

Über Ionenaustauscharze mit komplexbildenden Ankergruppen. XIX¹⁾

Die Trennung von Aminosäuren an Schwermetallformen des Sarkosin-Harzes durch Wasserelution

Von R. HERING *) und K. HEILMANN **)

Mit 11 Abbildungen

Inhaltsübersicht

An einem Chelatharz mit Sarkosin-Ankergruppen, das mit Nickel- bzw. Kupferionen beladen war, wurden Gemische chemisch ähnlicher Aminosäuren getrennt. Als Elutionsmittel diente destilliertes Wasser. Besonders geeignet ist die „halbbesetzte Kupferform“ des Sarkosin-Harzes, bei der nur die Hälfte der Ankergruppen komplexgebunden vorliegt. Diese Beladungsform erfordert keine Regenerierung nach jeder Trennung. Das Eluat enthält nur Aminosäuren; es ist frei von Schwermetallionen.

1. Einleitung

Im Verlauf unserer Arbeiten über chelatbildende Ionenaustauscherharze wurde in dieser Arbeit versucht, die konkurrierenden Komplexbildungsgleichgewichte zwischen einem Ionenaustauscherharz mit Sarkosin-Ankergruppen, verschiedenen gelösten Aminosäuren und zweiwertigen Metallionen für die Trennung von Aminosäuregemischen nutzbar zu machen. Während alle bisher bekanntgewordenen Verfahren den amphoteren Charakter der Aminosäuren zur chromatografischen Trennung an Ionenaustauschersäulen ausnutzen¹⁻⁴, spielt im vorliegenden Falle das Komplexbildungsvermögen der Aminosäuren die entscheidende Rolle.

*) Neue Anschrift: Güstrow, Pädagogisches Institut, Lehrstuhl Chemie.

**) Neue Anschrift: Leuna-Merseburg, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

¹⁾ S. MOORE, W. H. STEIN u. D. H. SPACKMAN, *Anal. Chem.* **30**, 1190 (1958) und vorangehende Mitteilungen.

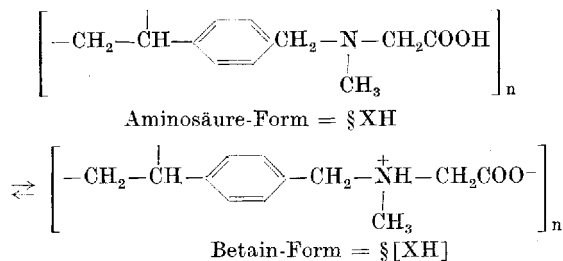
²⁾ P. B. HAMILTON, *Anal. Chem.* **32**, 1779 (1960) und vorangehende Mitteilungen.

³⁾ S. M. PATRIDGE u. Mitarb., *Biochem. J.* **49**, 153 (1951) und vorangehende Mitteilungen.

⁴⁾ D. L. BUCHANAN u. R. T. MARKIV, *Anal. Chem.* **32**, 1400 (1960).

2. Trennversuche am Sarkosin-Harz

Das von WOLF und HERING beschriebene Sarkosin-Harz⁵ wurde aus vernetzten, chlormethylierten Polystyrolperlen durch Umsatz mit Sarkosinester und anschließender Verseifung der Estergruppen synthetisiert. Es ist als N-polyvinylbenzyl-N-Methylaminoessigsäure aufzufassen. Wie bei den monomeren Aminosäuren hat man auch beim Sarkosin-Harz in der Neutralform ein Aminosäure-Betain-Gleichgewicht anzunehmen.



