

compound gave mainly the 11-oxo-18-hydroxy-derivative, from which *d,l*-11-oxo-17 $\alpha$ ,18-dihydroxy-progesterone (XVI) was obtained, and only small amounts of the 11 $\beta$ -hydroxy-18-oxo-derivative. The structure of the main product was established by conversion into *d,l*-18-acetoxy-adrenosterone (XIV) which was also synthesised by an independent route.

Several examples of the interaction between oxygen functions at carbon atom 18 and those at carbon atoms 16 and 20 have been observed, *e.g.* the prevention of cyanohydrin formation with the 20-carbonyl group and the reduced reactivity of a 16,17 $\alpha$ -epoxide.

Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,  
Pharmazeutische Abteilung

---

## 172. Über fokussierenden Ionenaustausch VI Apparatur zur präparativen Trennung von Metallionen (und anderen Elektrolyten)

von Ernst Schumacher und René Flühler

(16. VII. 58)

7. Die Fokussierung von Metallionen durch ein elektrisches Feld und einen parallel-laufenden Komplexbildungsgradienten kann diskontinuierlich auf Filterpapierstreifen durchgeführt werden, wie unsere früheren Arbeiten zeigten<sup>1)</sup>. Kontinuierliche präparative Trennung nach dem gleichen Verfahren ist im Prinzip möglich, da die Methode eine Flüssigkeitskonvektion quer zum elektrischen Feld zulässt<sup>2)</sup>. Die apparativen Bedingungen, die dabei erfüllt werden müssen, seien am folgenden Schema erläutert: Fig. 1 stellt den Ausgangszustand des diskontinuierlichen Versuches in einer konvektionsbehinderten Kolonne dar. *a*, *c*, *e* sind bzw. die Komplexzerstörer-, die Trenngut- und die Komplexbildner-Lösungen und ihre Aufenthaltszonen; *b* und *d* die Kolonnenstücke, die sich nach Auftragen des Trenngutes mit den Elektrodenraumlösungen vollsaugen. Nach Einschalten des elektrischen Feldes und einer Einstellzeit von wenigen Minuten ist die Trennung beendet, d. h. zwei Komponenten des ursprünglichen Gemisches haben sich nach Fig. 2 auf zwei schmale Zonen bei *c*<sub>1</sub>, *c*<sub>2</sub> zusammengezogen. Fig. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf dieser Anreicherung, wobei die Zeitachse von oben nach unten verläuft. Teilt man nun den Raum *c* nach Fig. 4 durch ionendurchlässige Trennwände in längliche Kanäle

<sup>1)</sup> E. SCHUMACHER & H. J. STREIFF, *Helv.* **40**, 228, 234 (1957); **41**, 824 (1958). Bei der letzten Arbeit ist auf Seite 842, Fussnote 17 folgende Korrektur anzubringen: Statt Co 17,8 muss es heissen Cd 17,8.

<sup>2)</sup> E. SCHUMACHER, *Helv.* **40**, 2337 (1957).

ein, die senkrecht zum elektrischen Feld verlaufen, so ist es offenbar möglich, die in Fig. 3 skizzierte zeitliche Verteilungskurve der Konzentrationen als eine stationäre *räumliche* zu verwirklichen, wenn durch die Trennkanäle ein konstanter Strom des Trenngutes herangeführt wird. Die beiden Komponenten verlassen dann in verschiedenen Kanälen den Apparat und können getrennt aufgefangen werden.

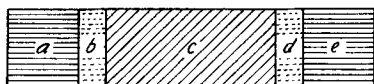


Fig. 1. Filterpapierstreifen zur diskontinuierlichen Fokussierung. *a* Komplexerlöserlösung und Anodenseite, *c* Trenngut, *e* Komplexbildner und Kathodenseite, *b* und *d* Stücke, die sich mit Lösungen *a* bzw. *e* vor Beginn der Trennung kapillar vollsaugen.

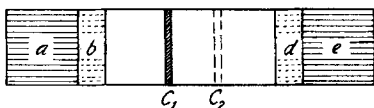


Fig. 2. Trennung beendet. Zwei Komponenten sind auf die Zonen  $c_1$ ,  $c_2$  fokussiert worden.

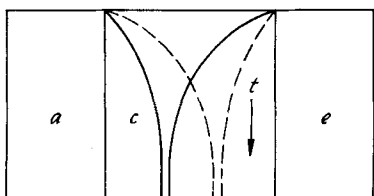


Fig. 3. Zeitliche Einstellung der Trennung von Fig. 2, schematisch. Die Kurven geben die zeitliche Konzentrationsverteilung des Trenngutes über die Streifenlänge an.

