Unsere Arbeiten haben zuerst die Fokussierung von Metallionen nachgewiesen und gezeigt, dass eine isoelektrische Zwischenstufe prinzipiell nicht nötig ist.

*R. J. Williams & J. H. Truesdail*³⁾ versuchten, Proteine in einem pH-Gefälle zu fokussieren. Das gleiche Problem wurde vor kurzem durch *A. Kolin* wieder behandelt⁴⁾.

³⁾ *R. J. Williams & R. E. Waterman*, Proc. Soc. exp. Biol. and Med. **27**, 56 (1929); *R. J. Williams & J. H. Truesdail*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4178 (1931); J. biol. Chemistry **110**, 589 (1935); vgl. Kritik von *R. Conden, A. H. Gordon, A. J. P. Martin*, Biochem. J. **40**, 33 (1946).

⁴⁾ *A. Kolin*, J. chem. Physics **22**, 1628 (1954); **23**, 407 (1955); Naturw. **42**, 367 (1955); Proc. Nat. Acad. Sci. USA **41**, 101 (1955).

Er vermochte in einem U-Rohr mit Dichte-Stabilisierung der Elektrolytschichten und pH-Gradienten bis 7/cm schnelle und scharfe Proteinfractionierungen zu erreichen. Problemstellung und Methode wurden auf die Papierelektrophorese übertragen⁵⁾, während *H. J. McDonald & M. B. Williamson*⁶⁾ die Fokussierung niedermolekularer Protolyte (Indikatorfarbstoffe) ausführten.

Im folgenden werden wir die Fokussierung mathematisch behandeln, um eine Übersicht des Einflusses verschiedener Parameter zu gewinnen. Durch Aufstellung der Massenbilanz wird ein System von Differentialgleichungen erhalten, dessen Lösung den Rand- und Anfangsbedingungen genügen muss. Dabei erweist es sich als praktisch undurchführbar, letztere dem experimentellen Problem für den allgemeinsten Fall anzupassen. Doch lassen sich für den stationären Zustand einige für das Experiment wichtige Zusammenhänge formulieren.

2. Symbolik.

Fettgedruckte Zeichen:	Vektoren; ∇ Nablaoperator.
Normale Zeichen:	Betrag der entsprechenden Grösse.
\mathbf{E} , [V l ⁻¹]:	elektrische Feldstärke.
\mathbf{w} , [lt ⁻¹]:	Vektor des Strömungsfeldes einer Ionenart im Trennsystem.
$d\mathbf{f}$, [l ²]:	Flächenelement einer mathematisch erlaubten Fläche F , die das Volumen V umschliesst.
n , [Coul]:	Ladung eines Ions in Elementarladungen.
u , [l ² V ⁻¹ t ⁻¹]:	Beweglichkeit = Geschwindigkeit der einfach geladenen Partikel im Einheitsfeld.
D , [l ² t ⁻¹]:	Diffusionskoeffizient.
$A(\mathbf{x}, t)$, [Mol l ⁻³]:	Konzentration der positiv geladenen Partikeln im Trennsystem als Funktion des Ortes \mathbf{x} und der Zeit t .
$B(\mathbf{x}, t)$	Konzentration der negativ geladenen Partikeln.
$C = A + B$	Gesamtkonzentration.
$Z(\mathbf{x})$, [Mol l ⁻³]:	Konzentration des Komplexbildners.
K , [l ³ Mol ⁻¹]:	Chem. Gleichgewichtskonstante.
k' , [l ³ Mol ⁻¹ t ⁻¹]:	Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung.
k'' , [t ⁻¹]:	Geschwindigkeitskonstante des Komplexzerfalls.
\mathbf{i} , [Amp l ⁻²]:	Vektor der Stromdichte.
σ , [Ω^{-1} l ⁻¹]:	Spezifische elektrische Leitfähigkeit.
Indices:	A auf die positiven Partikeln M bezogen, B auf die negativen Partikeln MS bezogen.

3. Voraussetzungen.

Den Ableitungen liegen die folgenden Voraussetzungen zugrunde, deren Einfluss auf das Resultat später behandelt wird:

1. Die Partikeln M werden als verdünnte Lösung in einem inerten Elektrolyten in das Trennsystem gebracht.

2. In der Lösung spielen sich Ionenaustauschreaktionen nach Gleichung (1) ab. Die Konzentration Z des Komplexbildners S ist nur eine Funktion des Ortes $Z(\mathbf{x})$.

3. Das elektrische Feld \mathbf{E} ist homogen und stationär.

4. Es sind keine konvektive Strömungsfelder vorhanden, die im Mittel Komponenten in \mathbf{E} -Richtung haben.

5. Interionische Wechselwirkungen werden vernachlässigt.

6. Die Temperatur ist konstant.

⁵⁾ Siehe *M. Lederer*, Paper Electrophoresis, 3. Auflage, 1958. Elsevier Publ. Comp.

⁶⁾ *H. J. McDonald & M. B. Williamson*, Naturw. **42**, 461 (1955).

4. Die Differentialgleichung des Systems.

Als Trennsystem stellen wir uns einen Filterpapierstreifen konstanten Querschnitts vor, der wie in der Papierelektrophorese⁷⁾ gleichmässig mit wässrigen Lösungen getränkt ist. Ein Einfluss dieses Systems auf den Trennvorgang wird ausgeschlossen. Es ist lediglich Träger und hilft Voraussetzung 4. erfüllen. Eine beliebige andere „Kolonne“ mit konvektionsverhindernden Vorrichtungen würde dasselbe leisten. Das elektrische Feld verläuft längs des Streifens, ebenso die x-Koordinate.

Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes bewegen sich die Ionen unabhängig voneinander (Voraussetzung 5) mit der Geschwindigkeit

$$w = n u E \tag{2}$$

Sie erleiden eine chemische Reaktion, die der folgenden Geschwindigkeitsgleichung genügt: (2. Ordnung – 1. Ordnung; andere Ansätze vgl. S. 2337)

$$\left. \begin{aligned} (\partial A/\partial t)_{\text{chem.}} &= -k'Z A + k'' B = -k''(K Z A - B), \\ (\partial A/\partial t)_{\text{chem.}} &= -(\partial B/\partial t)_{\text{chem.}} \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

Die Massenbilanz in einem Volumenteil V der Lösung, der durch die (einfach zusammenhängende) Fläche F begrenzt wird, ergibt die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} - \oint_F (w_A A, d\mathbf{f}) + \oint_F (D_A \nabla A, d\mathbf{f}) - \int_V k' Z A dV + \int_V k'' B dV &= \frac{\partial}{\partial t} \int_V A dV, \\ - \oint_F (w_B B, d\mathbf{f}) + \oint_F (D_B \nabla B, d\mathbf{f}) + \int_V k' Z A dV - \int_V k'' B dV &= \frac{\partial}{\partial t} \int_V B dV. \end{aligned} \tag{4}$$

