

CHROM. 6054

DER KARBOXYLGRUPPENGEGEHALT ENG VERNETZTER GELE UND SEIN EINFLUSS AUF DIE KATIONSELEKTIVITÄT

H. M. ORTNER UND O. PACHER

Metallwerk Plansee AG & Co KG, A 6600 Reutte/Tirol und Institut für Allgemeine Chemie, Mikro- und Radiochemie der Technischen Hochschule Graz, A 8010 Graz, Technikerstr. 4 (Österreich)

(Eingegangen am 7. Dezember 1971; geänderte Fassung am 27. März 1972)

SUMMARY

Number of carboxyl groups in highly cross-linked gels and its influence on cation selectivity

The determination of the carboxyl group content of Sephadex gels G-10, G-15, G-25 and LH-20 and of Bio-Gel P-2 was carried out by batchwise titration. To attain equilibrium two hours shaking was necessary. The carboxyl group content of dextran gels is proportional to the degree of cross-linking. All carboxyl group contents range between 1 and 10 $\mu\text{val/g}$ dry gel. A part of the carboxyl groups of dextran gels can be removed by intensive pyridine treatment. This, however, leads to increased cation sorption.

Weight distribution coefficients for Na, Co and Zn were determined as a function of concentration in the range of 10^{-2} to 10^{-5} val/l. At concentrations below 10^{-3} val/l, ion exchange with the carboxyl groups of the gels is the dominating effect at $\text{pH} > 4$. Formation of chelate complexes with the gel matrix was observed at higher salt concentrations. Polyacrylamide gels exhibit more pronounced complex formation than dextran gels do.

EINLEITUNG

Bei Gelfiltration in Lösungen geringer Ionenstärke treten bisweilen Effekte auf, die durch die im Gel vorhandenen Karboxylgruppen hervorgerufen werden und gewisse Trennoperationen stören können. So ist z. B. eine vollständige Entsalzung mittels Gelfiltration mit karboxylgruppenhaltigen Gelen unmöglich¹. Trennungen, die auf dem Festionengehalt der Gele basieren, sind oft schlecht reproduzierbar². Das Verhalten anorganischer Ionen auf eng vernetzten Gelen wird bei geringer Ionenstärke verständlicherweise vom Festionengehalt der Gele stark beeinflusst³. Grundlegende Studien über das Verhalten anorganischer Ionen an eng vernetzten Gelen setzen daher eine genaue Kenntnis der Festionenkonzentration sowie den Einfluss derselben auf das Verhalten kleiner anorganischer Kationen und Anionen voraus. Trotzdem sind nur relativ wenige diesbezügliche Untersu-

über zwei Zehnerpotenzen³⁻⁸. Erst NEDDERMEYER UND ROGERS³ stellten fest, dass der Karboxylgruppengehalt von Dextrangelen vom Vernetzungsgrad abhängt. Vorliegende Untersuchung befasst sich daher mit der exakten Bestimmung des Festionengehaltes der Dextrangele Sephadex G-10, G-15, G-25 und LH-20 sowie des Polyacrylamidgels Bio-Gel P-2. Es wurden durchwegs Karboxylgruppengehalte zwischen 1 und 10 $\mu\text{val/g}$ trockenes Gel gefunden. Weiters wurde die Kationen-selektivität derselben Gele für einige Metallionen über einen weiten Konzentrationsbereich in Batchexperimenten bestimmt und mit dem jeweils zugehörigen Festionengehalt in Relation gebracht. Es ergab sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Sorptionsfähigkeit der Gele und ihrer Festionenkonzentration, sobald die Salzkonzentration der Lösung und die Festionenkonzentration des jeweiligen Gels vergleichbar wurden. Starke pH-Abhängigkeit der Sorption in diesem Bereich weist auf den Karboxylgruppencharakter der Festionen hin. Bei höherwertigen Ionen konnte bei höheren Konzentrationen Sorption durch Chelatkomplexbildung festgestellt werden. Ähnliche Phänomene wurden auch schon von anderen Autoren für Erdalkalitionen beobachtet^{9,10}. Um Effekte durch Fremdelektrolyte¹¹ auszuschalten, wurde im Rahmen vorliegender Untersuchungen ausschliesslich ohne Hintergrundelektrolyt gearbeitet.

EXPERIMENTELLES

Geräte

Zur NaOH-Dosierung wurde eine Agla-Bürette, Burroughs Wellcome & Co., London, verwendet.

Sämtliche Batchversuche wurden in graduierten Glaseprouvetten mit eingeschliffenen Glasstopfen durchgeführt (Graduierung in 0.1 ml; Fa. Haak, Wien).

pH-Werte wurden mit einer Beckman Combination pH-Elektrode 39003 unter Verwendung des elektroanalytischen Systems Elektroscan gemessen.

Für Radioaktivitätsmessungen stand ein Bohrlochkristall Philips PW 4119 NaJ (TI) in Verbindung mit einem Philips Counter-Ratemeter PW 4251 zur Verfügung.

