

ausbeute allerdings so, daß an technische Ausnutzung durchaus gedacht werden kann. Anders liegt der Fall bei den Glimmentladungen. Hier steht einer technischen Ausnutzung der Reaktionen die Notwendigkeit entgegen, ganz gewaltige Gasvolumina wegen der kleinen Drucke durch die Apparatur zu bewältigen, sowie die in den meisten Fällen eintretende Notwendigkeit, die Reaktionsprodukte auszufrieren. Diese experimentellen Schwierigkeiten sind jedoch beide nicht unüberwindliche Hindernisse. Schwieriger liegt die Frage der Energieausbeute. Grundsätzlich

sollte sie bei den elektrischen Entladungen wesentlich günstiger sein als bei anderen Prozessen, da die Energie restlos der Reaktion zugute kommt, und die Verluste durch Wärmestrahlung usw. wesentlich geringer sind als in allen anderen Prozessen. Es erscheint ziemlich sicher, wenn erst einmal unsere Kenntnisse über das Geschehen in der elektrischen Entladung durch systematische Versuche vertieft worden sind und wenn andererseits genügend Material in präparativer Hinsicht gesammelt worden ist, daß dann auch technische Erfolge nicht ausbleiben werden. [A. 63.]

Anorganische Chromatographie (I. Mitteilung)

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB und KURT JOCKERS

Aus dem Chem. Laboratorium

der Bayer. Akademie

der Wissenschaften in München

Eingeg. 7. Mai 1937

Inhalt: Einleitung. — Versuchsmethodik. — Versuchsergebnisse. A. Mischungen einfacher Salze in wäßriger Lösung; Anionen-Unabhängigkeit; Einzelbeobachtungen und Störungen. B. Komplexlösungen. C. Beispiele für mehrfache Trennungen. D. Beobachtungen über die Natur des Adsorptionsvorganges. E. Quantitatives. F. Präparatives. — Schluß.

Einleitung.

Die Chromatographie, d. h. das Verfahren der Stofftrennung durch Adsorption beim Durchsatz von Lösungen durch ein Adsorptionsmittel, hat eine eigenartige geschichtliche Entwicklung genommen. Nachdem der geniale russische Botaniker Tswett die Methode geschaffen und mit Erfolg auf Pflanzenextrakte angewandt hatte, schlummerte sie 25 Jahre im Schoße der Literatur. Erst als die Biochemie, gedrängt durch ihre neuzeitlichen Probleme, Methoden zur zuverlässigen Trennung kleiner Mengen ähnlicher Stoffe benötigte, feierte die Chromatographie zuerst im Heidelberger Laboratorium und dann allenthalben eine schnelle und glanzvolle Auferstehung¹⁾.

Aber wieder ging es eigenartig zu. Während 5 Jahren intensiver chromatographischer Arbeit blieb die Methode vollständig auf organische Stoffe beschränkt, und sogar der Übergang zur Adsorption aus wäßriger Lösung statt aus organischen Lösungsmitteln wurde als Fortschritt gefeiert²⁾. Die jedem Chemiker als analytisches Ur- und Schulproblem bekannte Frage der Trennung anorganischer Ionen aber blieb von der Entwicklung auf dem organischen Nachbargelände ganz unberührt.

Nur einmal wurde rein theoretisch der Vorschlag gemacht³⁾, die seltenen Erden chromatographisch zu trennen. Die Inangriffnahme unserer auf breiterer Basis stehenden Untersuchungen war hiervon unbeeinflusst; auch glauben wir nach unseren jetzigen Erfahrungen, daß gerade auf dem Gebiet der seltenen Erden die Chromatographie nur als Hilfsmethode anwendbar sein dürfte. Eine andere Beschreibung eines anorganischen Chromatogramms kann man vielleicht, worauf uns Herr Winterstein freundlichst aufmerksam machte, in der Angabe von Breddin⁴⁾ erblicken, wonach zu Torf beigemengte Metallhydroxyde durch Salzsäure fraktioniert eluiert werden, „etwa vergleichbar mit der Skala eines Spektrums“. In einer gewissen Beziehung zur Chromatographie stehen, wie wir sehen werden, auch die Permutite⁵⁾.

Wir verdanken es aber nicht den erwähnten Vorarbeiten, sondern vielmehr der engen und fruchtbaren

Beziehung, die im Münchener Laboratorium die verschiedenen Teilgebiete der Chemie verbindet, daß wir uns die Aufgabe stellten, die Anwendbarkeit der chromatographischen Methode in der anorganischen Analyse eingehend zu untersuchen.

Versuchsmethodik.