Strömung im
Diffusion
chem. Reaktion
elektrischen Feld

Wendet man den Gauss'schen Satz auf die beiden Oberflächenintegrale an, so resultiert das System:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} + A(\nabla w_A) + (w_A, \nabla A) - D_A \nabla \nabla A + k'' K Z A - k'' B &= 0, \\ \frac{\partial B}{\partial t} + B(\nabla w_B) + (w_B, \nabla B) - D_B \nabla \nabla B - k'' K Z A + k'' B &= 0. \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Voraussetzungen 3. und 4. und wenn das elektrische Feld parallel der x-Achse gerichtet ist, erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial t} + w_A \frac{\partial A}{\partial x} - D_A \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + k'' K Z A - k'' B &= 0, \\ \frac{\partial B}{\partial t} - w_B \frac{\partial B}{\partial x} - D_B \frac{\partial^2 B}{\partial x^2} - k'' K Z A + k'' B &= 0. \end{aligned} \tag{5}$$

Dies ist ein System inhomogener, partieller Differentialgleichungen zweiter Ordnung mit nichtkonstanten Koeffizienten (Z!).

⁷⁾ Z. B. M. Lederer, Paper Electrophoresis, 2. Auflage (1957), Elsevier Publ. Comp.

Grenzbedingungen:

$$1) \quad t = 0 \quad C = \begin{cases} C_0: |x| < 1 \\ 0: |x| > 1 \end{cases} \quad (6)$$

$$2) \quad C(x, t) = C(x, t) U(t) \quad (7)$$

wobei $U(t)$ den Einheitssprung darstellt, d. h. die Sprungfunktion

$$U(t) = \begin{cases} 0: t < 0 \\ 1: t \geq 0 \end{cases}$$

$$3) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} C(x, t) dx = 2l C_0. \quad (8)$$

$$4) \quad Z = Z(x). \quad (9)$$

41. Lösung mit $Z = \text{const.}$ (Grundgleichung der Elektrophorese).

411. Das chemische Gleichgewicht stelle sich momentan ein:

$$B = KZA = zA; \quad z = KZ = \text{const.}$$

$$A = C \frac{1}{1+z}$$

Mit den Substitutionen:

$$a = \frac{w_A - w_B z}{1+z}; \quad b^2 = \frac{D_A + D_B z}{1+z}$$

wird aus (5)

$$\frac{\partial C}{\partial t} + a \frac{\partial C}{\partial x} - b^2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0. \quad (5a)$$

Bei vernachlässigbarer Diffusion hat (5a) Integrale der Form

$$C(x, t) = f(x - at), \quad (10a)$$

d. h. die ursprünglich aufgetragene Zone bewegt sich mit der Geschwindigkeit a gleichförmig längs des Papierstreifens und die Trennung zweier Komponenten wächst $\sim (a_1 - a_2)t$. Dies ist die übliche elementare Darstellung der Elektrophorese. Für ein spezifisches Trennproblem können optimale Werte für $a_1 - a_2 = \Delta a(Z)$ abgeleitet werden, worauf *Consdon, Gordon & Martin*⁸) hingewiesen haben. Bei der Papierelektrophorese darf die „Diffusion“ nicht vernachlässigt werden, wenn berücksichtigt wird, dass zum eigentlichen Diffusionskoeffizienten ein Beitrag wegen zufälliger Störungen durch die Trägerphase – lokale Konvektionsströmungen, Feldinhomogenitäten – kommt, also $D_{\text{tot}} = D + k_D$. Meist ist $k_D > D$, wie das Experiment zeigt. Mit einbezogener Diffusion kann (5a) durch die Transformation

$$\begin{aligned} C(x, t) &\rightarrow C(\eta, \tau) \\ \eta &= x - at, \quad \tau = t, \end{aligned}$$

in die gewöhnliche Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} - b^2 \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} = 0 \quad (5b)$$

überführt werden. Die folgende Lösung genügt den Grenzbedingungen (6)–(8)

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} U(t) \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{x+1-at}{2b\sqrt{t}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-1-at}{2b\sqrt{t}} \right) \right\}^{8a)}, \quad (11)$$

wobei

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

die *Gauss'sche Fehlerfunktion* ist. Die Zone wandert mit der Geschwindigkeit a , aber verbreitert sich dabei durch Diffusion in symmetrischer Weise. Für eine optimale Trennung müssen $a(Z)$ und die Trenndauer richtig gewählt werden.

412. *Das chemische Gleichgewicht stelle sich mit endlicher Geschwindigkeit ein.* Für spezielle Fälle ist dieses Problem schon öfters behandelt worden, z. B. von *E. O. Field & A. G. Ogston*⁹⁾, wo auch ältere Literatur besprochen ist. Bei endlicher Lebensdauer τ_A und τ_B der Partikel M in den beiden Ladungszuständen M und MS tritt eine Verbreiterung der wandernden Zone ein. Diese erhält man für spezielle Annahmen durch mühsame numerische Integration des Systems (5) bei vernachlässigter Diffusion. *J. C. Giddings & H. Eyring* sowie *J. C. Giddings*¹⁰⁾ haben diese Erscheinung bei der chromatographischen Dispersion deshalb als stochastisches (random walk) Problem behandelt. Eine ähnliche Aufgabe ist kürzlich von *Herbert Jäger, A. Ramel & O. Schindler*¹¹⁾ unter vereinfachenden Annahmen bei der Papierchromatographie gelöst worden.

Das hier gestellte Problem ist identisch mit dem von *Giddings* untersuchten, wenn man ein Koordinatensystem wählt, bei dem eines der beiden Ionen in Ruhe ist. Man kann daher die kinetischen Daten nach Gl. (3) in seine Formeln (16) oder (17) einsetzen, um die Verteilung $A(x, t)$ und $B(x, t)$ zu erhalten. Es ist wesentlich, festzuhalten, dass die hier diskutierte Verbreiterung näherungsweise wie die Diffusion $\sim \sqrt{t}$ geht.

42. *Lösungen mit $Z = Z(x)$ (Fokussierung).* Die Elektrophorese mit $z = \text{const.}$ liefert keine stationären Trennungen. Diese werden im Gegenteil mit der Versuchsdauer t besser, sind jedoch durch Diffusion und endliche Einstellgeschwindigkeit von Komplexbildungsgleichgewichten beschränkt. Für jedes spezielle Trennproblem gibt es optimale Werte für z und t .

⁸⁾ *R. Conden, A. H. Gordon & A. J. P. Martin*, *Biochem. J.* **40**, 33 (1946). Diese Rechnungen können leicht für Komplexbildungsgleichgewichte ausgeführt werden.