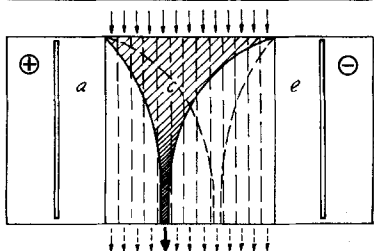


Fig. 4. Schematischer Trennapparat von oben: *a*, *e* Elektrodenräume, *c* Trennsystem mit Kanälen. Das Trenngut strömt von oben nach unten, währenddem das elektrische Feld von links nach rechts gerichtet ist. Dadurch wird die zeitliche Verteilung von Fig. 3 in eine stationäre räumliche verwandelt. Die beiden Komponenten können dauernd aus verschiedenen Kanälen entnommen werden.

2. Bei der Realisierung einer solchen Strömungsapparatur sind z. T. die gleichen Überlegungen massgebend wie bei der kontinuierlichen Elektrophorese: Rückvermischung durch lokale Temperatur-, Strömungs- und Konzentrationsgradienten heben einen Teil des Trennerfolges wieder auf und sind daher durch die apparativen Mittel möglichst zu vermeiden. Für mikropräparative Zwecke sind verschiedene brauchbare Vorrichtungen gut bekannt, die diesem Umstand Rechnung tragen<sup>3)</sup>. Vorversuche mit derartigen gepackten Systemen

<sup>3)</sup> H. SVENSSON & I. BRATTSTEN, *Arkiv Kemi* **1**, 401 (1949); J. R. CANN *et al.*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1603 (1949); W. GRASSMANN & K. HANNIG, *Naturw.* **37**, 397 (1950); E. L. DURRUM, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4877 (1951); H. H. STRAIN *et al.*, *Anal. Chemistry* **23**, 816 (1951); **26**, 267 (1954); *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6154 (1952); K. HANNIG, *Hoppe-Seyler's Ann.* **311**, 63 (1958). Vgl. auch M. LEDERER, *Paper Electrophoresis*, Amsterdam 1957; CH. WUNDERLY, *Die Papierelektrophorese*, Aarau 1954.

haben gezeigt<sup>4)</sup>, dass sie bei grösseren Durchsätzen für fokussierende Ionenaustausch-Trennung nicht brauchbar sind, weil bei hohen Feldstärken, Elektrolyt-konzentrationen und damit grosser Energiedissipation/Volumeneinheit gearbeitet werden muss. Vor kurzem haben R. DOBRY & R. K. FINN<sup>5)</sup> eine Strömungsapparatur für gewöhnliche Elektrophorese ohne Packung beschrieben. Obwohl wir ein anderes Ziel verfolgen, liegen der von uns entwickelten Apparatur z. T. ähnliche Überlegungen zugrunde, die verschieden und nach unserer Meinung vorteilhaft gelöst worden sind. Wir möchten daher schon jetzt kurz über unsere Experimente berichten, da sie auch für die makropräparative Elektrophorese Bedeutung haben können.

3. Die Vorrichtung besteht aus Dosierteil, Trennsystem und Entnahmeteil, die auf Fig. 5 schematisch dargestellt sind.

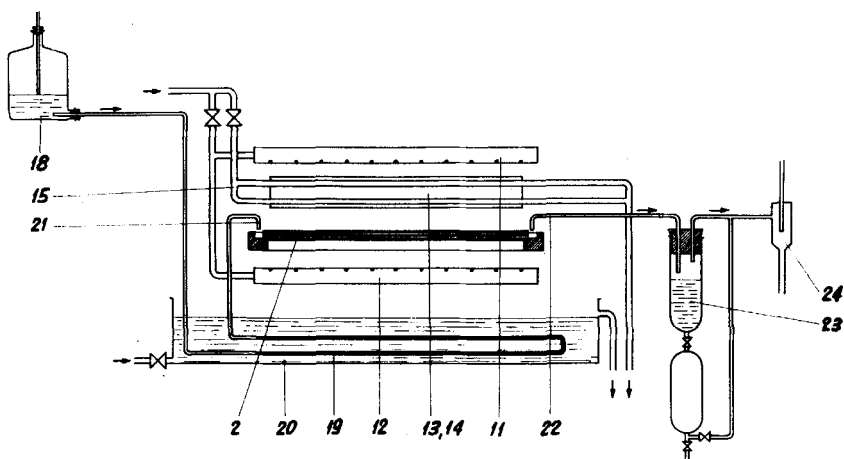


Fig. 5

Schematische Übersicht des Trennapparates. Links Speisesystem mit MARIOTTE'scher Flasche und Kapillare; in der Mitte das Trennsystem mit Kühlanlage; rechts das Auffangsystem (die Zeichnung enthält bei der MARIOTTE'schen Flasche und beim Auffangsystem kleine, offensichtliche Fehler)

<sup>4)</sup> *Versuche FI3*: ähnlich der Anordnung von H. STRAIN: Papierstreifen 40 mm breit, 100 mm lang inkl. Fransen, der in einem Benzolkühlbad hängt und auf beiden Seiten von geschlitzten Kohle-Elektroden flankiert wird. Auf die obere Kante tropfen in zweckmässigen Abständen von der Anode zur Kathode 0,5-m. oder 0,1-m. HCl, das Trenngut von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  je 0,025-m., 0,1- oder 0,3-m.  $\{\text{Na}_2\text{HX}\}$  auf. Bei 400 V = 50 mA fliessen Cu und Co an getrennten Zacken herunter, deren Abstand 12 mm beträgt, Zonenbreite ca. 4 mm. Verweilzeit im elektr. Feld ca. 10 min; die Trennung ist schon in 1/3 der Höhe, d. h. nach weniger als 2 cm beendet. Mikropräparative Anwendung ist möglich.