Als Chromatographieröhren wurden i. allg. die von G. Hesse¹⁾ beschriebenen Mikrorohre mit einem inneren Durchmesser von 4—7 mm benutzt. Vorteilhaft weitet man die Röhren am oberen Ende etwas aus. Andere Typen sind jedoch ebensogut verwendbar.

Einfüllen des Adsorptionsmittels.

Am besten hat sich eine feine, sandige Struktur bewährt. Das Adsorptionsmittel wird in das Rohr als dicke Suspension eingefüllt, die man auf etwa 70—80° erwärmt hat, um sie luftfrei zu machen. Durch abwechselndes scharfes Saugen und Klopfen erreicht man eine möglichst dichte Füllung; über dem Adsorptionsmittel muß stets Flüssigkeit vorhanden sein.

Die Länge der Säule richtet sich nach der zu adsorbierenden Stoffmenge. Wird z. B. eine $\frac{1}{1}$ -Lösung verwendet, dann muß, um eine gute Trennung zu ermöglichen, bei Verwendung von Aluminiumoxyd als Adsorptionsmittel die ursprüngliche Zone ungefähr auf das Siebenfache ihrer ursprünglichen Länge ausgewaschen werden können.

Einfüllen der Analysenlösung.

Beim Eingießen der Flüssigkeit muß ein etwaiges Aufwirbeln des Adsorptionsmittels vermieden werden. Das Einlaufen selbst erfolgt am besten ohne zu saugen. Die verwendete Flüssigkeit darf nicht zu sauer sein, da sich sonst in der Säule eine störende Blasenbildung bemerkbar macht.

Waschen.

Bei organischen Stoffen folgt jetzt das Entwickeln; im Gegensatz dazu sprechen wir hier nur dann von „Entwickeln“, wenn es sich um das Sichtbarmachen der Zonen mit geeigneten Entwicklern handelt. Dieser Entwicklung geht das „Waschen“ der Säule voraus. Als Waschflüssigkeit wird das Lösungsmittel verwendet, im einfachen Fall z. B. Wasser. Das Waschen erfolgt so lange, bis die Zonen nicht mehr wesentlich wachsen. Bei Verwendung des Merckschen Aluminiumoxydes puriss. Brockmann und $\frac{1}{1}$ -Lösungen braucht man ungefähr die 10fache Menge an Waschflüssigkeit, bei Verwendung von $\frac{1}{10}$ -Lösungen genügt die 3- bis 4fache Menge. Im Gegensatz zur organischen Chromatographie entstehen hier zwischen den einzelnen Zonen niemals weiße, d. h. adsorptionsfreie Zonen.

¹⁾ Vgl. G. Hesse, diese Ztschr. 49, 315 [1936] sowie L. Zechmeister u. L. v. Cholnoky: Die chromatograph. Adsorptionsanalyse. Wien 1937.

²⁾ W. Koschura, Chemiker-Ztg. 61, 185 [1937].

³⁾ E. Lange u. K. Nagel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 210 [1936].

⁴⁾ Pharmaz. Ztg. 79, 148 [1934].

⁵⁾ S. z. B. W. Noll, in „Chemie der Erde“ VI, 552; Jena 1931.

Entwickeln.

Der Entwickler muß auf der Säule weniger stark adsorbiert werden als das zu entwickelnde Ion. Da beim *Merckschen* Aluminiumoxyd i. allg. die Anionen schneller durchlaufen als die Kationen, so sind hier die Kationen mit Anionen entwickelbar. Ferner darf ein Überschuß des Entwicklers den entstehenden Niederschlag nicht lösen. So macht es sich z. B. störend bemerkbar, wenn man bei der Entwicklung von Kupfer das gewöhnliche gelbe Ammonsulfid verwendet. Andererseits muß das verwandte Ammonsulfid vollkommen mit Schwefelwasserstoff gesättigt sein, da sonst z. B. bei Kupfer, Silber usw. Ammine entstehen, die ganz andere Adsorptionsverhältnisse zeigen. Übersättigt man das Ammonsulfid mit Schwefelwasserstoff, dann macht sich in der Säule sofort eine äußerst störende Blasenbildung bemerkbar. Nichtwäßrige Entwickler, wie z. B. gasförmiger Schwefelwasserstoff oder alkoholische Lösungen organischer Entwickler, können die ursprüngliche Zonenfolge erheblich stören. Die sulfidische Entwicklung ist ziemlich häufig anwendbar, da auch die „schwarzen“ Sulfide auf der Säule eine Eigenfarbe besitzen.

Die Notwendigkeit, in jedem Einzelfall ein geeignetes und zuverlässiges Entwicklungsverfahren zu finden, sorgt dafür, daß die anorganische Chromatographie keine rein mechanische Anwendung physikalischer Gesetze und Apparate bedeutet, sondern einen weiten Spielraum für die chemischen Kenntnisse des Experimentators und seine Erfindungsgabe bietet.