^{8a)} Vgl. *G. Doetsch*, *Hdb. d. Laplace-Transformation*, 3 Bde. Birkhäuser 1955; III, 22ff.

⁹⁾ *F. O. Field & A. G. Ogston*, *Biochem. J.* **60**, 661 (1955), sowie ältere Literatur daselbst.

¹⁰⁾ *J. C. Giddings & H. Eyring*, *J. physic. Chemistry* **59**, 416 (1955); *J. C. Giddings*, *J. chem. Physics* **26**, 169 (1957).

¹¹⁾ *Herbert Jäger, A. Ramel & O. Schindler*, *Helv.* **40**, 1310 (1957).

Wir nehmen nun nach Voraussetzung 2. an, dass längs x eine Verteilung $Z(x)$ des Komplexbildners S vorgegeben sei, die sich auch bei angelegtem elektrischen Feld einigermaßen stationär aufrechterhalten lasse (vgl. dazu das Experiment²⁾). Der Trennvorgang selbst soll $Z(x)$ nicht ändern, d. h. wir beschränken uns auf kleine Mengen Trenngut.

Anschaulich ist es evident, dass zur Fokussierung (mindestens stückweise) $dZ/dx > 0$ sein muss. Dann wird nämlich bei grösseren x -Werten die relative Konzentration der Anionen, bei kleineren x -Werten diejenige der Kationen überwiegen, wodurch die zur Erzeugung des Konzentrationsmaximums nötigen einander kompensierenden Ströme entstehen.

Für die beim Experiment realisierte Funktion $Z(x)$ kann keine analytische Form abgeleitet werden. Es handelt sich dabei um ein elektrisches Wanderungsproblem, bei dem gegen zehn Komponenten berücksichtigt werden müssen¹²⁾. Die *Kohlrausch'sche* Beziehung ist nicht erfüllt und ausserdem reagieren die Teilchen miteinander. Durch Messung ist aber nachgewiesen worden²⁾, dass $Z(x)$ stückweise durch eine Exponentialfunktion angenähert werden kann, was wir im folgenden voraussetzen wollen.

Ferner stellt sich $Z(x)$ nicht momentan ein und ist auch nicht streng stationär realisierbar. Dies beeinträchtigt die Untersuchung des stationären Zustandes der Fokussierung jedoch wenig, macht aber die Behandlung der zeitlichen Einstellung derselben unter experimentellen Bedingungen unmöglich. Wir beschränken uns daher auf die quantitative Diskussion der stationären Fokussierung und begnügen uns mit qualitativen Überlegungen zum zeitabhängigen Problem.

Für den stationären Zustand muss die Massenbilanz in einem Volumenteil V der Lösung für M und MS exakt verschwinden. Man erhält dann aus (4) das System:

$$\begin{aligned} w_A \frac{dA}{dx} - D_A \frac{d^2 A}{dx^2} + k'' K Z A - k'' B &= 0, \\ -w_B \frac{dB}{dx} - D_B \frac{d^2 B}{dx^2} - k'' K Z A + k'' B &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

Dieses soll für zwei typische Grenzfälle gelöst werden.

421. *Das chemische Gleichgewicht stellt sich momentan ein* (Diffusionsbeschränkte Fokussierung). Falls

$$B(x) = K Z(x) A(x) = z(x) A(x), \quad (13)$$

reduziert sich das System zu der Gleichung

$$w_A A - w_B B - D_A \frac{dA}{dx} - D_B \frac{dB}{dx} = 0, \quad (14)$$

¹²⁾ Vgl. z. B. das Zweikomponenten-Problem bei *K. S. Spiegel & C. D. Coryell*, *Science* **113**, 546 (1951); *J. physic. Chemistry* **56**, 106 (1952).

d. h. bei jedem x kompensieren sich elektrischer und Diffusions-transport zu Null. Wird die Diffusion vernachlässigt, so führt (14) zur Bedingung

$$w_A A = w_B z A$$

mit der Lösung

$$A = 0 \text{ für } z \neq w_A/w_B \quad \text{und} \quad A > 0 \text{ für } z = w_A/w_B.$$

An der Stelle, bei der $KZ = w_A/w_B$, erhält man also eine singuläre Anhäufung der Teilchen M und MS , d. h. Fokussierung, wobei $C \rightarrow \infty$ ¹³).

Ein konvergierendes Ergebnis entsteht durch Berücksichtigung der Diffusion, die das Auftreten sehr grosser Konzentrationsgradienten verhindert. Mit

$$z = e^{2\omega\zeta}; \quad \zeta = x - x_0; \quad \omega = \text{const.}; \quad z = KZ = 1 \text{ für } x = x_0;$$

$$R_D = D_B/D_A = e^{2\theta} = \text{const}; \quad \Theta = w/2 \omega D; \quad r = w_A/w_B;$$

ergibt die Lösung von (14), die durch Separation der Variablen erhalten werden kann:

$$C = \text{const exp} [(\Theta_A - \Theta_B) \omega \zeta - (\Theta_A + \Theta_B + 1) \varrho] \cosh(\omega \zeta) [\cosh(\omega \zeta + \varrho)]^{-(\Theta_A + \Theta_B + 1)} \quad (15)$$

Falls $R_D \approx 1$ wird

$$C = C_{\text{max}} \text{ für } \zeta_{\text{max}} = \ln r/2 \omega, \quad x_{\text{max}} = x_0 + \ln r/2\omega.$$

Speziell für den Fall $n_A = n_B; u_A = u_B$ ergibt sich

$$C = C_{\text{max}} [\cosh(\omega \zeta)]^{-2\theta}, \quad (15a)$$

$$x_{\text{max}} = x_0.$$

Mit geringfügiger Korrektur $\ln r/2 \omega$ ist der Fokussierungsort an der Stelle $z = w_A/w_B$ wie vorher. Die Verteilungskurve $C(x)$ ist im Falle $w_A/w_B = 1$ symmetrisch (15a), wenn $w_A > w_B$ wird sie nach rechts, bei $w_A < w_B$ nach links vom Maximum breiter. Das Integral (8) existiert, kann aber nur durch Reihenentwicklung numerisch bestimmt werden. Deshalb wird im folgenden statt $C(x)$ C/C_m diskutiert.

Für die Trennung ist die Diskussion des Auflösungsvermögens als Funktion des Parameters $\theta = w/2 \omega D$ wichtig. Wir betrachten zwei fokussierte Partikeln M_1 und M_2 als voneinander getrennt, wenn sie um eine halbe Hundertstelswertsbreite der breiteren Fokussierungskurve auseinanderliegen; die Totalkonzentrationen sollen dabei von vergleichbarer Grösse sein.

