

色 層 分 離 法

及其在藥學上的應用

人 民 衛 生 出 版 社

色層分離法 及其在藥學上的應用

林 啓 壽 編 著



人 民 衛 生 出 版 社

一 九 五 五 年 • 北 京

內 容 提 要

本書共分二篇十六章。第一篇介紹色層分離法的一般原理及其操作方法，如吸附色層分離法、分配色層分離法、紙上色層分離法、離子交換色層分離法等，俾便讀者了解色層分離法的基本原則，和在實驗室中進行工作時所需的條件。第二篇按藥物的化學性質，分章討論應用色層分離法的情況和各種具體的方法，其中對於生藥的提煉和分析，作了更詳盡的敘述，以供中藥整理工作者的參考。所介紹的方法，都是切實易行，無需特殊的設備。對於藥品檢驗工作者，亦提供並討論了常見藥品的分析法，能克服一些不能或不易應用普通方法的檢驗上的困難。書中更論列了實驗室中的微量分析法，以至其在生產上較大規模的應用。希望讀者們掌握了第一篇的一般原理，再參考第二篇的具體內容，就能將色層分離法用到自己所需要解決的問題上去。

色 層 分 離 法 及其在藥學上的應用

書號: 1672 開本: 787×1092/25 印張: 13 19/25 插頁2 字數: 282千字

林 啓 壽 編 著

人 民 衛 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

• 北京崇文區後子胡同三十六號 •

人民衛生出版社印刷 • 新華書店發行
長春印刷廠

1955年4月第1版—第1次印刷

印數: 1—8,500。

(長春版)定價: (8)2.19元

序

色層分離法——俄國植物學家 Цверт 氏的天才創作——在藥學上的應用是多方面的，不論是藥物的檢驗，生藥有效成分的提煉、分離、精製或分析，合成藥物的提純，中間體的分離和分析等，都能收到一定的效果；特別是一些不能或不易用普通物理或化學方法所能解決的問題，應用色層分離法幾乎是無往不利的，而且它既可用在微量的分析上，又能供較大量生產上的應用，這對於要求精細的學科如藥學，實在是解決問題的一種有力武器。

由於近代色層分離法發展得太快，所以有系統地、較完善地介紹色層分離法的書籍，尚為數不多；而能介紹其在藥學上的應用，則未見有專冊。著者本多年來工作中所得到的點滴體會和教學中所累積的零星材料，再結合着目前所能查到的文獻，編就此書，首先（第一篇）作色層分離法一般原理和操作方法的詳細介紹；然後（第二篇）討論其在藥學上的應用。希望讀者們能通過第一篇的一般原理和操作方法，掌握了色層分離法的基本原則，再參考第二篇的內容，就能適當地展開色層分離法，應用到自己所需要解決的問題上去；更希望能拋磚引玉，藉此使色層分離法在祖國偉大的社會主義工業建設中，發揮其應有的作用。不過著者學識淺陋，遺誤之處，在所難免，尚請同志們多多提出批評和指正。

本書編就後曾承我系主任教授薛愚同志校閱和指正，涂國士、樓之岑、徐玉均、袁士誠、李崢諸同志提出許多寶貴的意見，著者除接收這些正確的指示和意見外，並向他們致以誠摯的謝意。

林啓壽於北京醫學院藥學系

1954年2月1日

目 錄

第一篇 色層分離法的原理和方法	1
第一章 緒論	1
第二章 色層分離法	8
第三章 分配色層分離法	64
第四章 前向分析法	84
第五章 離子交換色層分離法	92
第六章 泡沫分析法	106
第七章 電析色層分離法和沉澱色層分離法	110
第二篇 色層分離法在藥學上的應用	114
第八章 生物鹼類	114
第九章 甙類	168
第十章 揮發油，萜類和樹脂類	199
第十一章 維生素類	211
第十二章 激素類	256
第十三章 抗生素類	269
第十四章 色素類	285
第十五章 油脂，有機酸和其他天然產物	297
第十六章 合成藥物類	309

第一篇

色層分離法的原理和方法

第一章 緒論

俄國植物學家 M. C. ЛБЕТ (Michael Tswett) 氏在他34歲的那一年(1906)完成了他的天才著作，雖然僅只一篇八頁的論文⁽¹⁾，可是已經明顯地指出了色層分離法的基本原理，而奠定其發展的基礎。這篇論文是1906年6月21日到達“Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft”雜誌編輯部的，爲了紀念這可貴的日子，科學界已公認那天(1906年6月21日)是色層分離法的誕生日。