Materialien

Sephadex G-10, G-15, G-25 und LH-20, alle Korngrösse fine, wurden bezogen von Pharmacia, Uppsala, Schweden; Bio-Gel P-2, 200-400 mesh, von Bio-Rad Laboratories, Richmond, Calif., V.S.A.; ²²Na, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co und ⁶⁵Zn von The Radiochemical Centre, Amersham, Grossbritannien; NaCl sowie CsCl suprapur, CoCl₂·6H₂O p.a., Zn gepulvert p.a., NaOH und HCl-Titrisol, Methanol p.a., Pyridin p.a. von Merck, Darmstadt, B.R.D.

pH-Titration im Batchverfahren

Zur vollständigen Überführung sämtlicher Karboxylgruppen der Gele in die H⁺-Form wurden diese zunächst auf Säulen mit dem zehnfachen Säulenvolumen an 0.01 N HCl behandelt. Hierauf wurde mit Wasser neutral gewaschen und mit Methanol nachbehandelt, um die Gele leichter trocknen zu können. Schliesslich wurde im Trockenschrank bei 65-70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein

Werte bei fabriksneuen normalen Ionenaustauschern nötig ist⁹, erübrigt sich hier. Diesbezügliche Versuche wurden mit 20 g Sephadex G-25 und G-10 angestellt. Dazu wurde jeweils viermal mit 100 ml 0.01 *N* HCl sowie 0.001 *N* NaOH abwechselnd 3 St. geschüttelt und dazwischen neutral gewaschen. Nach der letzten Säurebehandlung wurde neutral gewaschen und nach Methanolbehandlung getrocknet. So behandelte Gele ergaben denselben Karboxylgruppengehalt wie die nur mit 0.01 *N* HCl behandelten Gele. Bio-Gel P-2 hielt der Behandlung mit 0.001 *N* NaOH nicht stand (Erhöhung des Karboxylgruppengehaltes).

Achtmal 1 g des trockenen, in der H⁺-Form befindlichen Gels wurden in Eprovetten eingewogen und mit 8 ml 0.01 *M* NaCl-Lösung versetzt. Nach etwa 4 St. wurden die gequollenen Gele mit geringen Mengen 0.1 *N* NaOH versetzt und 2 St. geschüttelt. Dann wurde abzentrifugiert und der pH-Wert in der überstehenden Lösung gemessen.

pH-Titration durch schrittweise NaOH-Zugabe

Zur orientierenden Bestimmung der Karboxylgruppenkonzentration wurden jeweils 2 g des in die H⁺-Form übergeführten Gels in einem Becherglas unter Rühren und Stickstoffspülung in 30 ml 0.05 *N* NaCl-Lösung mit 0.1 *N* NaOH titriert. Nach jeder NaOH-Zugabe (jeweils 5.0 μ val) wurde 1 St. gewartet.

Pyridinbehandlung

10 g des gequollenen Gels wurden in eine Säule gefüllt und 36 St. mit 10 %iger wässriger Pyridinlösung beschickt. Mit 0.01 *N* HCl wurde über Nacht das Pyridin entfernt und mit Wasser bis zur pH-Konstanz am Säulenauslauf gewaschen. Dann wurde das Gel mit Methanol nachbehandelt und bei 65–70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Versuche zur Austausch-Kapazitätsbestimmung

Die zur pH-Titration im Batchverfahren eingesetzte 0.01 *M* NaCl-Lösung wurde mit ²²Na⁺ markiert. Anschliessend an die pH-Messung wurde versucht, die Austauschkapazität der Gele durch Bestimmung der aufgenommenen Na⁺-Ionen zu ermitteln. Nach mehrmaligem Waschen wurde die Radioaktivität des jeweils untersuchten Gels im Szintillationszähler gemessen. Dabei zeigte sich, dass die aufgenommenen Natriumionen durch Wasser leicht auswaschbar sind und nach dieser Methode eine quantitative Bestimmung der aufgenommenen Gegenionen nicht möglich ist. Auch Versuche mit ¹³⁷Cs⁺ (Ersatz des NaCl-Zusatzes bei der pH-Titration durch CsCl) schlugen fehl.

Schliesslich wurde die eingesetzte 0.01 *M* NaCl-Lösung mit ⁶⁰Co²⁺ markiert. Dies führt jedoch nur in saurer und neutraler Lösung zu verlässlichen, aber nicht quantitativ auswertbaren Resultaten. Die maximale Austausch-Kapazität wird daher nicht erfasst.

Batchversuche mit Na⁺, Zn²⁺ und Co²⁺

1 g trockenes Gel wurde nach Zugabe des zur Quellung benötigten Wassers 4 St. quellen gelassen. Dann wurde das gequollene Gel mit 10 ml der zu untersuchenden, radioaktiv markierten Metallsalzlösung versetzt und auf einer Schüttelmaschine

Lösung die Aktivität im Bohrlochszintillationskristall gemessen. Aus der Differenz der Zählraten der Metallsalzlösung vor und nach einem Batchversuch ergibt sich der Gewichtsverteilungskoeffizient D_g nach folgender Formel:

$$D_g = \frac{\text{mval adsorbiertes Metall/g trockenes Gel}}{\text{mval Metall/ml Lösung}}$$

Die Radioaktivitätsbestimmung erfolgte durch Messung der γ -Strahlung bei 0.51 MeV für ^{22}Na , 1.17 + 1.32 MeV bei ^{60}Co sowie 1.11 MeV bei ^{65}Zn .