*Versuche FI4*: zwei Glasplatten  $50 \times 80$  mm, 4,5 mm Abstand mit Glaswolle gefüllt, längs der längeren Kanten zwei Kohlenstift-Elektroden; sonst wie FI3. Fliessgeschwindigkeit 4,5 ml/min entsprechend 2 cm/min, d. h. 4 min Verweilzeit im elektr. Feld. 60 V Spannung, 2,5 Amp. Trennung:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  laufen getrennt heraus, ohne freie Zwischenzone.

<sup>5)</sup> R. DOBRY & R. K. FINN, *Science* **127**, 697 (1958).

*Dosierteil:* Trenngut-, Komplexbildner-, Komplexerzstörer- und Elektrodenraumflüssigkeiten strömen aus insgesamt 7 MARIOTTE'schen Flaschen 18 durch je eine Kapillare 19 von ca. 0,5 mm Durchmesser und 80 cm Länge im gleichmässig temperierten Kühlbad 20 bei 21 in das Trennsystem 2. Die Dosierung kann durch den hydrostatischen Druck an den Kapillaren innerhalb weiter Grenzen geändert werden.

*Trennsystem:* Die Flüssigkeiten fließen durch die Einheit 2, die unten genauer beschrieben ist, und werden dabei zwischen den Elektroden 13, 14 einem elektrischen Feld ausgesetzt. Die Stromwärme wird durch die Brausen 11 und 12 sowie durch die Kühlrohre 15 abgeführt.

Der *Entnahmeteil* besteht aus 15 Kapillaren 22, die mit ebensovielen Unterdruckprobensammlern 23 verbunden sind, von denen 13 an einer gemeinsamen Leitung durch die Wasserstrahlpumpe 24 auf etwa 100 Torr gehalten werden. Die Elektrodenraumsammler werden gesondert evakuiert.

4. Der Aufbau des *Trennsystems* geht aus den Fig. 6–9 hervor. Fig. 6 zeigt den Querschnitt: zwei 0,5–0,8 mm dicke Glasplatten 1 60 × 315 mm im Abstand von 1 mm spannen den Trennraum auf. In diesem befinden sich die schmalen Leitwände 2 aus Filterkartonstreifen, Akkumulator-Separatoren<sup>6)</sup> oder porösem thermoplastischem Kunststoff (Teflon,

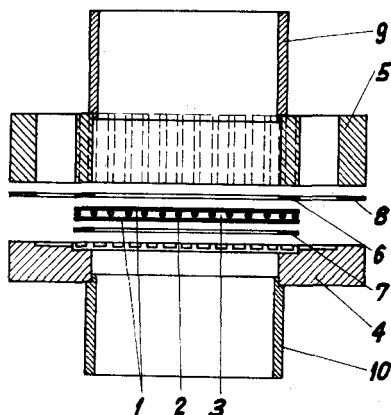


Fig. 6

Querschnitt durch das Trennsystem

1, 2, 3 Glasplattenpaket mit Leitwänden 2 (mit rechteckigem, nicht rundem Querschnitt) und Kanälen 3; 6, 7, 8 Gummidichtungen; 4, 5 Boden und Rahmen aus Plexiglas; 9, 10 Sprühschutzeinrichtungen

Millipore n. ä.). Der erste und letzte dieser Streifen bestehen aus 1,2 mm dicken Paragummistücken von 1 cm Länge mit Zwischenräumen von 1 cm. 3 sind 13 3 mm breite Trennkanäle, durch die die Flüssigkeiten in viskoser Weise strömen. Das Trennpaket wird durch Boden 4 und Rahmen 5 aus Plexiglas und den beiden Paragummidichtungen 7, 6, 8 flüssigkeitsdicht eingespannt. Dadurch entstehen gleichzeitig die Elektrodenräume und die Einfüll- und Entnahmeöffnungen, wie aus Fig. 7 (Bodenplatte) und Fig. 8 (Rahmen) und aus der perspektivischen Darstellung Fig. 9 hervorgeht. Aus der Bodenplatte 4, Fig. 7, von  $95 \times 345 \times 11$  mm<sup>3</sup> ist eine rechteckige Öffnung *a* von  $50 \times 305$  mm<sup>2</sup> herausgefräst. Daran schliesst ein 5 mm breiter und 1,5 mm tiefer Rand *b* an, in den Gummidichtung und Glasplatte eingelegt werden, vgl. Fig. 6. Elektrodenräume *c* und Kanalnuten *d*, *e*, *f* sind bis auf

