

Zur Reihe der Lösungsmittel für die chromatographische Adsorptions-Analyse

Von Dr. H. J. LENNARTZ, Pharmakognostisches Institut der Universität Innsbruck

Auf die Bedeutung der Lösungsmittel- und Adsorptionsmittelreihe weist Hesse in seinen „Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium“¹⁾ hin. Dort ist folgende auf Grund von Einzelerfahrungen erschlossene²⁾ und von Trappe³⁾ durch systematische Untersuchungen an Fettstoffen bestätigte Lösungsmittelreihe angeführt:

Benzin (Petroläther), Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Benzol, Methylenchlorid, Chloroform, Äther, Essigester, Aceton, n-Propylalkohol, Äthylalkohol, Wasser, Pyridin. Die Reihe bedeutet:

1. zunehmende Adsorption an hydrophilen Adsorptionsmitteln,
2. zunehmende Elutionswirkung an diesen,
3. abnehmende Adsorption eines darin gelösten Stoffes.

Die bisher aus praktischen Erfahrungen erschlossene Adsorptionsmittelreihe, wobei die stärksten Adsorptionsmittel am Anfang, die schwächsten am Schluß angeführt werden, ist nach Hesse¹⁾:

Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Magnesiumoxyd, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Calciumphosphat, Talk, Zucker, und Inulin.

Es wurden unter Benutzung einer von Cremer⁴⁾ aufgestellten Formel Lösungs- und Adsorptionsmittel auf ihre Stellung in den Reihen hin untersucht und die Festigkeit ihrer adsorptiven Bindung an hydrophilen Adsorptionsmitteln bzw. die Rangordnung der Adsorptionsmittel genau gemessen. Die Stellung des Schwefelkohlenstoffes in der Lösungsmittelreihe wird festgelegt.

Nach der von Cremer⁴⁾ aufgestellten Formel für den Weg, den ein zu adsorbierender Stoff in der Tswettischen Säule zurücklegt,

$$s = \frac{t \cdot v}{1 + x}$$

worin s die Länge der zurückgelegten Strecke der Substanz in Centimeter, t die zur Zurücklegung der Strecke benötigte Zeit in Minuten, v die Geschwindigkeit, mit der die Lösung durch die Säule geht, und x die von der Festigkeit der adsorptiven Bindung des Lösungsmittels an das Adsorptionsmittel abhängige Konstante ist, läßt sich die Stellung jedes Lösungsmittels in der Reihe durch Berechnen der unbekannten x ermitteln. Zu diesem Zweck muß die Geschwindigkeit v , mit der das Lösungsmittel durch die Säule geht, konstant gehalten und die Strecke s und die Zeit t gemessen werden.

Wir benutzten für unsere Versuche Aluminiumoxyd (standardisiert nach Brockmann) als Adsorptionsmittel und Benzin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen und Benzol als Lösungsmittel, die nach Angaben Hesses¹⁾ sorgfältig gereinigt wurden. Das Einfüllen der Säule geschah jedesmal nach dem Einschleimverfahren⁵⁾ und zwar stets in einem einzigen Gusse, weil auf diese Weise Säulen mit optimalem gleichbleibenden Adsorptionsvermögen erhalten wurden. Als Adsorptionsröhre diente das innere Rohr eines Liebig-Kühlers, das unten verjüngt und an der Stelle mit einem Glasnagel beschießt war. An der Außenseite des Mantels war eine Skala angebracht, mit deren Hilfe die Sauggeschwindigkeit kontrolliert und das Wandern der Ringe in der Säule gemessen werden konnte. Durch den Kühler wurde von einem Thermostaten auf 20° erwärmtes Wasser geschickt, um so eine gleichbleibende Temperatur der Säule und der darüberstehenden Flüssigkeit zu gewährleisten.