ERGEBNISSE

Der Festionengehalt der Gele Sephadex G-10, G-15, G-25 und LH-20 sowie des Bio-Gels P-2 wurde durch direkte Titration im Batchverfahren bestimmt (Tabelle I). Der durch den CO_2 -Gehalt der Luft bedingte Titrationsfehler wurde durch Blindversuche ermittelt und beträgt 0.9 $\mu\text{val/g}$ trockenes Gel. Bei Pyridinreinigung der Sephadexgele sinkt der Festionengehalt jeweils auf etwa die Hälfte.

TABELLE I

BESTIMMUNG DES KARBOXYLGRUPPENGHALTES ENG VERNETZTER GELE

Geltyp	Karboxylgruppengehalt in $\mu\text{val/g}$ trockenes Gel	
	vor Pyridinreinigung	nach Pyridinreinigung
G10	4.4	2.1
	4.0	2.1
G15	5.4	3.0
	5.2	2.9
G25	7.9	4.4
	7.6	4.2
LH-20	3.9	—
	3.9	—
P-2	4.9	—
	4.1	—

Die Neutralisation ist bei Gelen stark diffusionsabhängig und verläuft daher sehr langsam. Dies täuscht bei Titrationen, die nicht im Batchverfahren durchgeführt werden, einen bifunktionellen Austauscher vor (Fig. 1). Die vollständige Einstellung des Neutralisationsgleichgewichtes erfordert bei Zimmertemperatur 2 St. (Fig. 2).

Bei längerer Schütteldauer (z.B. bei Schütteln über Nacht) tritt besonders bei Bio-Gel P-2 und pH-Werten über 8.0 wieder eine Erniedrigung des End-pH-Wertes ein. Dies zeigt die geringe Resistenz der Polyacrylamidgele im alkalischen Bereich, führt zu schlecht erkennbaren pH-Sprüngen im Äquivalenzpunktsbereich und kann höhere Karboxylgruppengehalte vortäuschen.

Da auch im sauren Medium bei Polyacrylamidgelen mit einer Hydrolyse der Karbonamidbindungen zu rechnen ist, wurde der Einfluss einer längeren Säurebehandlung auf Bio-Gel P-2 untersucht (Tabelle II). Tatsächlich tritt insbesondere unter dynamischen Bedingungen eine geringfügige Erhöhung des Karboxylgruppen-

Versuche zur Bestimmung der Austauschkapazität des Karboxylgruppengehaltes mit ^{60}Co zeigten, dass nennenswerte Co^{2+} -Sorption bei allen Dextrangelen erst ab etwa pH 4.0 einsetzt, um bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes bis über 7.0 stark anzusteigen.

Der Einfluss des Festionengehaltes auf die Kationselektivität engvernetzter Gele wurde in einer Reihe von Batchexperimenten mit Na^{+} -, Co^{2+} - und Zn^{2+} -chlorid-Lösungen untersucht. Die Ergebnisse sind in den Fig. 3–5 zusammengefasst. Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen durch Anioneinflüsse auf die Kationselektivität wurde ausschliesslich in chloridhaltigen Lösungen gearbeitet. Eine Schüttelzeit von 5 St. garantierte vollständige Gleichgewichtseinstellung.

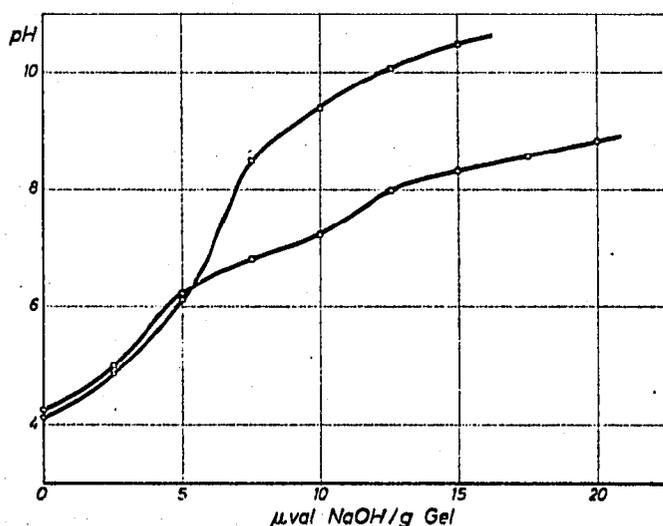


Fig. 1. pH-Titration von Sephadex G-10. □—□, pH-Titration im Batchverfahren — vollständige Gleichgewichtseinstellung; ○—○, pH-Titration durch schrittweise NaOH-Zugabe — unvollständige Gleichgewichtseinstellung.

