

AUG 6 1959

ESBO TECHNICAL
LIBRARY

ADSORPTIONS- UND FÄLLUNGSSCHROMATOGRAPHIE ANORGANISCHER VERBINDUNGEN

E. HAYEK

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck (Österreich)

EINLEITUNG

Im Gebiet der chromatographischen Trennung, des Nachweises und der Bestimmung anorganischer Verbindungen werden zwei Methoden vielfach und mit bestem Erfolg angewendet: Die Austauschchromatographie und die Verteilungschromatographie.

Die Grenzen dieser beiden Methoden sind wegen der Austauschereigenschaften der Cellulose in der praktischen Ausführung nicht immer klar zu ziehen. Noch mehr gilt dies aber gegenüber einer dritten Art der Durchführung chromatographischer Versuche, welche entsprechend der in der organischen Chemie so viel verwendeten und dort allgemein auf "Adsorption" zurückgeführten Methode auch in der anorganischen Chromatographie als Adsorptionsmethode bezeichnet wird. Dies, obwohl unter den dabei herrschenden Umständen Vorgänge anderer Art als bei der Verwendung organischer Substanzen, nämlich Austauschreaktionen, vor allem aber auch Fällungsvorgänge eine grosse Rolle spielen können.

Im Folgenden soll über die Entwicklung auf diesem Gebiet ausführlich berichtet, und Austausch- und Verteilungschromatographie nur soweit berührt werden, als sie strittige oder Grenzfälle betreffen. Solche liegen gegenüber der Verteilungschromatographie z.B. vor, wenn ein wasserlösliches Lösungsmittel wie Methanol im wässrigen System verwendet wird, wobei es als Adsorptionsschicht auf Papier wie eine zweite flüssige Phase wirken kann (Vgl. unten A.2). Über die Abgrenzung gegen die Austauschchromatographie siehe unter A.6.

A. DEFINITIONEN

In der Literatur über das Gebiet werden manche Begriffe in verschiedener oder misszuverstehender Weise verwendet, sie müssen daher, insbesondere im Verhältnis zu den Begriffen der organischen Chemie, eindeutig definiert werden.

1. Es scheint zunächst sogar notwendig den Begriff "Chromatographischer Vorgang" näher zu bestimmen, nämlich als eine Abtrennung wenigstens eines Bestandteiles aus einer Lösung, durch Fixierung in einer Zone auf der Oberfläche eines Festkörpers aus der ihn in einer konstanten Richtung umströmenden Flüssigkeit.

2. Unter "Adsorption" wird im Folgenden die Fixierung einer gelösten Substanz an einer Oberfläche verstanden, ohne Rücksicht auf den Mechanismus des Vorganges.

Es kann spezieller unterschieden werden zwischen Molekel-Adsorption, Ionen-Adsorption (Anlagerung von Ionen an entgegengesetzt geladenen Stellen des Adsorbens), Austausch-Adsorption (Verdrängung eines Ions des Adsorbens durch eines der Lösung) und Fällungsadsorption (durch Reaktion von gelösten Teilen des Adsorbens mit Lösungsbestandteilen unmittelbar an der Oberfläche entstandene und dort fixierte feste Phasen).

Es kann auch bei Verwendung *einer* Lösungsmittelphase der Fall eintreten, dass die Oberfläche des Adsorbens in zunehmendem Ausmass von einer Molekelschicht bedeckt wird, welche nicht der Zusammensetzung des homogenen Lösungsmittels entspricht, wenn dieses ein Gemisch darstellt, z.B. Wasser-Methanol. Dann kann die zu chromatographierende Substanz zunehmend vom Zustand der Adsorption am Festkörper in den der Lösung in dieser Oberflächenschicht übergehen, ähnlich dem Zustand wie er bei der Verteilungschromatographie ausgehend von zwei flüssigen Phasen sich ausbildet. Es gibt sich so der eingangs erwähnte Grenzfall zwischen Verteilungs- und Adsorptionschromatographie.

3. Der Vorgang, welcher dem Aufgeben der flüssigen Probe auf die Chromatographie-Säule (-Folie, -Faser) folgt und die bessere Trennung in Zonen zum Ziel hat, wird in der organischen Chromatographie "Entwickeln" genannt. In der anorganischen Chromatographie wird hierfür häufig "Auseinanderwaschen" gebraucht. Dieser Ausdruck soll auch im folgenden Bericht verwendet werden.

4. In der anorganischen Chromatographie ist in der Regel ein weiterer Vorgang nötig, nämlich Umsetzung mit einer anderen Lösung, um die einzelnen Zonen deutlich sichtbar zu machen. Hierfür ist die Bezeichnung "Entwickeln" gebräuchlich. Um Missverständnisse zu vermeiden soll hier der Ausdruck "Anfärben" benützt werden.

5. Während in der organischen Chromatographie das "Eluieren", worunter das Verdrängen des Adsorbates durch das Lösungsmittel verstanden wird, eine grosse Rolle spielt, ist dieser Vorgang in der anorganischen Chromatographie nicht immer in analoger Weise durchführbar. Durch Nachwaschen mit Wasser kann z.B. eine Hydrolyse bewirkt werden, andererseits ist ein Verdrängen durch andere gelöste Ionen, insbesondere H^+ -Ion möglich. Jedenfalls ist der Mechanismus keineswegs immer eindeutig klar. "Eluieren" bedeutet demnach im Folgenden ganz allgemein ein Waschen mit Wasser, dem Lösungsmittel oder irgend einer Reagenzlösung, ohne Rücksicht darauf ob die dadurch bewirkte Verschiebung der Adsorbatzone auf blosser "Verdrängung" oder eine chemische Reaktion zurückzuführen ist.

6. Besonders wichtig ist eine Klärung des viel verwendeten Begriffes "Austausch", besonders "Ionenaustausch". Hier erscheinen folgende Begriffsbildungen zweckmässig:

Als *formaler Ionenaustausch* kann jede Reaktion zwischen einem festen, aus Ionen aufgebauten Stoff und Ionen der umgebenden Lösung nach Gleichung (1)

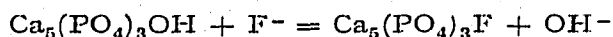


oder analoger Kationenaustausch gelten.

Diese formale Bedingung wird jedoch auf verschiedene Weise erfüllt:

(a) durch einen *strukturkonstanten* Austausch wie er bei den hochpolymeren und

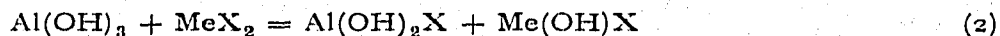
daher unlöslichen Zeolithen und Kunstharzen vor sich geht, bei ersteren mit Kationen, bei letzteren je nach Aufbau mit Kationen oder Anionen. Hierher kann man auch die Umsetzung einer Ionenlösung mit schwerlöslichen Substanzen zählen, sofern sie keine Umwandlung der Gitterstruktur verursacht wie beispielsweise



Man kann solche Vorgänge auch als idealen Ionenaustausch bezeichnen, weil bei ihnen ein unmittelbarer Platzwechsel der Ionen an fixierten Gitterplätzen vorliegt.

(b) Ein der allgemeinen formalen Austauschgleichung ebenfalls entsprechender Vorgang, welcher jedoch die Struktur des Adsorbens verändert, also *strukturvariant* ist, liegt beispielsweise vor, wenn das kubische Silberchlorid durch Reaktion mit Br^- -Ion aus der umgebenden Lösung in das hexagonale AgBr übergeführt wird, auch wenn sich die Umsetzung nur auf die Oberfläche beschränkt.

Für das behandelte Gebiet von speziellem Interesse ist die Umsetzung von Aluminiumoxyd mit wässriger Metallsalzlösung z.B. nach Gleichung (2)



welcher an der Oberfläche des Adsorbens zur Bildung zweier fester Phasen führen kann. Die formale Austauschreaktion stellt sich analytisch als eine Fixierung der gesamten Verbindung MeX_2 auf dem Adsorbens dar. Solche Vorgänge wurden auch vielfach als unter dem Sammelbegriff "äquivalente Adsorption" (von Kation und Anion) beschrieben. Sie sollten für diesen Fall sinnvoller bis zur Grundreaktion der Fällung zurück verfolgt werden, da sie ja im wesentlichen über die Lösung gehen.

Sofern das eine Reaktionsprodukt löslich ist, stellt sich die Reaktion auch analytisch als Austauschreaktion von Kation und Anion dar. Dabei kann entweder das Aluminium in Lösung gehen, z.B. als basisches Chlorid oder das aufgegebene Metallion, z.B. Tl^+ als Hydroxyd, welches erst tiefer unten auf der Säule adsorbiert wird und eluierbar ist, während das zugehörige Anion, insbesondere wenn es Sulfat ist, wesentlicher fester am Al_2O_3 fixiert bleibt. Im ersteren Falle entsteht eine Fällung des basischen Metallchlorides auf der Säule, im letzteren handelt es sich um einen strukturvarianten, also nur formalen Austausch der Anionen.

Für Fällungsreaktionen dieser Art spielt die Oberfläche des Adsorbens sicherlich auch eine wesentliche Rolle wie bei allen "topochemischen Vorgängen".

B. ENTWICKLUNG UND GLIEDERUNG

Zur Frage der Entwicklung der anorganischen Chromatographie im Allgemeinen und des speziellen Gebietes seien einige chronologische Bemerkungen vorangestellt. Die erste Form der Chromatographie anorganischer Salzlösungen ist sicherlich das "Filterverfahren", welches zur Wasserenthärtung mit natürlichen Zeolithen seit gerade 100 Jahren von EICHHORN²⁰ und später mit den von GANS⁴² entwickelten synthetischen Nachbildungen, den Permutiten, durchgeführt wird. Papierchromato-

graphische Einzelversuche liegen ebenfalls schon lange zurück, da bereits SCHÖNBEIN¹⁵³ das verschieden weite Zurückbleiben von Salzen gegenüber der Wasserfront im Papierstreifen beobachtet hat.

Eindeutig eine Fällungschromatographie und zwar auf imprägniertem Papier stellt erst die Tüpfelanalyse dar, insbesondere wenn zwei Ionen nebeneinander nachgewiesen werden. Der erste Fall dieser Art wurde 1930 von FEIGL²⁷ beschrieben. Die Tüpfelanalyse hat sich bekanntlich zu einem selbständigen Arbeitsgebiet entwickelt²⁶, welches hier nicht weiter behandelt werden kann.

Die Problematik der Vorgänge bei der chromatographischen Trennung von anorganischen Ionen begann erst mit den Versuchen von SCHWAB¹⁵⁴ an Aluminiumoxyd, welches auf Grund seiner ausgezeichneten Eigenschaften in der organischen Chromatographie auf die der anorganischen Verbindungen übertragen wurde. Die Deutung des Mechanismus erwies sich wegen der Überlagerung verschiedener Vorgänge hier jedoch als besonders schwierig und die Ergebnisse längst nicht so günstig wie in der organischen Chemie.

