

Chromatographisches Verhalten von Anionen auf Metalloxydsäulen*

Von

E. Hayek und H. Schimann

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 27. Juni 1957)

Sauer formierte Oxyde von Zn, Pb, Bi und La wurden auf die Fähigkeit, Anionen aus wäßriger Lösung chromatographisch zu trennen, geprüft, wobei mit ZnO und La₂O₃ gute Ergebnisse erzielt wurden. Untereinander und im Vergleich mit Al₂O₃ ergaben sich gänzlich verschiedene Reihungen.

Aus der pH-Charakteristik im Säulenversuch, die ganz andere Werte gibt als die Messung in Suspension, aus den auftretenden Färbungen und Betrachtung der Löslichkeiten und Hydrolysenerscheinungen wird die Fixierung der Anionen auf den Oxydsäulen als eine Sukzessivfällung neutraler oder basischer Salze des Säulenkations mit dem Lösungsanion erklärt, der sich nur in den unteren Zonen eine physikalische Adsorption anschließt.

Über das chromatographische Verhalten von Anionen auf Metalloxydsäulen im wäßrigen System liegen bisher nur Versuche am Aluminiumoxyd vor. Nach den Arbeiten von G. M. Schwab¹ auf diesem Gebiet hat sich Kubli² ausführlich mit der Reihung von 20 Anionen auf Al₂O₃ befaßt. Von beiden Autoren wurden mit Säure vorbehandelte Oxyde am besten dafür geeignet befunden. Schwab sieht die Verdrängung des je nach Herstellungsweise primär gebundenen Säureanions — in der Regel Nitrat — als maßgebenden Vorgang an, während Kubli den Austausch mit OH-Ion und die Bildung von schwerlöslichen basischen Aluminiumsalzen hervorhebt. Es schien wünschenswert, das chromato-

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ G. M. Schwab und G. Dattler, *Angew. Chem.* **50**, 691 (1937).

² H. Kubli, *Helv. Chim. Acta* **30**, 453 (1947).

graphische Verhalten weiterer Metalloxyde nach verschiedenen Gesichtspunkten zu untersuchen, zumal dadurch Anhaltspunkte nicht nur für die Klärung der Vorgänge bei Fixierung der Anionen, sondern für das chromatographische Verhalten von Ionen auf Säulenmaterial, mit dem es chemisch reagieren kann, im allgemeinen zu erwarten war. Verwendet wurden die Oxyde von Zink, Blei, Lanthan und Wismut in saurer Formierung, wodurch wohl in gewissem Ausmaß eine Umwandlung in basische Salze eintritt. Wir haben über die Ergebnisse teilweise in einem Kurzvortrag³ berichtet.

Präparate

1. *Zinkoxyd*: 1 Mol ZnO wurde in die Schmelze von $\frac{1}{2}$ Mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in kleinen Portionen eingetragen, die erstarrte Masse zerkleinert und mit wenig Wasser zu einem Teig angerührt, der nach völliger Abkühlung wieder erstarrte. Nach Pulverisieren und mehrstündigem Erhitzen auf 160 bis 200° wurde durch Aussieben ein in Wasser ziemlich klar sedimentierendes Pulver der Korngröße 0,1 bis 0,06 mm erhalten.

2. *Bleioxyd*: 1 Mol gelbes PbO wurde mit $\frac{1}{2}$ Mol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sehr gut vermischt und mit etwas Wasser angeteigt, dann bei 100° getrocknet. Die feste Masse wurde unter Rühren längere Zeit auf 200° erhitzt, nach Zerkleinern die gewünschte Korngröße 0,06 bis 0,1 mm abgeseibt. Das weiße Pulver bleibt auch bei mehrfachem Waschen körnig, gab aber jedesmal eine feine Trübe ab.

3. *Lanthanoxyd*: Aus LaCl_3 wurde Lanthanoxalat gefällt, bis zur Chlorfreiheit gewaschen und bei 900° zum Oxyd geglüht. 1 Mol dieses Oxydes wurde mit einer Lösung von $\frac{1}{4}$ Mol La_2O_3 in wenig HNO_3 zu einer Paste angerührt und bei 150° getrocknet. Die Masse wurde zerkleinert und unter Umrühren längere Zeit auf 180° erhitzt, wobei Sinterung eintrat. Die Siebfraction 0,06 bis 0,1 mm wurde in etwas Wasser aufgeschlämmt und bei 120° getrocknet.