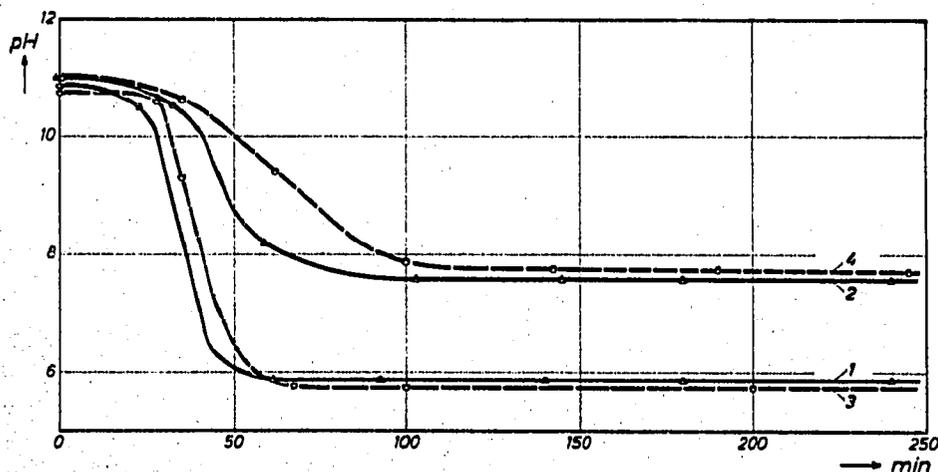


Fig. 2. Einstellung des Neutralisationsgleichgewichtes. ○---○, für 1 g Sephadex G-15; △—△ für 1 g Sephadex G-10. Zugesezte NaOH-Mengen: G-10 (Äquivalenzpunkt bei ca. 5.1 μval

TABELLE II

EINFLUSS LÄNGERER EINWIRKUNG VERDÜNNTER HCl AUF BIO-GEL P-2

Nr.	HCl-Konzentration (M)	Einwirkungs-dauer (St.)	Einwirkungsart	Karboxylgruppen-gehalt in $\mu\text{val/g}$ trockenes Gel
1 ^a	10^{-3}	12	statisch	3.4
2 ^b	10^{-4}	20	dynamisch	5.3
3	10^{-4} sowie 10^{-2}	20	dynamisch	6.5
4	10^{-4} sowie 10^{-2}	20 84	dynamisch	5.8

^a 8 g gequollenes Gel wurden mit 10^{-3} M HCl verrührt und über Nacht stehen gelassen.

^b 30 g gequollenes Gel wurden in eine Säule gepackt. Zunächst wurde 10^{-4} M HCl durch die Säule gepumpt. Nach 20 St. wurden 8 g Gel entnommen, gewaschen, getrocknet und der pH-Titration im Batch-Verfahren zugeführt. Nach 60 St. Elution mit 10^{-2} M HCl wurden wieder 8 g auf ihren Karboxylgruppengehalt untersucht, ebenso nach 84 St. der Rest. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug immer 15 ml/St. cm^2 .

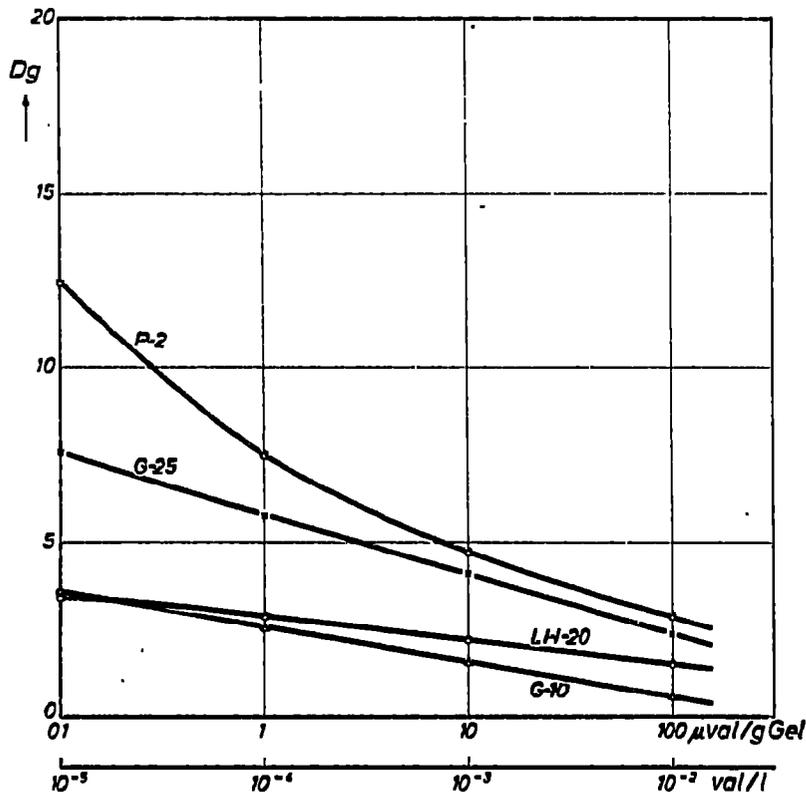


Fig. 3. Na^+ -Batchversuche. D_g als Funktion der Konzentration für Sephadex G-10 (Δ — Δ),