<sup>6)</sup> Auf dieses Material machte uns Herr Dr. J. HELLER aufmerksam. Der AKKUMULATORFABRIK OERLIKON danken wir für die Überlassung einiger grosser Separatorholzplatten. Die Firma SCHLEICHER & SCHÜLL (Feldmeilen) stellte uns in dankenswerter Weise einige Sorten Filterkartons zur Verfügung.

diese Höhe eingefräst, so dass Rippen *g* bestehen bleiben, die gleich der Trennraumböhe und Deckglasplattendicke, zusammen 1,8 mm, hoch sind. Die Seitenwände werden beim Zusammenbau an diese Rippen dicht angeschlossen. Auf das Glasplattenpaket wird die zweite Gummidichtung *6,8* gelegt, die genau die Form des Rahmens Fig. 8 hat mit den Öffnungen *a*  $50 \times 305 \text{ mm}^2$ , *b*  $10 \times 335 \text{ mm}^2$ , *c*  $7 \times 10 \text{ mm}^2$ , *d*  $21 \times 10 \text{ mm}^2$ , *e*  $3 \times 10 \text{ mm}^2$ . Der Rahmen ist 18 mm hoch und wird durch 14 Schrauben mit Trennpaket und Boden zusammengehalten. *9* und *10* sind Sprühschutz-Aufsätze. Aus den Brausen *11* und *12* wird das Kühlwasser in kräftigen Strahlen auf die Glasplatten gespritzt. Die Platinanode *13* und Nickelkathode *14* (Fig. 9) hängen an Plexiglasisolatoren in die Elektrodenräume *16* und *17* hinein. Je zwei  $3 \times 0,2 \text{ mm}$  Glasrohre *15* führen Kühlwasser durch die Elektrodenräume.

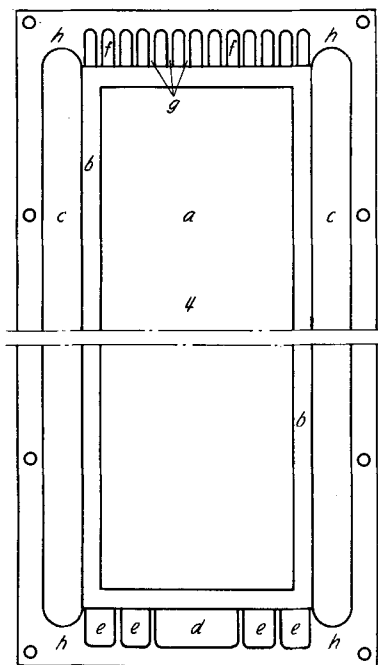


Fig. 7

Bodenplatte 11 mm dick; *a* Öffnung, *b* 3,5 mm tief von *h* aus eingefräst, *c* ca. 1,8 mm tief eingefräst für Elektrodenräume, *d, e, f* 1,8 mm tiefe Aussparungen für Speise- und Entnahmeöffnungen, *g* Stege zum Anschluss an die Leitwände

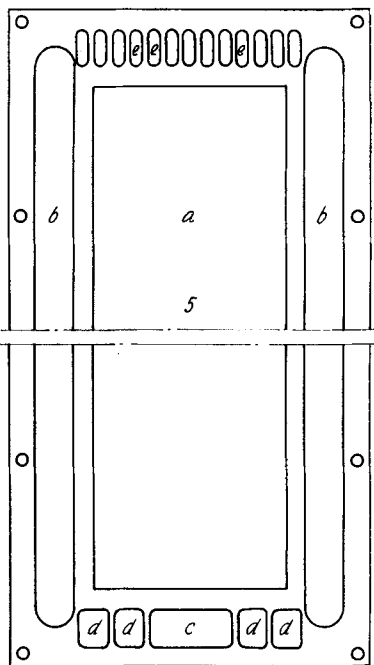


Fig. 8

Rahmen 18 mm dick; *a* Öffnung, *b* Schlitz passend auf die entsprechende Vertiefung auf Fig. 7, *c, d, e* Löcher für die Speise- und Entnahmeleitungen

*5. Hydrodynamische Bedingungen.* Die Trennkanäle von  $3 \times 1 \text{ mm}^2$  Querschnitt werden von glatten Glaswänden und scharf geschnittenen Leitwänden begrenzt. Bei der verwendeten mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 6–10 cm/min ist eine rein laminare Strömung mit schön ausgebildeter parabolischer Geschwindigkeitsverteilung zu beobachten. Beim elektrischen Stromdurchgang mit einer mittleren Energiedissipation von 25 W/ml, die durch die Glaswände abgeführt wird, entsteht eine kaum merkliche Konvektion quer zur Strömungsrichtung, die weder das POISEUILLE'sche Strömungsprofil noch die Konzentrationsgradienten in der Feldrichtung über die Kanalbreite ausgleicht. Die Flüssigkeitsströmung füllt den ganzen Kanalquerschnitt und erfolgt mit einem sehr kleinen hydro-

statischen Überdruck von der Ordnung mm Flüssigkeitssäule. Da die Kanäle durch recht hohe Strömungswiderstände gegeneinander abgeschlossen sind, stellen sie unabhängige Strömungssysteme dar. Nur auf der Speiseseite des Apparates sind je zwei oder fünf Kanäle zur Vereinfachung zusammengefasst. Dies hat sich jedoch nicht besonders bewährt, da dann durch die gemeinsame Speisestelle ein elektrischer Querstrom fliesst, der hin und wieder zu Störung Anlass gibt. Die Entnahme erfolgt für jeden Kanal einzeln. Hierbei wird für alle das gleiche Absaugniveau eingehalten, so dass bei gut horizontiertem Apparat die Strömungs- durch die Zutropf-Geschwindigkeit bestimmt wird.