(§ = Harzgerüst = Polyvinylbenzyl-; X = Sarkosin-Ankergruppe)

Ausgehend von der Überlegung, daß die Betain-Form der Sarkosin-Ankergruppe mit den Betain-Formen monomerer, gelöster Aminosäuren bis zu einem gewissen Grade „Kopf-Schwanz-Anlagerungen“ verschiedener Bindungsfestigkeit zu bilden vermögen, versuchten HERING und TRENNE⁶) Glyzin und β -Alanin an der Neutralform des Sarkosin-Harzen durch Wasserelution zu trennen. Unter diesen Bedingungen erfolgte jedoch keine Trennung. Um das Gleichgewicht weiter nach der Betain-Seite zu verschieben, wurde daraufhin das Glyzin- β -Alanin-Gemisch in 0,1 N KCl gelöst, auf die Sarkosin-Harz-Säule gegeben und mit 0,1 N KCl eluiert. Die resultierende schwache Trennung der beiden Aminosäuren bestätigte zwar die Richtigkeit unserer Vorstellungen, reichte aber für eine wirksame Trennung noch nicht aus. Eine quantitative Trennung von Glyzin und β -Alanin wurde von HERING und TRENNE schließlich dadurch erreicht, indem an Stelle der Neutralform der Nickelkomplex des Sarkosin-Harzes eingesetzt wurde.

Vorliegende Arbeit zeigt nun, daß die Schwermetall-Komplexformen des Sarkosin-Harzes, insbesondere die gesättigte Nickelform und die halbgesättigte Kupferform befähigt sind, chemisch ähnliche Aminosäuren säulen-chromatographisch zu trennen.

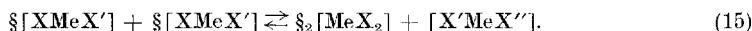
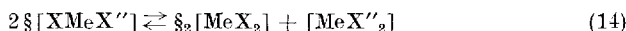
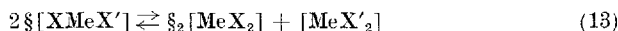
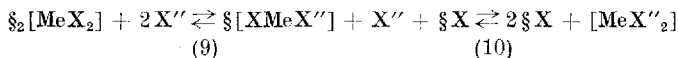
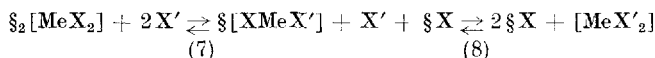
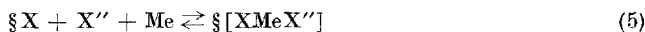
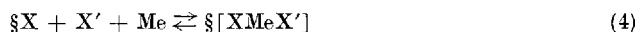
3. Theorie der Trennwirkung

Zur Erklärung des Trenneffektes dienen die nachfolgend aufgeführten Komplexbildungsgleichgewichte zwischen dem Sarkosin-Harz (§X), gelö-

⁵) L. WOLF u. R. HERING: Chem. Techn. **10**, 661 (1958).

⁶) R. HERING u. K. TRENNE: Diplomarbeit von K. TRENNE, Leipzig 1963, unveröffentlicht.

sten monomeren Aminosäuren (X' und X'') und zweiwertigen Metallionen (Me). Unter der Voraussetzung, daß Aminosäuren mit zweiwertigen Schwermetallionen (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) nur beständige 1:2-Komplexe bilden können, die 1:1-Komplexe hingegen wegen ihrer Unbeständigkeit vernachlässigbar sind, stehen in einem System, bestehend aus zwei gelösten Aminosäuren (X' und X''), einer hochpolymeren Aminosäurekomponente ($\S X$) und einem zweiwertigen Metallion (Me) außer den Komplexbildungsgleichgewichten (1)–(6) in besonderem Maße die Umkomplexierungsgleichgewichte zwischen freien Aminosäuren und Aminosäurekomplexen, (7)–(12), sowie die Umkomplexierungsgleichgewichte unter den Aminosäurekomplexen selbst, (13)–(15), zur Diskussion. Der Übersichtlichkeit halber bleiben die an der Komplexbildung beteiligten Wasserstoffionen unberücksichtigt.