4. *Wismutoxyd*: 1 Mol Bi_2O_3 wurde mit 1 Mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gut vermengt und auf dem Wasserbad bis zum Wiedererstarren verrührt. Dann wurde bis 150° erwärmt und die teigige Masse wieder erstarren gelassen. Eine Siebfraction 0,06 bis 0,1 mm wurde mit Eiswasser gewaschen und bei 80° getrocknet.

pH-Charakteristik der Adsorbentien

Die Charakterisierung des Verhaltens der verwendeten Oxyde gegen reines Wasser erfolgte nach zwei Methoden: statisch, das heißt in Suspension, nach Hesse⁴ und im Säulenversuch. Nach ersterer Methode werden steigende Mengen des Adsorbens in 100 ml Wasser geschüttelt, wobei meist mit 5 g ein konstanter pH-Wert erreicht ist. Beim Säulenversuch wurde milliliterweise der pH-Wert von Wasser gemessen, welches durch eine Säule von 1 g Substanz, zirka 25 mm Höhe bei 6 mm Querschnitt entsprechend, geflossen war.

³ Referat: Angew. Chem. 68, 382 (1956).

⁴ G. Hesse und O. Sauter, Angew. Chem. 61, 24 (1949).

Geprüft wurden die oben beschriebenen vier Oxydpräparate und ein Al_2O_3 (Woelm), sauer, anionotrop. Selbstverständlich hängen die erhaltenen pH-Werte von der Herstellungsweise des Säulenmaterials ab, wesentlich ist hier vor allem der Unterschied der Ergebnisse nach den beiden Methoden an den gleichen Präparaten.

Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der Suspensionsversuche wieder. Dabei zeigen sich zwei verschiedene Richtungsänderungen der pH-Werte.

Die stärker basischen Oxyde ZnO , PbO und La_2O_3 ergeben mit zunehmender Einwaage einen schwach zunehmenden pH-Wert. Er überschreitet bei PbO den Neutralpunkt, während er bei La_2O_3 den pH-Wert des nicht CO_2 -freien Wassers entspricht. Die schwach basischen Oxyde bewirken hingegen mit zunehmender Einwaage eine wesentliche Verminderung des pH-Wertes.

Tabelle 1. pH-Wert der Suspensionsversuche

g Substanz pro 100 ml	Al_2O_3	ZnO	PbO	Bi_2O_3	La_2O_3
1	5,8	5,9	6,5	3,5	5,7
2	5,5	6,2	6,8	2,5	5,8
3	5,3	6,3	6,9	2,2	5,9
5	4,9	6,4	7,1	2,0	6,0
10	4,8	6,4	7,2	2,0	6,0

Tabelle 2. pH-Werte der Säulenversuche

ml durch- geflossen	Al_2O_3	ZnO	PbO	Bi_2O_3	La_2O_3
0,1	3,5	.	5,4	0,2	4,8
0,2	.	.	5,7	1,0	5,2
0,5	.	5,2	6,4	2,0	5,7
1	3,8	5,3	6,5	2,0	5,8
2	.	5,4	6,6	3,6	5,8
3	4,3	.		6,2	5,9
4	.	5,4			6,2
5	4,7	.			
6	.	5,4			
8	4,9	.			
10	5,0	5,4			
15	5,6	5,6			
20	5,8	5,7			
28		6,0			
32		6,3			
36		6,3			

Die Säulenversuche zeigen nach Tabelle 2 ein ganz anderes Bild, indem bei allen Oxyden viel extremer saure Werte auftreten und sich in allen Fällen eine Zunahme des pH-Wertes mit der Menge durchgeflosse-

nen Wassers ergibt. Allerdings ist die Dauer der H-Ionenabgabe sehr verschieden. Sie ist beim PbO schon nach 0,5 ml beendet, während das Al₂O₃ noch nach 15 ml und das ZnO noch nach 28 ml schwach säuernde Wirkung ausübt.

