

## 56. Zur Kenntnis von Anionentrennungen mittels Adsorption an Tonerde

von H. Kubli.

(25. XII. 46.)

Die Anwendungen der Fällungs-(Kationen)- und der Austausch-(Anionen)-Chromatographie auf einer entsprechend vorbehandelten Säule von Handelstonerde sind speziell in der anorganischen Chemie noch nicht sehr zahlreich.

Es hat sich gezeigt, dass die Adsorptionszonen eines Ions in günstigen Fällen seiner Menge proportional sind, so dass sich aus der Höhe der Zonen eine angenäherte quantitative Bestimmung des adsorbierten Ions ableiten lässt. Von *Schwab* und *Dattler*<sup>1)</sup> ist die Brauchbarkeit dieser Methode an einigen wenigen Beispielen gezeigt worden.

*P. Jacobs* und *F. Tompkins*<sup>2)</sup> untersuchten die Stellung, Durchlaufgeschwindigkeit und die Höhe von adsorbierten Ionen und zeigten, dass für Kationen nur unter ganz bestimmten Bedingungen ein Ausmassen der Zonenhöhe zur Schätzung der Menge des adsorbierten Ions führt.

Des weitern haben *Schwab* und *Gosh*<sup>3)</sup> eine qualitative Trennung der Metalle der HCl-, der H<sub>2</sub>S- und der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S-Gruppen auf drei verschieden vorbehandelten und entwickelten Tonerdesäulen ausgeführt. Auf unvorbehandelter (basischer) Aluminiumoxydsäule gelangen ihnen neue sehr empfindliche Mikronachweise<sup>4)</sup> von einzelnen, ausgewählten Kationen mit Hilfe der Adsorptionsanalyse. Hierbei wurden die Erfassungsgrenzen für die Kationen Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni, UO<sub>2</sub>, Ag, Pb(II) und Tl(I) nach der chromatographischen Methode auf 0,005—1  $\gamma$  festgelegt.

*Richard Kuhn* und *Th. Wieland*<sup>5)</sup> akkumulierten an mit Chlorwasserstoffsäure vorbehandelter Tonerde das Pantothenäurcanion aus einem Thunfischleberkonzentrat und eluierten es hierauf wieder mit verdünntem Natrium- oder Bariumhydroxyd.

An einer in gleicher Weise vorbereiteten Säule gelang es *R. Kuhn*, *Th. Wieland* und *Müller*<sup>6)</sup> ( $\alpha, \gamma$ -Dioxy- $\beta, \beta$ -dimethyl-butryl)-taurin, eine der Pantothenäure analog gebaute Sulfosäure, von dem bei der Synthese nicht umgesetzten Taurin abzutrennen. Dabei lässt sich das Taurin (H<sub>2</sub>N · CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · SO<sub>3</sub>H), das als Ampholyt, vergleichbar mit dem  $\alpha$ -Alanin, auf saurer Säule nicht festgehalten wird, mit Wasser ins Filtrat auswaschen, während sich die Elution des gewünschten Körpers wie bei der Pantothenäure erzielen lässt.

1) Z. angew. Ch. **51**, 709 (1938).

2) Trans. Faraday Soc. **41**, 388, 395, 400 (1945).

3) Z. angew. Ch. **52**, 389 (1939).

4) Z. angew. Ch. **53**, 39 (1940).

5) B. **73**, 962 (1940).

6) B. **74**, 1605 (1941).

Ausser den angeführten Trennungs-, Nachweis- und Reinigungsoperationen, ist die Umwandlung in andere Salze von präparativem Wert. So lässt sich z. B. das Pikrat eines Alkaloids oder einer Base an einer mit HCl ( $\text{HClO}_4$ ) beladenen sauren Säule in das Hydrochlorid (Perchlorat) überführen.

Es ist auch möglich, Anionentausch im acetone-wässrigen Milieu vorzunehmen. So gelang es *H. Wieland* u. Mitarbeitern<sup>1)</sup> durch Filtration einer siedenden Wasser-Acetonlösung des  $\beta$ -Anthrachinon-sulfonates eines Curarealkaloides durch eine mit HCl beladene Aluminiumoxydsäule des Hydrochlorid zu erhalten, während die  $\beta$ -Anthrachinon-sulfosäure auf der Säule zurückgehalten wurde.

Gute Dienste hat die Chromatographie bei der Trennung und Isolierung von Aminosäuren geleistet. Hervorgehoben sei die Abtrennung von  $\alpha$ (-)Glutaminsäure mit Rücksicht auf ihr vermeintliches Vorkommen in malignen Tumoren<sup>2)</sup>. Dabei spielte bis vor kurzem<sup>3)</sup> Aluminiumoxyd als Adsorbens eine wichtige Rolle, indem auf unvorbehandelter basischer Säule die Diaminosäuren<sup>4)</sup>, mit Ausnahme von Histidin, von den Monoaminocarbonsäuren und Monoaminodicarbonsäuren abgetrennt werden können.