Nach dieser Zusammenstellung sind im Gleichgewicht verankerte und freibewegliche Aminosäuren, ($\S X$, X' , X''), verankerte und freibewegliche 1:2-Komplexe mit einer Aminosäurekomponente, ($\S_2[MeX_2]$, $[MeX'_2]$, $[MeX''_2]$), sowie verankerte und freibewegliche 1:2-Mischkomplexe, ($\S [XMeX']$, $\S [XMeX'']$, $[X'MeX'']$), vorhanden. Jeder Komplex hat seine eigene, von den anderen verschiedene Stabilität, und dies sollte im Elutionsprozeß die erste Ursache für den Trenneffekt sein.

Werden mehr als zwei Aminosäuren aufgegeben, so vergrößert sich natürlich entsprechend die Zahl der möglichen Gleichgewichte.

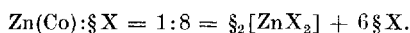
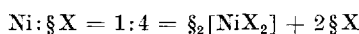
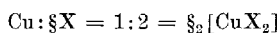
Wenn die Gleichgewichte (6), (11), (12) und (15) in größerem Umfang auftreten, d. h. gelöste Mischkomplexe von relativ höherer Stabilität vor-

handen sind, ist keine vollständige Trennung zu erwarten (vgl. Abb. 7), weil auf diese Weise jeweils zwei verschiedene Aminosäuren in einer Komplexmolekel gebunden sind und in dieser Form im Eluat erscheinen.

Sind sämtliche Sarkosin-Ankergruppen als 1:2-Komplexe gebunden (gesättigte Kupferform), so sind die Reaktionen (7)–(12) nicht am Gesamtgleichgewicht beteiligt, weil hierfür freie Sarkosin-Ankergruppen erforderlich sind. Zwar werden bei Aufgabe des Aminosäure-Gemisches im obersten Teil der Säule nach (7)–(10) freie Sarkosin-Ankergruppen gebildet, gleichzeitig aber wandeln sich die unkomplexierten gelösten Aminosäuren in freibewegliche Komplexe, (8) und (10), oder Mischkomplexe, (11) und (12), um. Letztere wandern in der Säule nach unten und treffen dort ausschließlich auf komplexierte Ankergruppen, so daß die wichtigen Gleichgewichte (7)–(12) dort nicht mehr möglich sind. In diesem Falle erscheinen die Aminosäuren fast ausschließlich in komplexierter Form ($[\text{MeX}'_2]$, $[\text{MeX}''_2]$, $[\text{X}'\text{MeX}'']$) im Eluat. An der gesättigten Kupferform des Sarkosin-Harzes, bei der praktisch alle Sarkosin-Ankergruppen als 1:2-Komplexe gebunden sind, kann diese Erscheinung beobachtet werden.

4. Einfluß des Beladungsgrades

Die Versuchsreihe wurde mit der gesättigten Nickelform des Sarkosin-Harzes begonnen. Um den Einfluß des komplexbildenden Metallions auf die Trennwirkung zu beobachten, wurden die Trennversuche auch mit den gesättigten Kupfer- Zink- Kobalt- bzw. Mangan-Formen des Sarkosin-Harzes durchgeführt. Dabei ergab sich, daß an diesen Metallformen die Trenneffekte durchwegs geringer waren als an der gesättigten Nickelform. Um die Ursache für diese Erscheinung zu finden, müssen zunächst die gesättigten Zustände dieser Metallformen des Sarkosin-Harzes hinsichtlich des Beladungsgrades betrachtet werden. Für die genannten Metallionen besitzt das Sarkosin-Harz sehr unterschiedliche Sättigungskapazitäten⁶.



Es lag daher der Schluß nahe, daß nicht die Metallionenart, sondern vielmehr der Beladungsgrad für den Trenneffekt ausschlaggebend ist. In der gesättigten Nickelform ist gerade die Hälfte der Sarkosin-Ankergruppen als 1:2-Komplex gebunden, während die andere Hälfte in der freien Neutralform vorliegt. Diese halbbesetzte Metallform ist demnach für die Trennung am geeignetsten. Deshalb wurde auch die halbbesetzte Kupferform, deren Beladungsgrad dem der Nickelform entspricht, hinsicht-

lich ihrer Trennwirkung untersucht. Die Trennerfolge waren hierbei noch besser als an der Nickelform.