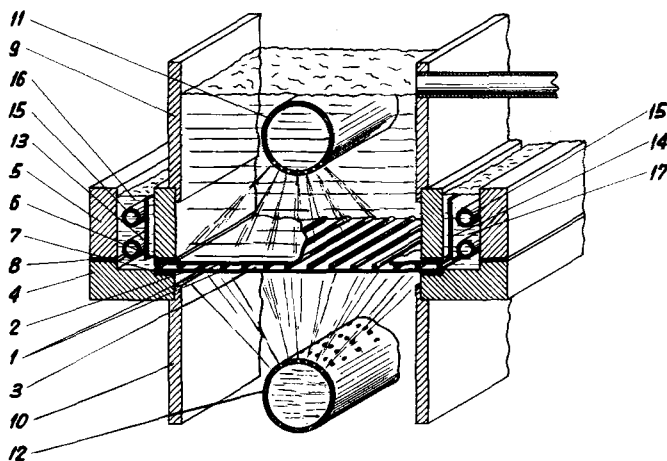


Fig. 9

Perspektivischer Schnitt; 1, 2, 3 Trennsystem mit Leitwänden und Kanälen; 4, 5, 9, 10 Boden, Rahmen und Sprühschutz; 6, 7, 8 Gummidichtungen; 11, 12 Kupferrohre als Brausen für Kühlwasser; 13 Platin-, 14 Nickelelektrode; 15 Rohre mit Kühlwasser; 16, 17 Elektrodenräume

**Wärmeableitung:** Die Arbeitstemperatur des Trennmilieus soll wesentlich höher als Zimmertemperatur sein, damit die Löslichkeit entstehender oder eingeführter Komplexsalze und Komplexbildnersäuren möglichst gross ist. Bei 90° im Innern und 10° Kühlwassertemperatur erhält man einen Temperaturgradienten von 1000°/cm an der Glasplatte. Damit können im Maximum etwa 2 kW Stromwärme abgeführt werden. Bei kleinerer elektrischer Leistung wird die Kühlung so gedrosselt, dass eine optimale Betriebstemperatur herrscht.

**Elektrische Speisung:** Gegenwärtig wird ein variacgespiesener Zweiphasen-Doppelweg-Gleichrichter mit 220 V Ausgangsspannung bei 12 Amp. benutzt. Die Gleichspannung wird nicht geglättet, doch empfiehlt sich das bei Dauerbetrieb wegen der Verminderung der Stromwärme um ca. 20% bei gleicher mittlerer Feldstärke. Die Elektrodenräume werden dauernd mit ca. 1-m. HCl bzw. einer {NaOH}- oder {NaAc}-Lösung gespült, so dass die Elektrolyseprodukte den pH-Gradienten nicht verändern können.

**6. Chemische Trennbedingungen und Versuchsergebnisse.** – 6.1. Als 1. Modellgemisch wurde wie bei früheren analytischen Versuchen<sup>1)</sup> Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> je 0,025-m. gewählt. Komplexbildner waren gleichzeitig Nitritotriacetat {Na<sub>2</sub>HX} und Acetat, Komplexzerstörer (KZ) war eine 1,0-m. HCl-Lösung. Die Zusammensetzung des Trennmediums (TG) wurde nach sorgfältigen, systematischen analytischen Versuchen folgendermassen gewählt<sup>7)</sup>: die Co, Cu-Mischung enthielt

<sup>7)</sup> Auf diese Versuche werden wir in anderem Zusammenhang eingehen.

0,06-m.  $\{\text{NaAc}\}$  und zwischen 0,03 und 0,05-m.  $\{\text{Na}_2\text{HX}\}$ , die Komplexbildner-Lösung (KB) 2,5-m.  $\{\text{NaAc}\}$ , 0,5-m. HAc und kein Komplexon. Die Trennung erfordert also nur etwas mehr als die Hälfte des vorhandenen Metallionen-Äquivalents an Komplexon.

Der Grund dazu liegt in der folgenden merkwürdigen Erscheinung:  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  werden durch Acetation allein scharf fokussiert<sup>8)</sup>, liegen aber unmittelbar nebeneinander. Wenn man ein Cu/Co-Gemisch mit  $\{\text{Na}_2\text{HX}\}$  bei beliebigem pH-Wert titriert und während dem Fortschritt der Titration Probetröpfchen herausnimmt und diese der Fokussierung unterwirft, so stellt sich eine zweite scharfe Kupferlinie ein, die bei üblichen Bedingungen etwa 12 mm gegen das saure Ende des pH-Gradienten verschoben ist. Diese wächst auf Kosten der ersten solange, bis eine dem  $\text{Cu}^{2+}$  äquivalente Komplexonmenge anwesend ist, worauf die Acetat-fokussierte Linie verschwindet (vgl. Fig. 10).