Auf mit  $\text{HCl}$ <sup>4)</sup>,  $\text{HClO}_4$ <sup>5)</sup> oder  $\text{CH}_3\text{COOH}$ <sup>6)</sup> vorbehandeltem Aluminiumoxyd haften Asparagin- und Glutaminsäure, während sowohl basische als auch neutrale Aminosäuren in Filtrat wandern. Durch eine saure Säule filtriert, lassen sich sogar neutrale Säuren, wie Glykoll und Serin, adsorbieren, vorausgesetzt, dass sie in 70<sup>b)</sup>—80<sup>7)</sup>-proz. Äthanol oder in 10-proz. Formaldehydlösung<sup>8)</sup> (basenabschwächend-säureverstärkend) zur Adsorption gelangen.

Als Adsorptionsmittel in allen obenerwähnten und noch zu beschreibenden Fällen diene Aluminiumoxyd verschiedenster Provenienz und Vorbehandlung. Dabei kann gezeigt werden, dass für die Erzielung von reinen Ionenadsorptionseffekten vor allem die Art der Vorbehandlung und die Menge der Beladung der Tonerde mit meist anorganischen Säuren oder Basen den Ausschlag gibt. Die Korngrösse und die Trocknungstemperatur („Aktivierungstemperatur“) innerhalb eines normalen Bereiches von 300—600° C ist von untergeordneter Bedeutung.

Ich fand bei reinen und technischen Tonerden (*Merck, Kahlbaum, Merck „Brockmann“*, Neuhausen usw.), die sich unvorbehandelt direkt zur Kationenadsorption eignen, einen nahezu gleichen Gehalt an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und einen  $\text{pH}$ -Wert von 9,2—9,4<sup>9)</sup>. Es zeigt sich dabei, dass für die Kationenadsorption, die auf der Ausfällung der Metallcarbonate, bzw. Hydroxyde beruhen soll, ebensogut Handelstonerde wie

<sup>1)</sup> A. 547, 153 (1941).

<sup>2)</sup> *Th. Wieland*, B. 75, 1001 (1942).

<sup>3)</sup> Vgl. *K. Freudenberg* und Mitarbeiter, *Naturwiss.* 30, 87 (1942); *Th. Wieland*, B. 77, 539 (1944): Basische Wofatite (M) adsorb. die sauren Aminosäuren, saure Wofatite (A, K, KS) adsorb. alle Aminosäuren, saure Wofatite (C) adsorb. nur die basischen Aminosäuren, Wofatit (C) mit KOH vorbehandelt adsorb. nur Arginin und Lysin. Wofatite haben 10 mal grössere Kapazität als Tonerde.

<sup>4)</sup> *Th. Wieland*, *Z. physiol. Ch.* 272, 24 (1942).

<sup>5)</sup> *J. Bergsland*, *Diss. E.T.H.* (1944).

<sup>6)</sup> *Turba*, B. 75, 340 (1942); *Turba* und *Richter*, *Naturwiss.* 31, 508 (1943).

<sup>7)</sup> *G. Schramm*, B. 76, 373 (1943).

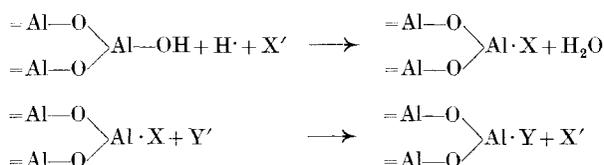
<sup>8)</sup> *Th. Wieland*, *Naturwiss.* 30, 374 (1942); vgl. *W. D. Treadwell* und *J. Bergsland*, *Helv.* 28, 945 (1945).

<sup>9)</sup> Vgl. *Siewert* und Mitarbeiter, B. 76, 210 (1943); *H. Kubli*, *Diss. E.T.H.* (1945).

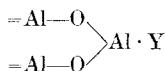
reinstes Aluminiumoxyd (z. B. selbst hergestellte Fasertonerde nach *Wislicenus*<sup>1)</sup>), das nachträglich mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  behandelt wurde, verwendet werden kann.

Behandelt man die alkalisch reagierende Tonerde mit wässriger Salzsäure, so wird  $\text{NaCl}$  gebildet. Gleichzeitig lädt sich dabei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu einem, wohl infolge Hydrolyse, hydroxylhaltigen Kation auf, das nun die Anionen verschiedener Säuren mehr oder weniger fest als wasserunlösliche Salze zu binden vermag. Wie *Schwab* und *Dattler*<sup>2)</sup> zeigen konnten, lässt sich an Tonerde, die mit Salpeter- oder Salzsäure vorbehandelt war, eine Trennung von anorganischen Säuregemischen durchführen, wenn man die wässrige Lösung ihrer Alkalisalze durch eine so vorbehandelte Säule passieren lässt.

