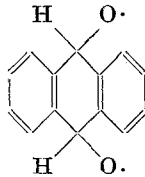


Ascaridol erhöht bei 50° die Polymerisationsgeschwindigkeit auf das Doppelte, bei 90° nur um etwa 25%. Während bei 50° der mittlere Polymerisationsgrad um ein Drittel erniedrigt wird, bleibt er bei 90° praktisch unverändert.

Dimethylcyclopentenoazonid gibt bei 50° eine Geschwindigkeits-erhöhung auf das 2,5fache, bei 70° auf das 1,8fache und bei 90° auf das 1,7fache. Der mittlere Polymerisationsgrad wird bei 50° um etwa 30% erniedrigt, liegt aber bei 70° und 90° deutlich über dem der thermischen Polymerisate.

3. Anthracenperoxyd<sup>5</sup>: Dieser Stoff spaltet nach *Dufraisse* bei seiner Zersetzung keinen Sauerstoff ab<sup>6</sup>. Es sollten also Diradikale von der Form



auftreten.

Die Polymerisationsanfangsgeschwindigkeit bei 50° und bei 70° wird auf rund das 15fache erhöht. Der mittlere Polymerisationsgrad beträgt dabei rund ein Achtel bzw. ein Fünftel des der thermischen Polymerisate.

Das Anthracenperoxyd ist der weitaus wirksamste von den untersuchten Stoffen, bei dem auch am ehesten streng reproduzierbare Zersetzungen zu erhalten sind. Wir haben daher unsere weiteren Versuche auf das Anthracenperoxyd beschränkt. Wir werden zur gegebenen Zeit über die Ergebnisse unserer kinetischen Messungen berichten.

## Zum Chemismus der anorganischen Chromatographie aus wäßriger Lösung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**E. Hayek und F. Lorenz.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 22. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Die Vorgänge bei der Chromatographie von Kationen aus wäßriger Lösung werden als Fällungsvorgänge gekennzeichnet. Es werden für den häufigsten Fall der pH-bedingten Fällung verschiedene Argumente angeführt, insbesondere aber durch Chromatographie an Phosphat-, Sulfid- und Ferrocyanidsäulen,

<sup>5</sup> *C. Dufraisse* und *D. Daniel*, Bull. soc. chim. France (5) 4, 2052 (1937). — *P. Bender* und *J. Farber*, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1450 (1952).

<sup>6</sup> *C. Dufraisse* und *M. Gerard*, C. r. acad. sci. Paris 201, 428 (1935).

welche charakteristische andere Reihungen ergeben, die Anschauungen dieser Sukzessivfällung gestützt.

Über die Vorgänge bei der Chromatographie anorganischer Kationen aus wäßriger Lösung sind seit den ersten Arbeiten von *Schwab*<sup>1</sup> verschiedene Meinungen, besonders Aluminiumoxyd betreffend, geäußert worden, ohne daß ein abschließendes Urteil erzielt wurde. Eine soeben erschienene Arbeit von *D'Ans*<sup>2</sup> bringt eine kritische Zusammenstellung über diese Vermutungen und neue Beiträge zur Klärung der Frage, wobei die Pufferwirkung des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  betont wird. Ferner behandelt *Schäfer*<sup>3</sup> ausführlich die einschlägige Literatur und gibt auf Grund neuer Versuche für die Chromatographie an Festbasen eine Erklärung als „Fällungschromatographie“. Früher hat schon *Kubli*<sup>4</sup> Fällung von Hydroxyd auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  festgestellt. Uns scheint es auf Grund zahlreicher fremder und eigener, zum Teil unten näher beschriebener Versuchsergebnisse ebenfalls als wahrscheinlich, daß die pH-bedingte Fällung von Hydroxyden oder basischen Salzen für die Vorgänge an Aluminiumoxyd und anderen als pH-Puffer wirkenden Substanzen maßgebend sei.