HERING und NESKE⁷⁾ führen die starken Kapazitätsunterschiede des Sarkosin-Harztes für die erwähnten Metallionen auf die Stabilität der entstehenden 1:2-Komplexe und die bei ihrer Bildung freiwerdende Energie, aus der die zur 1:2-Komplexbildung notwendige Deformation der Polystyrolketten bestritten werden muß, zurück. Nach dieser Theorie kann sich ein doppeltverankerter 1:2-Komplex, $\S_2[\text{MeX}_2] = \S - [\text{X} - \text{Me} - \text{X}] - \S$ nur dann bilden, wenn die bei der Komplexbildung freiwerdende Energie ausreicht, die Polystyrolkette ausreichend zu deformieren, d. h. die verankerten Sarkosinmolekeln in den Komplexverband zu zwingen. Während der Kupferkomplex genügend Energie liefert, um sämtliche Sarkosin-Ankergruppen an der Komplexbildung zu beteiligen, reicht beim Nickel, Kobalt und Zink die Energie nur für diejenigen Ankergruppen, bei denen bereits eine günstige Konstellation zur 1:2-Komplexbildung vorliegt.

Die Sättigung der letztgenannten Metallformen bedeutet, daß die zuletzt adsorbierten Metallionen ihre gesamte freiwerdende Komplexbildungsenergie zur Deformation aufwenden müssen. Somit ist dieser Teil der Metallionen verhältnismäßig labil gebunden und wird durch monomere Aminosäuren, die die Deformation durch Mischkomplexbildung ($\S [\text{XMeX}']$, $\S [\text{XMeX}'']$), sofort aufheben, (7) und (9), verhältnismäßig leicht als Komplexe ($[\text{MeX}'_2]$, $[\text{MeX}''_2]$, $[\text{X}'\text{MeX}'']$), eluiert, (8) und (10). Die unkomplexierten Sarkosin-Ankergruppen können mit den wandernden Aminosäurekomplexen lediglich verankerte Mischkomplexe bilden, (8) und (10), diesen jedoch nicht das gesamte Metall nach (7) und (9) unter Bildung von $\S_2[\text{MeX}_2]$ entziehen.

Anders hingegen liegen die Verhältnisse an der halbbesetzten Kupferform. Hier existiert der labil gebundene Kupferanteil nicht, weil das Harz nur zur Hälfte beladen und somit der Sättigungszustand nicht erreicht ist. In diesem Falle wird die Gleichgewichtslage wesentlich weniger durch die Deformationsenergie beeinflusst, d. h. (7) und (8) sowie (9) und (10) liegen stärker auf der Seite der verankerten Komplexe, wobei außer der Bildung von verankerten Mischkomplexen auch die Bildung von $\S_2[\text{CuX}_2]$ möglich ist.

Experimentell drückt sich dies durch erhöhte Trennwirkung, ein nahezu kupferfreies Eluat und ein geringeres Elutionsvolumen aus.

⁷⁾ R. HERING u. P. NESKE, Diplomarbeit von P. NESKE, Leipzig 1964.

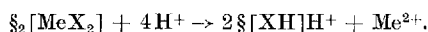
5. Experimentelles

5.1. Sarkosin-Harz

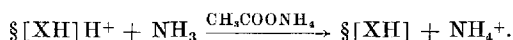
Das verwendete Sarkosin-Harz wurde aus Polystyrolperlen, die mit 0,5 Gewichtsprozent Divinylbenzol vernetzt und bis zu einem Chlorgehalt von 19,8% chlormethyliert waren, hergestellt. Die Korngröße betrug 0,2 bis 0,5 mm Durchmesser⁵⁾.