SCHWAB selbst hat mehrere Begründungen für den Verlauf der Vorgänge gegeben bzw. diskutiert, nämlich:

1. Permutoide Verdrängung von Na^+ durch die chromatographierten Kationen, d.h. Austauschadsorption¹⁵⁵.
2. Analoge Austauschadsorption für Anionen¹⁵⁷.
3. Bildung basischer Doppelaluminat^{161-163, 165}. Er lehnt ab die Fällung von Hydroxyden¹⁶¹, von basischen Salzen¹⁶⁵ und Austausch des Metalls gegen Al^{3+} ¹⁶⁵.

In den zahlreichen Publikationen der folgenden 20 Jahre wurden "Austausch", "Adsorption" und "Fällung" in verschiedenen Variationen und sich oft widersprechend als Ursache der Fixierung anorganischer Ionen besonders an Al_2O_3 -Säulen angesehen. Auch in der neuesten zusammenfassenden Buch- und Zeitschriftliteratur^{8, 76, 141, 179, 180, 200} ist daher eine klare Aufteilung der anorganischen Chromatographie in diese Gruppen nicht zu finden. Im folgenden Bericht nimmt die Diskussion ihrer Ursachen einen relativ breiten Raum ein, gegenüber der Auswertung für qualitative und quantitative Zwecke, welche wohl nicht ganz den seinerzeit darein gesetzten Erwartungen entspricht.

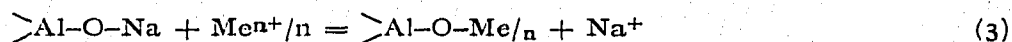
Da, wie erwähnt, die meisten Versuche an Al_2O_3 gemacht wurden, werden zunächst diese nach den drei wichtigsten Erklärungsversuchen: Austausch, (physikalische) Adsorption und (hydrolytische) Fällung besprochen, ferner das Verhalten der Anionen, das auch für die Kationentrennung wichtig ist. Eine weitere Gruppe bilden die Versuche mit Imprägnierungen auf verschiedenen Trägern, welche den Übergang zu festen Adsorbentien, welche selbst mit den Salzlösungen reagieren, bilden. Die Verwendung für quantitative Zwecke, insbesondere im Mikromastab ist bedeutend, eine weitere Anwendung ergibt sich für die Reinigung von Salzlösungen. Spezielle Methoden ergeben sich aus der Anwendung von Komplexbildern und radioaktiven Indikatoren und für verschiedene Elementgruppen.

Innerhalb der folgenden Abschnitte sind die Arbeiten im wesentlichen nach chronologischer Folge besprochen.

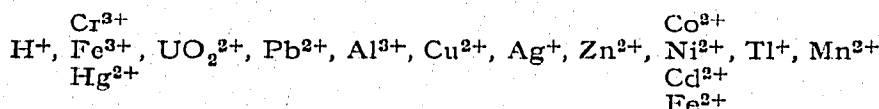
C. SPEZIELLER TEIL

I. Chromatographie von Kationen an Al_2O_3 unter dem Gesichtspunkt des Ionenaustausches

In den ersten Publikationen erklärt SCHWAB^{154, 155} die Fixierung der Kationen im wesentlichen durch Austausch des Schwermetallions gegen Na^+ , welches im Filtrat nachgewiesen werden kann. Die meisten Al_2O_3 -Präparate für chromatographische Zwecke enthalten aus dem Herstellungsprozess Natrium als Carbonat oder Aluminat. Es kann nach SCHWAB durch das Metall ersetzt werden nach Gleichung (3):



wodurch es zur Bildung von spinellartigen Aggregaten kommen soll. Durch paarweise Versuche ergibt sich für Kationen, welche aus komplexfreier Lösung chromatographiert werden können, folgende Reihung:



FLOOD³⁴ nimmt für seine Versuche mit auf Papier niedergeschlagenem Al_2O_3 dieselbe Austauschadsorption an und auch VENTURELLO^{204a} hält diesen Vorgang für eine mögliche Erklärung. LINDNER⁹²⁻⁹⁷ spricht bei seinen Versuchen an Aluminiumoxyd mit radioaktiven Indikatoren ebenfalls von Austauschadsorption. Auch HESSE⁹⁸ formuliert in analoger Weise den Ersatz von Na^+ durch Ag^+ . Er weist auch auf die Tatsache hin, dass Säuren (Anionen) von Aluminiumoxyd besser aus saurem, Basen (Kationen) aus basischem Milieu adsorbiert werden, was nach seiner Ansicht am besten durch Ionenaustausch erklärt werden kann.

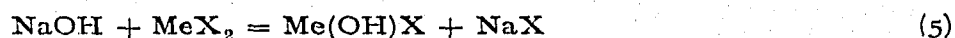
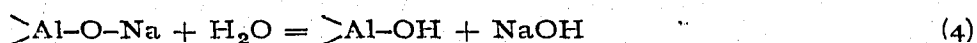
JACOBS⁷³ führt die schon von SCHWAB¹⁵⁴ erwähnte Tatsache, dass die Kationen zonen unmittelbar aneinander schliessen auf den komplizierenden Einfluss der gleichzeitigen Anionenadsorption zurück und erklärt die Adsorption durch Ionenaustausch und molekulare Fixierung. Er weist aber in dem Zusammenhang darauf hin, dass die Kationen mit Ausnahme von H^+ unfähig sind, in grösserem Ausmass andere adsorbierte Kationen zu verdrängen.

In ähnlicher Weise erklärt GAPON^{43, 45} die Fixierung der Kationen an Al_2O_3 durch Austausch, sofern nicht gleichzeitig Anionen festgehalten werden. ROBINSON¹⁴² lässt nur Ionenaustausch für Kationen gelten im Gegensatz zur (physikalischen) Adsorption der Molekel.

FISCHER²⁹ stellt durch statische Versuche, aus welchen er auf die chromatographischen Vorgänge rückschliesst fest, dass ein Austausch von Na^+ gegen das Kation in äquivalenten Mengen stattfindet, wobei offen bleibt, ob es sich um Fällung oder permutoiden Austausch handelt. Daneben findet eine äquivalente Adsorption von Kation und Anion des Salzes statt. UMLAND UND FISCHER entwickeln später^{104, 195} die Vorstellung, dass es sich bei dem primären Vorgang der Adsorption ionisierter Salze aus wässriger Lösung um einen gekoppelten Austausch von Kationen einerseits

und Anionen andererseits handelt unter Mitwirkung von H^+ und OH^- , eine Vorstellung, die sich schon bei SACCONI^{145, 149} findet. Ausführlich werden die aus statischen Versuchen von UMLAND¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ erhaltenen Ergebnisse diskutiert und zu einer formalen Ionenaustauschtheorie für die Adsorption von Elektrolyten entwickelt.

D'ANS^{16, 17} sieht ebenfalls nicht nur Na^+ , sondern auch H^+ als austauschbar gegen das Metallion an, wobei er sich zum Teil auch der Suspensionsversuche als Grundlage seiner Überlegungen bedient. HAYEK⁶⁶ weist darauf hin, dass statische Versuche nur mit Vorbehalt Rückschlüsse auf die Verhältnisse an der Säule gestatten, weil sich bei letzteren nicht die den statischen Gleichgewichten entsprechenden pH-Werte einstellen, sondern viel extremere messbar sind. Ferner wird in Zusammenfassung verschiedener bekannter Tatsachen darauf hingewiesen, dass der Natriumgehalt des Aluminiumoxydes, welcher nach Gl. (3) formal einen Ionenaustausch bewirkt, durch Umsetzung in folgenden Stufen dargestellt werden kann:



Die Hydrolyse des Natriumaluminates nach Gl. (4) ergibt sich aus der Messung des pH-Wertes einer Al_2O_3 -Suspension nach HESSE⁶⁹ für die üblichen Präparate durch ihren Anstieg auf 9-10. Unter diesen Bedingungen wird auch auf einer Säule kein Austausch von Schwermetallionen möglich, sondern Fällung basischer Salze oder Hydroxyde.

Um die Komplikation durch den Natriumgehalt des Al_2O_3 zu umgehen sind schon frühzeitig Versuche mit *reinem Aluminiumoxyd*, durch Fällung mit NH_3 oder aus Amalgam hergestellt, durchgeführt worden. Es ergab sich bereits bei SCHWAB¹⁵⁵ mit einem solchen Präparat zwar die gleiche Reihung der Kationen, jedoch eine grössere Zonenlänge und eine gewisse Eluierbarkeit. VENTURELLO²⁰⁵ untersuchte auch das Reflexionsspektrum von adsorbiertem $CuSO_4$ und stellte fest, dass es sich wenig von dem des reinen Salzes unterschied. Hieraus schliesst er, dass keine chemische Reaktion vorliegt. SCHWAB¹⁶² hatte hingegen von Na-haltigem Adsorbens Spektren zwischen denen des Ions und des Hydroxydes erhalten, ähnlich dem des entsprechenden basischen Salzes. Er schliesst daraus jedoch, dass der Bindungszustand nicht mit Aluminaten, sondern eher mit basischen Doppelsalzen, wie etwa "basischen Aluminatnitraten oder -Sulfaten" vergleichbar sei. Dies kann man so deuten, dass das Natrium durch das Schwermetallion ersetzt wird, welches noch eine OH-Gruppe und ein Äquivalent Anion, etwa Nitrat gebunden enthält.

FRICKE⁴⁰, SACCONI¹⁴⁹ und UMLAND¹⁹⁵ stellen fest, dass Aluminium durch das Metallsalz in Lösung geschickt wird, was einen formalen Austausch bedeutet. Versuche von GRASSHOF⁵⁷ an alkalifreiem Al_2O_3 , welche mit den andern Versuchen an reinem Oxyd nicht übereinstimmen, finden später⁵⁸ ihre Erklärung durch den Calciumgehalt des Präparates.

FRICKE³⁰ vertritt ausdrücklich die Meinung, dass die Fixierung von Fe^{3+} , Cu^{2+} und Co^{2+} auf reinem Al_2O_3 durch den Austausch der Salzanionen gegen die OH-

Gruppen des Adsorbens zu Stande kommt, wobei die Reihung der zunehmenden Basenstärke der Schwermetallbasen entspricht.