ЛБЕТ 氏在論文裡曾描寫他發現色層分離法的故事：

「用酒精或醚浸漬乾的綠色樹葉，樹葉中所有的色素成分均被浸出，抽出液呈現似葉綠素的暗綠色，葉中胡蘿朧烴類色素的黃色隱而不顯；若是用石油醚爲溶劑，在同樣的情況下，所得到的抽出液顯黃色，其中含胡蘿朧烴色素類爲主要成分，但不含葉綠素；假若於石油醚中加入少量(即或是1%)酒精，就能使乾葉中所有的葉綠素全部抽出。因此對這種現象，不得不提出一個問題：『酒精爲什麼能增進葉綠素的溶解度呢？』」

爲了解決這個問題，他又進行了許多試驗，例如把濾紙條浸入乾綠葉的酒精和石油醚混合的抽出液中，俟浸透後，取出置空氣中使溶劑揮散，濾紙條染成深綠色，與樹葉的顏色完全一樣；乾葉的純石油醚抽出液當然爲黃色，加入少量酒精後就能顯深綠色，不過在這種黃色石油醚溶液中，同樣浸濕濾紙，蒸乾後，濾紙條仍然無色。因此 ЛБЕТ 氏認爲這種現象是由於綠色素和樹葉的組織間有

(1) Ber. Deutsch. Botan. Ges., 1906, 24, 316.

吸附的作用，此種吸附作用可因酒精或醚而破壞，致綠色素被浸出，但石油醚不能破壞此種吸附現象。

Цвет 氏繼續描述：「一種吸附劑吸附一種化合物達飽和狀態以後，還能繼續吸附適量的另一化合物，不過也可能有替代的現象存在。例如葉黃素被吸附劑吸附後，能部分被葉綠素所替代的。但是葉黃素並不能替代葉綠素，更說明了替代的作用有一定的次序。合乎這種次序，化合物是可以替代另一化合物的。基於這種基本的原理，我得到下列的應用——將碳酸鈣（為吸附劑，因有適當強度的表面活潑性，故有吸附的性能詳見第二章）裝在一根細長的玻管中，加入綠葉中各種色素的石油醚溶液，使通過碳酸鈣往下濾出，則色素被吸附；按照一定的吸附次序，不同成分的色素可藉以分離，在碳酸鈣柱上由頂到底呈顯不同的色層。因為吸聚力強的色素，可替代吸聚力弱的成分，並迫使由頂向下移動，待吸附完畢後，再用石油醚沖洗，吸附在碳酸鈣上的成分更能分離完全，而使層次分明。利用這種操作不但可以識別混合色素中個別成分的性質，還可以測定混合物中各種成分的含量。經此種操作所得到的碳酸鈣色柱，我稱它為色層譜(Chromatogram)，這種方法稱為色層分離法 (Chromatographic method 或 Chromatography)。」

Цвет 氏如此所得到的色層譜，共分六個色層：最上層顯灰黃色，緊接着的是二個綠色層，再下面是三個黃色層。如繼以石油醚沖洗，則分層更顯著，各層間的白色圈繼續增廣，色層譜中的各種色素亦按不同的速度下移，而黃色的化合物（胡蘿菔煙類）則能流經全譜，自濾液分出。（見圖 1）

自玻管中推出色層譜，用刀割取不同的色層，再以酒精提盡各色層中的色素，可直接經光譜儀的或化學法測定各種色素的性質和含量。

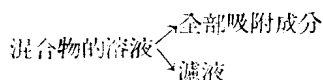
化學家們的夢想——用刀去分割混合物中各種成分，通過 Цвет 氏的色層分離法，具體的實現了。

要提醒注意的是，Цвет 氏色層分離法與普通

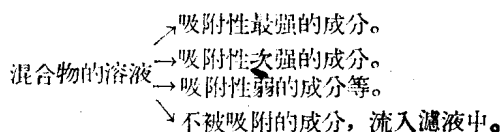


圖 1 Цвет 氏色層譜
(樹葉的石油醚溶液，流經碳酸鈣吸附筒)