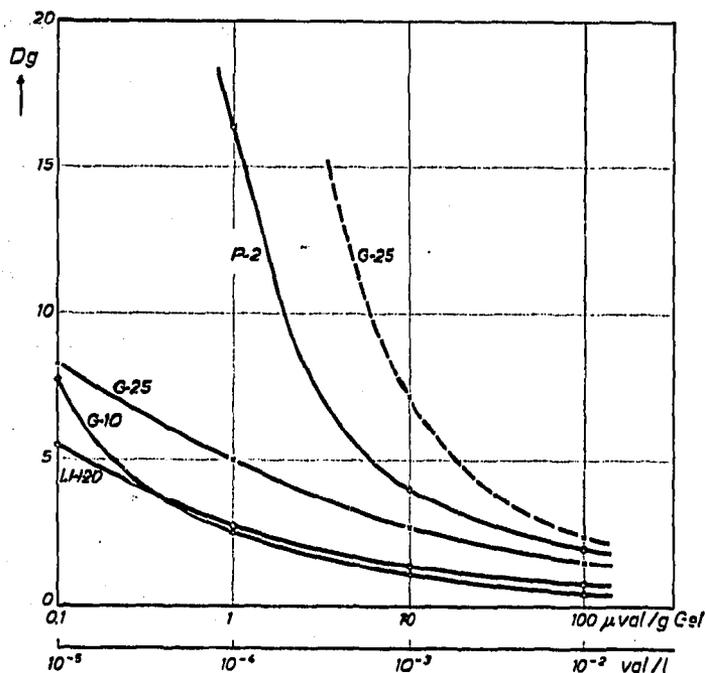


Fig. 4. Co^{2+} -Batchversuche. D_g als Funktion der Konzentration für Sephadex G-10 ($\Delta-\Delta$), G-25 ($\times-\times$), LH-20 ($\circ-\circ$) und Bio-Gel P-2 ($\square-\square$). Schüttelzeit 5 St.; pH-Wert 5.5; Temperatur 22°. Für Sephadex G-25 sind zwei Kurven eingetragen: die voll ausgezogene verbindet D_g -Werte für Sephadex G-25 ohne Vorbehandlung; die strichlierte verbindet D_g -Werte für pyridingereinigtes Sephadex G-25. In der Abbildung nicht enthalten sind folgende weitere Co^{2+} - D_g -Werte Bio-Gel P-2, $0.1 \mu\text{val/g Gel} - D_g = 110$. Sephadex G-25, (pyridingereinigt), $1 \mu\text{val/g Gel} - D_g = 131$; $0.1 \mu\text{val/g Gel} - D_g = 330$.

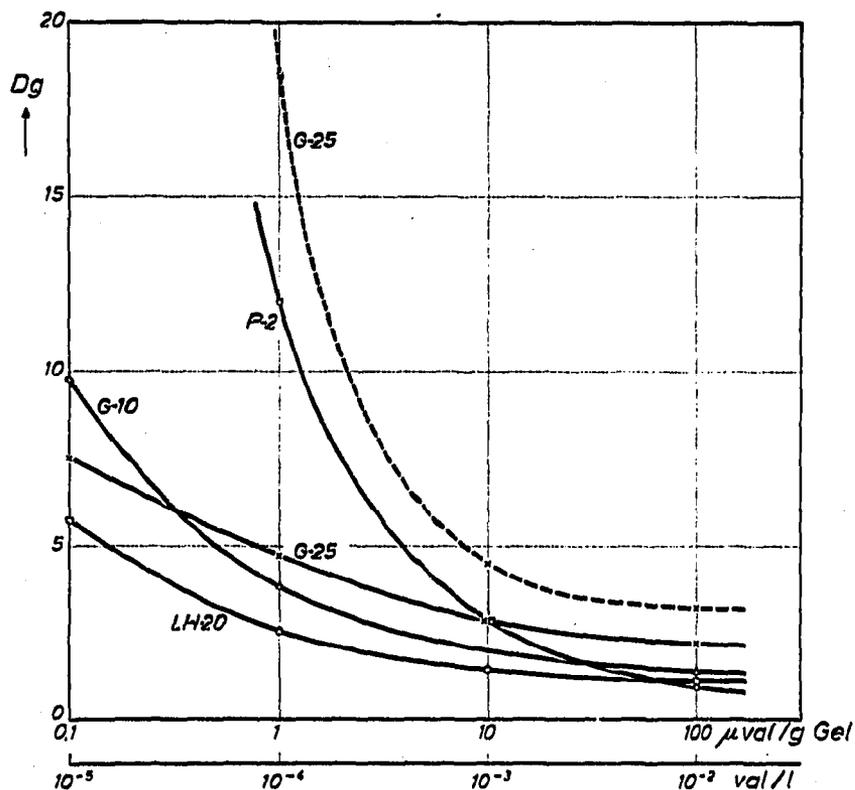


Fig. 5. Zn^{2+} -Batchversuche. D_g als Funktion der Konzentration für Sephadex G-10 ($\Delta-\Delta$), G-25 ($\times-\times$), LH-20 ($\circ-\circ$) und Bio-Gel P-2 ($\square-\square$). Schüttelzeit 5 St.; pH-Wert 5.5; Temperatur