Bemerkenswert sind die auftretenden pH-Stufen, welche auf die Existenz von Zwischenverbindungen — basischen Salzen — hinweisen. Sie traten insbesondere beim ZnO auf, nachdem es zirka 3 Jahre gelagert war.

Chromatographische Versuchsmethodik

Es wurden beim ZnO Chromatographieröhren aus Glas (zirka 6 × 200 mm), bei den anderen Oxyden Acetylcelluloseröhrchen (zirka 3 × 70 mm) verwendet. Durch Glaswolle oder Wattepfropfen wurde das Material festgehalten und zum Teil auch die Durchlaufgeschwindigkeit reguliert. Das Säulenmaterial konnte nach Herausschieben aus den Glasröhren oder Aufschlitzen der Celluloseröhrchen aufgeteilt und näher untersucht werden.

Es wurden 0,05 m Lösungen der Na- oder K-Salze von 15 Säuren verwendet. Für die Entwicklung (Anfärbung) der Anionen wurden 0,1 m Lösungen der Nitrats von Ag, Pb und Fe³⁺, FeSO₄, Na-Nitroprussid und Ammonmolybdat benützt. Bei ZnO wurden von den 0,05 m Lösungen 0,2 ml auf die 3 cm hohe Säule aufgegeben, mit 1 ml Wasser nachgewaschen, dann mit 0,5 ml Entwickler angefärbt. Für die Celluloseröhrchen wurden nur 0,02 bis 0,06 ml Salzlösung und entsprechend kleinere Mengen Waschwasser und Entwickler verwendet.

Versuche an Zinkoxyd

Die Reihung wurde zunächst durch paarweise Versuche festgestellt, wofür einige Beispiele gegeben werden:

S⁻ — [Fe(CN)₆]⁴⁻: farblos, Entwicklung mit Pb⁺⁺ 2 mm schwarzbraun, mit Fe³⁺ darunter 3 mm blau.

[Fe(CN)₆]⁴⁻ — PO₄³⁻: farblos, mit Fe³⁺ 4 mm Mischzone, darunter mit Molybdat 2mm gelb.

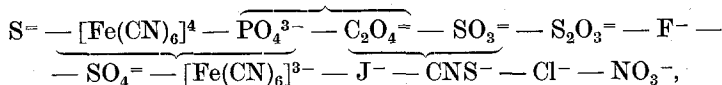
PO₄³⁻ — CrO₄⁼: 3 mm farblos, darunter 3 mm gelb, mit Ag⁺ rotbraun.

C₂O₄⁼ — SO₃⁼: farblos, mit Nitroprussid 4 mm gelborange, darunter 3 mm rosa, obere Zone abgetrennt, Oxalatreaktionen.

F⁻ — [Fe(CN)₆]³⁻: gelb, durch F⁻-Zugabe [Fe(CN)₆]³⁻ in das Filtrat verdrängt.

SO₄⁼ — J⁻: 4 mm farblos, mit Ag⁺ darunter 5 mm gelb, nach Belichten untere Zone schwarzviolett.

Die Zonenfolge konnte bei etwa der Hälfte der Paare durch Anfärbung sichtbar gemacht werden, ein Teil, insbesondere mit Fluorid, wurde durch Verdrängung geklärt, wenige mußten durch Zerteilung der Säule analysiert werden. Die Paarversuche wurden durch solche mit mehreren Bestandteilen ergänzt, insgesamt ergab sich folgende Reihung:



wobei die durch Klammern vereinten Ionen keine völlige Trennung zuließen.

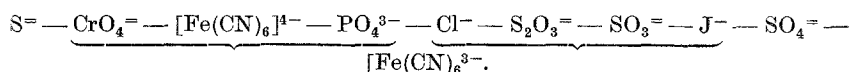
Die Reihung stimmt mit den bekannten Löslichkeiten der entsprechenden normalen oder basischen Zinksalze im wesentlichen überein.