Nach FISCHER²⁹ wird auf Na-freier Tonerde (im statischen Versuch) Cu^{2+} und Cl^- in völlig äquivalenten Mengen festgehalten, im Gegensatz zum Na-hältigen Präparat wo das Kation Cu^{2+} im Überschuss bleibt. Ersterer Vorgang entspricht Gl. (2), nach FISCHER ist das Adsorbat zum Teil eluierbar, dies kann dadurch erklärt werden (HAYEK⁶⁰) dass es sich um ein reversibles Gleichgewicht handelt, entsprechend Gl. (2): $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MeX}_2 = \text{Al}(\text{OH})_2\text{X} + \text{Me}(\text{OH})\text{X}$, welches bei grösserer Verdünnung sich von rechts nach links verschiebt. Tatsächlich ist jedes basische Salz nur unter einer gewissen Mindestkonzentration des Neutralsalzes stabil, wenn diese unterschritten wird, hydrolysiert das basische Salz, das führt zur Bildung von MeX_2 einerseits und $\text{Me}(\text{OH})_2$ andererseits, welches mit $\text{Al}(\text{OH})_2\text{X}$ weiter zu $\text{Me}(\text{OH})\text{X}$ reagieren muss, sodass MeX_2 zum grössten Teil rückgebildet werden kann. Wenn das Gleichgewicht aus irgend welchen Gründen nach rechts verschoben wird, so bildet sich in grösseren Mengen das basische Salz wie SCHÄFER¹⁵¹ röntgenographisch bei $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ festgestellt hat.

2. Chromatographie von Kationen an Al_2O_3 unter dem Gesichtspunkt der (physikalischen) Adsorption von Ionen und Molekeln

SCHWAB¹⁵⁵ stellte fest, dass HgCl_2 sich an der Al_2O_3 -Säule grundsätzlich anders verhält, nämlich schon beim Auseinanderwaschen rasch verschwindet oder viel tiefer festgehalten wird, als die anderen Hg- und anderen Schwermetallsalze. Er zieht jedoch hieraus keine weitergehenden Folgerungen.

VENTURELLO²⁰¹⁻²⁰⁶ führt die chromatographische Fixierung von allen Kationen, zumindest in erster Stufe, auf die Bildung einer elektrischen Doppelschicht zurück, die Festigkeit der Bindung sei abhängig von Ladung, Grösse und Polarisierbarkeit der Ionen und nur in besonderen Fällen sollen "spezifische Affinitäten" diese Kräfte überwiegen. Ein gradueller Verlust der Hydratwassermolekel mit steigender Temperatur erhöht die Bindungsfestigkeit und ihren irreversiblen Charakter.

JACOBS⁷³ begründet die Fixierung von Kationen, soweit sie gleichzeitig mit Anionen vor sich geht, durch molekulare Adsorption. Die Grösse dieser äquivalenten Adsorption von Kationen und Anionen geht parallel mit dem kovalenten Charakter des Salzes.

SHIBATA¹⁷⁶ bestätigt die von SCHWAB gefundene Kationenreihung, erklärt sie aber als abhängig vom Radius des hydratisierten Ions und seiner Ladung.

FISCHER^{29, 30, 32} führt den Teil der Kationenadsorption welcher mit äquivalenten Beträgen Anion und eluierbar stattfindet auf elektrostatische Kräfte zurück, die entsprechenden Versuche sind allerdings im wesentlichen nicht auf einer Säule, sondern statisch durchgeführt. FISCHER, SCHÄFER und NEUGEBAUER^{41, 120, 150} stellen physikalische Adsorption (= äquivalente Adsorption) besonders an einer mit Säure formierten Al_2O_3 -Säule fest, wobei sie offen lassen ob Molekel, Einzelionen oder Ionenpaare adsorbiert werden. Wesentlich ist für sie die Eluierbarkeit der Ionen.

NEUGEBAUER UND SCHÄFER¹²⁰ berichten über die erfolgreiche Trennung der Alkalien an alkalifreiem Al_2O_3 (Präparat Woelm, welches Ca enthält), wobei mit reinem Wasser eluiert und durch Leitfähigkeitsmessung die Mengenbestimmung durchgeführt wird. An der sauer formierten Säule werden auch Mn, Ni, Cd und Hg paarweise voneinander getrennt. Die Zonen erscheinen im Gegensatz zu denen an Na-hältigen Säulen durch unbelegte Zwischenräume getrennt.

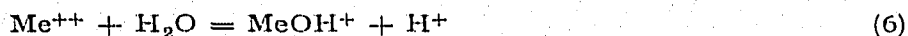
ERLENMEYER²³ diskutiert die Möglichkeit, dass bei den Versuchen SCHWABS mit Kationen in einigen Fällen die O-Atome des Al_2O_3 sich unter Bildung der H-Brücken beteiligen.

3. *Chromatographie von Kationen an Al_2O_3 unter dem Gesichtspunkt der Hydrolyse und Fällung*

In den ersten Arbeiten SCHWABS wird der Austausch von Na^+ gegen das Metall betont und andere Adsorbentien wie ZnO und MgO werden als zu stark fällend und daher ungeeignet bezeichnet¹⁵⁵. Derselbe Autor¹⁶¹ lehnt jedoch die Möglichkeit der Hydroxydfällung ab mit der Begründung, dass die Reihung an der Säule nicht der der Löslichkeiten entspricht. Auch die Bildung basischer Salze wird abgelehnt, weil nach HAYEK^{65a} ihre Bildung stark anionabhängig sei, was bei den chromatographischen Versuchen nicht bemerkt wird. Dieser Autor macht jedoch darauf aufmerksam⁶⁶, dass diese Ablehnung nicht stichhaltig ist, weil die Beeinflussung der Kationen durch das gleiche Anion in die gleiche Richtung geht, d.h. z.B. dass alle basischen Phosphate gegen Hydrolyse stabiler sind als die Sulfate, und diese wieder als die Nitrate, sodass ein Anionenzusatz alle vorhandenen Kationen in annähernd gleicher Weise beeinflusst.

Auf Grund der Absorptionsspektren des Adsorbates, welche zwischen denen der Salzlösungen und denen der Hydroxyde liegen, kommt SCHWAB später¹⁶² zu dem Schluss, dass es sich um die Bildung basischer Doppelsalze handelt, er nennt beispielsweise basische Aluminatnitrate und -sulfate. Diese Annahme erscheint bei wörtlicher Auslegung gezwungen, da unter den herrschenden pH-Verhältnissen (zwischen 5 und 9) Aluminate nicht beständig sind. Sie wird verständlicher, wenn man statt basischer Aluminate basische Aluminiumsalze setzt. Jedenfalls wird dieser Annahme gegenüber einer von SIEWERT¹⁷⁷ vertretenen Ansicht, dass es sich um Fällung von Carbonaten handelt, später von den Autoren gemeinsam¹⁶³ der Vorzug gegeben. SIEWERT allein vertritt allerdings die Meinung¹⁷⁸, dass die Fixierung der Kationen durch Austausch von OH-Gruppen des Al_2O_3 gegen die Anionen des Salzes und eine so bedingte Bildung von basischen Salzen bzw. Hydroxyden zu stande kommt, also eine Fällung darstellt.

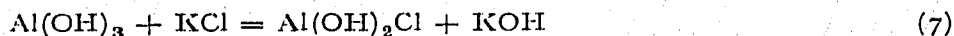
JACOBS⁷³ lehnt eine hydrolytische Adsorption nach Gl. (6)



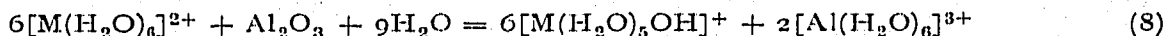
ab, mit der Begründung, dass eine Erhöhung der Acidität der Lösung durch die Adsorption nicht feststellbar sei. Dies, obwohl dem Autor bekannt erscheint, dass das H^+ -Ion gut befähigt ist andere Kationen von der Säule zu verdrängen, also auf diese Weise inaktiv gemacht werden kann.

KUBLI⁸⁷ beschäftigt sich ebenfalls mit der Trennung der Kationen und sieht sie als Fällung von Metallcarbonaten oder Hydroxyden an, im Gegensatz zu den Austauschvorgängen, welche die Chromatographie der Anionen beherrschen.

Den Ausdruck hydrolytische Adsorption verwendet auch FRICKE³⁹ für die Umsetzung zwischen KCl und Al(OH)₃, welche eine Steigerung des pH-Wertes auf über 9 durch formalen Ionenaustausch verursacht, nach Gl. (7)



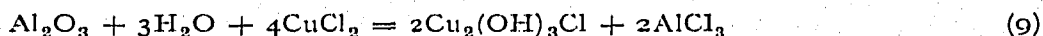
SACCONI¹⁴⁵⁻¹⁴⁹ stellt fest, dass die hydrolytische Adsorption von Kationen durch die Pufferwirkung des Al₂O₃ begünstigt wird. Der Hydrolysegrad der Salzlösungen wird als parallel mit der Reihung der Kationen an Al₂O₃ erkannt¹⁴⁹. Die Ionenhydrathülle ist ein essentieller Faktor bei der Adsorption (vergl. VENTURELLO²⁰¹⁻²⁰⁶), die polarisierten Wassermolekel werden successive durch OH⁻ ersetzt nach Gl. (8)



Das entstandene Ion [Al(H₂O)₆]³⁺ wird in der Folge wieder hydrolysiert, z.B. zu [Al(OH)₂]⁺ + H⁺. Hierzu wird bemerkt⁶⁶, dass bei den herrschenden pH-Verhältnissen von Anfang an nur Hydroxykationen des Aluminiums stabil sind und ein [Al(H₂O)₆]³⁺ sich dort nicht bilden kann.

FISCHER³⁰ stellt fest, dass die Reihung der seltenen Erden an Al₂O₃ der Hydroxylöslichkeit parallel geht, zieht aber daraus keine Schlüsse auf den Mechanismus.

Ausführlich hat sich SCHÄFER^{150, 151} mit dem Problem der Fällung auseinandergesetzt und kommt zu dem Schluss, dass z.B. CuCl₂ an reinem Al₂O₃ neben der physikalischen (äquivalenten) Adsorption als basisches Chlorid gefällt wird nach Gl. (9)



(Hierzu gilt wie oben, dass AlCl₃ neben basischem Kupfersalz nicht stabil ist, sondern ein basisches Ion wie Al(OH)₂⁺ bildet⁶⁶). Al₂O₃ wirkt als schwache Festbase in ähnlicher Weise wie andere, stärkere Festbasen: MgO, Anionenharzaustauscher Wofatit M, usw.

UMLAND¹⁹⁵ hält eine Fällung wie SCHÄFER sie beschreibt für möglich, wenn bei dem von ihm geforderten Austausch von Anion und Kation der Anionenaustausch erheblich rascher ist und so OH⁻-Ionen im Überschuss liefert.

Die Feststellung der Zunahme der Belegungsdichte am Al₂O₃, gleichsinnig mit der Temperatur, hat als erster VENTURELLO²⁰⁵, dann umfassender HEINRICH⁶⁷ gemacht, sie spricht für den Vorgang der Hydrolyse und gegen der physikalischen Adsorption.

YASUNAGA²¹⁰ hält aus dem besonderen Verhalten von HgCl₂ und aus pH-Messungen den Fällungsvorgang für die allgemeine Ursache der chromatographischen Fixierung der Kationen. SPECKER¹⁸¹ stellt fest, dass die Oberflächenaktivität des Al₂O₃ parallel seiner Löslichkeit in Fluoridlösungen geht, woraus sich die Bedeutung der OH-Gruppen in der Oberfläche für den Adsorptionsvorgang ergibt.