Diese Erklärung gewinnt jedoch wesentlich an Wahrscheinlichkeit und ermöglicht einen allgemeineren Einblick in die Vorgänge der Chromatographie wäßriger Salzlösungen, wenn es gelingt, an Stelle des fallenden Hydroxylions andere Anionen zu setzen und dadurch andere Reihungen an der Säule zu erhalten. Dem widersprechen bisherige Versuche, z. B. von *Schwab*, die Unabhängigkeit der Reihung an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von den sonstigen in Lösung vorhandenen Anionen ergaben. Da schwerlösliche Metallsalze meist von schwachen Säuren gebildet werden, deren Salze durch Hydrolyse alkalisch reagieren, ist es tatsächlich nicht leicht, geeignete Anionen und Bedingungen zu finden, unter denen ein Anion die Konkurrenz in der Fällung des Kations mit dem Hydroxylion erfolgreich aufnehmen kann.

Trotzdem konnten wir in Phosphaten, Ferrocyaniden und Sulfiden geeignete Stoffe finden, an denen Kationen nicht in der von *Schwab*<sup>1</sup> erstmals in den Grundzügen veröffentlichten Reihung, sondern in anderer abgeschieden werden. Sie erfolgt jedoch auch in der für die Sukzessivfällung charakteristischen unmittelbaren Aufeinanderfolge und vielfach durch entsprechende Färbung als Verbindung des entsprechenden Anions charakterisiert. Natürlich sind diese Fällungen zum Teil insofern auch pH-abhängig, als die Löslichkeit der Phosphate, Sulfide usw. als Salze schwacher Säuren pH-abhängig ist. Es zeigt sich aber, daß z. B. auf  $\text{ZnS}$ , wenn es oxydfrei ist, eine charakteristische Sulfidreihung (zum

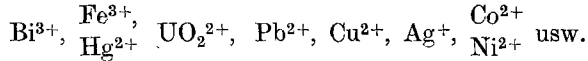
<sup>1</sup> *G. M. Schwab* und *K. Jockers*, *Angew. Chem.* **50**, 546 (1937).

<sup>2</sup> *J. D'Ans*, *G. Heinrich* und *D. Jänchen*, *Chem.-Ztg.* **77**, 240 (1953).

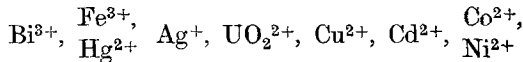
<sup>3</sup> *H. Schäfer* und *W. Neugebauer*, *Z. anorg. Chem.*, im Druck.

<sup>4</sup> *H. Kubli*, *Helv. Chim. Acta* **30**, 453 (1947).

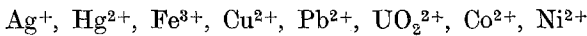
Teil Mischverbindungen wie etwa  $\text{Hg}_2\text{SCL}_2$ ) zustande kommt, mit zunehmendem Oxydgehalt aber die Zonenfolge sich mehr der Reihe von Schwab, die durch  $\text{OH}^-$ -Fällung entsteht, angleicht, nämlich:



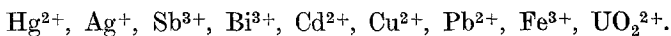
Wir<sup>5</sup> fanden beispielsweise folgende chromatographische Folge an reinstem Hydroxylapatit:



so daß hier das Silber wesentlich verschoben erscheint. Ferner an Calcium-Kalium-Ferrocyanid:



und an ZnS:



Diese letztere Reihe steht zum Teil in Übereinstimmung mit *Kutzelniggs* Versuchen<sup>6</sup> über das ZnS-Filterverfahren.