的選擇吸附是有區別的，雖然區別並不太大。老的選擇吸附操作，是將粉狀吸附劑，加入混合物的溶液中，攪拌後過濾，則混合物中一部分成分被吸附劑吸附，一部分留在溶液中，吸附在吸附劑上的成分不能分層，每一顆粒吸附劑上所吸附的成分完全一致：



而 Цетер 氏色層分離法是不同的，不同性質的成分按照吸附性強弱（見第二章）在吸附劑上分層，僅在一色層中吸附劑的顆粒上吸附的成分相同：



色層譜經沖洗後，其中所吸附的成分可能逐漸地被沖洗下來；假若情況合適，色層譜中各種成分能因沖洗而完全分離的，至洗到適當程度時，全色層譜中，可能僅有一層，每顆吸附劑粒上所吸附的成分就可能一致。到了這種時候，就和選擇吸附法相同了。所以這兩種方法區別不大，就是指此而言的。

Цетер 氏的色層分離法，雖早在 1910 年俄國的科學界已找出它的用途，但當時研究不夠充分，在應用上還很有限，一直到 1935 年以後，才漸漸引起了各方面的注意，不斷改進了 Цетер 氏的方法，到今天已發展成為一獨立的學問。以 1938—1947 年短短的十年時間中，關於色層分離法專門性的論文，能查到的就有一千篇以上，且都是成功的和有應用價值的報告，從這個數字來看，就瞭解 Цетер 氏的貢獻和在科學上的價值了。到今天色層分離法應用的範圍已經非常廣泛，不論在化學理論的部分，還是在應用科學的實用部分，都能找到應用色層分離法所能解決的重要問題。特別在藥學的應用上，更加顯著，幾幾乎已達到色層分離法可解決藥學範圍內的一切問題的地步，雖然這句話有點過分，但藉以形容色

層分離法在藥學上的重要性，還是合適的。

到現在為止，由 Ubet 氏色層分離法為基礎而發展成為重要的方法，最少有九種：

一、液狀色層分離法 (Liquid Chromatography) ——用溶劑部分沖洗色層譜中的個別成分，使先後流入濾液中，而使各成分相互分離。對於醇類化合物包括性激素和三萜苯類的分離，在 Reichstein 和 Ruzicka 等氏的研究室中，是很成功地被應用着。二氏近十幾年來，關於這方面的論文很多，大多發表在瑞士化學會誌 [Helvetica Chimica Acta] 上。

二、分配色層分離法 (Partition Chromatography) ——藉各種成分在不同溶劑中分配係數 (主要是溶解度的關係) 的不同，再結合 Ubet 氏的方法，而使各種混合的成分相互分離。

三、紙上分配色層分離法 (Paper Partition Chromatography) ——利用紙條或紙片為支持劑，仍藉分配色層分離法的原理，使各種混合成分相互分離。

四、前向分析法 (Frontal Analysis) ——按普通色層分離的操作，但不須沖洗，而直接使各成分分離；亦可以用對吸附劑的吸附性較強的化合物加到色層譜中，使逐漸代替而分離吸附性較弱的成分，此種操作又稱為 [取代分離法] (Displacement Development)。

五、離子交換色層分離法 (Ion Exchange chromatography) ——在分離的過程中，有化學反應 (離子交換反應) 進行，以達各種成分分離的目的。

六、電析色層分離法 (Electrochromatography) ——由電析的作用結合 Ubet 氏的方法，而將各種帶電荷的化合物或離子相互分離的。

七、沉澱色層分離法 (Precipitation Chromatography) ——由沉澱試劑與化合物反應而生成沉澱，並結合 Ubet 氏的方法，以達到分離混合物中各成分的目的。

八、氣體色層分離法 (Gas Chromatography) ——與 Ubet

氏方法完全相同，僅操作是在化合物的氣態情況下進行的。

九、泡沫分析法(Foam Analysis)——利用界面的現象(亦是吸附現象的一種)，通過泡沫或乳懸液的生成，而使混合物中各種成分相互分離。

書中將分別討論這些方法及其在藥學上的應用，但是必須指出，這些方法中，不一定都有色層(有的能分層，但不一定有色；有的藉別種方法處理後，才有色層表現)，只因爲由 Цет 氏的原理發展所成的，所以名稱上還沿用色層分離的字樣。