HAYEK^{64, 66} schliesst aus der gleichen Reihung der Kationen an Al₂O₃, Glaspulver und anderen, den pH-Wert erhöhenden Adsorbentien, dass die Ursache eine pH-bedingte Fällung ist.

D'ANS¹⁷ gibt der Meinung Ausdruck, dass an Al_2O_3 , aus welchem das Na^+ nicht ausgewaschen wurde, zusätzlich zum Ionenaustausch eine Fällung basischer Salze eintreten kann. D'ANS¹⁸ richtet sich jedoch gegen die Ansicht der Fällung, weil entsprechend der Phasenregel ihre Existenz unmöglich erscheint. Demgegenüber weist HAYEK⁶⁶ darauf hin, dass die Anwendung der Phasenregel auf das nicht im statischen Gleichgewicht befindliche Säulensystem nicht statthaft sei. In der gleichen Arbeit werden verschiedene experimentelle Tatsachen aus der verstreuten Literatur und weitere eigene Versuche diskutiert, welche für das Auftreten von Fällungen am Al_2O_3 sprechen, insbesondere auch die Bildung extremerer pH-Werte als sie bei der statischen Prüfung der Adsorbentien nach HESSE⁶⁹ zu messen sind, auf der Säule. Ferner wird auf die zu wenig beachtete Tatsache hingewiesen, dass basische Salze von Schwermetallen nur im sauren pH-Gebiet stabil sind und niedrigerer pH-Wert daher kein Argument gegen die Bildung solcher Fällungen sein kann.

NODDACK¹²¹ diskutiert ausführlich die Anschauungen über die Ursachen der Fixierung auf der Al_2O_3 -Säule und entscheidet sich für hydrolytische Adsorption und Bildung basischer Salze. Es wird eine weitgehende Parallelität des Hydrolysegrades der Salzlösungen mit ihrer Reihung auf der Säule, ähnlich SACCONI¹⁴⁰ festgestellt. Die Bedeutung des Alkalizusatzes für eine Verbesserung der Fällung infolge Erhöhung des pH-Wertes wird betont. Auch wird eine Erweiterung der Kationenreihung gegeben.

4. Verwendung von Al_2O_3 auf Trägersubstanzen

Die ersten Versuche dieser Art, nämlich mit auf Papier niedergeschlagenem $\text{Al}(\text{OH})_3$ machte, wie erwähnt FLOOD³⁴⁻³⁸. GOTO⁵⁶ verwendet dasselbe Material, färbt die adsorbierten Kationen mit Oxin an und erhöht die Nachweisempfindlichkeit durch UV-Fluoreszenz. Dasselbe Adsorbens verwendet IJIMA⁷² für halbquantitative Versuche und auch HOPF⁷¹. Beide Autoren benützen auch organische Reagenzien zur Anfärbung, ähnlich auch OKA¹²⁴⁻¹²⁷ und MURATA¹⁰⁹⁻¹¹⁴, welcher auch quantitative Ergebnisse erhält (s.u.). VANYARKO²⁰⁰ zeigt zahlreiche Trennungen von Metallpaaren, ebenso ZOLOTAVIN²¹¹.

BEZUGLYI⁶ spricht die auf mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ imprägniertem Papier erhaltenen Ergebnisse als Fällungschromatographie an.

5. Einfluss der Anionen auf die Kationadsorption an Al_2O_3

SCHWAB¹⁵⁷ stellte fest, dass die Reihenfolge der Kationen unabhängig vom Anion ist. Die Art des Anions verursacht unter Umständen eine Änderung der Zonenlänge, insbesondere verkürzt Sulfat stark gegenüber Nitrat und Chlorid. Zusatz von allen Alkalisalzen kann aber auch Zonenkürzung verursachen. Dies kann verschiedene Ursachen haben: NODDACK¹²¹ und ebenso UMLAND¹⁰⁵ verweisen auf die Erhöhung der Alkalität nach Gl. (7) (s.o.), HAYEK⁶³ auf die Beeinflussung der Löslichkeit basischer Salze durch die Erhöhung der Anionenkonzentration.

JACOBS⁷³ findet, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cu^{2+} , NO_3^- und SO_4^{2-}

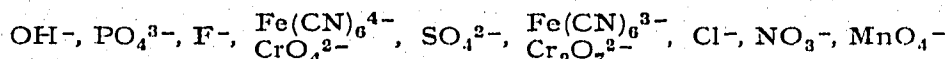
in der aufgegebenen Lösung das Cu^{2+} in einer höheren SO_4^{2-} -hältigen und einer darunter anschliessenden NO_3^- -hältigen Zone festgehalten wird. Mehrfach wurde festgestellt (GAPON⁴⁹, UMLAND¹⁹⁷), dass Kationen, die als Sulfate auf die Säule kamen, schwerer eluierbar sind als solche die als Chlorid- oder Nitratlösungen verwendet wurden. GAPON⁴⁷ fand, dass die Menge Anion, welche mit dem Kation zusammen gebunden wird, mit der chromatographischen Reihung der Anionen im Zusammenhang steht.

FRICKE³⁹ betont, dass der Austausch des Anions gegen OH^- des Al_2O_3 wesentlich für die Kationenfixierung ist, in ähnlicher Weise erklärt SIEWERT¹⁷⁸ die Bindung des Kations durch Fällung basischer Salze. Auch die Anschauungen von UMLAND UND FISCHER^{194, 195} über den gekoppelten Ionenaustausch (vgl. unter I, S. 338) sprechen für die Bedeutung des Anioneneinflusses bei der Fixierung der Kationen.

HAYEK⁶³ wies nach, dass Anionen, welche schwerer lösliche Verbindungen bilden als die entsprechenden Hydroxylverbindungen, sehr wohl geeignet sind die Reihung der Kationen zu beeinflussen. So wird Ag^+ durch PO_4^{3-} höher oben auf der Al_2O_3 -Säule fixiert und einen noch umfassenderen Einfluss haben Sulfid- und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion auf die Kationenreihung (vgl. 7, S. 345, 346).

6. Anionenadsorption an Al_2O_3 und anderen Metalloxyden

Bereits SCHWAB¹⁵⁷ hat festgestellt, dass eine Al_2O_3 -Säule besonders gut befähigt ist, Anionen in chromatographischer Reihung festzuhalten, wenn sie einer Behandlung mit Säure (saurer Formierung) unterzogen wurde. Er stellt folgende Reihung der Anionen fest:



Die bevorzugte Stellung am Beginn der Reihe, wie in der Kationenreihe das H^+ , nimmt hier das OH^- ein, entsprechend der puffernden Wirkung des Al_2O_3 für beide Ionen. Durch Behandlung mit den starken Säuren der am Ende der Reihe stehenden Anionen ClO_4^- und NO_3^- wird die Säule für die Adsorption der darüber stehenden Anionen geeignet. Der Vorgang wird als Austauschadsorption bezeichnet. FLOOD³⁴ bestätigt die Reihung und den Mechanismus an mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ imprägniertem und mit Säure formiertem Papier.

Auch KUBLI⁸⁷ erkennt den Anionenaustausch an und spricht von "Tonerdepermutit", im Gegensatz zur Fällungschromatographie der Kationen. Er hält aber fest, dass die Reihenfolge der Anionen auf der Al_2O_3 -Säule der Löslichkeitsfolge der basischen Aluminiumsalze entspricht. Im Sinne der Ausführungen auf S. 335 handelt es sich also um einen formalen Ionenaustausch.

KÜHN⁸⁸ gibt eine Ergänzung der Reihe, genauere Untersuchungen hierüber stammen von GAPON⁴⁷ und MURATA¹⁰⁹⁻¹¹⁴, letztere auf imprägniertem Papier. D'ANS¹⁷ stellt fest, dass auf einer sauren Säule aus einer CuSO_4 -Lösung SO_4^{2-} und Cu^{2+} , aus einer CuCl_2 -Lösung nur Cl^- adsorbiert wird. Er führt dies auf die Zweiwertigkeit von Kation und Anion zurück.

MURATA¹¹⁴ untersucht bei Al_2O_3 auf Papier den Einfluss des pH-Wertes auf die Zonenbreite der Polyanionen bildenden Säuren, welche stark variiert.

HAYEK⁶⁵ vergleicht die Anionenreihung an Al_2O_3 mit der an ZnO , PbO , La_2O_3 und Bi_2O_3 und findet gänzlich verschiedene Anordnungen, welche weitgehend mit der Schwerlöslichkeit der entsprechenden Metallsalze parallel gehen. Hieraus schliesst er auf Oberflächenreaktionen in Form von Fällungen, welche formal als Austausch erscheinen. Er stellt im Vergleich von Suspensions- und Säulenversuch sauer formierter Oxyde fest, dass der Säulenversuch extremere pH-Werte zeigt, sodass Suspensionsversuche nicht zuverlässige Aussagen für die Verhältnisse bei der Säulenchromatographie gestatten.

7. Andere anorganische Adsorbentien

SCHWAB¹⁵⁵ hat verschiedene Oxyde, BaSO_4 und Glasstaub als zu wenig aktiv für die Kationenchromatographie, ZnO , MgO , als zu stark basisch, Floridin, Kieselgel und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ als brauchbar bezeichnet, ohne jedoch Angaben über die Ionenreihung an diesen Substanzen zu machen. FLOOD³⁴ erhält bei Verwendung von Papier, welches mit $\text{Cr}(\text{OH})_3$ imprägniert ist, zumindest gleich gute Erfolge wie mit Al_2O_3 .

BACH² erhielt Trennung von Cu^{2+} und Cd^{2+} und anderen Kationen auf ZnS als Adsorbens, hingegen gab $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ keine guten Resultate. Auch KUTZELNIGG⁸⁹ trennt verschiedene, insbesondere edle Metalle an einer ZnS -Säule und bezeichnet seine Methode als "Filterverfahren".

MILICEVIC¹⁰² verwendet eine PbCl_2 -Säule zur Trennung von Br^- und J^- sowie eine Zn -Pulversäule zur Trennung von Ag^+ , Cu^{2+} , und Pb^{2+} durch Reduktion in Zonen und nennt seine Methode "Chemigraphie". KOMLEV⁸⁰ verwendet eine Ag_2SO_4 -Schichte auf einem Träger für Halogenidtrennungen, ebenso TEIGE¹⁰⁰.

SEN¹⁰⁶⁻¹⁷⁰ führte verschiedene Kationentrennungen an Stiften von Schreibkreide durch, welche aus CaSO_4 und CaCO_3 bestehend wohl im wesentlichen hydrolytisch wirken.