Das Adsorptionsmittel.

Im allg. wurde als Adsorptionsmittel für Kationen das nach Brockmann standardisierte Mercksche Aluminiumoxyd verwendet. Jedoch leistet ein durch Entwässern von technischem Aluminiumhydroxyd selbst hergestelltes Präparat meistens dieselben Dienste.

Andere Substanzen, deren Brauchbarkeit als Adsorptionsmittel untersucht wurde, erwiesen sich größtenteils als wirkungslos. Hierzu kommt noch, daß körnige Präparate oft sehr schwierig herzustellen sind. Bariumsulfat, Zinndioxyd, Titan-dioxyd, Thoriumdioxyd, Berylliumoxyd, Glasstaub, Quarzpulver adsorbierten kaum und trennten nicht. Magnesiumoxyd und Zinkoxyd sind zu basisch. Auch organische Substanzen, wie Cellulose, Bakelite, zeigten keinen Erfolg. Die beiden Bleicherden Frankonit KI, und Floridin XXF haben durch einen großen Eisengehalt eine starke störende Eigenfarbe. Floridin XXF zeigte ein ziemlich gutes Trennungsvermögen, welches jedoch bei weitem nicht das von Aluminiumoxyd erreicht. Die untersuchten Kieselsäuren zeigten je nach ihrer Herstellung vollkommen verschiedenes Verhalten; wir erhielten Arten, die unbrauchbar waren, bis zu solchen, die an den gewählten Beispielen einer Kationentrennung mindestens ebenso gut trennten wie Aluminiumoxyd. Die besten Sorten wurden aus Silicagel hergestellt.

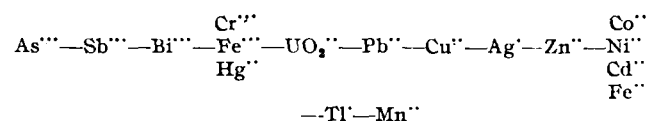
Bei diesen aus Silicagel hergestellten Säulen zeigen sich wegen des niederen p_H andere Adsorptionsbedingungen, die sich besonders bei der üblichen Entwicklung störend bemerkbar machen.

Weiteres hierzu und über nähere Eigenschaften der Adsorptionsmittel s. unter D.

Versuchsergebnisse.

A. Mischungen einfacher Salze in wässriger Lösung.

Aus wäßriger Lösung werden die bekannteren Ionen in folgender Reihenfolge von oben nach unten adsorbiert:



Übereinandergedruckte Elemente geben mehr oder minder getrennte Mischzonen.

Von den zahlreichen Versuchen, die zur Aufstellung dieser Reihe geführt haben, sollen im folgenden nur die angeführt werden, die sich auf unmittelbare Reihennachbarn beziehen und daher für die Aufstellung der Reihen-

folge letztlich entscheidend sind. Diese Versuche sind für die Beurteilung der Trennschärfe des Verfahrens naturgemäß besonders ungünstig, die Trennungen reihenentfernter Stoffpaare lassen sich selbstverständlich meist viel schöner durchführen.

Die Angaben sind stets in derselben Anordnung die folgenden:

V: angewandte Verbindungsform
S: Art der Säule
W: Waschflüssigkeit
E: Entwickler

As⁺⁺⁺—Sb⁺⁺⁺. V: AsCl₃—SbCl₃ mit Weinsäure versetzt und mit H₂O verdünnt; S: Al₂O₃ mit verd. HCl angesäuert; W: verd. HCl; E: Schwefelwassertoffwasser. Die Säule muß mit Salzsäure angesäuert werden, um das Ausfällen von basischen Salzen zu vermeiden. Ein gewisser Nachteil einer solchen sauren Säule besteht darin, daß die Adsorption der Kationen hier viel weniger dicht erfolgt als an normaler Säule. Die Entwicklung erfolgt ziemlich langsam, wohl wegen des geringen Gehalts von Schwefelwassertoff in Schwefelwassertoffwasser. Es empfiehlt sich deshalb, von vornherein nur eine kleine Lösungsmenge zu benutzen. Nach der Entwicklung zeigen sich zwei deutlich getrennte Zonen, oben eine gelbe von Arsensulfid und darunter eine orangerote von Antimonsulfid. Bei längerem Waschen mit verd. Salzsäure kann die Trennung so weit gesteigert werden, daß man zwei fast vollkommen getrennte Zonen erhält.