5.2. Herstellung der Neutralform des Sarkosin-Harzes

Nach jedem Trennversuch (ausschließlich der Versuche mit der halbbesetzten Kupferform) wurde das Metallion mit 2 NHCl vom Harz eluiert, wobei die hydroazide Form des Sarkosin-Harzes entsteht ($\text{§}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOH} = \text{§}[\text{XH}]\text{H}^+$).



Das Harz wird anschließend aus der Säule entfernt, und zur Umwandlung in die Neutralform mit Ammoniumazetatlösung behandelt. Unter Rühren setzt man so lange verdünnte Ammoniaklösung hinzu, bis die Lösung nahezu neutral reagiert.



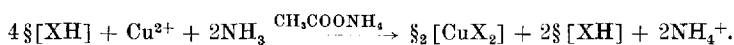
Schließlich wird noch 3–4mal mit Wasser dekantiert.

5.3. Herstellung der gesättigten Metallform

Die Neutralform des Sarkosinharzes wird in eine Säule mit Frittenboden gefüllt und mit etwa 250 ml Wasser gewaschen. Dann wird eine etwa 0,2 M Metallnitratlösung, die mit dem etwa zehnfachen Überschuß an Ammoniumazetat gepuffert ist, aufgegeben. Nach dem Durchbruch der Metallsalzlösung wird mit etwa 1,5 l destilliertem Wasser gewaschen. Da bei der Beladung mit Schwermetallionen das Harz beträchtlich schrumpft, ist es ratsam, die Beladung nicht in der Chromatografiersäule vorzunehmen, sondern das beladene und gewaschene Harz erst zum Schluß in diese einzufüllen.

5.4. Herstellung der halbbesetzten Kupferform

Die Hälfte der Sättigungskapazität der zu verwendenden Sarkosin-Harzprobe an Kupfernitrat (hier 6,3 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ auf 100 ml der Neutralform) wird mit der Neutralform in einem 1-l-Becherglas zusammengegeben und mit dem zehnfachen Überschuß Ammoniumazetat versetzt. Unter Rühren wird die bei der Komplexbildung freiwerdende Säure so lange durch Ammoniakzugabe neutralisiert, bis schließlich bei pH 7 kein Kupfer in der überstehenden Lösung mehr nachweisbar ist.



Diese halbbesetzte Kupferform wird in die Chromatografiersäule gefüllt und reichlich mit destilliertem Wasser gespült.

5.5. Aminosäuren

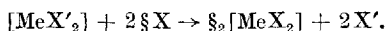
Die verwendeten Aminosäuren hatten die Qualitätsbezeichnung „chromatografisch rein“ bzw. „reinst“, und stammten vom VEB Berlin-Chemie, Berlin-Adlershof. Vor Gebrauch wurde deren Reinheit papierchromatografisch kontrolliert.

5.6. Analyse der Eluatfraktionen

Die Bestimmung der Aminosäuren im Eluat erfolgte nach der von MATTHIAS⁸⁾ angegebenen Methode der Keilstreifenpapierchromatografie. Durch visuelle Intensitätsschätzung der Farbzonen wurde eine halbquantitative Auswertung, die auf die Gesamtmenge der verwendeten Aminosäurekomponente bezogen wurde, vorgenommen. Die Resultate sind in Abb. 1–11 wiedergegeben.

5.7. Apparatur

Die thermostatierbare Trennsäule hatte bei allen Versuchen eine Länge von 1150 mm und einen Durchmesser von 9 mm. Dieser eigentlichen Chromatografiersäule war noch eine kurze, 80 mm lange Säule, die die Neutralform des Sarkosinharzes enthielt, nachgeschaltet. Unter Ausnutzung einer Methode von HERING⁹⁾ hatte diese zweite Säule die Aufgabe, die nach (2), (3), (6), (8) und (10)–(15) im Eluat zu erwartenden gelösten Aminosäurekomplexe, die den papierchromatografischen Nachweis der Aminosäuren gestört hätten, quantitativ zu zerlegen und die Metallionen an der Neutralform des Sarkosin-Harzes zurückzuhalten. Dadurch gelangten die Aminosäuren metallfrei ins Eluat.