色層分離法在藥學中應用的範圍

前面已經談到色層分離法在藥學應用上非常重要，現在再具體地說明其主要的應用範圍：

一、純淨化合物在色層譜上有一定的性質，和具有一定的物理常數如熔點、沸點、旋光度等等一樣。純化合物在一定的吸附劑上，僅顯一均勻的色層，吸附劑的每一顆粒上所吸附的成分是均一的。至於它被吸附劑吸聚力量的強弱，直接與化合物的分子結構有關。只要結構上略微不同，吸附性就有差異。假若化合物不純，從色層譜的外表，就可以觀察出來。因爲它將一定分爲兩個以上的色層，因此在藥學研究上，或許藥品鑑定上，可藉以測定兩種性質很相似的化合物，是否就是一物或是兩種不同的物質。假若兩種化合物，就是一種物質，當它們共溶在溶劑裡，流經吸附劑時，所得的色層譜，應只有一層均一的色層；若兩種化合物不同，在色層譜上就必有二種色層，僅有極少數的例外，因爲一些(極少數)天然產物，可能有完全相等的吸附性(在一定的溶劑裡，對一定的吸附劑)，且在色層譜上不能相互分離，此法亦就失去了對它們的應用價值。

有時一種純化合物在色層譜上可能出現二種或二種以上的色層。例如在吸附的過程中，化合物被分解或形成鹽類，使原化合物的性質部分有了改變，不同色層譜的表現，自是必然的，不過這種情況能藉更換操作的情況(如選用更合適的吸附劑和溶劑等)而得以克服的。

假設甲乙兩種未知化合物性質相似，可是甲和乙的混合溶液，在色層譜上出現為上下不同的兩種色層，上層是甲，下層是乙，說明甲和乙是不同的兩種化合物。另有一已知物丙，性質與甲和乙都很相近，希望證明是甲還是乙和丙相同，或三種化合物完全不同，亦可利用色層譜的現象來作判定。可在甲和乙的混液中，加入較大量的丙，再通過與原來相同的吸附劑上，若所得色層譜的上層，較未加丙時的色層譜上，範圍加大許多，下層與原來的相似，且無新色層出現，證明上層中的甲與已知化合物丙是同一物；若下層加大，上層不變，證明乙和丙是同一物；若原來的上下兩層均不改變，但有新色層出現，證明甲、乙和丙互為不同的化合物。（有些化合物被吸附劑吸附後不顯色，可按後述的無色色層分離法項下所述的情況處理）

二、天然藥物中的有效成分，大多含量很低，以致在提取的過程中費時費事。普通常用的操作是蒸濃提取液，但蒸發既需一定的設備，又可能使有效成分破壞，色層分離法可以克服這種困難。雖有效成分在極稀濃度的溶液狀態下，如0.01%或0.001%，只要流經合適的吸附劑，有效成分就能濃縮在吸附劑上；不含有效成分的濾出液就可以廢棄，再自吸附劑上用少量的沖洗劑或淘汰劑，洗出有效成分；有必要時，可以再經過一次色層分離的操作，不但有效成分濃縮了，同時亦和無效成分分離了。從尿中提取性激素，就能應用這種方法。

三、分離混合物是色層分離法的主要目的，特別是那些結構相似、不易或不能由普通方法分離的，色層分離法大多能奏效。這種方法除可供工業上應用，亦可在實驗室中小量甚至微量作定性識別或含量測定等，是現代分析化學上，特別是藥品檢定上一門重要而又新穎的方法，應用極廣。

四、除去粗製品中的污染成分，以達精製的目的，亦是色層分離法的主要任務之一。例如現代抗生素的製造，在提製的過程中，大多需要通過色層分離法，以便除去不易用普通物理或化學方法分開的無效或低效成分。惟色層分離法所能操作的容量不太大，

在大量的生產上，還受到一定的限制。

五、藥品是有一定規格的，不論是化學藥品或生藥或製劑，只要合乎規格，就有一定的組成和性質，因此它們的溶液或提出液在一定情況下，都能製成所特有的色層譜。要是藥品不合規格，或是攙有偽品，所表現的色層譜，自必與合乎規格的標準品不同。例如中藥藏紅花價昂，往往混入金盞花以圖減低價格，但是藏紅花和金盞花的效用並不完全相同，爲了識別藏紅花是否合乎規格，是否爲偽品或是摻假，通過藏紅花的標準色層譜作對照，就很容易解決這個問題（詳見 295 頁）。所以色層分離法在藥政管理上亦能起很大的作用，而且是一個簡單而又準確的有效方法。