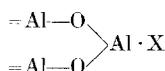
Der Mechanismus lässt sich wie folgt formulieren:



unter der Voraussetzung, dass die Löslichkeit von



kleiner ist als die von



Sinngemäß entspricht nun die Reihenfolge, d. h. die Stellung der Anionen untereinander auf einer Säule, der Zunahme der Löslichkeit der gebildeten basischen Aluminiumsalze von oben nach unten. Im Gegensatz zu den Vorgängen auf der basischen Säule, dürfen wir hier von einem eigentlichen anionischen Tonerdepermutit sprechen.

Die Elution oder Verdrängung der Säuren kann in diesen Fällen auf drei verschiedene Arten geschehen:

1. Durch Lauge (Umstimmung der Säule):



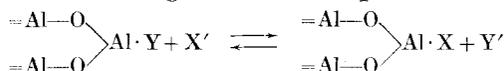
2. Durch Anionen, welche noch schwerer lösliche basische Aluminiumsalze bilden.

3. Durch die primär an die Säule gebundenen Anionen ( $\text{Cl}'$ ,  $\text{NO}_3'$ ) in höherer Konzentration. In diesem Falle beruht die eluierende

<sup>1)</sup> Z. angew. Ch. **17**, 801 (1904).

<sup>2)</sup> Z. angew. Ch. **50**, 691 (1937).

Wirkung auf der Umkehrung der zur Adsorption führenden Reaktion:



Es wurde nun versucht:

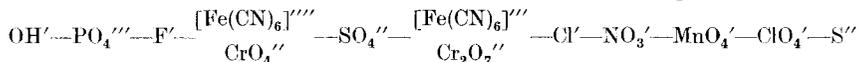
a) Die Reihenfolge der Anionen auf der mit Säure vorbehandelten Tonerde zu bestimmen, um die von *Schwab* und *Dattler*<sup>1)</sup> aufgestellte Reihe zu erweitern.

b) Die chromatographisch-analytischen Empfindlichkeitsgrenzen für besonders geeignete Anionen zu bestimmen.

c) Beispiele von quantitativen Trennungen aufzufinden.

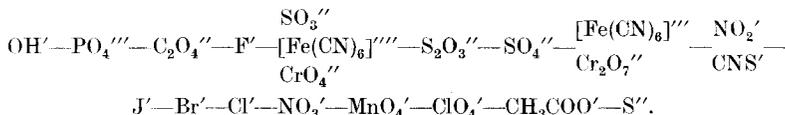
#### a) Die Anionenreihenfolge.

Eine mit Säure vorgewaschene Tonerdesäule („saure Säule“) lässt die Kationen, im Gegensatz zur „basischen Säule“, welche aus unvorbehandelter Tonerde besteht, durchlaufen und hält die Anionen nach *Schwab* und *Dattler*<sup>1)</sup> in der folgenden Reihenfolge fest:



(Zwischen übereinandergesetzten Anionen ist nur schwer oder gar nicht ein Zonenunterschied, bzw. Adsorptionsunterschied zu erkennen.)

Es gelang mir nun, jedes der folgenden Anionen:  $\text{C}_2\text{O}_4''$ ,  $\text{SO}_3''$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{NO}_2'$ ,  $\text{J}'$ ,  $\text{Br}'$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3''$  und  $\text{CH}_3\text{COO}'$  durch systematischen Vergleich mit je einem der von *Schwab* und *Dattler*<sup>1)</sup> untersuchten Anionen in die bereits bestehende Reihe einzugliedern, so dass nun folgende erweiterte Reihenfolge angegeben werden kann:



#### b) Empfindlichkeitsgrenzen einiger Anionen auf der „sauren“ Tonerdesäule.

Die Mikroanalyse auf chromatographischer Grundlage hat gegenüber andern Methoden, wie der Tüpfelplatte, folgende Vorteile:

Das zu analysierende Ion ist innerhalb der Erfassungsgrenze praktisch an keine Verdünnungsgrenze gebunden, da mit Hilfe der Säule beinahe beliebig akkumuliert werden kann, ohne dass man durch Verdampfen des Lösungsmittels die Konzentration des zu bestimmenden Ions erhöhen muss.

Es ist mit Hilfe der bekannten Tüpfelmethode nach *Feigl*<sup>2)</sup>, *Wenger* und *Duckert*<sup>3)</sup> und andern viel weniger leicht, quantitative Aussagen aus den Ergebnissen der Tüpfelreaktion zu machen als

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig (1938).