Wie wir festgestellt haben, eignet sich für die Komplexzerlegung noch besser das IDE-Harz⁹⁾, das wesentlich stabilere Komplexe als das Sarkosin-Harz bildet und infolgedessen nur als 20 mm dicke Schicht nachgeschaltet zu werden braucht. Man verwendet die Neutralform des IDE-Harzes, d. h. die Mononatriumform der Iminodiessigsäure-Ankergruppen.

Eine ausreichend konstante Fließgeschwindigkeit⁹⁾ wurde durch eine Kapillarschlauchverbindung zwischen der Chromatografiersäule und dem als MARIOTTESCHE Flasche geschalteten Elutionsmittelgefäß erreicht.

Als Elutionsmittel diente bei allen Versuchen destilliertes Wasser. Mit Beginn jeder Elution wurde das Eluat mittels eines Fraktionssammlers in 50-ml-Fractionen geteilt.

5.8. Trennungen von Aminosäure-Testgemischen

In den Abb. 1–11 ist für jedes Testgemisch die Elutionsfolge der eingesetzten Aminosäuren wiedergegeben.

6. Diskussion der Versuchsergebnisse

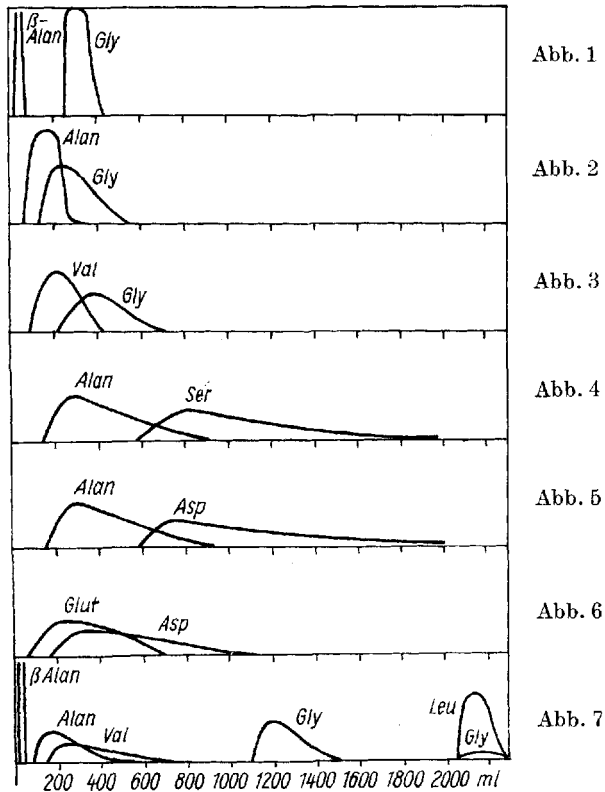
Die untersuchten Aminosäuren zeigten erwartungsgemäß unterschiedliches Verhalten. Besonders das Glycin bezieht eine Sonderstellung, indem es fast bei allen Trennversuchen über größere Bereiche im Eluat erscheint. Die letzten Glycinspuren werden mitunter erst in Begleitung einer anderen Aminosäure eluiert (Abb. 7). Diese Eigenschaft deutet darauf hin, daß das Glucin (hier: X') in verstärktem Maße verankerte, (§[XMeX']), und freibewegliche Mischkomplexe, ([X'MeX']), bildet.

Verzweigt-kettige Aminosäuren wurden besser getrennt (Abb. 7; 10; 11) als geradkettige (Abb. 2; 7). Wahrscheinlich ist die Ursache vornehmlich in sterischen Effekten zu suchen.