Wir gaben 1 cm³ einer 0,1%igen Lösung von Sudanrot (Benzol- α -azo- β -naphthol) in Benzin, dann eine 0,1%ige Lösung von Sudanrot in Schwefelkohlenstoff, ferner eine solche in Tetrachlorkohlenstoff, in Trichloräthylen und schließlich in Benzol, jeweils auf eine 20 cm hohe und 1 cm weite Säule und wuschen mit demselben Lösungsmittel. Die Sauggeschwindigkeit wurde bei Anwendung der Saugpumpe mit Vorschaltung einer die Saugkraft regulierende Sicherheitsflasche bei allen Versuchen so eingestellt, daß die über

der Säule stehende Flüssigkeit 1 cm in 20 s fiel. Wir registrierten die Geschwindigkeit (Zeit und Strecke), in der die rote Zone des Sudanrots (unterer Rand) in den Säulen herunterwanderte.

In dem Diagramm (Bild 1) trugen wir auf der Abscisse die Daten des zurückgelegten Weges (in Centimeter) und auf der Ordinate die hierfür benötigte Zeit (in Minuten) auf. Für jedes Lösungsmittel resultiert eine Gerade, deren Lage auch die Stellung in der Lösungsmittelreihe kennzeichnet. Die Anlaufphase (in den ersten 3 min) wurde nicht berücksichtigt, weil sich hier Unregelmäßigkeiten ergaben, die das Bild unnötig stören.

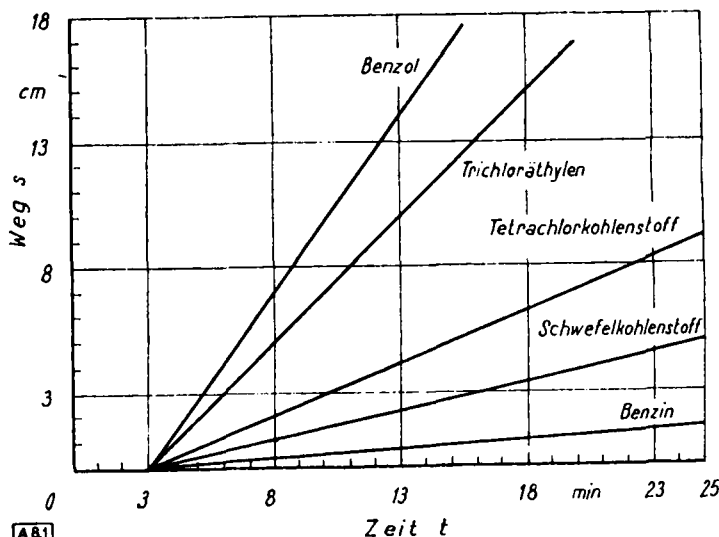


Bild 1
Weg — Zeit — Diagramm für den Durchgang von Sudanrot-Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln durch die Adsorptions-Säule

Aus Bild 1 ergibt sich, daß die Benzin-Gerade die schwächste Neigung hat. Es folgen Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, und schließlich Benzol. Schwefelkohlenstoff wäre also auf Grund der Lage ihrer Geraden in der Reihe zwischen Benzin und Tetrachlorkohlenstoff einzu-reihen.

Sudanrot wird von Benzol verhältnismäßig schnell durch die Säule gewaschen. Um eventuelle Lösungsmittel, die in der Reihe rechts vom Benzol stehen, auf ihre Affinität zum Adsorptionsmittel zu prüfen, müßte man zu stärker adsorbierbaren Testsubstanzen oder Adsorptionsmitteln mit stärkerer Affinität als das Brockmannsche Aluminiumoxyd greifen.