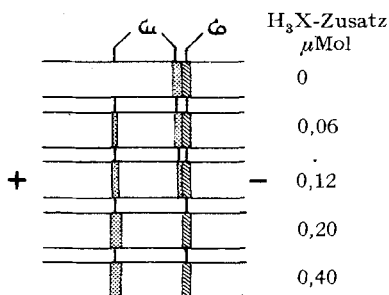


Fig. 10

Fokussierung von  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ . Komplexzerstörer: 0,1 bis 1-m. HCl; Komplexbildner: 0,4 bis 2-m.  $\{\text{NaAc}\}$ , HAc (4:1); Trenngut: 0,2  $\mu\text{Mol}$   $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2  $\mu\text{Mol}$   $\text{Co}^{2+}$  (je ca. 10  $\mu\text{g}$ ) und variable Zusätze von  $\text{H}_3\text{X}$ . Diese bewirken eine Doppelfokussierung des Kupfers. Die Linienintensitäten rechte/linke Linie verhalten sich wie  $[(\text{Cu}) - (\text{X})]/[\text{X}]$ , so dass bei  $[\text{Cu}] = [\text{X}]$  nur noch die linke Linie auftritt. Die gezeichneten Linien sind ungefähr doppelt so breit wie die beobachteten

Gibt man nun weiter Komplexon hinzu, so stellt sich keine Änderung mehr ein, da  $\text{Co}^{2+}$  weiterhin als Acetato-Komplex fokussiert wird; denn das Komplexon wandert bis zu seinem Fokussierungs-pH-Wert, der bei oder in der Nähe desjenigen von  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuX}^-$  liegt. Erst bei kontinuierlichem  $\text{HX}^{2-}$ -Nachschub aus dem Kathodenraum und dadurch entstehendem ausgedehnten  $\text{X}^{3-}$ -Gradient vermag  $\text{Co}^{2+}$  einen  $\text{Co}^{2+}/\text{CoX}^-$ -Fokus zu bilden<sup>9)</sup>. Diese Erscheinung hat zur Folge, dass eine dem  $\text{Cu}^{2+}$  äquivalente Komplexonmenge für die Trennung des Cu/Co-Gemischs genügt. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei dreiwertigen Ionen vor,  $\text{Fe}^{3+}$  und Seltene Erdionen. Aus einer Reihe von Versuchen sei der folgende typische beschrieben:

Vp 11/12 (24. 12. 57). Elektrische Bedingungen:  $U_{\text{max}}$  216 V;  $J_{\text{max}}$  2 Amp.; im Mittel: 80–100 V/2 Amp. Energiedissipation, 160–200 W.

Verweilzeit des Trenngutes im System: 5 min.

<sup>8)</sup> Helv. 40, 232 (1957).

<sup>9)</sup> Dieses Phänomen erlaubt elegante Mikrobestimmungen von Kationen, worauf der eine von uns mit Herrn H. J. STREIFF zurückkommen wird.

Mittlere Strömungsgeschwindigkeit für alle Kanäle: 6 cm/min oder 0,18 ml/min-Kanal.  
Trenngutstrom:  $5 \cdot 0,18 = 0,9$  ml/min durch Kanäle 5, 6, 7, 8, 9 (von Anode aus nummeriert).

KZ-Lösung: durch Anodenraum und Kanäle 1, 2, 3, 4.

KB-Lösung: durch Kathodenraum und Kanäle 10, 11, 12, 13.

Ergebnis: von der 9. min an konnte aus Kanal 4 reines Kupfer und aus Kanal 6 reines Kobalt kontinuierlich entnommen werden. Der Inhalt von Kanal 5 war farblos, enthielt aber geringe Spuren von  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Innerhalb von Kanal 4 wurde  $\text{Cu}^{2+}$  auf der anodenseitigen Hälfte in einem etwa 1 mm breiten Stromfaden angereichert, was darauf hinweist, dass die Kanalbreite noch erheblich verringert werden sollte, damit das Auflösungsvermögen der Trennung ausgenützt wird. Das stationäre Trennbild zeigt nach Beobachtung Fig. 11. Die Einstellung der Trennung ist also schon in der Hälfte des Apparates vollständig, so dass der doppelte Durchsatz zu einer gleichbleibenden Trenngüte führt. Aus dem Vakuum-Anfänger des 4. Kanals schied sich der Kupferkomplex aus der stark sauren Lösung schön kristallin und rein nach kurzem Stehen aus. Die Trennung wurde über 1,5 Std. verfolgt und dann abgebrochen, da sich an den Betriebsbedingungen keine Änderungen ergaben.