<sup>3)</sup> Reactifs pour l'analyse qualitative minérale, Basel (1945).

bei der Fällungs- oder Austauschadsorption in einer Säule, wo durch den Hinzutritt der dritten Dimension (Zonenhöhe) zum Teil recht genaue Angaben über die Quantität der zu analysierenden Substanz gewonnen werden können.

Zu beachten ist: Der Aciditätsbereich des Entwicklers ist auf soda-alkalisch bis neutral bei der Kationen-, und auf 0,1-n. sauer bis neutral bei der Anionensäule beschränkt, infolge der ansonst eintretenden Elutionswirkung durch Umstimmung und Auflösung der Säule.

Nicht alle Farbreaktionen zwischen den zu bestimmenden Ionen und Entwicklern konnten zum Nachweis auf der Säule verwendet werden. Durch starke Eigenadsorption kann ein Reagens für den beabsichtigten Nachweis unbrauchbar werden.

In Tabelle I sind die Empfindlichkeitsgrenzen zusammengestellt, welche mit der weiter unten beschriebenen Arbeitsweise unter Verwendung von ca. 100 mg saurer Tonerde erhalten wurden.

**Tabelle I.**  
Empfindlichkeitsgrenzen einiger Anionen.

Anion	Entwickler	Farbe	Empfindlichkeit in $\gamma$	
			eigene Versuche	nach Feigl
MnO <sub>4</sub> '	—	graubraun	0,1	0,5 <sup>2)</sup>
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ''	—	gelborange	1	—
	AgNO <sub>3</sub>	rot	0,5	0,5 <sup>3)</sup>
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	AgNO <sub>3</sub>	grau	0,12	0,025 <sup>3)</sup>
[Fe(CN) <sub>6</sub> ]'''	FeSO <sub>4</sub>	blau	0,3	—
[Fe(CN) <sub>6</sub> ]''''	FeCl <sub>3</sub>	blau	0,5	0,07
CNS'	FeCl <sub>3</sub>	rot	0,2	ca. 1 <sup>3)</sup>
Cl'	AgNO <sub>3</sub> -Belichtung	grauschwarz	0,25	1
	AgNO <sub>3</sub> -Metol-Hydrochinon-Entwickler <sup>1)</sup>	graubraun	0,05	—
	AgNO <sub>3</sub> -physikalische Entwicklung <sup>1)</sup>	grauschwarz	0,01	—
Br'	AgNO <sub>3</sub> -Belichtung	graubraun	0,2	—
	AgNO <sub>3</sub> , Metol-Hydrochinon-Entwickler <sup>1)</sup>	dunkelbraun	0,01	—
J'	AgNO <sub>3</sub> , physikalische Entwicklung <sup>1)</sup>	grau	0,005	—
	AgNO <sub>3</sub> , Metol-Hydrochinon-Entwickler <sup>1)</sup>	graubraun	0,04	0,5 <sup>2)</sup>
PO <sub>4</sub> '''	AgNO <sub>3</sub> , physikalische Entwicklung <sup>1)</sup>	grau	0,01	—
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> , Benzidin NH <sub>3</sub> -gasförmig	blau	0,01	0,05

1) Siehe Exp. Teil.

2) Ähnliche Methode.

3) Andere Methode.

## c) Quantitative Trennungen.

Bei der Bestimmung des Alkalis in Sulfaten, Phosphaten, Chromaten, Hexacyanoferraten(II) und Hexacyanoferraten(III) handelt es sich zunächst darum, die genannten Anionen durch Chlorid oder Nitrat zu ersetzen, wenn die Perchlorat- oder Chloroplatinatmethode zur Anwendung kommen soll. Dies kann nun an einer Tonerdesäule durch Anionenaustausch ausgeführt werden. Hierzu filtrierte man die zu analysierende Lösung durch eine mit verdünnter HCl oder HNO<sub>3</sub> vorbehandelte Tonerdesäule, wodurch die mehrwertigen Anionen quantitativ auf der Säule zurückgehalten und gegen das leicht bewegliche Anion der Säule umgetauscht werden. Man erspart sich dadurch die unter Umständen verlustreichen und zeitraubenden Abscheidungsoperationen der unerwünschten Begleit-anionen. O. Samuelson<sup>1)</sup> hat auf die Schwierigkeiten hingewiesen, welche bei der Bestimmung von Fe<sup>+++</sup>, Mg<sup>++</sup>, PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> und SO<sub>4</sub><sup>''</sup> in einer Probe bestehen (Schwierigkeit in der Bestimmung von Mg<sup>++</sup> und SO<sub>4</sub><sup>''</sup>). Filtriert man nun eine solche Lösung durch eine mit HCl vorbehandelte Tonerdesäule, so erhält man den ganzen Kationenbestand in Form der Chloride ins Filtrat, ohne — bei sorgfältiger Leitung der Filtration — eine Spur Sulfat oder Phosphat im Eluat befürchten zu müssen. Um die auf der Säule verbliebenen Anionen wegzulösen, wäscht man mit verdünnter Lauge nach und hat nun den gesamten Anionenbestand der ursprünglichen Analysenlösung als Alkalisalze in diesem zweiten Filtrat. In dieser Weise lässt sich die von Samuelson erwähnte Schwierigkeit in eleganter Weise umgehen. Auf ähnliche Art sollte es möglich sein, an der sauren Tonerdesäule Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in Metallchlorid und Alkalisulfat aufzuspalten.