Ein weiterer Versuch, bei dem wir 1 cm³ einer 0,1 proz. Lösung von Sudanrot in Benzin auf eine Säule gaben und zunächst mit Benzin, dann mit Schwefelkohlenstoff und endlich mit Tetrachlorkohlenstoff wuschen, bestätigt ebenfalls die Stellung des Schwefelkohlenstoffes zwischen Benzin und Tetrachlorkohlenstoff (siehe Bild 2). Auch ein Versuch mit Azobenzol als Testsubstanz, bei dem zu-

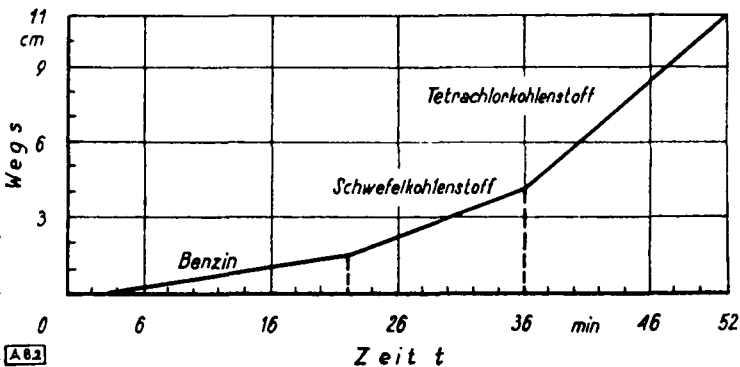


Bild 2
Weg-Zeit-Diagramm für den Durchgang einer Lösung von Sudanrot in Benzin durch die Adsorptionssäule wobei, zunächst mit Benzin, dann mit CS₂, schließlich mit CCl₄ nachgewaschen wird.

¹⁾ Walter de Gruyter u. Co. 1943.

²⁾ G. Hesse: Chem. Techn. Untersuchungsmethoden, Julius Springer 1939, [A 83] Erg.-Bd. S. 179.

³⁾ Biochem. Z. 305, 197 [1940].

⁴⁾ Naturw., im Druck.

⁵⁾ A. Winterstein u. G. Stein, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 220, 244 (1933).

nächst mit Benzin, dann mit Schwefelkohlenstoff gewaschen wurde, bestätigt die Stellung des Schwefelkohlenstoffs hinter Benzin in

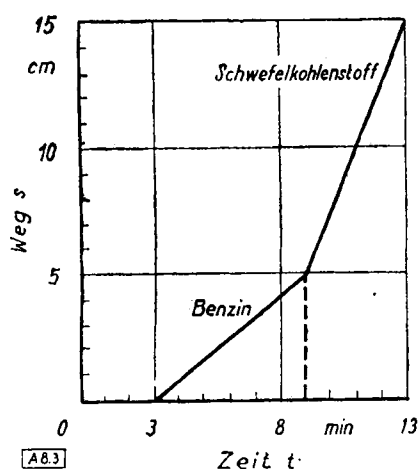


Bild 3
Weg-Zeit-Diagramm
für den Durchgang von Azobenzol-Lösungen
durch die Adsorptionssäule.

der Lösungsmittelreihe (Bild 3). Die Geraden sind in diesem Schaubild bereits sehr steil und weniger gut reproduzierbar (schlechte Ablesemöglichkeit infolge unscharfen Randes der Zone). Für Tetrachlorkohlenstoff war die Linie nicht mehr zu ermitteln. Azobenzol ist also als Testfarbstoff in diesem Bereich d. Lösungsmittelreihe bei Anwendung von Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel nicht mehr zu empfehlen. So läßt sich in einfacher Weise die

Stellung jedes Lösungsmittels in der Reihe festlegen. Voraussetzung ist jedoch, daß bei konstanter Durchlaufgeschwindigkeit der Flüssigkeit, gleicher Temperatur (s. a. Cremer⁴⁾) und gleichmäßiger Säulenfüllung und Säulengröße gearbeitet wird. Ein genaues Maß für die relative Stellung des Lösungsmittels in der Reihe ist durch die Neigung (s/t) der einzelnen Geraden der Flüssigkeiten gegeben. Diese beträgt in Bild 1 für Benzin 0,07, für Schwefelkohlenstoff 0,22, für Tetrachlorkohlenstoff 0,4, für Trichloräthylen 0,98 und für Benzol 1,39; in Bild 2 für Benzin 0,075, für Schwefelkohlenstoff 0,21 und für Tetrachlorkohlenstoff 0,42; in Bild 3 (mit Azobenzol als Testfarbstoff) für Benzin 0,82, für Schwefelkohlenstoff 2,5. Da Azobenzol bei den Voraussetzungen unseres Versuches etwa 11,5 mal schwächer adsorbiert wird als Sudanrot, erhalten wir denselben tg (0,07) für Benzin und (0,22) für Schwefelkohlenstoff, wenn wir 0,82 und 2,5 durch 11,5 dividieren. Nach diesem Prinzip ließe sich also auch