Versuche an Wismutoxyd

Die Versuche wurden analog denen mit ZnO durchgeführt, wobei hier vielfach bereits primär Färbungen entstanden, die bekannten Wismutsalzen entsprachen. Ebenso geht die Reihung den bekannten Löslichkeiten parallel, soweit es sich um definierte Verbindungen handelt. Die Reihung ist folgende: $S = \text{--- CrO}_4 = \text{--- C}_2\text{O}_4 = \text{--- PO}_4^{3-} = \text{--- SO}_4 = \text{--- J}^- \text{--- } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \text{--- } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, wobei die Trennung von Chromat bis Jodid schlecht ist.

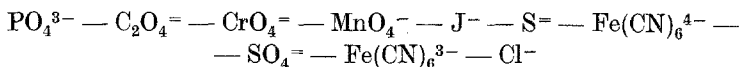
Versuche an Bleioxyd

Die Zonenlänge war wechselnd und zum Teil sehr kurz, andererseits tritt auch hier Mischzonenbildung auf. Die Reihung war:



Versuche an Lanthanoxyd

Bei einer durchschnittlichen Zonenlänge von 2 bis 4 mm ergab sich eine sehr gute Trennung der Anionen. Die Zonenfolge ergab wieder Parallelen zu den bekannten Löslichkeiten.



Vergleich der Anionenreihungen und Diskussion der Ergebnisse

Im Vergleich mit den Ergebnissen von *Schwab* und *Kubli* an Aluminiumoxyd zeigt die Reihung von besonders charakteristischen Anionen an den untersuchten Oxyden folgendes Bild:

Al_2O_3	La_2O_3	Bi_2O_3	ZnO	PbO
PO_4^{3-}	PO_4^{3-}	S=	S=	S=
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{CrO}_4 =$	$\text{CrO}_4 =$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{CrO}_4 =$
$\text{CrO}_4 =$	J^-	PO_4^{3-}	PO_4^{3-}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\text{SO}_4 =$	S=	$\text{SO}_4 =$	$\text{CrO}_4 =$	PO_4^{3-}
J^-	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	J^-	$\text{SO}_4 =$	J^-
S=	$\text{SO}_4 =$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	J^-	$\text{SO}_4 =$

Es zeigt sich hieraus, daß die Zonenfolge bei allen Oxyden weitgehend verschieden ist, andererseits aber deutliche Parallelen mit der Löslichkeit und Stabilität der entsprechenden Salze bestehen. Dies geht besonders

aus der Stellung der Sulfide auf Bi-, Zn- und Pb-Oxyd einerseits, Al-Oxyd andererseits hervor, wie auch der Phosphate von Al- und La, die besonders schwer löslich sind und die obersten Plätze einnehmen. Soweit nicht die Neutralsalze gebildet werden, können basische Salze entstanden sein, die bekanntlich in der Regel nur im sauren Milieu, wie es ja auf der Säule vorliegt, stabil sind. Wenn die entsprechenden Salze noch weniger hydrolytisch beständig sind, wie etwa das Al_2O_3 , wird man nicht mehr die Bildung einer Fällung, sondern Adsorption, und zwar des HS^- -Ions oder von H_2S , annehmen müssen. Im wesentlichen ist der Vorgang aber als eine „Sukzessivfällung“⁵ von neutralen oder basischen Salzen des Säulenkations mit dem Lösungsanion aufzufassen.

Von diesen Gesichtspunkten aus ist ohne weiteres verständlich, daß die Oxydsäulen um so besser für die Fixierung der Anionen geeignet sind, je weniger hydrolysierend die flüssige Phase auf die sich möglicherweise bildenden Salze wirkt, das heißt entweder je stärker sauer die aufgegebene Lösung ist, oder je mehr Säure hydrolytisch aus der Säule selbst gebildet wird. Die „sauer formierten“ Oxyde entsprechen der letzteren Forderung. Dabei ist die oben festgestellte Tatsache wesentlich, daß die sich rasch durch die Säule bewegendende Flüssigkeit, vor allem in den ersten Volumina, wesentlich stärker sauer reagiert, als die durch Suspensionsversuche entstehende, sich der Gleichgewichtseinstellung nähernde Lösung. Es sind daher Suspensionsversuche auch keineswegs geeignet, Aufschluß über die Verhältnisse bei der chromatographischen Fixierung zu geben.

⁵ E. Hayek und F. Lorenz, Mh. Chem. 84, 649 (1953).