DISKUSSION

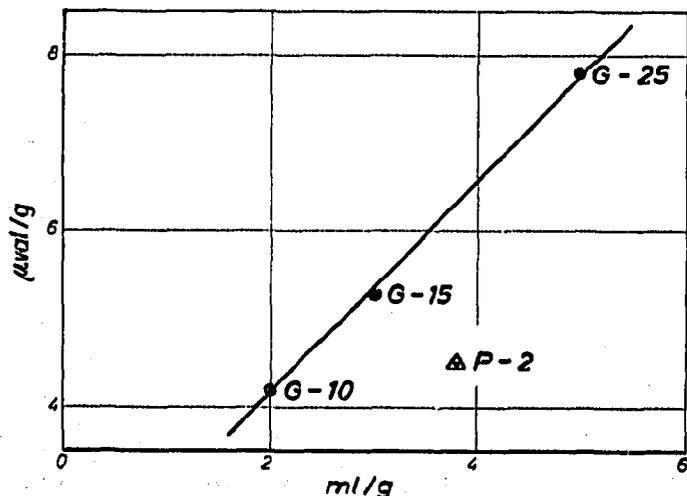
Tabelle III gibt eine Übersicht von Literaturangaben des Karboxylgruppengehaltes engvernetzter Gele. Vergleicht man diese mit den hier angeführten Werten, so lässt sich folgendes feststellen:

Der Karboxylgruppengehalt von Dextrangelen ist vom Vernetzungsgrad der Gele abhängig. Zwischen dem Quellvolumen der Sephadexgele und deren Karboxylgruppengehalt besteht eindeutige Proportionalität (Fig. 6). EAKER UND PORATH⁸ stellten fest, dass Oleatanionen vom Herstellungsprozess an Sephadexgelen fest adsorbiert bleiben und daher zum Karboxylgruppengehalt beitragen. Diese Oleatanionen sollen jedoch durch Waschen mit Pyridin entfernbar sein. Gele mit praktisch vernachlässigbarem Karboxylgruppengehalt sollten auf diese Weise zu erhalten sein. Tatsächlich lässt sich der Karboxylgruppengehalt von Sephadexgelen durch intensive Behandlung mit Pyridin etwa auf die Hälfte reduzieren. Die Gele sind durch diese Operation jedoch weder vollkommen von ihrem Karboxylgruppengehalt zu befreien, noch sinkt dadurch die Austauschkapazität der Gele. Im Gegenteil,

TABELLE III

LITERATURANGABEN ÜBER DEN KARBOXYLGRUPPENGHALT ENG VERNETZTER GELE

Literatur	Karboxylgruppengehalt in $\mu\text{val/g}$ trockenes Gel	Bemerkungen
4	ca. 10	Vom Vernetzungsgrad unabhängig
5	20-30	Vom Vernetzungsgrad unabhängig
6	unter 30	Vom Vernetzungsgrad unabhängig
7	0.1-0.2	Vom Vernetzungsgrad unabhängig
8	10-30	Vom Vernetzungsgrad unabhängig, aber durch Waschen mit Pyridin entfernbar
3	G-10: 4.1 ± 2.8 G-25: 45.0 ± 23.0	Vom Vernetzungsgrad abhängig Vom Vernetzungsgrad abhängig
14	P-2: unter 0.05	—



das zumindest spurenweise im Gel verbleibende Pyridin erhöht deutlich die Komplexbildungstendenz von Dextrangelen gegenüber Metallkationen. Dass Pyridin die Eigenschaften von Metall-Zuckerkomplexen stark beeinflusst, ist bekannt^{12,13}. Von einer Reinigung der Dextrangele mit Pyridin zwecks Reduzierung des bisweilen störenden schwachen Kationaustauschcharakters dieser Gele ist daher abzuraten.

Der Karboxylgruppengehalt von Sephadex LH-20 ist gegenüber dem von Sephadex G-25, aus dem es hergestellt wird, auf die Hälfte gesunken. Sephadex LH-20 weist somit etwa denselben Karboxylgruppengehalt auf wie pyridingereinigtes Sephadex G-25. Offensichtlich bewirkt die Alkylierung eine Verdrängung der Ölsäurereste. Der hier ermittelte Karboxylgruppengehalt von Bio-Gel P-2 liegt eine Zehnerpotenz über dem vom Hersteller¹⁴ und auch anderswo angegebenen Gehalt¹⁵. Die hier vorgenommene kurzzeitige Säurebehandlung unter dynamischen Bedingungen ist dem praktischen Einsatz des Gels im sauren Bereich angepasst. Dabei tritt eine geringfügige Hydrolyse der Karbonamidbindungen ein. Dies könnte die Diskrepanz zwischen dem hier ermittelten Karboxylgruppengehalt des Bio-Gels P-2 und den in der Literatur angegebenen Werten erklären. Allerdings erscheint ohne jegliche Säurebehandlung eines Gels das Vorliegen der H⁺-Form der Karboxylgruppen zur Titration nicht gegeben. Auch bei kurzzeitiger Behandlung von Biogelen mit nur 10⁻³ N NaOH findet bereits beträchtliche Hydrolyse der Karbonamidbindungen statt, was zu Karboxylgruppengehalten in der Grössenordnung von einigen 100 $\mu\text{val/g}$ Gel führen kann. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen von DETERMANN⁷, der vor länger andauernden Arbeiten mit Biogelen über pH 9 warnt.