早年這些主要的應用，大多集中在天然產品中，例如色素、維生素……等，確已收到極大的效果，特別是在研究和分析上，收效更大。近來由於色層分離法的不斷發展和改進，不但在天然產品中，發揮了更大的效用，並且已應用到有機合成化學，去分離中間產物或精製最後產品，以及它們的分析上。就是無機化合物的相互分離，亦能得到很好的應用；如色層分離法用在無機定性分析上，已成爲新的而又簡便的一種方法。

第二章 色層分離法 (包括液狀色層分離法)

這裡所講的色層分離法，是指以吸附劑的吸附現象所成的，亦是 Lbet 氏原來的方法，通常分為下列幾個步驟：

- 一、將合適的吸附劑，均勻地裝入筒中，做好吸附筒。
- 二、將欲試驗的溶液，緩緩傾入吸附筒中，使成色層譜。
- 三、以原溶液所用的溶劑沖洗色層譜。
- 四、推出色層譜按色層分段切開。
- 五、用淘汰劑自各色層中洗出所吸附的成分。
- 六、用化學或物理的方法檢驗淘汰出的各種成分。

關於色層分離作用的機構， Lbet 氏在他的論文中已有討論，主要是依據各種成分被吸附劑吸附力量的強弱，而次遞取代以致分離的。讓我們以色素為例作進一步的解釋（別的化合物和色素一樣，均基於相同的原理）。首先知道每個吸附筒中吸附劑的量有一定，而吸附劑的表面活潑性的容量，自亦有限定。假若所用色素溶液過多時，吸附劑因限定於表面活潑性的容量，當然不能完全吸附。吸附性強的色素先被吸附，至吸附劑的表面活潑性已達飽和時為止；吸附性弱的色素，因之就會通過吸附劑，不被吸附而流入濾液中。當色素溶液加到吸附筒中，在吸附劑的最上層與溶液相遇時，立即形成了固體和液體間的界面，溶液繼續不斷地流經界面，由上而下達到吸附劑中。未流入吸附劑以前的色素溶液是有一定濃度的，流入吸附劑後，溶液的濃度隨時均在改變，愈往下流時，濃度愈稀。開始溶液中所含吸附性強的色素，因被吸附而逐漸減低，一直等到吸附完全後，第二種次強的色素又開始被吸附，其在溶液中的濃度，亦逐漸減低。這樣順着次序一直使所有吸附劑的吸附力達飽和為止。若吸附劑量很充分，所有的色素可全部吸附，濾出的濾液就可能無色。這是從表面上觀察色層分離作用的情況，但是事實往往不是如此。因為每一顆粒的吸附劑的表面，處在混

合色素的溶液中，不可能立即僅吸附吸附性強大的成分，而排斥其他吸附性較弱的成分；當吸附筒中吸附劑最上層的固體表面，突然和混合色素溶液相接觸時，由於固體的表面活潑性，每一顆粒立刻被溶液中各種色素的分子所圍繞，每一分子均可能與顆粒的表面尚未吸附任何成分的地方相結合，形成暫時性的吸附關係。就是吸附性較弱的色素，亦可被吸附在固體吸附劑上層的表面，溶液繼續流過上層表面時，取代的現象就產生了。因為溶液中吸附性最強的成分，在開始時是充足的，由於吸附性強，就可以取代暫時性吸附現象中較弱成分的地位，而固定下來，經過如此反覆的作用一直俟強的成分吸盡為止，乃使弱的成分，離開吸附劑表面，再溶入溶液中向下流動；同樣吸附性較弱的成分又可以取代更弱的成分，按照次序一個被一個的替代，亦使一個一個地固定在吸附劑上不同的地位，整個的吸附筒中每一顆粒吸附劑，在第一次與混合溶液接觸時，均有相同的現象，所以取代作用是在全吸附筒中進行的，這樣由於取代的結果，每一種成分，由於它一定的吸附性，在吸附筒中均固定在合適的部位後，才不致繼續地流動，因而使吸附筒中由上而下按着次序（先強後弱）逐步分離，而表現為各種不同的色層。