die Adsorptionsstärke verschiedener Substanzen genau definieren. Über Versuche zur genauen Messung der Adsorptionsaffinitäten der Lösungsmittel und der Substanzen zu den Adsorptionsmitteln soll nächsteris berichtet werden.

Bei einem vierten Versuch ließen wir die verschiedenen Flüssigkeiten ohne Benutzung einer Saugpumpe jeweils durch eine Säule laufen. Die sich hier ergebenden Geraden lassen den Schwefelkohlenstoff zwar wieder zwischen Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zu liegen kommen, allein die Neigungswinkel sind stets doch andere als bei eingestellter Sauggeschwindigkeit. Die Ursache ist wohl in der Verschiedenheit der Filtrationsgeschwindigkeiten und zum geringen Teil vielleicht auch in den Viskositätsunterschieden der Flüssigkeiten zu suchen. Bei konstanter Durchlaufgeschwindigkeit unter Anwendung von Sog oder Druck, wie bei den vorangegangenen Versuchen, geht man diesen Schwierigkeiten nicht nur aus dem Wege, sondern es ist nur so allein eine einwandfreie Messung der Adsorptionsaffinitäten der Lösungsmittel zum Adsorptionsmittel möglich, weil wie aus der oben angeführten Formel hervorgeht ein gleichbleibendes v zur Messung von x verlangt wird. Auch bei der Tswett-Analyse selbst wird ohnehin häufig mit der Saugpumpe gearbeitet.

Systematische Versuche über die Rangordnung der Aktivität der Adsorptionsmittel ließen sich in ähnlicher Weise durchführen. Man arbeitet mit ein und demselben Lösungsmittel und unter sonst gleichen Voraussetzungen wie oben angegeben, variiert dagegen die Adsorptionsmittel. Man wird auf diese Weise den Aktivitätsgrad der verschiedenen Adsorptionsmittel genauestens zahlenmäßig messen können. Auch über Versuche in dieser Richtung soll demnächst berichtet werden. Ebenso wie bei der Bestimmung der Lösungsmittelreihe wird man auch hier in bestimmten Bereichen der Adsorptionsmittelreihe zu verschieden stark adsorbierbaren Testsubstanzen greifen. Auf die hervorragende Bedeutung, die gerade einer feinen Abstufung verschiedener Aktivitätsgrade der Adsorptionsmittel beizumessen ist, weisen H. Brockmann u. H. Schodder⁶⁾ hin, die nach einem anderen Verfahren Aktivitätsmessungen von Aluminiumoxyden mit abgestuftem Adsorptionsvermögen durchgeführt haben.

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 73 [1941]. Eingeg. 11. Dezember 1944. [A 8]

Eine photometrische Fluor-Bestimmung mit Eisensalicylat

Von Dr. M. KORTÜM-SEILER, aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Die bisher bekannten photometrischen Fluor-Bestimmungsmethoden beruhen auf der Tatsache, daß das Fluorion mit einer Reihe von Schwermetallsalzen Komplexe bildet und dadurch Farbreaktionen der betreffenden Metallionen beeinflußt. Auf diesem Prinzip beruhen die Verfahren mit Zirkonalizarinfarblack¹⁾, mit Aluminium-Eriochromcyaninfarblack²⁾, mit den Komplexen aus Ferrisalzen mit Rhodanid³⁾, mit Acetyl-Aceton⁴⁾ und mit Ferron (7-Jod-8-Oxychinolin-5-sulfonsäure⁵⁾). Auf die gleiche Art läßt sich die Komplexbildung der Eisen^{III}-Ionen mit Salicylsäure verwerten, wie dies schon zur Phosphat-Bestimmung vorgeschlagen worden ist⁶⁾.