Unter Annahme 1. und 5. können wir die Diffusion der Ionen als unabhängig betrachten. Der Diffusionskoeffizient ist dann nach *Nernst* durch die folgende Beziehung mit der Beweglichkeit verknüpft:

$$D = \frac{RT}{F} u = 2,6 \cdot 10^{-2} u [\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}] \quad T = 300^\circ \text{K} \quad F = 96494 \text{ Coul/Mol} \quad (16)$$

$$R = 8,309 \text{ Ws/}^\circ\text{Mol.}$$

Dadurch erhält man für $\theta = 19,2 \text{ nE}/\omega$.

¹³) Dieses Ergebnis ist in ¹) bereits qualitativ abgeleitet worden.

Für den Fall $\Theta_A = \Theta_B = \Theta$ (15 a) wird die Hundertstelswertsbreite

$$\Delta x(1/100) = (2/\omega) \operatorname{arcosh} [100^{1/2}\Theta]. \quad (17)$$

Das Auflösungsvermögen sei folgendermassen definiert:

$$f = \log(K_1/K_2) = 0,434 \omega \Delta x(1/100), \quad (18)$$

wobei K_1 und K_2 die Komplexbildungskonstanten (Stabilitätskonstanten) zweier Ionen sind. f ist also eine kleine Zahl, wenn die Trennung gut ist; denn es misst das minimale Verhältnis der Stabilitätskonstanten, für das zwei Partikeln 1 und 2 eben vollständig getrennt sind.

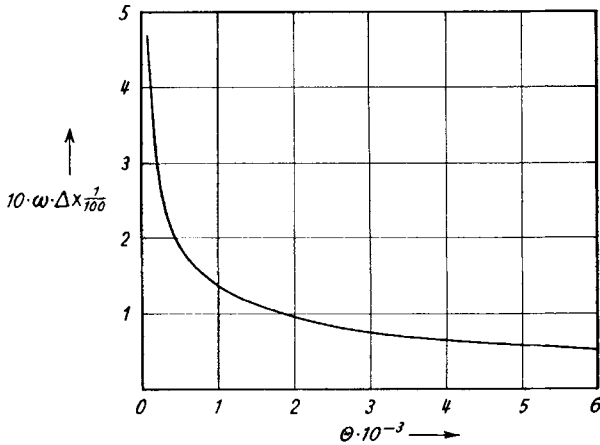


Fig. 2.

Zusammenhang zwischen Hundertstelswertsbreite bei der diffusionsbeschränkten Fokussierung und den Betriebsparametern $\Theta = 19,2 \cdot nE/\omega$ (nach Gl. (17)).

Aus (17) und Fig. 2 ist ersichtlich, dass die Linienbreite umso kleiner wird, je grösser das elektrische Feld und je grösser der Gradient des Komplexbildners sind. Das Auflösungsvermögen (18) nimmt aber nur mit Θ zu, wird also bei gleichbleibenden übrigen Parametern umso schlechter, je grösser ω . Im einzelnen geht dieser Zusammenhang aus der folgenden Tab. 1 und aus Fig. 3 hervor.

Tabelle 1.

Linienbreiten und Auflösungsvermögen für typische Werte der Betriebsparameter (diffusionsbeschränkte Fokussierung).

$\omega = 1,8 [\text{cm}^{-1}] \quad n = 2$				
E[V/cm]	$\Delta x(1/10)$ [cm]	$\Delta x(1/100)$ [cm]	f	Θ
10	0,12	0,168	0,13	214
100	0,034	0,052	0,04	2140

Die Daten dieser Tabelle werden in der nächsten Arbeit mit dem Experiment verglichen. Die angenommene $z(x)$ -Kurve mit $\omega = 1,8 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dabei beobachteten Bedingungen.

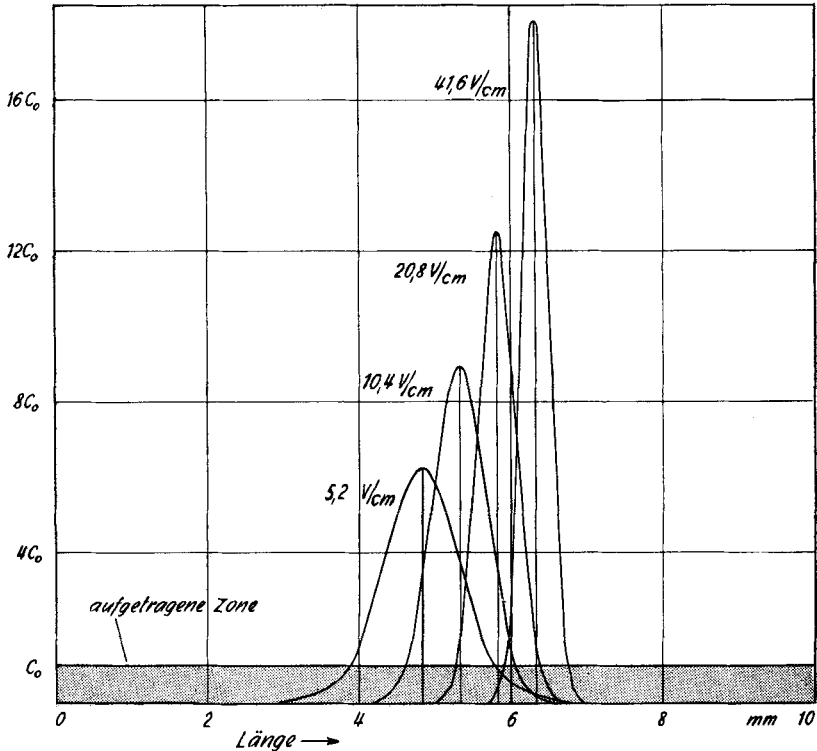


Fig. 3.

Linienform bei diffusionsbeschränkter Fokussierung: Parameter: E (nach Gl. (15)); $\omega = 1 \text{ [cm}^{-1}\text{]}; n = 2$.

Bei diffusionsbeschränkter Fokussierung sollten demnach Linien von weniger als Millimeterbreite realisierbar und Ionen trennbar sein, deren Komplex-Stabilitätskonstanten sich um weniger als $0,1 \log K$ -Wert unterscheiden. Beides wird durch das Experiment bestätigt.

Die hier gegebene Ableitung für diffusionsbeschränkte Fokussierung ist natürlich nur gültig für das angenommene chemische Reaktionsmodell (3). Eine Verallgemeinerung folgt in ²⁾.

422. Das chemische Gleichgewicht stellt sich mit endlicher Geschwindigkeit ein (geschwindigkeitsbeschränkte Fokussierung). Wir haben Fokussierungen beobachtet, die bedeutend grössere Linienbreiten ergaben, als man nach den eben abgeleiteten Beziehungen erwartet. Bei diesen Fällen handelt es sich um eine langsame Komplexbildungs- und -zerfallsreaktion. Die Diffusion spielt dann nur noch eine untergeordnete Rolle, so dass sie im folgenden vernachlässigt sei.