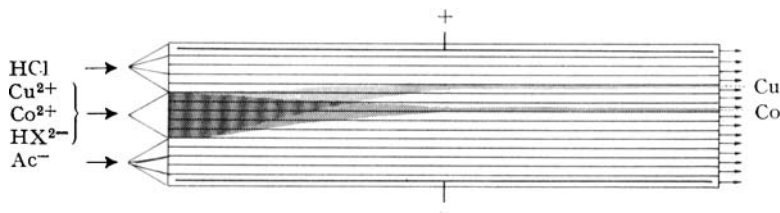


Fig. 11

Kontinuierliche Trennung des Modellgemischs Cu/Co. Kanal 1–4: 1-m. HCl; Kanal 5–9: 0,025-m.  $\text{Cu}^{2+}$ ; 0,025-m.  $\text{Co}^{2+}$ ; 0,03 bis 0,05-m.  $\text{HX}^{2-}$ ; Kanal 10–13: 2-m.  $\{\text{NaAc}\}$ , 0,5-m. HAc. Von der Hälfte des Apparates an strömen Cu und Co in getrennten Kanälen und können am rechten Ende für sich aufgefangen werden

## 6. 2. Modellgemisch $\text{Cu}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{Sr}^{2+}$ .

Vp 13/14. Fokussierungsbedingungen<sup>7)</sup>: KZ: 1,0-m. HCl durch Anodenraum und Kanäle 1, 2, 3, 4; TG: 0,0167-m. je an  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ; 0,065-m.  $\text{HX}^{2-}$ ; 0,060-m.  $\{\text{NaAc}\}$  durch Kanäle 5–9; KB: 0,1-m.  $\text{HX}^{2-}$ ; 0,4-m. Na-Dichloracetat durch Kanäle 10–13 und Kathodenraum. Trennung bei ca. 2 Amp. entsprechend einer Stromdichte von 0,65 Amp./cm<sup>2</sup> und 120 bis 216 Volt. Strömungsgeschwindigkeiten wie bei Vp 11/12. Stationäre Trennergebnisse: die drei Komponenten sind gut angereichert in den Kanälen  $\text{Cu}^{2+}$ : 3, 4;  $\text{UO}_2^{2+}$ : 6, 7;  $\text{Sr}^{2+}$ : 8. Jedoch sind die Lösungen aus den anderen Kanälen nicht ganz trenngutfrei. Bei den verwendeten Konzentrationen treten schon im Trennsystem nach einiger Zeit Kristallite von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$ -Komplexen sowie von Nitrilotriessigsäure auf, die die Strömung behindern. Arbeitet man bei geringerer Kühlleistung und damit erhöhter Temperatur, so gehen die Kristalle z. T. wieder in Lösung. Präparative Trennungen unter der Verwendung von Komplexonen als Komplexbildner müssen wegen der Schwerlöslichkeit der entstehenden Verbindungen in saurem Milieu bei höherer Temperatur und verdünnten Lösungen, ca. 0,01-m., durchgeführt werden.

7. Auswertung: Der Durchsatz des Trenngutes beträgt beim Versuch Vp 11/12 0,9 ml/min, kann aber ohne Beeinträchtigung der Trenngüte auf 1,8 ml/min gesteigert werden, da eine Aufenthaltsdauer von 2,5 min bei einer mittleren Feldstärke von 15–20 V/cm und einer Breite der Einlaufzone von 21 mm genügt. Unter diesen Bedingungen werden kontinuierlich 0,0054 FG Metallionen/h getrennt. Der Verbrauch an Chemikalien zur Aufrechterhaltung



des Komplexbildungsgradienten und der Energieaufwand betragen pro FG getrennter Ionen an Komplexon: 0,5–0,6 FG, zurückgewinnbar; an {NaAc}: 50 FG; an HAC: 10 FG; an HCl: 20 FG; an Energie: 33 kWh/FG. Diese Zahlen haben selbstverständlich nur orientierenden Charakter. Die {NaAc}- und HCl-Mengen, durch die der pH- und Komplexbildungsgradient erzeugt werden, können auf die Hälfte verkleinert werden, ohne dass die Trennschärfe stark verändert wird. Durch Zusatz einer geringen Konzentration {NaOH} in die Kathodenraumlösung kann die {NaAc}-Menge weiter gesenkt werden.

Der Durchsatz wird erhöht durch Steigerung des Apparaturquerschnitts. Dann ist aber das Wärmeableitungsproblem andersartig zu lösen, wozu gegenwärtig beim Bau einer 5mal leistungsfähigeren Laborapparatur Erfahrungen gesammelt werden.

8. Da unsere Apparatur FI5 ohne weiteres auch für normale präparative Elektrophorese verwendet werden kann, ist ein Vergleich mit derjenigen von DOBRY & FINN<sup>5)</sup> interessant (s. Tabelle).