Auch an Aminodikarbonsäuren (Abb. 5; 6) und Hydroxyaminosäuren (Abb. 4) wurden Trenneffekte erzielt. Möglicherweise läßt sich deren Trennung an Chelatharzen mit verankerten N-dikarbonsäuren, wie z. B. Iminodiessigsäure (= IDE-Harz)⁸⁾, Iminodipropion-

⁸⁾ W. MATTHIAS, Naturwiss. **41**, 17 (1954); **43**, 351 (1956).

⁹⁾ R. HERING, Z. Chem. **3**, 153 (1963); **5** 402 (1965).



- Abb. 1. Gesättigte Nickel-Form des Sarkosin-Harzes. Testlösung: Je 25 mg Glycin und β -Alanin in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,85 cm/min
- Abb. 2. Gesättigte Nickel-Form. Testlösung: Je 25 mg Glycin und DL-Alanin in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,80 cm/min
- Abb. 3. Gesättigte Nickel-Form. Testlösung: Je 25 mg Glycin und DL-Valin in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,50 cm/min
- Abb. 4. Gesättigte Nickel-Form. Testlösung: Je 25 mg DL-Alanin und DL-Serin in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,50 cm/min
- Abb. 5. Gesättigte Nickelform. Testlösung: Je 25 mg DL-Alanin und Asparaginsäure in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,50 cm/min
- Abb. 6. Gesättigte Nickel-Form: Testlösung: Je 25 mg Asparagin- und Glutaminsäure in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,50 cm/min
- Abb. 7. Gesättigte Nickel-Form. Testlösung: Je 10 mg β -Alanin, Glycin, DL-Alanin, DL-Valin und DL-Leucin in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,30 cm/min

säure (= IDP-Harz)¹⁰) oder Imino-essigsäure-propionsäure (= IEP-Harz)¹¹), vervollständigen.

Die besten Resultate wurden an der halbbesetzten Kupferform des Sarkosin-Harzes erzielt, besonders dann, wenn die Elutionsgeschwindigkeit niedrig gehalten wurde. (Abb. 11.) Letzteres deutet darauf hin, daß durch Einsatz einer geringeren und einheitlichen Korngröße die Trennwirkung auch bei größerer Fließgeschwindigkeit gesteigert werden kann.

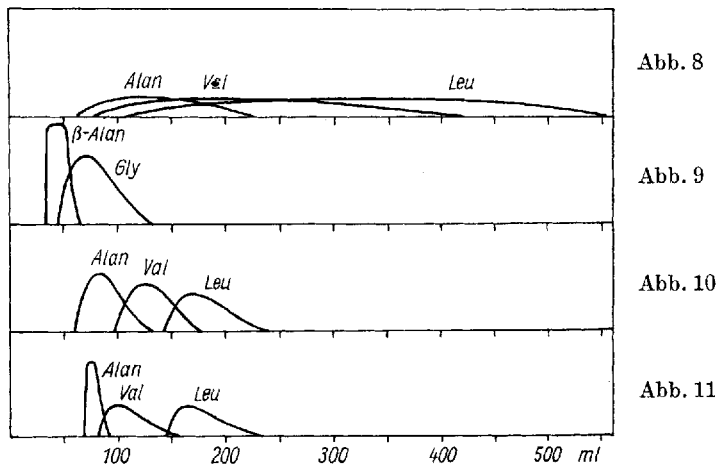


Abb. 8. Gesättigte Nickel-Form. Testlösung: Je 17 mg DL-Alanin, DL-Valin und DL-Leucin in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,30 cm/min

Abb. 9. Gesättigte Kupfer(II)-Form des Sarkosin-Harzes. Testlösung: Je 25 mg Glycin und β -Alanin in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,85 cm/min

Abb. 10. Halbbesetzte Kupferform des Sarkosin-Harzes. Testlösung: Je 17 mg DL-Alanin, DL-Valin und DL-Leucin in 10 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,30 cm/min