Das zu lösende System

$$\left\{ \begin{array}{l} w_A \frac{dA}{dx} + k''(zA - B) = 0 \\ -w_B \frac{dB}{dx} - k''(zA - B) = 0 \end{array} \right. \quad (12a)$$

ergibt bei Addition die Bedingung

$$w_A A = w_B B \quad \text{für alle Werte von } x.$$

Damit lässt sich (12a) integrieren:

$$C = C_{\max} \exp \{ -q [e^{2\omega \zeta} - (1 + 2\omega \zeta)] \}; \quad (19)$$

$$\zeta = x - x_0 - \ln r/2\omega; \quad \zeta_{\max} = 0; \quad C_{\max} = 4\omega l C_0 \left(\frac{q}{e}\right)^q \frac{1}{\Gamma(q)};$$

$$q = k''/2 \omega n_B u_B E; \quad \Gamma = \text{Legendre'sche Gammafunktion}$$

Aus diesem Ausdruck lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Fokus ist an derselben Stelle wie bei diffusionsbeschränkter Fokussierung (mit einer kleinen Abweichung, wenn $D_A/D_B \neq 1$).

2. Die Exponentialfunktion (19) verläuft nicht symmetrisch zu $\zeta = 0$; die Linien sind für $\zeta < 0$ breiter als für $\zeta > 0$. Diese Erscheinung rührt vom angenommenen kinetischen Modell (3) und von der $z(x)$ -Funktion her. Vgl. Fig. 5.

3. Für das Auflösungsvermögen ist die folgende transzendente Gleichung zu lösen

$$e^{2\omega \zeta} - 2\omega \zeta = 1 - \frac{\ln 0,01}{q} = 1 + \frac{4,6}{q}, \quad (20)$$

die zwei Wurzeln besitzt, deren Summe gleich $\Delta x(1/100)$ ist. Auf Fig. 4 ist $\omega \cdot \Delta x(1/100)$ gegen q aufgetragen. Man sieht daraus, dass $\Delta x(1/100)$ und damit f umso kleiner werden, je grösser q .

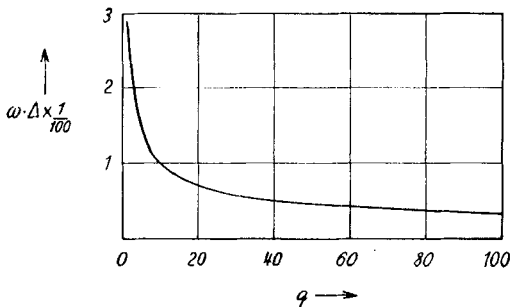


Fig. 4.

Zusammenhang zwischen Hundertstelswertbreite bei der geschwindigkeitsbeschränkten Fokussierung und den Betriebsparametern $q = k''/2 \omega n_B u_B E$ (nach Gl. (20)).

4. Die Abhängigkeit der Linienform von der Feldstärke E gibt Fig. 5 wieder.

Die Kurvenschar ist bestimmt worden für dasselbe Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} C dx$.

Hierbei fällt als Unterschied zur diffusionsbeschränkten Fokussierung auf, dass eine hohe Feldstärke die Trennung verschlechtert. Für E gibt es somit für jedes System einen optimalen Wert. Ist E klein, so wird

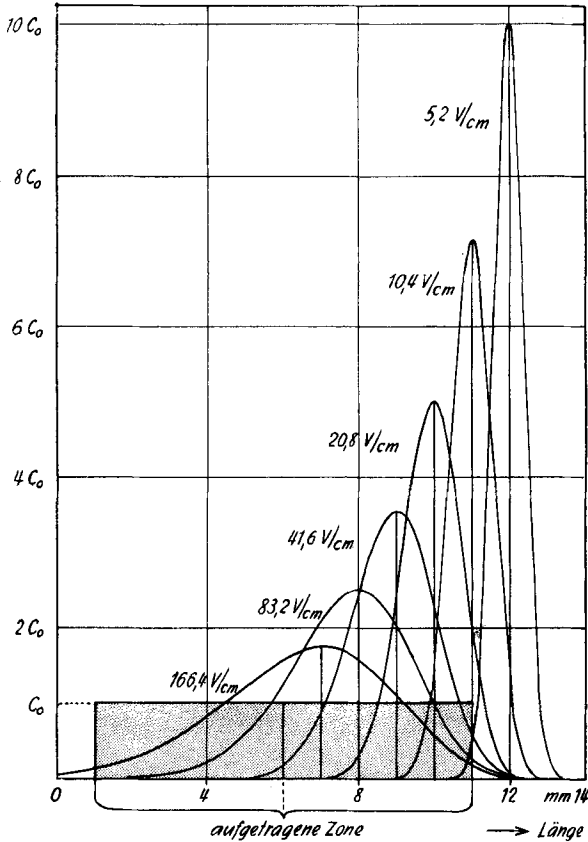


Fig. 5.

Linienform bei geschwindigkeitsbeschränkter Fokussierung: Parameter: E (nach Gl. (19)); $\omega = 1 \text{ [cm}^{-1}\text{]}; k'' = 0,83 \text{ [sek}^{-1}\text{]}; n_B = 2; u_B = 5 \cdot 10^{-4} \text{ [cm}^2\text{V}^{-1}\text{sek}^{-1}\text{]}.$

die Diffusion für die Fokussierung bestimmend, bei grossem E die Reaktionsgeschwindigkeit. Am Optimum werden die Verbreiterungen durch beide Mechanismen etwa gleich gross sein. Näherungsweise kann man beide Verteilungen als statistische Abweichungen vom Fokus $\zeta = 0$ betrachten und die Linienbreiten als Fehler quadratisch addieren. Ist

$$\left. \begin{array}{l} \pm \Delta \zeta_1 \text{ die Halbwertsbreite bei diffusionsbeschränkter} \\ \pm \Delta \zeta_2 \text{ die Halbwertsbreite bei geschwindigkeitsbeschränkter} \end{array} \right\} \text{Fokussierung}$$

so gilt

$$\Delta \zeta \simeq \pm \sqrt{\Delta \zeta_1^2 + \Delta \zeta_2^2} \tag{21}$$

für die tatsächliche Linienbreite. Das Optimum liegt dann beim Wert $\Delta\zeta = \text{Min.}$

Der Einfluss des Parameters ω , der das Mass für die Steilheit des Z-Gradienten ist, geht aus der Kurve Fig. 4 hervor. Die Fokussierung wird bei konstanten übrigen Parametern umso besser, je grösser ω ist. Dies ist in Übereinstimmung mit der diffusionsbeschränkten Fokussierung. Genau wie dort nimmt aber das Auflösungsvermögen mit der Zunahme von ω ab.