除 Llibet 氏論文裡，指明了這種說法以外，Zechmeister 氏⁽¹⁾亦曾做過下列試驗，證明確有取代現象存在。氏用一單純黃色素（玉蜀黍黃素）的溶液（溶在苯 1 份和石油醚 4 份的混液中）加到以碳酸鈣做成的吸附筒中，則黃色素被吸附，在上層現一顯著的黃色層；俟得到穩定的色層譜後，再加入另外一種紅色素〔辣椒紅素甲（Capsanthin）〕的溶液。已知辣椒紅素甲對碳酸鈣的吸附性較玉蜀黍黃素強得多，結果色層譜改變原形，原來是黃色的玉蜀黍黃素地位，為紅色的辣椒紅素甲所代替，而黃色層移到紅色層下面；假若先用辣椒紅素甲，做成色層譜，再加入玉蜀黍黃素的溶液，則沒有取代現象產生，黃色成分仍通過紅色層，固定在紅色層的下面，和前面所得的色層譜一樣。Ruggli 和 Jensen 二氏⁽²⁾用偶氮染料

(1) Chromatography, Principles & practice of, 1943, P. 317.

(2) Helv. Chim. Acta, 1935, 18, 624.

類做試驗，亦得到相同的結果，充分地證明了 Ubbelohde 氏所說的色層譜中的取代現象。至於某種成分在色層譜中的位置，還要隨着其他許多因子來決定的，特別是兩種成分吸附性相差不大的時候，可因吸附劑性質不同，溶劑種類不同等等條件而顛倒的。

色層譜初步形成後，以純溶劑沖洗，普通稱爲「顯色」或「洗滌」(Development)。其目的在使各成分分離完全，色層明顯。當溶劑流經色層時，吸附劑表面所吸附一部分的色素，可被溶劑取代，亦就是按照各種色素成分的吸附指數，全部或部分被溶解(解吸)。至每一單位色層中色素在吸附劑和溶劑兩相達平衡後(重新吸附)，溶液始離開單位色層向下流動。單位色層的形象並未改變，而溶液中所溶含的一些色素(在單位色層中色素在兩相間成平衡後，所多餘的色素，這是按照色層中色素的濃度來決定的。若色素濃度不高，成立平衡後，不再有多餘色素，則溶劑仍爲單純狀態而流達下一層)，又可以取代下一層的色素，而將上一色層面積擴大。一直使溶劑中所溶含的色素全部固定後，溶劑中又可能含有一些第二色層中的色素，而取代、平衡、下流等現象又同樣出現。如此繼續，一層又一層，以至最後流出。在色層譜中溶劑經過一色層時，其濃度會有下列的改變：起初爲純溶劑，漸而溶含色素，至一定範圍以內達到最高濃度後，又開始減低而漸至純溶劑。至於流經第二層以後的各層時，因爲不但有溶劑取代色素的作用，同時還可能有上層色素取代下一層色素，所以溶劑的濃度改變，和第一層的情況稍有不同。在某些情況下，色層譜的下層中，吸附性弱的色素，往往因此離開吸附劑，洗入濾液中，達到液狀色層分離法的效用。若是色層中還雜有微量下一層的色素時，特別在兩層交界的地方，可能性更大，經此步沖洗後，亦能促進相互分離完全，使色層間的界限益發嚴明。

色層分離法對一般混合物的分離效率極高，是重結晶，部分蒸餾等等方法所不能比擬的。從前述兩步操作的機構中，我們可以利用簡單的公式來說明它效率高的原因。首先讓我們簡單地去理解色層譜中的取代現象，當兩種等濃度物質的稀溶液流經吸附筒，

並經沖洗時，這兩種物質，都同時經過多次而重複地被吸附劑吸附的現象。每一步吸附之後，兩種成分都將解吸，然後又重新吸附，可是在重新吸附的時候，被吸附物質的比例，就因吸附性強弱不同而有所改變。被吸附物質的數量，是與其周圍溶液濃度之間具有一定的關係，這就是普通所指的吸附係數。假若這兩種物質的吸附指數相差一倍，並且每次吸附時，易於吸附的成分（吸附性強的），有一半吸附在吸附劑上，則在幾次吸附之後，二種成分間的比率當為：

$$\frac{m_1}{m_2} = \left(\frac{3}{2}\right)^n \quad m_1 \text{ 和 } m_2 \text{ 代表兩種物質的量。}$$