GAPON⁴³ führt Trennungen verschiedener Kationen an Bariumaluminat und ZnO auf Austausch zurück. Hingegen spricht er von Fällungschromatographie bei Verwendung von Säulen verschiedener Träger (Al_2O_3 , SiO_2), welche mit verschiedenen Fällungsreagentien imprägniert sind, wie Na_2SiO_3 , KJ , Ag_2SO_4 usw.^{48, 50, 52}. CETINI^{12, 13} benutzt Cellulose und anorganische Träger, welche er mit $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Na_3AlO_3 und anderen Lösungen imprägniert zur Trennung zahlreicher Kationen. MILONE¹⁰³⁻¹⁰⁸ trennt an basisch reagierendem SiO_2 Kationen und stellt eine Reihe auf, welche mit der von SCHWAB analog ist. Versuche von MILONE¹⁰⁷ in Gelatinegel, welches mit Arsenit, Borat usw. gemischt ist, sollen die nachherige mechanische Trennung der Zonen erleichtern. KOPYLOVA⁸¹ verwendet $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ auf Al_2O_3 zur quantitativen Bestimmung von Fe neben Co und Mn.

HAYEK⁶³ zeigt, dass Al_2O_3 in Gegenwart von PO_4^{3-} die gleiche Kationenreihung wie ohne dieses zeigt, mit Ausnahme des Silbers, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit als Phosphat höher oben fixiert wird, insbesondere auch auf einer Säule von Calciumphosphat, welches sonst wie Al_2O_3 reiht. Ganz andere Reihungen werden auf

Calcium-Kalium-Ferrocyanid und Zinksulfid erhalten, wo, schon aus der Farbe erkennbar, die entsprechenden schwerlöslichen Salze entstehen. Betreffend das Verhalten verschiedener Metalloxyde gegen Anionen vgl. HAYEK⁶⁵ (siehe S. 345).

UMLAND¹⁹⁶ benützt Kieselgel für die Kationentrennung und stellt Kationenaustausch und Adsorption unter Bildung von Oberflächenverbindungen fest, welche der Fällung von Hydroxyden und basischen Salzen ähnlich erscheint.

KRAUS⁸⁴⁻⁸⁶ verwendet ZrO_2 und andere Metalloxyde nach Vorbehandlung mit Basen oder Säuren für die chromatographische Abtrennung von Kationen oder Anionen, $Zr_3(PO_4)_4$ von Kationen, welche er mit NH_4Cl eluieren kann. Er nimmt Austauschvorgänge als Grundlage dieser Reaktionen an, doch scheinen auch Fällungsreaktionen möglich.

8. Organische Adsorbentien

Als erster hat ERLÉNMEYER²³⁻²⁵ organische Fällungsreagenzien für die Säulenchromatographie benutzt und zwar vor allem Hydroxychinolin und Violursäure auf Kieselgur oder Stärke. Er stellt eine Parallelität der Reihung mit der Löslichkeit der entsprechenden Salze fest. Violursäure eignet sich auch zur Trennung der Erdalkalien und Alkalien. ROBINSON^{143, 144} arbeitet mit demselben Material, erweitert die Kationenreihe und führt quantitative Bestimmungen durch (s.u.).

Weitere organische Fällungsmittel wie Benzoinoxim prüft HOPF⁷¹, SHEMAKIN¹⁷²⁻¹⁷⁵ verwendet Naphtochinolin und Cupferron und trennt z.T. durch Eluieren mit CNS-. BACH²⁻⁴ benützt Nitrosonaphtol, Dimethylglyoxim, Dithizon und andere organische Reagenzien als Säulenmaterial. BURRIEL-MARTI⁹ bestimmt mit letzterem Nickel, DEAN¹⁹ mit Nitroso-R-Salz Cobalt.

NAGAI¹¹⁵⁻¹¹⁸ arbeitet mit einer Oxin-Säule, mit und ohne Lösungsmittelgemischen, hierbei fällt Eisen als $Fe(OH)_3$ zwischen den Oxinaten von Cobalt und Zink. Papier imprägniert mit anorganischen und organischen Fällungsmitteln verwendet VYAKHIREV²⁰⁸ für qualitative Chromatographie und VANYARKO²⁰⁰ führt zahlreiche Trennungen von Metallpaaren mit Oxin durch. Andere Versuche mit organischen Reagenzien sind im Abschnitt 9 (s.u.) angeführt.

9. Quantitative Bestimmungen und Spurennachweis

Von mehreren Seiten wurde festgestellt, dass die relative Zonenlänge auf Al_2O_3 kein verlässliches Mass der Mengenverhältnisse gibt und überhaupt keine vollkommenen Trennungen darauf erzielt werden können^{32, 73, 87}, wenn nicht besondere Voraussetzungen gegeben sind^{45, 78, 100, 175, 182-184}. Allgemein scheint die Verwendung von ausgesprochenen Fällungsreagenzien bessere Trennungen zu ergeben^{25, 72, 102}. Vielfach wird empfohlen, zuerst die üblichen qualitativen Gruppentrennungen durchzuführen^{7, 28, 133, 158, 159, 184, 210}.

Am besten eignet sich verschiedenes Säulenmaterial zur Bestimmung kleiner Mengen einzelner Ionenarten. Schon SCHWAB¹⁵⁵ kann Fe^{3+} und Cu^{2+} bis zu 1γ nachweisen und erniedrigt später¹⁶⁰ die Erfassungsgrenze von Fe^{3+} auf 0.01γ und von

Cu^{2+} auf 0.05γ , bei Trennung von Fe und Cu im Verhältnis 1:1 auf je 0.1γ . VENTURELLO²⁰⁴ bestimmt Mikromengen von Mg auf Al_2O_3 und PINTEROVIC¹³⁹ Spuren von Fe^{3+} in reinem NaCl. LECOQ⁹⁰ prüft auf Pb^{2+} in Wasser, PFAU¹³⁸ kleinste Mengen Kupfer. BEAUCOURT^{5b} weist Fe^{3+} als Berlinerblau neben der 10,000 fachen Menge Cr oder Co nach. MEINHARD¹⁰¹ drückt die Erfassungsgrenze herunter durch Verwendung von Al_2O_3 auf Objektträgern. TANAKA¹⁸⁶⁻¹⁸⁹ weist noch 0.001γ Co und Ni auf Al_2O_3 durch Anfärbung mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder mit Dithizon nach. BURRIEL-MARTI⁹ kann 1 Teil Ni neben der 10,000-fachen Menge Co auf Dimethylglyoxim (Träger CaCO_3) nachweisen. ROBINSON^{143, 144} verwendet Hydroxychinolin in Stärke-Säulen für die quantitative Bestimmung von Zn in Cu-Ni-Zn und Ag in Cu-Ni-Ag-Legierungen.

SHEMYAKIN¹⁷⁴ findet Spuren Eisen in Schwefelsäure auf SiO_2 und BACH³ Co in Verdünnung von 10^{-9} auf Al_2O_3 mit Nitroso- β -naphthol. ASHIZAWA¹ erkennt 0.005γ Pd mit Dithizon. KEMULA^{77, 78} eluiert Adsorbate und bestimmt Co neben der 100-fachen Menge Cu polarographisch im Mikromasstab. NYDAHL¹²³ bestimmt Schwefel aus Stahl als Sulfat auf Al_2O_3 . KHOKLOVA⁷⁹ und YASUNAGA²¹⁰ weisen Spuren von Metallen in pharmazeutischen Präparaten nach. KOMLEV⁸⁰ bestimmt kleine Mengen Halogenid an Ag_2SO_4 -Säulen.

BALLCZO^{5a} reichert Strontium auf einer alkalisch vorbehandelten Al_2O_3 -Säule für eine Mikrobestimmung an. Er trennt Ba von Sr an einer mit HNO_3 vorbehandelten Säule in Mengen von 250γ mit einem Fehler von $\pm 1\%$ ⁵. OSHCHAPOVSKI^{136, 137} bestimmt kleinste Mengen Nickel neben grossem Überschuss von Cu, Co oder Fe auf einer mit Dimethylglyoxim behandelten Trägersäule. MURATA¹¹² wertet die Flächenbedeckung imprägnierter Papiere für die Eisenbestimmung aus und kommt auf $10-100 \gamma$ Fe herunter, durch Reflexionsspektralanalyse bis auf 1γ . TROITSKII¹⁹³ bestimmt mehrere Metalle in der Menge von 0.5 bis 1γ pro Liter mit Fällungsreagentien auf Papier.

10. Chromatographische Reinigung von Salzlösungen

Zur Reinigung von Metall- insbesondere Zinksalzlösungen für die Darstellung von Phosphoren eignet sich Al_2O_3 nach TIEDE¹⁹¹ gut, SCHIKORE¹⁵² nimmt für diesen Zweck auch mit organischen Fällungsreagentien imprägnierte Träger für die Entfernung von Ni und Co. Auch LISTER⁹⁹ drückt so die Verunreinigungen von Zn-, Cd- und Bi-Salzen mit Eisen auf unter 2 p.p.m. herunter.

GAPON^{54, 55} kombiniert die Reinigung mit Al_2O_3 , ZnO und ZnS für die Herstellung von Phosphoren, GURVICH⁵⁹ verwendet dazu noch Dimethylglyoxim.

FISCHER³³ konnte Yttrium auf einen Gehalt von weniger als $2 \cdot 10^{-3}\%$ seltene Erden bringen.

II. Verwendung von Komplexlösungen

Häufig eignen sich Lösungen von Komplexen gut für Trennungen. Die Komplexbildung verhindert sicherlich oft die hydrolytische Fällung eines Teiles oder aller

Kationen, sodass diese dementsprechend gereiht adsorbiert werden. Welchem Fixierungs-Mechanismus, die als Komplexe gebundenen Metalle gehorchen, bleibt meist unklar.

SCHWAB¹⁵⁵ stellt fest, dass die Reihung der Kationen durch Überführung in Ammine oder Tartratkomplexe vollkommen geändert wird. Halbmetalle wie As und Sb, welche auf die Al_2O_3 -Säule als Chloride aufgebracht, sofort vollkommen hydrolysiert werden, können überhaupt nur in komplexer Form chromatographiert werden, vor allem als Tartrate. ERÄMETSÄ^{21, 22} verwendet ebenfalls Tartrate und auch Citrate zur Komplexbildung der seltenen Erden an Al_2O_3 . PINTEROVIC¹⁴⁰ trennt als Tartrate die Ionen von As, Sb, Bi und Sn, ebenso KARSCHULIN⁷⁵.

KORENMAN⁸³ beschreibt einen Mikronachweis von Cadmium mit Hilfe der Cyankomplexlösung an SiO_2 .

TIKHOMIROFF¹⁹² trennt Tantal von Niob von der Al_2O_3 -Säule durch Elution mit Ammonoxalat. SENYAVIN¹⁷¹ verwendet die Elution mit verschiedenen Komplexbildnern zur Feststellung der Komplexstabilität, ähnliche Vergleiche stellt GURVICH⁶⁰ mit Dimethylglyoximkomplexen an.