Die Geschwindigkeitskonstante k'' muss möglichst gross sein. Je kleiner die mittlere Lebensdauer der beiden Ladungszustände, umso präziser ist die Trennung. Im Grenzfall kommt man zur diffusionsbeschränkten Fokussierung. Dabei ist bemerkenswert, dass unter experimentellen Bedingungen $\tau = \ln 2/k''$ häufig $< 0,1''$ sein muss. Man kann aus der Fokussierung grobe Schätzungen dieser Grösse machen; vgl. 2).

5. Für die Trennung spielt die Tatsache eine Rolle, dass in q nur w_B vorkommt, so dass die Kurvenform der Fokussierung durch das Verhältnis w_A/w_B nicht beeinflusst wird, wie im diffusionsbeschränkten Fall. Hingegen ist die Linie um so schärfer, je kleiner die Ladung von MS ist. Stehen mehrere Komplexbildner zur Verfügung, so wird man zur Trennung also denjenigen wählen, für den das Anion möglichst nur die Ladung -1 trägt. Doch ist diese Aussage vom gewählten kinetischen Modell (3) abhängig.

43. *Die zeitliche Einstellung der Fokussierung.* Für die Anwendung des abgeleiteten Einflusses verschiedener Parameter auf die Trennung muss noch abgeklärt werden, ob man überhaupt in vernünftiger Zeit nahe genug an den stationären Zustand der Trennung kommen kann. Experimentell ist darüber bekannt, dass die bei üblichen Bedingungen in wenigen Min. erreichten Trennungen vom Anfangszustand, also der aufgetragenen Zonen-Grösse und weitgehend auch der -Form, unabhängig sind. Das ist nur möglich, wenn das System nahezu stationär ist.

Eine einfache Abschätzung bestätigt dieses Ergebnis. Für den Fall $w_A = w_B$ findet man für die relative Annäherung des Zonenschwerpunktes an den Fokus:

$$\frac{x}{x_0}(t) = 1 - \frac{1}{\omega x_0} \operatorname{arsinh} [e^{-\omega t} \sinh \omega x_0].$$

Hiermit erhält man je nach den Bedingungen, d. h. vor allem ω und E, für 99% Annäherung an den stationären Zustand Zeiten von einigen Sek. bis Min., wie beobachtet.

Dabei ist jedoch zu bedenken, dass sich der Z-Gradient erst mit der Fokussierung aufbaut. Dies beschleunigt aber den Trennvorgang, da das elektrische Feld während der zeitlichen Einstellung meistens grösser ist als am Schluss²⁾. Der stationäre Zustand lässt sich also leicht in kurzer Zeit beliebig annähern.

5. Diskussion der Voraussetzungen.

Die Gültigkeit der wiedergegebenen Rechnungen unterliegt dem Einfluss der zugrundegelegten Voraussetzungen.

Für beide Grenzfälle der Fokussierung spielt das angenommene kinetische Modell die Hauptrolle. Zur Anwendung der Resultate ist daher (3) den experimentellen Verhältnissen anzupassen, worauf in den nächsten Arbeiten dieser Reihe einzugehen ist.

Voraussetzungen 1. und 5. und die unbekannte und sich dauernd ändernde ionale Stärke auf dem Papierstreifen sind zu berücksichtigen beim Gebrauch gemessener Komplexbildungskonstanten. Das Auflösungsvermögen f ist dadurch allerdings weniger beeinflusst, da dort nur Verhältnisse von Gleichgewichtskonstanten eingehen.

Die Annahme 2. über $Z(x)$ schränkt die Gültigkeit der Ableitungen auf kleine Mengen, an der Grenze auf den Tracer-Fall ein. Mit radioaktiven Isotopen lässt sich die Verteilungskurve besonders schön ausmessen, ohne dass damit der Z -Gradient beeinflusst wird. Wir haben deshalb diese experimentelle Möglichkeit zur Prüfung ausgenutzt. Bei der Fokussierung makroskopischer Mengen ist eine Beeinflussung der $Z(x)$ -Funktion zu erwarten. Die folgende Kurve stellt für die geschwindigkeitsbeschränkte Fokussierung den Zusammenhang $(\partial A/\partial t)_{\text{chem}} = -(\partial B/\partial t)_{\text{chem}} = f(x)$ dar.

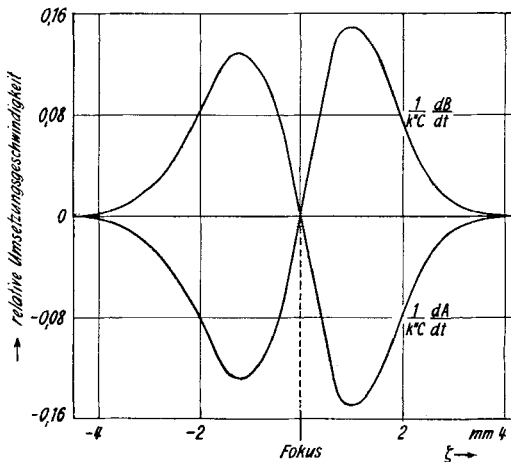


Fig. 6.

Die relative Umsetzungsgeschwindigkeit von M und MS bei geschwindigkeitsbeschränkter Fokussierung als $f(x)$. Bedingungen wie bei Fig. 5; $E = 41,6$ V/cm.

Man erkennt, dass rechts vom Fokus MS gebildet und links davon daraus wieder M entsteht. Dies bewirkt bei grösseren Mengen Trenngut rechts eine Abnahme und links eine Zunahme von Z , d. h. die Z -Kurve wird qualitativ, wie in Fig. 7 skizziert, verändert.

An den Flanken der $C(x)$ -Verteilung erfolgt dadurch eine Zunahme von ω , die den Konzentrationsabfall steiler macht als im Tracer-Fall. Dies erklärt die bei grösseren Mengen beobachteten breiteren, aber äusserst scharf begrenzten Fokussierungen. Ausserdem wird der Abstand zwischen den Linien kleiner. Das Auflösungsvermögen bleibt bei vergleichbarer Menge zweier Komponenten aber ungefähr dasselbe wie ohne Störung; siehe Fig. aus ²⁾.

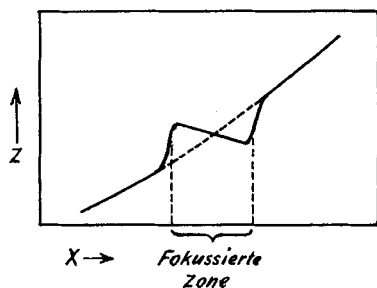


Fig. 7.

Störung des Komplexbildungsgradienten durch Fokussierung einer makroskopischen Menge; Schema.