**Experimenteller Teil**

## Versuchsbedingungen für a) und b).

20 g basisches Aluminiumoxyd „Neuhausen“ wurden mit 100 cm<sup>3</sup> Perchlorsäure 1:1 gut durchgeschüttelt und ca. 2 Stunden stehen gelassen, dann abfiltriert und mit 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O ausgewaschen und 1 Stunde im elektrischen Ofen bei 120° C getrocknet. Die Versuche wurden in kleinen Glas- und Acetylcellulose-Röhrchen (Trinkhalmen) von ca. 70 mm Länge und 2–3 mm Durchmesser ausgeführt. In die Röhrchen, die in einer Gummiplatte sitzen, welche über einem Saugrohr angebracht ist, werden ein Wattenbäuschchen und ca. 100–200 mg der sauren Tonerde unter schwachem Saugen und Klopfen trocken eingefüllt. Man erhält so Säulchen von 30–60 mm Höhe, die mit ca. 0,1 bis 0,2 cm<sup>3</sup> dreifach destilliertem Wasser durchspült werden. Nun wird mit Hilfe einer kleinen Pipette, deren unteres Ende zu einer Siedekapillare ausgezogen ist, die Analysenlösung zugegeben. Die Lösungen, welche aus Mikrobüretten eingefüllt werden, können infolge des engen Lumens der Kapillare nicht selbständig ausfließen, sondern müssen aus der Pipette ausgeblasen werden, so dass sie den Wänden der Säule nach abfließen. Damit erreicht man eine luftblasenfreie ununterbrochene Zugabe der Lösungen auf die Säule, wobei man es in der Hand hat, durch schwaches oder starkes Saugen die Filtriergeschwindigkeit zu regulieren. Ist die zu analysierende Lösung bis auf 0,5 mm über dem

<sup>1)</sup> Z. anal. Ch. **116**, 328 (1939).

Tabelle II.

Versuche zur Festlegung der Reihenfolge der Anionen<sup>1)</sup>.  
 (Das zuerst angeführte Anion eines Paares wird stärker adsorbiert, d. h. es steht höher in der Reihe.)

Anionenpaar	Entwickler	Reaktion
$C_2O_4''$ $Cl'$	$KMnO_4 (H_2SO_4)$ $AgNO_3$	wird am oberen Rand der Säule sofort entfärbt in der Mitte der Säule entsteht nach der Belichtung eine schwarze Zone
$C_2O_4''$ $[Fe(CN)_6]''''$	$KMnO_4 (H_2SO_4)$ $FeCl_3$	wird am oberen Rand der Säule sofort entfärbt stark blaue Zone in der Mitte der Säule
$C_2O_4$ $F'$	$KMnO_4 (H_2SO_4)$ —	Beim Betupfen der aufgeschnittenen Säule entsteht oben eine farblose Zone, während darunter die violette Farbe des $MnO_4'$ bestehen bleibt
$PO'''$ $C_2O_4''$	$AgNO_3$ $KMnO_4 (H_2SO_4)$	am oberen Rand entsteht gelbes $Ag_3PO_4$ am oberen und unteren Rand der Säule entstehen violette Zonen, in der Mitte sofortige Entfärbung
$[Fe(CN)_6]''''$ $CNS'$	$FeCl_3$	Beim Betupfen der Säule mit dem Entwickler entsteht eine blaue, daran anschliessend eine rote Zone
$[Fe(CN)_6]''''$ $CNS'$		
$[Fe(CN)_6]''''$ $CNS'$	$FeSO_4$ $FeCl_3$	am oberen Rand bildet sich eine stark blaue Zone aus unter der blauen Zone entwickelt sich eine rote Färbung
$CNS'$ $Cl'$	$FeCl_3$ $AgNO_3$	rote Zone oben nach der Belichtung schwarze Zone in der Mitte der Säule
$[Fe(CN)_6]''''$ $NO_2'$	$FeSO_4$ m-Phenylendiamin $(H_2SO_4)$	oben: blaue Zone anschliessend an die blaue entsteht eine gelbe Zone
$NO_2'$ $Cl'$	m-Phenylendiamin $(H_2SO_4)$ $AgNO_3$	oben: gelbe Zone nach der Belichtung bildet sich anschliessend an die gelbe eine schwarze Zone aus
$CNS'$ $NO_2'$	$FeCl_3$ m-Phenylendiamin $(H_2SO_4)$	oben: rote Zone auf die rote Zone überlagert entsteht eine gelbe Färbung Keine eindeutige Festlegung möglich, Adsorption für beide Ionen ungefähr gleich stark

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von *W. Kühn*, cand. ing. chem.