LISTER⁹⁸ vergleicht die Reihung bei Anwendung der Komplexbildner NH_3 und Tartrat mit der in rein wässriger und Dioxan-hältiger Lösung, welche alle verschieden erscheinen und zieht Rückschlüsse auf den Dissoziationsgrad der Salze. JANKOW⁷⁴ verwendet verschiedene Komplexbildungen zur Unterstützung der Trennfähigkeit der Säule, so CNS^- und F^- für Eisen. OKAC^{128, 129} arbeitet mit Lösungen komplexer Thiosalze und Cyanide auf imprägniertem Papier und verwendet die Ringchromatographie für diese Trennungen.

12. Radiochemische Methoden

Die Verwendung von Radioindikatoren auf der Al_2O_3 -Säule hat LINDNER⁹² mit aktivem Blei, Wismut, Barium und Radium eröffnet. Seine weiteren Arbeiten betreffen vor allem die Trennung der seltenen Erden⁹³⁻⁹⁷, doch reichen seine Ergebnisse nicht an die mit Ionenaustauscherharzen erzielten heran. Die Adsorption von Cu^{2+} und Zn^{2+} an CaCO_3 hat CANALS¹¹ chromatographisch nach der tracer-Methode untersucht.

Von Arbeiten in dieser Richtung seien noch Versuche von GAPON⁵¹ mit $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ an Al_2O_3 , von OLSHANOVA¹³⁵ über Adsorption und Desorption von Kationen an Al_2O_3 und von KOPYLOVA⁸² über die Trennungsmöglichkeiten bei der Fällungschromatographie hervorgehoben.

13. Spezielle analytische Methoden

Die Eignung des Al_2O_3 für die Trennung ähnlicher Ionen wurde mehrfach untersucht. So hat SCHWAB¹⁶⁴ die Platinmetalle getrennt und auch VENTURELLO²⁰³ hat dasselbe Problem mit Erfolg bearbeitet.

Die seltenen Erden haben ERÄMETSÄ^{21, 22} und CROATTO^{14, 15} an Al_2O_3 zu trennen

versucht, erhielten aber keine guten Ergebnisse, wie oben erwähnt auch nicht LINDNER⁹³⁻⁹⁷, hingegen hatte FISCHER^{30a, 33} in Kombination anderer Verfahren damit gute Erfolge zu verzeichnen. HANSEN^{61, 62} trennt Zirkon von Hafnium auf SiO_2 , wobei der Zusatz von Methanol offen lässt, ob es sich um Verteilungschromatographie oder molekulare Adsorption handelt.

Als Hilfsmittel für quantitative Bestimmungen wird die Al_2O_3 -Säule von DEAN¹⁹ für die Entfernung von F^- und SO_4^{2-} , von NYDAHL¹²² für letzteres und HPO_4^{2-} verwendet. VICHUTINSKI²⁰⁷ entfernt PO_4^{3-} bei der Analyse von Pflanzenasche mit der Al_2O_3 -Säule.

OLSHANOVA¹³⁰⁻¹³⁴ gibt qualitative Analysengänge mit wesentlicher Verwendung einer Al_2O_3 -Säule. BISHOP⁷ und FILLINGER²⁸ geben Anregungen für die Einführung der anorganischen Chromatographie in den qualitativen Lehrgängen.

LITERATUR

- ¹ T. ASHIZAWA, *Repts. Balneol. Lab. Okayama Univ.*, 6 (1952) 20; *Chem. Abstr.*, (1956) 2359.
- ² R. O. BACH, *Anales asoc. quim. arg.*, 37 (1949) 55; *Chem. Abstr.*, (1949) 7859.
- ³ R. O. BACH UND A. GARMENDIA, *Anales asoc. quim. arg.*, 39 (1951) 11; *Chem. Abstr.*, (1952) 9016.
- ⁴ R. O. BACH, *Ind. y quim. (Buenos Aires)*, 12 (1950) 283; *Chem. Abstr.*, (1951) 7463.
- ⁵ W. BALLCZO UND H. MUTHENTHALER, *Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta*, 39 (1952) 152.
- ^{5a} W. BALLCZO UND W. SCHENK, *Mikrochim. Acta*, (1954) 163.
- ^{5b} J. H. BEAUCOURT UND D. L. MASTERS, *Metallurgia*, 32 (1945) 181; *Chem. Abstr.*, (1945) 5195.
- ⁶ D. V. BEZUGLYI, J. A. PETRUSEVICH UND N. K. SENYUTA, *Trudy Kharkow Politekh. Inst.*, 4 (1954) 111; *Chem. Abstr.*, (1958) 5193.
- ⁷ J. A. BISHOP, *J. Chem. Educ.*, 22 (1945) 524.
- ⁸ F. BLASIUS, *Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart, 1958.
- ⁹ F. BURRIEL-MARTI UND F. PINO-PEREZ, *Anal. Chim. Acta*, 3 (1949) 468.
- ¹⁰ F. BURRIEL-MARTI UND F. PINO-PEREZ, *Anales real. soc. españ. fis. y quim. (Madrid)*, 45 B (1949) 749; *Chem. Abstr.*, (1950) 3837.
- ¹¹ E. CANALS, R. MARIGNAN UND S. CORDIER, *J. phys. radium*, 11 (1950) 77.
- ¹² G. CETINI UND F. RICCA, *Atti accad. sci. Torino, Classe sci. fis. mat. e nat.*, 90 (1955/56) 229; *Chem. Abstr.*, (1957) 14464.
- ¹³ G. CETINI UND F. RICCA, *Gazz. chim. ital.*, 84 (1954) 674; *Chem. Abstr.*, (1955) 13013.
- ¹⁴ U. CROATTO, *Ricerca sci.*, 12 (1941) 1197; *Chem. Abstr.*, (1943) 2680.
- ¹⁵ U. CROATTO, *Atti ist. veneto sci. lettere ed arti*, 102 (1943) 103; *Chem. Abstr.*, (1949) 6941.
- ¹⁶ J. D'ANS UND G. HEINRICH, *Naturwiss.*, 36 (1949) 317.
- ¹⁷ J. D'ANS, G. HEINRICH UND D. JÄNCHEN, *Chem.-Ztg.*, 77 (1953) 240.
- ¹⁸ J. D'ANS UND D. JÄNCHEN, *Chem.-Ztg.*, 79 (1955) 605.
- ¹⁹ J. A. DEAN, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1096.
- ²⁰ H. EICHHORN, *Ann. Physik u. Chem., Poggendorf*, 105 (1858) 126.
- ²¹ O. ERÄMETSÄ, *Bull. comm. géol. Finlande*, 14 (1941) 36; *Chem. Abstr.*, (1943) 3316.
- ²² O. ERÄMETSÄ, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, A* 57 (1941) 5; *Chem. Abstr.*, (1944) 4490.
- ²³ H. ERLLENMEYER UND H. DAHN, *Helv. Chim. Acta*, 22 (1939) 1369.
- ²⁴ H. ERLLENMEYER UND W. SCHÖNAUER, *Helv. Chim. Acta*, 24 (1941) 878.
- ²⁵ H. ERLLENMEYER UND J. SCHMIDLIN, *Helv. Chim. Acta*, 24 (1941) 1213.
- ²⁶ F. FEIGL, *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1958.
- ²⁷ F. FEIGL UND H. J. KAPULITZAS, *Mikrochemie*, 8 (1930) 239.
- ²⁸ H. H. FILLINGER UND L. A. TRAFON, *J. Chem. Educ.*, 29 (1952) 285.
- ²⁹ W. FISCHER UND A. KULLING, *Naturwiss.*, 35 (1948) 283.
- ³⁰ W. FISCHER, A. KULLING UND F. UMLAND, *Angew. Chem.*, 62 (1950) 386.
- ^{30a} W. FISCHER, *Angew. Chem.*, 62 (1950) 413.
- ³¹ W. FISCHER, J. MÜLLER UND K. E. NIEMANN, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 282 (1955) 63.
- ³² W. FISCHER UND A. KULLING, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 680.
- ³³ W. FISCHER UND K. E. NIEMANN, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 283 (1956) 96.
- ³⁴ H. FLOOD, *Z. anal. Chem.*, 120 (1940) 327.