Das elektrische Feld ist beim Experiment im interessierenden Bereich stationär und im grossen homogen, wenn die Spannungsquelle konstant bleibt. Durch die Papierphase entstehen lokale Inhomogenitäten, die, wie früher diskutiert, statistischer Art sind und einen Beitrag zu D liefern. Durch die Wahl besonders homogener Papiere oder anderer konvektionsfreier Systeme (z. B. *Gele*⁸⁾) kann die Fokussierung verbessert werden.

Durch die komplizierten Transportphänomene und chemischen Reaktionen während der Fokussierung bilden sich an den Rändern des Trennbereiches jedoch Leitfähigkeitsänderungen. Wegen

$$(\nabla i) = \sigma(\nabla E) + (E \nabla \sigma) = 0$$

folgt

$$E \cdot \sigma = \text{const.} \quad (22)$$

Zu beiden Seiten des Trennbereiches ist σ wesentlich grösser als innerhalb. Der Übergang vom grossen zum kleinen Feld bewirkt nichtstationäre Konzentrierungen¹⁴⁾ von Teilchen, die unter den gewählten Bedingungen nicht fokussiert werden. Solche können sich dann auf dem Weg normaler Elektrophorese voneinander trennen, wobei Gl. (11) gilt. Allerdings ist dann l auf den Wert $l(E_2/E_1)$ verkleinert worden (E_1 : Feld im Trennbereich; E_2 : Feld ausserhalb des Trennbereiches).

¹⁴⁾ Bei A. Kolin⁴⁾ mobility-spectrum genannt.

Voraussetzung 4. schliesslich ist nötig für eine stationäre Fokussierung. Flüssigkeitsströmungen gegen das elektrische Feld stören den Trenneffekt, im Gegensatz zu der normalen Elektrophorese, bei der auf diese Weise wie durch Zugabe eines Komplexbildners geeigneter Konzentration zusätzliche Trennwirkungen erzeugt werden¹⁵⁾. Flüssigkeitsströme quer zum Feld sind jedoch erlaubt und ermöglichen, Ionen kontinuierlich zu fokussieren, so dass präparative Trennungen ausgeführt werden können¹⁶⁾.

6. Schlüsse.

Beim Vergleich des fokussierenden Ionenaustausches mit der nichtstationären Elektrophorese sind die folgenden Punkte hervorzuheben.

Theoretisch erlaubt die gewöhnliche Elektrophorese nach Gl. (11) die Trennung von Gemischen, bei denen $\Delta a > 2 \sqrt{2 D/t}$, wobei Δa der optimale Geschwindigkeitsunterschied der beiden Systeme M_1/M_1S und M_2/M_2S , t die Versuchsdauer und D der grösste Diffusionskoeffizient der vier Teilchen¹⁷⁾. Man hat also bei kleinem Δa stets die Möglichkeit, lange zu warten und die Tatsache auszunützen, dass die Diffusion und die Verbreiterung durch kinetische Effekte nur $\sim \sqrt{t}$ geht. Praktisch erreicht man diese Grenze allerdings nicht ganz, selbst nicht bei nahezu idealen Gegenstromtrennungen (*Chemla et al.*¹⁵⁾) zur Verschiebung von Isotopenverhältnissen.

Auch beim fokussierenden Ionenaustausch kann man Bedingungen formulieren, für die es im Grenzfall möglich sein sollte, Isotopengemische zu verändern, sofern bei der verwendeten Komplexbildung überhaupt ein Isotopieeffekt auftritt. Man muss dazu möglichst kleine Steilheit des Komplexbildungsgradienten wählen. Hierdurch werden aber die Linien verschwommen, so dass man längere Apparate braucht. Doch stehen noch keine Versuchsergebnisse bereit, um diese Aussage zu stützen.

Der Hauptvorteil unseres Verfahrens gegenüber der normalen Ionophorese für die Trennung von Ionengemischen ist die kurze Zeit, die sich bis auf wenige Sekunden hinunterbringen lässt. Bei den dann auftretenden elektrischen Feldstärken ist allerdings das Optimum der Trennung bei langsamer Komplexbildung nicht erreichbar.

Weiterhin ist das fokussierende Verfahren wegen des Auftretens eines stationären Zustandes viel weniger störungsanfällig. Die Trennung hängt kaum ab von Form und Grösse der aufgetragenen Zone und ist sehr unempfindlich gegen Temperatur- und Feuchtigkeits-

¹⁵⁾ *K. Clusius & E. R. Ramirez*, *Helv.* **36**, 1160 (1953); *A. Bonnin, M. Chemla & P. Süe*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **241**, 40 (1955); *M. Chemla & A. Bonnin*, *ibid.* **241**, 1288 (1955); *A. Klemm*, *Z. Naturf.* **2a**, 245 (1947), und neuere Arbeiten.

¹⁶⁾ Über solche, gegenwärtig laufende Versuche, wird später berichtet.

¹⁷⁾ Annahme: chem. Gleichgewicht momentan eingestellt.

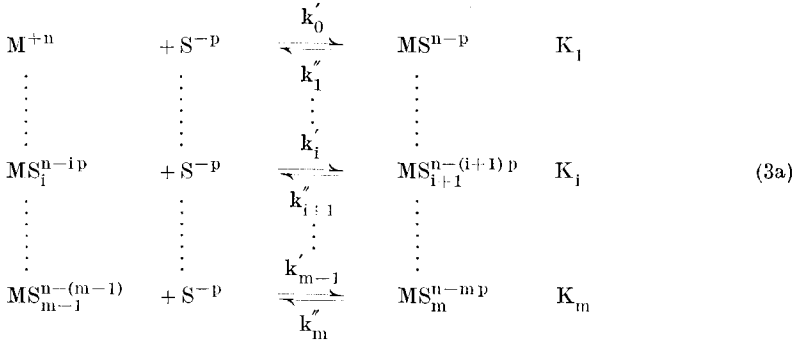
schwankungen und kleinere Konvektionsströme. Absichtlich gestörte Fokussierung stellt sich in kurzer Zeit wieder her, weil sie einen „stabilen“ Zustand mit minimaler Entropieproduktion darstellt¹⁸⁾.

Ich danke Herrn *M. Lederer* (Paris) für die Diskussion einiger Punkte dieser Arbeit.

Anhang.

Hier soll das kinetische Modell (3) für den Fall verallgemeinert werden, dass der Komplexbildner *S* eine sehr schwache Base, z. B. Cl^- ist, oder dass das pH im Trennmedium konstant bleibt. In der nächsten Arbeit behandeln wir den Fall des mehrprotonigen basischen Komplexbildners.