Abb. 11. Halbbesetzte Kupferform des Sarkosin-Harzes. Testlösung: Je 8 mg DL-Alanin, DL-Valin und DL-Leucin in 5 ml Wasser. Fließgeschwindigkeit: 0,07 cm/min

Im Gegensatz zur gesättigten Nickelform gibt die halbbesetzte Kupferform nur Spuren des komplexgebundenen Metalls an das Eluat ab. Durch eine nachgeschaltete Chelatharzschiicht in der Neutralform (vgl. 5.2. und 5.7.) wurden auch diese Kupferspuren noch abgefangen, so daß die Aminosäuren metallfrei im Eluat erschienen.

Die Haftfestigkeit, mit der das Kupfer an der halbbesetzten Kupferform unter den vorliegenden Elutionsbedingungen gebunden wird, erlaubt es, an einer derartigen Chromatografiensäule praktisch beliebig viele Trennungen ohne jegliche Regenerierung des Harzes durchzuführen.

7. Schlußbetrachtung

Mit vorliegendem Resultat ist dieses Thema keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Die Trennbarkeit der Aminosäuren am schwermetallbelade-

¹⁰) G. KÜHN, E. HOYER u. R. HERING: Unveröffentlicht.

¹¹) R. HERING: Z. Chem. 5 194 (1965).

nen Sarkosin-Harz gibt nicht nur unseren Vorstellungen über die Umkomplexierungsreaktionen an Chelatharzen⁹⁾¹²⁻¹⁵⁾ die Bestätigung, sondern erschloß auch einen neuen, ausbaufähigen Weg für eine einfache und wirksame Aminosäuretrennung. Allein die Tatsache, daß unsere Trennversuche bereits unter Bedingungen, die bisher für die säulenchromatografische Aminosäureanalyse als unzulänglich galten (Korngröße!), zum Teil quantitativ verliefen, gibt diesem Optimismus seine Berechtigung. Würden die Elutionsbedingungen der handelsüblichen Aminosäure-Analysatoren auf diese Methode angewandt, so könnte die Trennwirkung noch bedeutend gesteigert werden. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen insbesondere darin, daß

1. lediglich destilliertes Wasser als Elutionsmittel verwendet wird,
2. keine Regenerierung der Chromatografiersäule erforderlich ist,
3. keine Begleitsubstanzen, die die papierchromatografische oder photometrische Auswertung stören könnten, ins Eluat gelangen.

Unbekannt ist noch, inwieweit die Trennwirkung durch Anwendung anderer Temperaturen, anderen Metallformen und Beladungsgrade bzw. anderer Chelatharze gesteigert werden kann. Auch die Trennung anderer Komplexbildnergemische erscheint auf diesem Wege möglich.

Chelatbildende Ionenaustauscherharze erweisen sich somit für den chromatografischen Ligandenaustausch¹⁶⁾¹⁷⁾ besonders geeignet.

Dem Prorektorat für Forschung der Karl-Marx-Universität Leipzig danken wir für die Bereitstellung wertvoller Forschungsmittel.

¹²⁾ R. HERING, Z. Chem. **3**, 108, 233 (1963).

¹³⁾ R. HERING, „Ionenaustauscher und ihre Anwendung“ – Vorträge des Symposiums in Balatonszéplak (Ungarn) Mai 1963, Akadémiai Kiadó Budapest 1965.

¹⁴⁾ H. LOEWENSCHUSS u. G. SCHMÜCKLER, Talanta **11**, 1399 (1964).

¹⁵⁾ R. HERING, Z. Chem. **3**, 30 (1963).

¹⁶⁾ F. HELFERICH, Nature **189** 1001 (1961).

¹⁷⁾ HILL, SEDGLEY u. WALTON, Anal. chim. Acta **33**, 84 (1965).

Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1965.