Tabelle II (Fortsetzung)

Anionenpaar	Entwickler	Reaktion
J' Cl'	NaJO <sub>3</sub> (Stärke) AgNO <sub>3</sub>	oben: blaue Zone nach der Belichtung schwarze Färbung anschliessend an die blaue Zone
CNS' J'	FeCl <sub>3</sub> NaJO <sub>3</sub> (Stärke)	oben: rote Zone in der Mitte der Säule blaue Zone
Br' Cl'	KMnO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) ---	oben: farblose Zone, darunter violette Färbung
J' Br'	Pb(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —	oben: gelbe Zone
SO <sub>3</sub> '' SO <sub>4</sub> ''	J <sub>2</sub> —	oben: Entfärbung der Jodlösung, darunter gelbbraune Färbung
F' SO <sub>3</sub> ''	— J <sub>2</sub>	oben und unten gelbbraune Zonen in der Mitte Entfärbung des J <sub>2</sub>
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> '' Cl' } S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> '' } Cl' }	J <sub>2</sub> — AgNO <sub>3</sub>	oben: Entfärbung der Jodlösung unten: Die Farbe der Jodlösung bleibt bestehen  oben entsteht ohne Belichtung eine braune, allmählich schwarz werdende Zone. Nach der Belichtung bildet sich in der Mitte eine graue Zone aus
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> '' SO <sub>4</sub> ''	J <sub>2</sub> —	oben: Entfärbung der Jodlösung unten bleibt die gelbbraune Farbe bestehen
F' S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	— AgNO <sub>3</sub>	oben und unten farblose Zonen, in der Mitte braunschwarze Zone
SO <sub>3</sub> '' S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	— AgNO <sub>3</sub>	oben und unten farblose Zonen, in der Mitte braunschwarze Zone
CH <sub>3</sub> COO'	FeCl <sub>2</sub>	Beim Entwickeln mit FeCl <sub>3</sub> bleibt die Säule farblos, während im Filtrat eine rote Färbung entsteht. Das Acetat wird von der mit Perchlorsäure vorbehandelten Säure nicht zurückgehalten

oberen Säulenrand eingesickert, so wird mit 0,1–0,2 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O nachgewaschen, welches zuerst in kleinen Portionen in die Mikropipette eingemessen wird und diese zugleich von Resten der Analysenlösung ausspült. Darauf wird in gleicher Weise mit einem oder zwei passenden Reagenzien entwickelt.

In vielen Fällen ist es von Vorteil, an Stelle der Glasröhrchen solche aus durchsichtiger Acetylcellulose zu verwenden. Dies besonders in den Fällen, bei denen mehr als ein Anion entwickelt werden muss, oder in solchen, wo durch die Entwicklungsreagenzien eine Elution durch Übereinstimmung oder Auflösung der Säule auftreten kann. Diese Trinkröhrchen können mit einem scharfen Messer der Längsseite nach aufgeschnitten und durch Betupfen mit einem Pinsel mit Reagenzien entwickelt werden.

a) Eingliederung weiterer Anionen in die *Schwab-Dattler'sche* Reihe.

Bei allen Versuchen gelangten 0,5 cm<sup>3</sup> (0,25 cm<sup>3</sup> pro Anion) 10<sup>-3</sup>-n. Natrium- bzw. Kaliumsalzlösungen zur Anwendung. Die Ergebnisse, welche zur Neuaufstellung der Anionenreihe geführt haben, sind in Tabelle II zusammengestellt.

b) Empfindlichkeitsgrenzen einiger Anionen.

Diese Versuche wurden ebenfalls unter den oben angegebenen Bedingungen durchgeführt. Bei zahlreichen Beispielen konnte festgestellt werden, dass die Zonenhöhe ein quantitatives Mass für das adsorbierte Ion darstellt. Dies weist darauf hin, dass die Säule in allen Teilen mit einer bemerkenswert konstanten Kapazität arbeitet. Als Beispiel für die Proportionalität der Zonenhöhen mit den angewandten Substanzmengen seien einige Zahlen für eine Thiosulfatlösung aufgeführt, von der abnehmende Mengen durch ein Tonerdefilter von konstanter Form mit 100 mg Beschickung filtriert wurden.