- ³⁵ H. FLOOD UND A. SMEDSAAS, *Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met.*, 1 (1941) 150; *Chem. Abstr.*, (1943) 4319.
- ³⁶ H. FLOOD UND A. SMEDSAAS, *Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met.*, 2 (1942) 17; *Chem. Abstr.*, (1943) 5334.
- ³⁷ H. FLOOD, *Tidsskr. Kjemi, Bergvesen Met.*, 3 (1943) 9; *Chem. Abstr.*, (1944) 2895.
- ³⁸ H. FLOOD, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1949) 190.
- ³⁹ R. FRICKE UND H. SCHMÄH, *Z. anorg. Chem.*, 255 (1948) 253.
- ⁴⁰ R. FRICKE UND W. NEUGEBAUER, *Naturwiss.*, 37 (1950) 427.
- ⁴¹ R. FRICKE, H. SCHÄFER UND W. NEUGEBAUER, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 273 (1953) 215.
- ⁴² R. GANS, *Jahrb. preuss. geol. Landesanstalt*, 26 (1905) 179.
- ⁴³ E. N. GAPON UND T. B. GAPON, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 60 (1948) 817; *Chem. Abstr.*, (1948) 8572.
- ⁴⁴ E. N. GAPON UND T. N. CHERNIKOVA, *Doklady Vsesoyuz. Akad. Sel'skokhoz. Nauk im. V. I. Lenina*, 7 (1948) 26; *Chem. Abstr.*, (1949) 3549.
- ⁴⁵ E. N. GAPON UND T. B. GAPON, *Zhur. Obshchei Khim.*, 19 (1949) 1627; *Chem. Abstr.*, (1950) 1778.
- ⁴⁶ E. N. GAPON UND G. M. SHUVAEVA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 70 (1950) 41; *Chem. Abstr.*, (1954) 2443.
- ⁴⁷ E. N. GAPON UND G. M. SHUVAEVA, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 70 (1950) 1007; *Chem. Abstr.*, (1950) 7708.
- ⁴⁸ E. N. GAPON UND I. M. BELENKAYA, *Issledovaniya v Oblasti Khromatog. Trudy Vsesoyuz. Soveshchaniya Khromatog., Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, (1950) 35; *Chem. Abstr.*, (1954) 2443.
- ⁴⁹ E. N. GAPON UND G. M. SHUVAEVA, *Zhur. Anal. Khim.*, 8 (1953) 50; *Chem. Abstr.*, (1953) 4687.
- ⁵⁰ E. N. GAPON UND I. M. BELENKAYA, *Kolloid. Zhur.*, 14 (1952) 323; *Chem. Abstr.*, (1953) 1459.
- ⁵¹ E. N. GAPON, D. D. IVANENKO UND V. V. RACHINSKII, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 95 (1954) 567; *Chem. Abstr.*, (1956) 3157.
- ⁵² T. B. GAPON UND E. N. GAPON, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 60 (1948) 401; *Chem. Abstr.*, (1948) 6603.
- ⁵³ T. B. GAPON UND E. N. GAPON, *Zhur. Anal. Khim.*, 4 (1949) 131; *Chem. Abstr.*, (1950) 2820.
- ⁵⁴ T. B. GAPON, A. M. GURVICH UND L. A. USATOVA, *S.S.S.R. Pat.*, 101183, 101671 (1955); *Chem. Abstr.*, (1957) 11864, 12671.
- ⁵⁵ T. B. GAPON UND A. M. GURVICH, *S.S.S.R. Pat.*, 105942 (1957); *Chem. Abstr.*, (1957) 14430.
- ⁵⁶ H. GOTO UND Y. KAKITA, *J. Chem. Soc. Japan*, 63 (1942) 120; *Chem. Abstr.*, (1947) 3010.
- ⁵⁷ H. GRASSHOF, *Angew. Chem.*, 63 (1951) 96.
- ⁵⁸ H. GRASSHOF, *Angew. Chem.*, 66 (1954) 294.
- ⁵⁹ A. M. GURVICH, T. B. GAPON UND M. S. RABINOVICH, *Khim. Prom.*, (1956) 31; *Chem. Abstr.*, (1956) 16053.
- ⁶⁰ A. M. GURVICH, *Zhur. Obshchei Khim.*, 27 (1957) 40, 316; *Chem. Abstr.*, (1957) 13635, 14463.
- ⁶¹ R. S. HANSEN UND K. GUNNAR, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 4158.
- ⁶² R. S. HANSEN, K. GUNNAR, A. JACOBS UND C. R. SIMMONS, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5043.
- ⁶³ E. HAYEK, UND F. LORENZ, *Monatsh. Chem.*, 84 (1953) 647.
- ⁶⁴ E. HAYEK, *Angew. Chem.*, 66 (1954) 144.
- ⁶⁵ E. HAYEK UND H. SCHIMANN, *Monatsh. Chem.*, 88 (1957) 686.
- ^{65a} E. HAYEK, *Monatsh. Chem.*, 65 (1935) 233.
- ⁶⁶ E. HAYEK, F. LORENZ, H. SCHIMANN UND H. UDE, *Monatsh. Chem.*, 90 (1959) 49.
- ⁶⁷ G. HEINRICH, *Naturwiss.*, 39 (1952) 257.
- ⁶⁸ G. HESSE UND O. SAUTER, *Naturwiss.*, 34 (1947) 251.
- ⁶⁹ G. HESSE UND O. SAUTER, *Angew. Chem.*, 61 (1949) 24.
- ⁷⁰ G. HESSE, J. DANIELS UND G. WOHLLEBEN, *Angew. Chem.*, 64 (1952) 103.
- ⁷¹ P. P. HOPF, *J. Chem. Soc.*, (1946) 785.
- ⁷² SH. IJIMA, T. SATO UND T. KAMOSHITA, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), Chem. Ed.*, 23 (1944) 181, 233, 284; *Chem. Abstr.*, (1948) 7197.
- ⁷³ P. M. W. JACOBS UND F. C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.*, 41 (1945) 388.
- ⁷⁴ S. JANKOW, *Zhur. Anal. Khim.*, 11 (1956) 355; *Chem. Zentr.*, (1957) 8603.
- ⁷⁵ M. KARSCHULIN UND Z. SVARC, *Chem. vjestnik*, 17 (1943) 99; *Chem. Abstr.*, (1946) 5352.
- ⁷⁶ O. KAUFMANN, *Österr. Chemiker-Ztg.*, 54 (1953) 110; *Chem. Abstr.*, (1957) 7364.
- ⁷⁷ W. KEMULA, *Roczniki Chem.*, 26 (1952) 281; *Chem. Abstr.*, (1953) 7344.
- ⁷⁸ W. KEMULA UND A. GORSKI, *Roczniki Chem.*, 26 (1952) 639, 694, 696; *Chem. Abstr.*, (1954) 3840.
- ⁷⁹ O. I. KHOKLOVA, *Apteknoe Delo*, 2 (1953) 22; *Chem. Abstr.*, (1953) 10174.
- ⁸⁰ A. I. KOMLEV UND L. I. TSIMBALISTA, *Zhur. Anal. Khim.*, 8 (1953) 217; *Chem. Abstr.*, (1953) 11068.
- ⁸¹ V. D. KOPYLOVA, K. M. OLSHANOVA UND K. V. CHMUTOV, *Zhur. Anal. Khim.*, 11 (1956) 167; *Chem. Abstr.*, (1956) 14434.
- ⁸² V. D. KOPYLOVA, *Referat. Zhur., Khim.*, (1957) Abstr. No. 593; *Chem. Abstr.*, (1958) 13364.
- ⁸³ I. M. KORENMAN UND Z. V. KRAINOVA, *Zhur. Priklad. Khim.*, 19 (1946) 604; *Chem. Abstr.*, (1947) 2347.

- 84 K. A. KRAUS UND H. O. PHILLIPS, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 249.
85 K. A. KRAUS UND H. O. PHILLIPS, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 694.
86 K. A. KRAUS, T. A. KARLSON UND J. S. JOHNSON, *Nature*, 177 (1956) 1128.
87 H. KUBLI, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 453.
88 K. KÜHN, *Z. anal. Chem.*, 130 (1949) 210.
89 A. KUTZELNIGG, *Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw.*, 3 (1950) 77; *Chem. Abstr.*, (1950) 6332.
90 H. LECOQ, *Bull. soc. roy. sci. Liège*, 12 (1943) 323.
91 E. LEDERER UND M. LEDERER, *Chromatography*, 2. Aufl., Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1957.
92 R. LINDNER, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, A 194 (1944) 51.
93 R. LINDNER, *Naturwiss.*, 33 (1946) 119.
94 R. LINDNER UND O. PETER, *Z. Naturforsch.*, 1 (1946) 67.
95 R. LINDNER, *Z. Naturforsch.*, 2a (1947) 329, 333.
96 R. LINDNER, *Z. Naturforsch.*, 3b (1948) 219.
97 R. LINDNER, *Z. Elektrochem.*, 54 (1950) 421.
98 B. A. J. LISTER, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1949) 237.
99 B. A. J. LISTER, *J. Appl. Chem. (London)*, 2 (1952) 280.
100 T. K. MEENAKSHURUMDARAM UND B. S. SRIKANTAN, *J. Indian Chem. Soc.*, 32 (1955) 801; *Chem. Abstr.*, (1956) 11879.
101 J. E. MEINHARD UND N. F. HALL, *Anal. Chem.*, 21 (1949) 185.
102 B. MILICEVIC, *Bull. soc. chim. Belgrade*, 15 (1950) 167; *Chem. Abstr.*, (1952) 6038.
103 M. MILONE, G. CETINI UND F. RICCA, *Ann. chim. (Roma)*, 43 (1953) 652; *Chem. Abstr.*, (1954) 5720.
104 M. MILONE, G. CETINI UND F. RICCA, *Chim. e ind. (Milano)*, 35 (1953) 346.
105 M. MILONE UND G. CETINI, *Ann. chim. (Roma)*, 43 (1953) 648; *Chem. Abstr.*, (1954) 5720.
106 M. MILONE, G. CETINI UND F. RICCA, *Ann. chim. (Roma)*, 43 (1953) 659; *Chem. Abstr.*, (1954) 5721.
107 M. MILONE UND G. CETINI, *Atti accad. sci. Torino, Classe sci. fis. mat. e nat.*, 90 (1955/56) 3; *Chem. Abstr.*, (1957) 936.
108 M. MILONE, G. CETINI UND F. RICCA, *Ann. chim. (Roma)*, 45 (1955) 1018; *Chem. Abstr.*, (1956) 8368.
109 A. MURATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 75 (1954) 827; *Chem. Abstr.*, (1955) 2931.
110 A. MURATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 76 (1955) 517; *Chem. Abstr.*, (1956) 11168.
111 A. MURATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 76 (1955) 1040; *Chem. Abstr.*, (1957) 11156.
112 A. MURATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 77 (1956) 631, 781; *Chem. Abstr.*, (1957) 17602.
113 A. MURATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 78 (1957) 395; *Chem. Zentr.*, (1957) 10577.
114 A. MURATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 78 (1957) 57, 395; *Chem. Abstr.*, (1958) 7006.
115 H. NAGAI, *Kumamoto J. Sci.*, A 2 (1955) 304; *Chem. Abstr.*, (1957) 7221.
116 H. NAGAI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 76 (1955) 1246; *Chem. Abstr.*, (1957) 12735.
117 H. NAGAI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 77 (1956) 1267; *Chem. Abstr.*, (1958) 960.
117a H. NAGAI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 77 (1956) 1794; *Chem. Abstr.*, (1958) 2640.
117b H. NAGAI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 78 (1957) 285; *Chem. Zentr.*, (1957) 8604.
118 H. NAGAI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 78 (1957) 840; *Chem. Abstr.*, (1958) 12664.
119 W. NEUGEBAUER UND H. SCHÄFER, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 273 (1953) 227.
120 W. NEUGEBAUER UND H. SCHÄFER, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 274 (1953) 281.
121 W. NODDACK UND E. BANKMANN, *Z. Elektrochem.*, 58 (1954) 725.
122 F. NYDAHL UND L. A. GUSTAFSSON, *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953) 143; *Chem. Abstr.*, (1953) 8584.
123 F. NYDAHL, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 580.
124 Y. OKA UND A. MURATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 72 (1951) 657; *Chem. Abstr.*, (1952) 6030.
125 Y. OKA UND A. MURATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., (Nippon Kagaku Zasshi)*, 73 (1952) 494, 496; *Chem. Abstr.*, (1953) 2631.
126 Y. OKA UND A. MURATA, *Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ.*, 3 A (1951) 82; *Chem. Abstr.*, (1953) 66.