Eisen^{III}-Ionen bilden mit Salicylsäure in einem bestimmten pH-Bereich (pH ~ 2,7) einen violetten Komplex mit einem Absorptionsmaximum bei ~ 550 mμ. Fluorionen verhindern bis zu einem gewissen Grade die Ausbildung dieses Komplexes, da sie ihrerseits komplex an die Eisenionen gebunden werden. Unter geeigneten Untersuchungsbedingungen wird bei Zugabe der zweifach äquivalenten Fluorid-Menge (bezogen auf die Eisen^{III}-Konzentration) die Farbintensität der Eisensalicylat-Verbindung um nahezu 70% herabgesetzt. Mit Hilfe einer Eichkurve, wie sie in Bild 1 gezeigt ist, kann somit aus der Farbintensität einer Eisensalicylat-Lösung bekannter Konzentration auf die Konzentration anwesender Fluorionen geschlossen werden.

Die Methode spricht auf SiF₆⁻-Ionen ebenso an, wie auf F⁻-Ionen. Sie hat gegenüber den bisher bekannten Methoden den

Vorteil, daß sie rasch und einfach durchzuführen ist (die Farbintensität ist sofort nach Herstellung der Lösungen konstant und

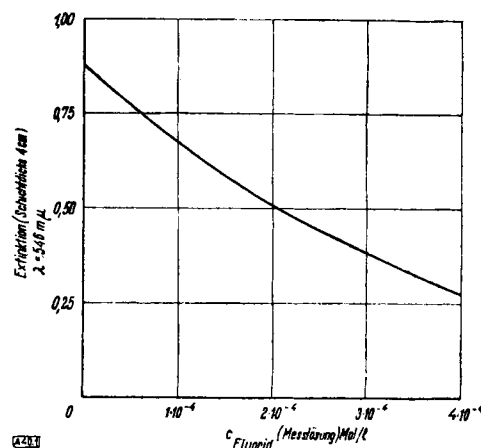


Bild 1
Eichkurve der Extinktionsabnahme des Eisensalicylatkomplexes durch Fluorionen. C_{Fe³⁺} (Messlösung) = 2 · 10⁻⁴ Mol/l; C_{Salicylat} (Messlösung) = 2 · 10⁻⁴ Mol/l; C_{HCl} (Messlösung) = 0,01 Mol/L

bleibt tagelang unverändert), und daß die notwendigen Reagenzien wohl in jedem Laboratorium vorhanden sind. Die pH-Abhängigkeit, d. h. der Fehler, der sich bei der Konzentrationsbestimmung auf Grund der Unsicherheit der pH-Einstellung mit Hilfe eines Indikators ergibt, ist etwa gleich groß, wie z. B. bei der Eriochromcyaninmethode unter Verwendung gepufferter Lösungen. Dagegen ist der Einfluß von Fehlsalzen relativ groß und

¹⁾ F. Nölke, Z. analyt. Chem. 121, 81 [1941].

²⁾ Th. Millner, ebenda 113, 83 [1938]. F. Richter, ebenda 126, 426 [1944]; 127, 113 [1944].

³⁾ M. D. Foster, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 5, 234 [1933]; N. K. Smit, Chem. Trade J. 71, 325 [1922].

⁴⁾ W. D. Armstrong, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 5, 300 [1933].

⁵⁾ J. Fahey, Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 11, 362 [1939]; P. Urech, Helv. Chim. Acta 25, 1115 [1942].

⁶⁾ G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler u. B. Finckh, diese Ztschr. 58, 37 [1945].