Anstelle von (3) gelte das Reaktionsschema:



Mit den Definitionen

$$\begin{aligned}
 [\text{S}] &= Z(x); & A_i &= [\text{MS}_i^{n-i p}]; & C &= \sum_{i=0}^m A_i; \\
 f_1 &= \sum_{i=0}^m Z^i \Pi_i; & \Pi_i &= \prod_{i=0}^m K_i; & \Pi_0 &= 1; \\
 \frac{A_i}{C} &=: \alpha_i & \text{Im chem. Gleichgewicht:} & & & \tag{23} \\
 \alpha_i &= \frac{Z^i \Pi_i}{f_1}; & \alpha_0 &= \frac{1}{f_1}
 \end{aligned}$$

erhält man aus der verallgemeinerten Gleichung (12) für die *diffusionsbeschränkte Fokussierung*:

$$\sum_0^m w_i A_i - \sum_0^m D_i \frac{dA_i}{dx} = 0 \tag{24}$$

Wir setzen $u_i = u = \text{const}$; sowie $D_i = D = \text{const}$ in der Annahme, dass der Reibungswiderstand aller Partikeln MS_i ungefähr gleich gross ist. Dies ist näherungsweise erfüllt, weil der Ersatz eines aquo- durch einen S-Liganden (falls dieser nicht „sperrig“ ist) sich in bezug auf die Reibung ungefähr kompensiert. Da

$$w_i = (n - i p) u E,$$

wird aus (24)

$$\frac{u E}{D} \sum_0^m (n - i p) A_i - \sum_0^m \frac{dA_i}{dx} = 0 \tag{24a}$$

¹⁸⁾ Vgl. *S. R. de Groot*, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Amsterdam 1951. Vom energetischen Standpunkt aus wird das fokussierende Verfahren im Zusammenhang mit präparativen Trennungen behandelt werden.

und daraus mit

$$\frac{dC}{dx} = \sum_0^m \frac{dA_i}{dx}; \quad Z(x) = Z_0 e^{\omega x};$$

$$f_1 = \sum_0^m II_i Z_0^i e^{i\omega x}; \quad \frac{df_1}{dx} = \omega \sum_0^m i II_i Z_0^i e^{i\omega x}; \quad r = \frac{n}{p}$$

$$\frac{d \ln C}{dx} = \frac{p u E}{\omega D} \left(\omega r - \frac{d \ln f_1}{dx} \right). \quad (24b)$$

Die Integration ergibt:

$$C = \text{const. } f_1(Z(x))^{-\frac{\kappa}{r}} \exp \kappa \omega x, \quad (25)$$

$$\kappa = n u E / \omega D,$$

$$C = C_{\max} \text{ für } d \ln f_1 / dx = \omega r,$$

woraus z. B. folgt, dass zur Fokussierung

$$df_1/dx > 0 \text{ oder } \omega > 0$$

sein muss.

Für die *geschwindigkeitsbeschränkte Fokussierung* wird aus (12a) das System

$$\left\{ w_1 \frac{dA_1}{dx} - k'_{i-1} Z A_{i-1} + (k'_i Z + k''_i) A_i - k''_{i+1} A_{i+1} = 0 \right\} \quad (26)$$

dessen Summe die für alle x gültige Beziehung

$$\sum_0^m w_1 A_1 = \sum_0^m (n-i p) A_i = r \sum_0^m A_i - \sum_0^m i A_i = 0 \quad (27)$$

liefert. Aus (27) erhält man die Bedingung:

$$\sum_0^m i \alpha_i = r. \quad (28)$$

Da ausserdem

$$\sum_0^m \alpha_i = 1, \quad (29)$$

folgt

$$\left. \begin{aligned} \sum_0^m i \frac{d\alpha_i}{dx} &= 0 \\ \sum_0^m \frac{d\alpha_i}{dx} &= 0 \end{aligned} \right\} \frac{d\alpha_i}{dx} = 0; \text{ d. h. } \alpha_i = \text{const.} \quad (30)$$

Aus (26) entsteht durch Berücksichtigung von (30) und Integration

$$C = C_{\max} \exp \left\{ -\frac{1}{\omega} \frac{v_1}{w_1} [e^{\omega \zeta} - (1 + \omega \zeta)] \right\}, \quad (31)$$

wobei

$$\frac{v_1}{w_1} = \frac{1}{w_1} \left(k''_{i+1} \frac{\alpha_{i+1}}{\alpha_i} - k''_i \right) = \text{const.} \quad (32)$$

Die Werte für die $m+1$ α_i erhält man aus den $m+1$ Gleichungen (32), (28) und (29).

Folgerung: Die Aussagen in bezug auf den Einfluss der Betriebsparameter auf die Fokussierung werden in diesem verallgemeinerten Modell vollumfänglich bestätigt.

SUMMARY.

A theoretical study of concentration-focusing in electrophoresis is presented. The term is defined and the model of calculation discussed. Starting with a system of partial differential equations obtained by conservation of mass, several expressions are derived, including: non-stationary electrophoresis with complex-formation; diffusion-restricted and rate-of-reaction-restricted stationary focusing. The influence of process parameters on the line-width of a focused substance is investigated. It is possible to account for the observed effects caused by the electric field-strength, the gradient of the complex forming agent, the diffusion, and the rate of reaction. Separation by focusing as compared with ordinary electromigration is characterized by short duration and insensitivity towards perturbations.

Chemisches Institut der Universität,
Rämistrasse 76, Zürich.

241. Zur Kenntnis der Triterpene.

193. Mitteilung¹⁾.

Synthese von (\pm)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl- 3 β -hydroxy-decalon-(8)

von J. Kalvoda und H. Loeffel.

(14. X. 57.)

In der 150. Mitt. dieser Reihe haben *R. Rüegg, J. Dreiding, O. Jeger & L. Ruzicka*²⁾ den Abbau des α -Amyrins zum ($-$)-*trans*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (Xa) beschrieben. Das gleiche Hydroxyketon Xa konnte später von *D. Arigoni, H. Bosshard, J. Dreiding & O. Jeger*³⁾ auch aus einem zweiten Triterpen, der Ursolsäure, erhalten werden. Nachfolgend beschreiben wir die Synthese des Racemates von Xa, welches als Ausgangsmaterial für weitere synthetische Versuche in der Di- und Triterpenreihe dienen kann. Als Nebenprodukte der Synthese von Xa erhielten wir gleichzeitig auch die nachfolgenden noch unbekanntten Verbindungen: das mit Xa am C-3 und C-10 diastereomere (\pm)-*cis*-4,4,7,9-Tetramethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIVa), sowie die beiden stereoisomeren Hydroxyketone, das (\pm)-*trans*-4,4,9-Trimethyl-3 α -hydroxy-decalon-(8) (XIIIa) und das (\pm)-*cis*-4,4,9-Trimethyl-3 β -hydroxy-decalon-(8) (IXa).

¹⁾ 192. Mitt. Helv. **39**, 441 (1956).

²⁾ Helv. **33**, 889 (1950).

³⁾ Helv. **37**, 2173 (1954).