- 127 Y. OKA UND A. MURATA, *Sci. Repts. Research Insts. Tohoku Univ.*, 5 A (1953) 343; *Chem. Abstr.*, (1954) 7480.
- 128 A. OKAC UND P. CERNY, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 18 (1953) 73; *Chem. Abstr.*, (1953) 7365.
- 129 A. OKAC UND P. CERNY, *Chem. listy*, 46 (1952) 14; *Chem. Abstr.*, (1952) 3896.
- 130 K. M. OLSHANOVA UND K. V. CHMUTOV, *Zhur. Anal. Khim.*, 8 (1953) 211; *Chem. Abstr.*, (1953) 11068.
- 131 K. M. OLSHANOVA UND K. V. CHMUTOV, *Zhur. Anal. Khim.*, 9 (1954) 67; *Chem. Abstr.*, (1954) 6899.
- 132 K. M. OLSHANOVA UND V. D. KOPYLOVA, *Trudy Moskov. Tekhnol. Inst. Myasnoi i Molochnoi. Prom.*, No. 5 (1955) 54; *Chem. Abstr.*, (1957) 6425.
- 133 K. M. OLSHANOVA, *Trudy Komissii Anal. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Geokhim. i Anal. Khim.*, 6 (1955) 277; *Chem. Abstr.*, (1956) 12733.
- 134 K. M. OLSHANOVA UND K. V. CHMUTOV, *Zhur. Anal. Khim.*, 11 (1956) 94; *Chem. Abstr.*, (1956) 9212.
- 135 K. M. OLSHANOVA, *Referat. Zhur. Khim.*, (1957) Abstr. No. 592; *Chem. Abstr.*, (1958) 13364.
- 136 V. V. OSHCHAPOVSKI, *Zhur. Anal. Khim.*, 11 (1956) 170; *Chem. Abstr.*, (1956) 14440.
- 137 V. V. OSHCHAPOVSKI, *Zhur. Anal. Khim.*, 11 (1956) 606; *Chem. Abstr.*, (1957) 7229.
- 138 E. PFAU UND S. BERGT, *Pharm. Zentralhalle*, 89 (1950) 303; *Chem. Abstr.*, (1951) 959.
- 139 Z. PINTEROVIC, *Kem. vjestnik*, 15/16 (1941/42) 45; *Chem. Abstr.*, (1946) 4617.
- 140 Z. PINTEROVIC, *Bull. soc. chim. Belges*, 58 (1949) 522; *Chem. Abstr.*, (1950) 9771.
- 141 F. H. POLLARD UND J. F. W. MCOMIE, *Chromatographic Methods of Inorganic Analysis*, Butterworths, London, 1953.
- 142 F. A. ROBINSON, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1949) 168.
- 143 G. ROBINSON, *Metalurgia*, 37 (1947) 45, 107; *Chem. Abstr.*, (1948) 2204.
- 144 G. ROBINSON, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1949) 195.
- 145 L. SACCONI, *Gazz. chim. ital.*, 78 (1948) 583; *Chem. Abstr.*, (1949) 2542.
- 146 L. SACCONI, *Gazz. chim. ital.*, 79 (1949) 141; *Chem. Abstr.*, (1949) 8293.
- 147 L. SACCONI, *Gazz. chim. ital.*, 79 (1949) 152; *Chem. Abstr.*, (1949) 8295.
- 148 L. SACCONI, *Nature*, 164 (1949) 70.
- 149 L. SACCONI, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1949) 173.
- 150 H. SCHÄFER UND W. NEUGEBAUER, *Naturwiss.*, 38 (1951) 561.
- 151 H. SCHÄFER UND W. NEUGEBAUER, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 274 (1953) 114.
- 152 W. SCHIKORE UND E. MÜLLER, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 255 (1951) 327.
- 153 F. SCHÖNBEIN, *Ann. Physik u. Chem., Poggendorf*, 114 (1861) 275.
- 154 G. M. SCHWAB, *Naturwiss.*, 25 (1937) 44.
- 155 G. M. SCHWAB UND K. JOCKERS, *Angew. Chem.*, 50 (1937) 546.
- 156 G. M. SCHWAB, *Z. Elektrochem.*, 43 (1937) 791.
- 157 G. M. SCHWAB UND G. DATTLER, *Angew. Chem.*, 50 (1937) 691.
- 158 G. M. SCHWAB UND G. DATTLER, *Angew. Chem.*, 51 (1938) 709.
- 159 G. M. SCHWAB UND A. N. GOSH, *Angew. Chem.*, 52 (1939) 666.
- 160 G. M. SCHWAB UND A. N. GOSH, *Angew. Chem.*, 53 (1940) 39.
- 161 G. M. SCHWAB, in W. BÖTTGER, *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Bd. III, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1939, S. 60.
- 162 G. M. SCHWAB UND A. ISSIDORIDIS, *Z. physik. Chem. (Leipzig)*, B 53 (1942) 1.
- 163 G. M. SCHWAB, G. SIEWERT UND H. JUNGnickEL, *Z. anorg. Chem.*, 252 (1944) 321.
- 164 G. M. SCHWAB UND A. N. GOSH, *Z. anorg. Chem.*, 258 (1949) 323.
- 165 G. M. SCHWAB, *Discussions Faraday Soc.*, 7 (1949) 170.
- 166 B. N. SEN, *Australian J. Sci.*, 13 (1950) 49; *Chem. Abstr.*, (1951) 1901.
- 167 B. N. SEN, *Australian J. Sci.*, 15 (1953) 133; *Chem. Abstr.*, (1953) 4781.
- 168 B. N. SEN, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 268 (1952) 99.
- 169 B. N. SEN UND R. KULADARANJAN, *J. Sci. Ind. Research (India)*, 14 B (1955) 604; *Chem. Abstr.*, (1956) 7005.
- 170 B. N. SEN UND K. RAY, *J. Sci. Ind. Research (India)*, 14 B (1955) 421; *Chem. Abstr.*, (1956) 8368.
- 171 M. M. SENYAVIN UND L. J. TIKHONOVA, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1 (1956) 2772; *Chem. Abstr.*, (1957) 13634.
- 172 F. M. SHEMYAKIN UND E. S. MITSELOVSKII, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 61 (1948) 289; *Chem. Abstr.*, (1948) 8572.
- 173 F. M. SHEMYAKIN UND E. S. MITSELOVSKII, *Zhur. Anal. Khim.*, 3 (1948) 349; *Chem. Abstr.*, (1949) 8973.
- 174 F. M. SHEMYAKIN UND E. S. MITSELOVSKII, *Zavodskaya Lab.*, 16 (1950) 748; *Chem. Abstr.*, (1951) 974.
- 175 F. M. SHEMYAKIN, E. S. MITSELOVSKII UND D. V. ROMANOV, *Izvest. Sektora Fiz.-Khim. Anal., Akad. Nauk S.S.S.R.*, 23 (1953) 334; *Chem. Abstr.*, (1954) 9151.

- 176 M. SHIBATA, *Science (Tokyo)*, 19 (1949) 570; *Chem. Abstr.*, (1951) 7845.
177 G. SIEWERT UND H. JUNGNIKEL, *Ber.*, 76 (1943) 210.
178 G. SIEWERT UND H. JUNGNIKEL, *Z. anorg. Chem.*, 257 (1948) 215.
179 O. C. SMITH, *Inorganic Chromatography*, Van Nostrand, New York, 1953.
180 J. SOLMS, *Potassium Symposium, Ann. Meeting Board Tech. Advisers Intern. Potash Inst., Zürich*, 1954, S. 291.
181 H. SPECKER UND H. HARTKAMP, *Naturwiss.*, 40 (1953) 271.
182 B. S. SRIKANTAN UND V. KRISHNAN, *J. Indian Chem. Soc.*, 26 (1949) 415; *Chem. Abstr.*, (1950) 2890.
183 B. S. SRIKANTAN UND V. KRISHNAN, *J. Indian Chem. Soc.*, 27 (1950) 34; *Chem. Abstr.*, (1950) 6767.
184 B. S. SRIKANTAN UND V. KRISHNAN, *J. Indian Chem. Soc.*, 30 (1953) 167; *Chem. Abstr.*, (1953) 10395.
185 Z. TAMURA, *Inorganic Chromatography*, Kyoritsu Verlag, Tokyo, 1957, (Japanisch).
186 M. TANAKA, T. ASHIZAWA UND M. SHIBATA, *Chem. Researches (Japan)*, 5 (1949) 35; *Chem. Abstr.*, (1949) 8945.
187 M. TANAKA UND M. SHIBATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 71 (1950) 254; *Chem. Abstr.*, (1951) 4525.
188 M. TANAKA UND M. SHIBATA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 71 (1950) 312; *Chem. Abstr.* (1951) 4997.
189 M. TANAKA, M. SHIBATA UND T. ASHIZAWA, *Chem. Researches (Japan)*, 5 (1949) 35; *Chem. Abstr.*, (1949) 8945.
190 C. TEIGE, *Mém. soc. roy. lettres et sci., Classe sci.*, No. 5 (1949) 13; *Chem. Abstr.*, (1954) 5022.
191 E. TIEDE UND W. SCHIKORE, *Ber.*, 75 (1942) 586.
192 N. TIKHOMIROFF, *Compt. rend.*, 236 (1953) 1263.
193 K. V. TROITSKII, *Trudy Komissii Anal. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Geokhim. i Anal. Khim.*, 7 (1956) 96; *Chem. Abstr.*, (1956) 16560.
194 F. UMLAND UND W. FISCHER, *Angew. Chem.*, 64 (1952) 600.
195 F. UMLAND UND W. FISCHER, *Naturwiss.*, 40 (1953) 439.
196 F. UMLAND UND K. KIRCHNER, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 280 (1955) 211.
197 F. UMLAND, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 689.
198 F. UMLAND, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 701.
199 F. UMLAND, *Z. Elektrochem.*, 60 (1956) 711.
200 L. G. VANYARKO UND V. A. GARANINA, *Aptechnoe Delo*, 1, No. 3 (1952) 22; *Chem. Abstr.*, (1953) 439.
201 G. VENTURELLO UND N. AGLIARDI, *Ann. chim. appl.*, 30 (1940) 220, 224; *Chem. Abstr.*, (1942) 5439.
202 G. VENTURELLO, *Ann. chim. appl.*, 33 (1943) 263; *Chem. Abstr.*, (1946) 7041.
203 G. VENTURELLO UND G. SAINI, *Ann. chim. appl.*, 39 (1949) 374; *Chem. Abstr.*, (1951) 8398.
204 G. VENTURELLO, *Atti accad. sci. Torino, Classe sci. fis. mat. e nat.*, 76 (1941) 258; *Chem. Zentr.*, (1942 I) 2911.
204a G. VENTURELLO, *Atti accad. sci. Torino, Classe sci. fis. mat. e nat.*, 79 (1944) 288; *Chem. Abstr.*, (1947) 4992.
205 G. VENTURELLO UND A. BURDESE, *Ann. chim. (Roma)*, 41 (1951) 148; *Chem. Abstr.*, (1951) 9367.
206 G. VENTURELLO UND A. BURDESE, *Ann. chim. (Roma)*, 41 (1951) 155; *Chem. Abstr.*, (1951) 9334.
207 A. A. VICHUTINSKII, *Referat. Zhur. Khim., Biol. Khim.*, (1957) Abstr. No. 20884; *Chem. Abstr.* (1958) 6053.
208 D. A. VYAKHIREV UND F. N. KULAEV, *Trudy Komissii Anal. Khim., Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Geokhim. i Anal. Khim.*, 6 (1955) 527; *Chem. Abstr.*, (1956) 12732.
209 R. A. WELLS, *Quart. Revs.*, 7 (1953) 307.
210 S. YASUNAGA UND O. SHIMOMURA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 73 (1953) 1346, 1350, 1353; *Chem. Abstr.*, (1954) 3188.
211 V. L. ZOLOTAVIN, *Sbornik Statei Obshchei Khim., Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1 (1953) 34; *Chem. Abstr.*, (1954) 12508.

Eingegangen den 28. Dezember 1958