例如在第一次吸附後，二種物質的比等於 1.5，第二次後為 $1.5^2 = 2.25$ ；第三次後為 $1.5^3 = 3.375$ ；第一百次後則為 $1.5^{100} = 10^{17.6}$ ；依此類推。 m_1 愈來愈多，終至完全和 m_2 分離。普通在一個吸附筒中，經過上述兩步操作時，吸附和解吸的次數，可以達到幾百次，幾千次，甚至幾萬次的。當然色層分離法的效率比其他方法的分離作用更高了。

還要指明，在沖洗過程中，有些成分可以被洗出，有的還很容易被洗出，完全根據各種色素成分對吸附劑吸附性能的強弱決定的。吸附性愈弱，洗出的可能性愈大，洗出亦可能很快；吸附性很強的成分，即用大量的溶劑亦不能被洗出，甚至連原來的位罝亦不移動。假若希望吸附性較強的成分能被洗出，那只有更換不同性質的溶劑，使產生新的取代現象，亦就是新溶劑與吸附劑間的吸附強度，已超過色素與吸附劑間的吸附力，這種步驟稱為淘汰 (Elution)。改變了性質的溶劑，就是淘汰劑。淘汰可以在色層分開後個別進行，亦可以在整個的色層譜中進行，後者是液狀色層分離法的重要方式。如果色素溶液原有的溶劑為二硫化碳、苯、石油醚或四氯化碳等，按 Llibet 氏的報告，在這些溶劑中加入一些酒精，就可以變為淘汰劑。一般認為淘汰只是溶解現象，只要應用對某種成分溶解度特大的溶劑，就可能達到淘汰的目的；事實上不是完全這樣的。例如胡蘿菔烴類的石油醚溶液，經固定在色層譜上後，因吸

附性强,不能用石油醚冲洗下來,但在石油醚中加入少量酒精,胡蘿菔烴就很容易被淘汰出來了。而事實上胡蘿菔烴在石油醚中的溶解度,遠較在石油醚和酒精的混液中為大,所以淘汰不僅是溶解度的影響,其中淘汰劑還起了破壞色素和吸附劑間的正常吸附現象。這種破壞現象,是由於物理性及化學性的影響,當然亦包括取代作用。色素既失去了與吸附劑間的吸附作用,自然很容易被洗出了。

在色層譜形成的過程中,有一些問題到現在還不能很清楚了解。例如被吸附成分的物理常數和吸附劑間的關係,特別顯著的是被吸附成分溶液的黏度,黏度大當然流得慢,其中一定包括着滲透速度,以及與吸附劑間的關係。Ruggli 和 Jensen 二氏⁽¹⁾在報告煤焦油染料類的色層分離法時,指出此類染料很容易流過氧化鋁,但以明膠為吸附劑時,滲透的現象就非常慢了。這雖然說明了一部分情況,但並不是所有情況都是如此的,且其中真正的機制,還不能得到很好的解釋。尚有溶劑的分子結構,對所溶含的成分,在同一吸附劑上的固着情況,亦是有影響的。例如維生素 A 在圓己烷溶液中,容易固着在吸附劑上,而在氯仿溶液中很不容易固着;圓己烷的分子是對稱的,氯仿的分子不對稱,這是影響維生素 A 固着的主要原因。但其中的理論解釋,還需要進一步研究才得清楚。此外兩種化合物在色層譜上的位置,可以隨吸附劑的改變或溶劑的不同,而有變更,有時甚至顛倒了(參見 25 頁)。這可能由於吸附劑和被吸附的化合物間有化學反應存在的影響,但其中的理論部分仍不明瞭,亦正是今後努力的方向。

色層分離法對立體異性體的分離作用 由於各種有機化合物立體異性體所佔有不相同的空間,亦能影響它們在吸附劑上吸附的能力,因而藉色層分離法使其相互分離是可能的。關於這方面的實例很多,可以將立體異性體分為兩類而分別討論。一為帶有不對稱碳原子的光學異性體,另一為帶有雙鍵的幾何異性體。

如何應用 Ueber 氏色層譜將消旋性的混合物分開為左旋體

(1) *Helv. Chim. Acta*, 1935, 18, 624.