Eine exakte Bestimmung des Karboxylgruppengehaltes ist nur im Batchverfahren möglich, da die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam vor sich geht. Eine Schütteldauer von 2 St. darf dabei nicht unterschritten werden. Die Reproduzierbarkeit der Titration im Batchverfahren ist wesentlich besser als bei anderen Verfahren³. Unvollständige Gleichgewichtseinstellung dürfte auch für die grosse Streuung der in der Literatur angeführten Werte für den Karboxylgruppengehalt engvernetzter Gele verantwortlich sein.

Eine exakte Kapazitätsbestimmung nach den üblichen Verfahren¹⁰ ist hier aufgrund der geringen Selektivität der Karboxylgruppen für Na⁺ und Cs⁺ nicht möglich. Auch neigen die gebildeten "Salze" (-COO-Na⁺) sehr zur Hydrolyse. Eine indirekte Kapazitätsbestimmung mit ⁶⁰Co²⁺ zeigt aber deutlich die Abhängigkeit der Austauschkapazität von Dextrangelen vom pH-Wert der äusseren Lösung. Die maximale Austauschkapazität wird erst knapp oberhalb des Neutralpunktes erreicht. Das Einsetzen der ⁶⁰Co-Sorption bei etwa pH 4.0 und die geringe Alkali-selektivität sind ein indirekter Beweis für die Natur des Festionengehaltes: es muss sich um einen schwach sauren Austauscher handeln. Die Annahme von Karboxylgruppen⁴⁻⁸ erscheint daher auch vom Austauschverhalten her gerechtfertigt.

Die Abhängigkeit der Gewichtsverteilungskoeffizienten (*Dg*-Werte) von der Konzentration wurde deshalb untersucht, weil die verschiedenen, in Frage kommenden Sorptionsmechanismen zu durchaus verschiedenen Konzentrationsfunktionen führen sollten: reine Gelfiltration ist konzentrationsunabhängig. In Fig. 3 bis 5 müssten die *Dg*-Werte demnach auf Geraden liegen, die parallel zur Abszisse verlaufen. Ionenaustauscheffekte an den im Gel vorhandenen Karboxylgruppen sollten die *Dg*-Werte für stark sorbierbare Kationen unter etwa 10 $\mu\text{val/g}$ Gel stark ansteigen

äusseren Lösung sondern auch die $\mu\text{val/g}$ Gel eingetragen. Komplexbildung mit der Gelmatrix wird je nach Stabilität des gebildeten Komplexes zu Kurven mit mehr oder weniger stark ausgeprägter umgekehrter Konzentrationsabhängigkeit führen, d.h. die Sorption sollte mit steigender Metallsalzkonzentration ausgeprägter werden.

Tatsächlich erwiesen sich sämtliche untersuchten Dg -Werte als konzentrationsabhängig. Die geringste Abhängigkeit wurde für Na^+ an Sephadex LH-20 und G-10 festgestellt. In diesem Fall kann beinahe reine Gelfiltration (d.h. hier freie Diffusion ins Gelinnere) mit geringer physikalischer Adsorption angenommen werden. Die im Vergleich zu LH-20 niedrigeren Dg -Werte für G-10 bei höheren Konzentrationen sind auf das geringere Quellvolumen des G-10 zurückzuführen und weisen keinesfalls auf irgendeinen Ionensiebeffekt hin. Auffallend ist die deutlich ausgeprägtere Na^+ -Sorption an Sephadex G-25. Da das durch Alkylierung von Sephadex G-25 hergestellte Sephadex LH-20 diesen Effekt nicht zeigt, ist letzterer auf die komplexierende Wirkung der Hydroxylgruppen der Polysaccharidmatrix zurückzuführen. Offensichtlich begünstigt die geringere Vernetzung von G-25 gegenüber G-10 die Ausbildung von Komplexen. Komplexbildung monomerer und polymerer Zucker mit Metallkationen wurde schon verschiedentlich festgestellt^{12,17}. Kohlehydrat-Salzaddukte entstehen durch Chelatbindung zwischen dem Metallkation und zwei oder mehreren Hydroxylgruppen günstiger sterischer Konfiguration¹². Daher ist die Komplexbildung bei zweiwertigen Kationen ausgeprägter als bei einwertigen. Dass die Chelatkomplexbildung von Alkali- und Erdalkalikationen mit Dextrangen im alkalischen Milieu durch die Hydroxylionen begünstigt wird und dies zu einer deutlichen Steigerung der Sorption führt, ist schon seit den Anfängen der Gelchromatographie bekannt⁴. Daher wurden Untersuchungen über die Na^+ -Sorption bei hohen pH-Werten im Rahmen vorliegender Arbeit nicht mehr durchgeführt.