*Vergleich der Betriebs- und apparativen Parameter unseres Apparates mit demjenigen von DOBRY & FINN*

		DOBRY & FINN	FI5
Querschnitt inkl. Elektrodenraum	cm <sup>2</sup>	38,6	2,6
Effektive Länge	cm	100	30
Stromdichte	Amp./cm <sup>2</sup>	3,5·10 <sup>-4</sup>	0,65
Feldstärke	V/cm	6	20
Strömungsgeschwindigkeit	cm/min	6	6
Trenngutstrom	ml/min	5	2
Trenngutkonzentration	mol/l	< 10 <sup>-4</sup> (geschätzt)	0,05
Gesamtflüssigkeitsstrom	ml/min	ca. 230	15,5
Elektrische Leistung	W	ca. 6,3 für Elektrophorese	180 für fokussierenden Ionenaustausch
Kanalbreite	mm	3 am Ausgang	3 über die ganze Länge

Es ist kaum wahrscheinlich, dass DOBRY & FINN die Energiedissipation ihres Apparates wesentlich zu steigern vermögen, ohne dass dabei parasitäre Konvektion eintritt, die die Trennung verschlechtert. FI5 ist mit Dauerleistungen von 500 W betrieben worden.

Der Hauptunterschied der beiden Apparate besteht in der Verwendung von Leitwänden für die Strömung bei unserer Ausführung. Dadurch wird auch bei grossen Durchsätzen und elektrischen Leistungen eine vermischende Querkonvektion völlig unterbunden. Die Leitwände sollen möglichst dünn sein, damit erstens die in ihnen erzeugte Stromwärme gut abgeleitet werden kann;

zweitens durch die endliche Verweilzeit der Ionen im nichtströmenden Material beim Passieren der Wand keine Rückvermischung längs des Apparates eintritt; und drittens der elektrische Widerstand und die Gesamtbreite klein bleiben. Bei 20 V/cm Feldstärke sollten die Leitwände  $\leq 0,3$  mm dick sein. Dann braucht ein Ion zum Durchtritt gerade ungefähr 1 sec, in welcher Zeit es im Kanal 1 mm weiter strömen würde. Die elektrische Leitfähigkeit von Ionenlösungen in porösen Materialien – Filterpapier, Millipore, Porvic – ist nur unwesentlich kleiner als in der freien Flüssigkeit. Nur bei den Akkumulator-Separatorplatten ist der Widerstand bei den verwendeten Elektrolyten zu gross, so dass dieses Material gegenüber Filterkartonstreifen Nachteile besitzt.

Die Kanalbreite definiert die Fraktionsgrösse. Sie lässt sich beim FI5 kaum kleiner als 3 mm machen. Beim fokussierenden Ionenaustausch treten aber häufig Linienbreiten von 1 mm und darunter auf, so dass es sich lohnt, die zusätzliche Komplikation in Kauf zu nehmen, die mit einer Verkleinerung der Kanalbreite und einer Vermehrung der Anzahl der Kanäle verbunden ist.

Bei der Ausarbeitung der Versuchsbedingungen haben wir in weitestgehender Weise fokussierenden Ionenaustausch als qualitatives und halbquantitatives analytisches Hilfsmittel verwendet, womit eine rasche Einsicht in komplizierte Parameterfelder möglich war. Bei der Übertragung der auf Filterpapierstreifen gewonnenen Trennresultate auf die kontinuierliche Flüssigkeitstrennung ist auf die Löslichkeitsphänomene zu achten. Ausscheidung von Nitrilotriessigsäure und von Komplexverbindungen auf dem Papier stören den Trennprozess kaum, während in der Strömungsapparatur dadurch Schwierigkeiten auftreten. Mit dieser Einschränkung sind die Verhältnisse aber voll übertragbar.

Wir möchten der Firma J. R. GEIGY AG., Basel, für die Ermöglichung dieser Arbeit bestens danken. Den Herren Dr. J. HELLER und Ing. LOHSE der gleichen Firma danken wir für anregende Diskussionen und Herrn SCHWAB für die Reinzeichnung der Fig. 1 bis 9. Herr E. SPALINGER hat die feinmechanischen Arbeiten ausgeführt, wofür ihm und Herrn Prof. K. CLUSIUS, für die Benützung seiner Werkstatt, bestens gedankt sei.

#### SUMMARY

An apparatus for continuous separation of metal ions by focusing ion exchange has to provide (a) a homogeneous flow of suitable electrolytes normal to an electrical field, (b) efficient cooling devices, (c) feeding and withdrawal systems allowing constant and adjustable liquid-flows. The first requirement has been solved by a system of channels, separated from each other by ion-permeable diaphragmas and of such a size that internal convection currents produced by temperature gradients are viscously damped. Thin glass plates are forming the separation unit and allow a maximum heatflow of 2 kW. Capillary feeding and withdrawal lines under adjustable hydrostatic or aspirator-pressures give a reliable flow-pattern. Typical separations with  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}/\text{UO}_2^{2+}/\text{Sr}^{2+}$  model-mixtures are described in detail. The apparatus is suitable for macro-preparative electrophoresis and offers advantages in comparison with recently reported devices for similar purposes.