S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>''  
Entwickler: AgNO<sub>3</sub>

Verw. Lsg. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	in γ	Farbreaktion	Zonenhöhe mm
1	2,8	graubraun	3
0,5	1,4	graubraun	1,5
0,25	0,7	graubraun	1
0,04	0,12	grau	diffuse gerade noch erkennbare Färbung über eine Zonenhöhe von ca. 0,5 mm-Grenze

(Gute Proportionalität wurde auch von MnO<sub>4</sub>' , Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'' , [Fe(CN)<sub>6</sub>]'''' , Cl' , Br' , J' gezeigt<sup>1)</sup>.)

Die Versuche mit den Halogenionen wurden nach dem Durchsaugen von AgNO<sub>3</sub>-Lösung und nach dem Auswaschen des Überschusses mit H<sub>2</sub>O auf folgende drei Arten entwickelt:

1. Belichtung.
2. Belichtung und Entwicklung mit einem gebräuchlichen photographischen Metol-Hydrochinon-Entwickler ohne KBr-Zusatz während 3 Minuten.
3. Belichtung und Behandlung mit einem physikalischen Entwickler<sup>2)</sup> während höchstens 2 Minuten.

Bei J' ergab die Behandlung mit AgNO<sub>3</sub> und anschliessender Belichtung allein keine deutliche Färbung. Erst bei Entwicklung mit Metol-Hydrochinon bildete sich eine schwarze Zone aus.

<sup>1)</sup> Weitere Angaben sind in der Arbeit von *H. Kubli*, l. c., angeführt.

<sup>2)</sup> *E. v. Angerer*, Wissenschaftliche Photographie, Leipzig (1931), S. 19.

Der physikalische Entwickler ist eine Lösung von Metol und Citronensäure in Wasser, der unmittelbar vor Gebrauch wenig Silbernitrat zugefügt wird. Er hat die Eigenschaft, an Stellen, die belichtetes Silberhalogenid bzw. Silberkeime enthalten, Silber anzulagern. Dadurch können selbst kleinste Spuren von belichtetem Silberhalogenid, die mit gewöhnlichen Entwicklern keine deutliche Reaktion ergeben, durch Verstärkung der Silberfällung nachgewiesen werden.

Die Anwendung des physikalischen Entwicklers hat allerdings mit einiger Vorsicht zu erfolgen, da der fertig präparierte Entwickler nach einiger Zeit auch ohne Gegenwart von belichtetem Silberhalogenid kolloidales Silber ausscheidet. Deshalb wird das  $\text{AgNO}_3$  erst unmittelbar vor Gebrauch zugefügt und der fertige Entwickler nur 2 Minuten auf der Säule gelassen.

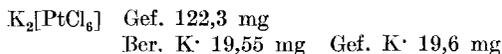
Herstellung des Entwicklers: 1 g Metol und 5 g Citronensäure werden in 50 cm Wasser gelöst. Auf 1 cm<sup>3</sup> dieser Lösung wird unmittelbar vor Gebrauch des Entwicklers 1 Tropfen 2-n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zugefügt.

### c) Quantitative Trennungen.

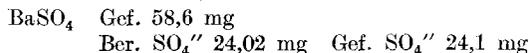
In den folgenden Versuchen wurde jedesmal ca. 4 g mit HCl beladene Tonerde verwendet, welche in ein mit  $\text{H}_2\text{O}$  gefülltes Rohr von 9 mm lichter Weite eingerieselt wurde. Dabei ergab sich eine homogene, luftblasenfreie Säule von 75—80 mm Höhe. Das HCl-saure Aluminiumoxyd wurde wie folgt hergestellt: 40 g der Tonerde „Neuhausen“ wurden auf einer Glasfilternutsche mit 100 cm<sup>3</sup> 0,5-n. HCl unter schwachem Saugen langsam durchspült und darauf von der oberflächlich anhaftenden Säure durch Waschen mit 100 cm<sup>3</sup> dest.  $\text{H}_2\text{O}$  befreit. Nach dem Trockensaugen gelangte das Produkt während 4 Stunden im elektrischen Wärmeschrank bei 120° C zur Trocknung.

#### K-Bestimmung in Kalium sulfuricum „Kahlbaum“ p. a.

5 cm<sup>3</sup> einer 0,1-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurden auf die Säule gegeben und vor dem vollständigen Einsickern mit 15 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  nachgespült. Die Durchfluggeschwindigkeit war 30 Tropfen pro Minute. Im Filtrat wurde K nach der bekannten Methode als Kaliumhexachloroplatinat gravimetrisch bestimmt.