Die höchsten Dg -Werte wurden in allen Fällen für Bio-Gel P-2 gefunden, das als Polyacrylamidgel verständlicherweise viel stärker komplexierend auf alle Kationen wirkt als die Dextrangele. Der sehr markante Karboxylgruppeneffekt für Co^{2+} und Zn^{2+} ist wohl auf Chelatkomplexbildung an den Karboxylgruppen und benachbarten, sterisch günstig gelagerten Aminogruppen erklärlich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei niedriger Salzkonzentration Ionenaustauscheffekte an den in allen Gelen vorhandenen Karboxylgruppen dominieren. Die komplexierende Wirkung der Gelmatrix ist bei Polyacrylamidgelen ausgeprägter als an Dextrangen und nimmt mit steigender Kationwertigkeit zu. Bei hochgeladenen Kationen, die in wässriger Lösung nur als Oxo- oder Hydroxionen vorliegen, wie z.B. Molybdän, überwiegt die Komplexbildungstendenz gegenüber allen anderen Effekten in allen Konzentrationsbereichen¹⁸. Eine Berechnung von Verteilungskoeffizienten für Salze aus den entsprechenden Teilbeträgen des Salzkations und Anions¹⁹ führt daher nur bei ein- bis dreiwertigen Kationen und hier bestenfalls in einem Konzentrationsbereich von etwa 0.01 bis 1.0 M Lösungen zum Ziel.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde der Karboxylgruppengehalt der Sephadexgele G-10, G-15, G-25

gewichtseinstellung ist dies nur im Batchverfahren bei Schüttelzeiten über 2 St. möglich. Der Karboxylgruppengehalt von Dextrangelen ist proportional dem Quellvolumen dieser Gele. Sämtliche Festionengehalte liegen zwischen 1 und 10 $\mu\text{val/g}$ trockenes Gel. Ein Teil des Karboxylgruppengehaltes von Dextrangelen ist durch intensive Pyridinbehandlung entfernbar. Dies führt jedoch zu einer gesteigerten Kationsorptionsfähigkeit.

Für Na^+ , Co^{2+} und Zn^{2+} wurden Gewichtsverteilungskoeffizienten als Funktion der Konzentration im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-5} val/l bestimmt. Bei Konzentrationen unter 10^{-3} val/l und einem pH-Wert über 4 dominieren Ionenaustauscheffekte an den Gelkarboxylgruppen. Bei höherer Konzentration ist bisweilen Chelatkomplexbildung an der jeweiligen Gelmatrix festzustellen, wobei Polyacrylamidgele stärkerkomplexierend wirken als Dextrangele.

LITERATUR

- 1 J. C. JANSEN, *J. Chromatogr.*, 28 (1967) 12.
- 2 F. MIRANDA, H. ROCHAT UND S. LISSITZKY, *J. Chromatogr.*, 7 (1962) 142.
- 3 P. A. NEDDERMEYER UND L. B. ROGERS, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 755.
- 4 B. GELOTTE, *J. Chromatogr.*, 3 (1960) 330.
- 5 P. FLODIN, *Dextran-Gels and their Application in Gel Filtration*, Pharmacia, Uppsala, Schweden 1962.
- 6 N. V. B. MARSDEN, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 125 (1965) 428.
- 7 H. DETERMANN, *Gelchromatographie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1967.
- 8 D. EAKER UND J. PORATH, *Sep. Sci.*, 2 (1969) 507.
- 9 N. YOZA UND S. OHASHI, *J. Chromatogr.*, 41 (1969) 429.
- 10 N. YOZA, T. OGATA UND S. OHASHI, *J. Chromatogr.* 52 (1970) 329.
- 11 Y. UENO, N. YOZA UND S. OHASHI, *J. Chromatogr.*, 52 (1970) 321.
- 12 J. A. RENDLEMAN, *Adv. Carbohydr. Chem.*, 21 (1966) 209.
- 13 P. C. ARNI, W. A. P. BLACK, E. T. DEWAR, J. C. PATERSON UND D. RUTHERFORD, *J. Appl. Chem.*, 9 (1960) 186.
- 14 *Catalog U/V-Bio-Rad materials for ion exchange, gel filtration, adsorption*, Firmenschrift Bio Rad Laboratories, 1971.
- 15 K. SUN UND A. H. SEHON, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 969.
- 16 F. HELFFERICH, *Ionenaustauscher*, Band I, *Grundlagen*, Verlag-Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.
- 17 P. SALTMAN, *J. Chem. Educ.*, 42 (1965) 682.
- 18 S. KARAJANNIS, H. M. ORTNER UND H. SPITZY, *Talanta*, im Druck.
- 19 D. SAUNDERS UND R. L. PECSOK, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 44.

J. Chromatogr., 71 (1972) 55-6.