Zu solchen Sukzessivfällungen gehören auch Versuche von *Erlenmeyer*<sup>7</sup> an Oxychinolin, welche die charakteristischen Farben der Oxychinolinfällungen ergeben und in der Reihe ihrer Löslichkeiten Zonen bilden.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist Vorliegen des Fällungsmechanismus für chromatographische Erscheinungen überall dort wahrscheinlich, wo das Adsorbens Ionen in Lösung schickt, die mit der zu adsorbierenden Lösung schwerlösliche Produkte geben können. Da wenige Adsorbentien Ionen abgeben, die mit dem  $\text{OH}^-$ -Ion in bezug auf Bildung schwer löslicher Fällungen konkurrieren können, werden pH-bedingte Fällungen relativ am häufigsten auftreten. So auch an reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches eine gewisse Pufferwirkung ausübt, an  $\text{CaCO}_3$ , da Carbonat nur in höheren Konzentrationen zur Bildung basischer Carbonate führt, an Glaspulver, welches, wie wir ausführlich geprüft haben<sup>8</sup>, bei genügend kleiner Korngröße gute Chromatogramme liefert, die nur pH-Fällungen und nicht Silikate sind, weil deren Bildung unter den Verhältnissen auf der Säule nicht statthat, und anderes mehr.

An Adsorbentien großer Oberfläche kann neben den Fällungsvorgängen auch physikalische Adsorption eine nicht unbedeutende Rolle

<sup>5</sup> *E. Hayek*, Vorberichte des 13. Internat. Congress of pure and applied Chemistry, Stockholm 1953, im Druck.

<sup>6</sup> *A. Kutzelnigg*, *Erzmetall* **3**, 77 (1950).

<sup>7</sup> *H. Erlenmeyer* und *H. Dahn*, *Helv. Chim. Acta* **22**, 1369 (1939).

<sup>8</sup> *E. Hayek*, *Österr. Chem.-Ztg.* **53**, 40 (1952). Ausführliche Mitteilung folgt.

spielen, wie die Versuche von *Fischer*<sup>9</sup> und *Schäfer*<sup>3</sup> zeigten. Sie tritt bei Verringerung der Oberfläche mehr und mehr zurück.

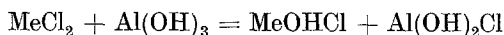
Zur Abgrenzung der Sukzessivfällungen am Adsorbens gegenüber Ionenaustausch ist folgendes zu sagen: Ionenaustausch können in erster Linie Metallionen eingehen, die leichtlösliche Hydroxyde bilden oder wenn durch Komplexbildung die Hydroxydfällung ausbleibt. Stark saure Austauscher (Sulfonsäureharze) tauschen Ionen in der durch Ionengröße, Hydrathülle usw. bedingten Reihe und entsprechend den Konzentrationsverhältnissen (Massenwirkung) aus, wobei H-Ion schlecht, das heißt am unteren Ende der Säule fixiert wird. An Austauschern, die den pH-Wert soweit abstumpfen, daß bereits pH-bedingte Fällungen von Kationen stattfinden, können aber in diesem Gebiet instabile Kationen nicht mehr ausgetauscht, sondern nur durch Sukzessivfällung zurückgehalten werden, welche natürlich auch Verdrängung (durch Auflösen und wieder Fällern) zuläßt. Komplexbildung mit Citrat usw. kann Fällung verhindern und Austausch auch an solchen Säulen ermöglichen. H-Ion wird an schwach sauren Austauschern (Carbonsäureharzen, Zeolithen) am stärksten von allen Kationen festgehalten, daher puffern diese stark. Wir konnten an teilweise in Na-Form übergeführten Säulen von Amberlite IRC 50 auch die *Schwabsche* Reihe wiederfinden. Für schwach basische Austauscher konnte *Schäfer*<sup>3</sup> dasselbe nachweisen. Ein Austausch an aluminathaltigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sofern er stattfindet und nicht nur Adsorption, ist jedenfalls für jedes Kation auf das pH-Gebiet beschränkt, in dem das Ion in Lösung stabil ist und nicht gefällt wird. Das heißt, daß, da sich ein pH von zirka 9,5 einstellt, alle Kationen mit Ausnahme von Mg, den Erdalkalien und Alkalien der Fällung unterliegen werden, wenn sie nicht komplex gebunden sind und daß nur letztere ausgetauscht werden können. Nur diese können auch in wäßriger Lösung als Kation dem Aluminatanion stabil gegenüberstehen, bei pH über 9,4 (isoelektrischer Punkt des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Wesentlich für das Verständnis der Vorgänge an  $\text{OH}^-$ -abgebenden Säulen ist die Kenntnis der Existenzgebiete und des allgemeinen Verhaltens der basischen Salze. Da einwertige Kationen keine basischen Salze bilden, kommt für diese nur Fällung als Hydroxyd in Frage, während die höherwertigen Kationen auch als basische Salze gefällt werden können, besonders wenn die Anionenkonzentration höher ist. So ist der Befund von *Schwab*<sup>1</sup>, daß  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Tl}^+$  durch Waschen mit Salzlösung „herunterrücken“, so zu deuten, daß die mehrwertigen Ionen bei Anionenüberschuß bereits bei geringerer  $\text{OH}^-$ -Konzentration gefällt werden und daher relativ zu  $\text{Ag}^+$  „hinaufrücken“.