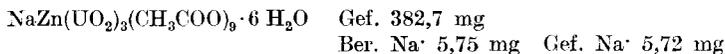


Das Filtrat gab keine Reaktion auf  $\text{SO}_4$ “. Nun wurde mit 20 cm<sup>3</sup> 0,05-n. NaOH die Säule umgestimmt und die Sulfationen abgelöst, ins Filtrat gewaschen und nach dem Ansäuern mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  gravimetrisch als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.



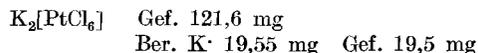
#### Na-Bestimmung in $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ purissimum.

5 cm<sup>3</sup> einer 0,025-m. Lösung wurden durch die saure Säule filtriert, mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser nachgespült und im eingedampften Filtrat in üblicher Weise das Natrium mit Zink-Uranylacetat gefällt und der getrocknete Niederschlag gewogen.



#### K-Bestimmung in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ „Merck“ p. a.

10 cm<sup>3</sup> einer jodometrisch überprüften 0,05-n. Kaliumdichromatlösung wurden durch eine saure Säule filtriert und mit 15 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  nachgewaschen. Dabei blieb das  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Ion als gelboranger 9—10 mm breiter Ring in der Säule, während aus dem Filtrat das Kalium mit Hexachloroplatinsäure gefällt werden konnte.



Analyse einer Lösung von  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{PO}_4'''$ ,  $\text{SO}_4''$ .

Aus drei einzeln eingestellten Lösungen von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wurden  $100 \text{ cm}^3$  einer Lösung mit folgendem Gehalt hergestellt:

$\text{Fe}^{+++}$  111,7 mg;  $\text{Mg}^{++}$  100,0 mg;  $\text{PO}_4'''$  51,8 mg;  $\text{SO}_4''$  683,9 mg.

$10 \text{ cm}^3$  dieser Lösung wurden durch eine Säule von 10 g vorbehandeltem Aluminiumoxyd mit einem Chlorionengehalt von 524 mg filtriert und mit ca.  $15 \text{ cm}^3$  0,5-n. HCl nachgewaschen, wonach die  $\text{Fe(III)}$ -Reaktion mit  $[\text{Fe(CN)}_6]'''$  negativ war.

**Fe:** Das Filtrat wurde mit 5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt und mit konz.  $\text{NH}_3$  das Eisenion tropfenweise gefällt, abfiltriert, umgefällt und dann nach dem Lösen in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Reduktion mit Cd mit 0,05-n.  $\text{KMnO}_4$  titriert.

$\text{KMnO}_4$  Gef. 3,98  $\text{cm}^3$

Ber.  $\text{Fe}^{++}$  11,17 mg Gef.  $\text{Fe}^{++}$  11,1 mg

**Mg:** Aus dem Filtrat wurde das Mg als Oxychinolat abgeschieden.

$\text{Mg-Oxin} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  Gef. 144,8 mg

Ber.  $\text{Mg}^{++}$  10,00 mg Gef.  $\text{Mg}^{++}$  10,1 mg

Nun wurde die Säule mit  $50 \text{ cm}^3$   $\text{NH}_3$  1:1 umgestimmt und die Anionen  $\text{SO}_4''$  und  $\text{PO}_4'''$  in einen  $100 \text{ cm}^3$  Masskolben eluiert.

**$\text{PO}_4'''$ :**  $40 \text{ cm}^3$  der Anionenlösung wurden eingedampft und zur Vertreibung der Chloride mehrmals mit  $\text{HNO}_3$  abgeraucht und dann in bekannter Weise mit Ammoniummolybdat gefällt.

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ MoO}_3$  Gef. 39,6 mg

Ber.  $\text{PO}_4'''$  2,07 mg Gef.  $\text{PO}_4'''$  2,0 mg

**$\text{SO}_4''$ :**  $40 \text{ cm}^3$  wurden mit Salzsäure stark angesäuert und siedend mit  $\text{BaCl}_2$  versetzt.

$\text{BaSO}_4$  Gef. 66,6 mg

Ber.  $\text{SO}_4''$  27,35 mg Gef.  $\text{SO}_4''$  27,4 mg

### Zusammenfassung.

1. Auf mit Perchlorsäure vorbehandelter Tonerde wurde die Reihenfolge der Adsorption von anorganischen Anionen ermittelt und dabei die von Schwab und Dattler aufgestellte Reihe erweitert.

2. Für eine Reihe von stark adsorbierbaren Anionen wurden die Empfindlichkeiten der Nachweisgrenzen an einer perchlorsauren Toneresäule von ca. 100 mg bestimmt.

3. Es wurde eine Reihe von quantitativen Austauschversuchen mehrwertiger Anionen gegen Chloridionen ausgeführt und anschließend durch alkalische Eluierung die mehrwertigen Anionen gesammelt und quantitativ bestimmt.

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell möchte ich auch an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, den 24. Dezember 1946.

Laboratorium für anorganische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.