Andererseits wird die puffernde Wirkung des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sicherlich

<sup>9</sup> *W. Fischer* und *A. Kulling*, *Naturwiss.* **35**, 283 (1948).

dadurch begünstigt, daß seine basischen Salze zum Teil löslich sind und darum eine Umsetzung der Art



sich trotz der größeren Basenstärke des zweiwertigen Metallhydroxyds in wesentlichem Ausmaße vollziehen kann.

Da definierte basische Salze herstellbar sind, lassen sich ihre Eigenschaften direkt mit denen der Adsorbate vergleichen, um Identität festzustellen. Dies konnten wir durch die Absorptionsspektren bei  $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$  machen, ähnlich *Schwab*<sup>10</sup>, welcher aber kein basisches Salz, sondern Hydroxyd und das hydratisierte Ion sowie Aluminat vergleichsweise einsetzte. *Schäfer* kommt durch ein *Debye*-Diagramm beim basischen Cu-Chlorid, allerdings in Aufschlammung gefällt, zum analogen Ergebnis. Für die Fällung basischer Salze sprechen auch sehr die Ergebnisse von *Schwab* und *Dattler*<sup>11</sup>, die Zonenkürzung durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erhielten. Dies ist am einfachsten durch Überschreitung des Löslichkeitsproduktes basischer Salze und dementsprechende Ausfällung in höherer Zone zu erklären.

## Reduktive Spaltung von Sulfamiden durch $\text{LiAlH}_4$ und Grignard-Verbindungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

Dieter Klamann.

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der  
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 12. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Bisher ist es nicht gelungen, Arylsulfamide und Diarylsulfone unter den üblichen Bedingungen mit Lithiumaluminiumhydrid zu reduzieren<sup>1</sup>. Eigene Untersuchungen über den Mechanismus der Sulfamidspaltung durch Säuren<sup>2</sup> haben andererseits gezeigt, daß die bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure von *E. Fischer*<sup>3</sup> angenommene primäre Reduktion

<sup>10</sup> *G. M. Schwab* und *A. Issidorides*, *Z. physik. Chem., Abt. B* **53**, 1 (1942).

<sup>11</sup> *G. M. Schwab* und *G. Dattler*, *Angew. Chem.* **51**, 709 (1938).

<sup>1</sup> *C. S. Marvel* und *P. D. Caesar*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 1033 (1950). — *W. G. Brown*, *Organic Reactions*, Bd. VI, 1951, S. 469ff.

<sup>2</sup> *D. Klamann* und *G. Hofbauer*, *Mh. Chem.* **84**, 62 (1953).

<sup>3</sup> *Ber. dtsh. chem. Ges.* **48**, 93 (1915).