Sb⁺⁺⁺—Bi⁺⁺⁺. V: SbCl₃—Bi(NO₃)₃ mit Weinsäure versetzt und mit H₂O verdünnt; S: Al₂O₃ mit verd. HCl angesäuert; W: verd. HCl; E: H₂S-Wasser. Die Entwicklung zeigt eine schöne und scharfe Trennung von Antimonsulfid orangefarbt oben und Wismutsulfid schwarzbraun unten. Allerdings wandert hier auf der sauren Säule Wismut schon so schnell und die Entwicklung mit Schwefelwasserstoffwasser erfolgt so langsam, daß der letzte Rest von Wismut nur schwer eingeholt wird.

Bi'''—Cr'''. V: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ mit verd. HNO_3 verdünnt; S: Al_2O_3 , oberste Zone mit einigen Tropfen verd. HNO_3 angesäuert; W: zuerst einige Tropfen verd. HNO_3 , dann Wasser; F: NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Um schon gleich beim Eintritt in die Säule ein etwaiges Ausfallen von basischem Wismutnitrat zu vermeiden, wird der Anfang der Säule etwas angesäuert. Ein graugrüner Ring wandert in die Säule und löst sich beim Waschen von der Oberfläche los. Hier muß vor der Entwicklung mit Ammonsulfid zuerst mit Ammoniak fixiert werden, da sich sonst in der Säule eine störende Gasentwicklung bemerkbar macht. Bei der Entwicklung mit Ammonsulfid entsteht oben eine ziemlich weiße Zone, anschließend eine Zone von Wismutsulfid, die dort endet, wo der graugrüne Ring von Chromhydroxyd beginnt. Der obere weiße Ring wird durch die in der ursprünglichen Lösung vorhandene freie Säure verursacht (s. S. 550).

Bi'''—Fe''. V: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ mit verd. HNO_3 verdünnt; S: Al_2O_3 , oberste Zone mit verd. HNO_3 angesäuert; W: zuerst einige Tropfen verd. HNO_3 , dann Wasser; E: NaOH und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Die Eisenzone wird erst im basischen Teil der Säule sichtbar. Bei der Nachentwicklung mit Ammonsulfid entsteht oben wieder eine fast weiße Zone, dann folgt nach unten eine schwarzbraune Zone von Wismutsulfid. Darunter sitzt die Eisen(III)-Zone, die mit Ammonsulfid ein grünschwärzes Eisensulfid ergibt. Durch Durchsagen von verd. Schwefelsäure kann man die Eisensulfidzone herauslösen. Wismutsulfid bleibt.

Bi⁺⁺⁺-Hg⁺⁺. V: Bi(NO₃)₃-Hg(NO₃)₂ mit etwas verd. HNO₃ verdünnt; S: Al₂O₃, am oberen Ende etwas angesäuert; W: zuerst einige Tropfen HNO₃, dann Wasser; E: NaOH und (NH₄)₂S bzw. H₂S.

Bei der Entwicklung mit Natronlauge entsteht eine gelbe Zone von Quecksilberoxyd, die vom oberen Rand durch eine breite weiße Zone getrennt ist. Durch die Nachentwicklung mit Ammonsulfid oder Schwefelwasserstoff wird die obere weiße Zone tiefbraun, abgesehen von einem obersten weißen Rand, in welchem die freie Säure adsorbiert wurde. Die gelbe Zone wird tiefschwarz. Hier verwendet man besser Schwefelwasserstoffgas, welches man durch die Säule saugt, was wegen der vorhergegangenen Fixierung mit NaOH keine Zonenverzerrung mehr hervorruft. Bei Verwendung von Ammonsulfid wandert aus der schwarzen Quecksilbersulfidzone ein Teil grauschwarz und verwaschen nach unten.

$\text{Cr}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$. V: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3-\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; S: Al_2O_3 ; W: H_2O ;
E: NH_3 .

Ein grünlicher Ring mit unterem gelben Rand wandert in die Säule, ohne von oben abzubrechen. Beim Waschen wird die Trennung nicht besser. Infolge des Ausflockens von Eisenhydroxyd wird der untere Rand der Zone ganz unregelmäßig. Diese Ausflockung von Ferrihydroxyd findet besonders bei Vorhandensein von viel Ferrisalz statt und kann sehr störend wirken besonders

deshalb, weil Ferrihydroxyd selbst auf andere Ionen adsorbierend wirkt. Die Entwicklung mit Ammoniak zeigt keine wesentliche Trennung.

Cr⁺⁺⁺—Hg⁺⁺. V: Cr(NO₃)₃—Hg(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: Na₂CO₃.

Eine graugrüne Zone löst sich nicht vom oberen Rand. Bei der Entwicklung mit Soda wird sie rötlichgelb. Diese Färbung schreitet nicht über die vorher grüne Zone hinaus.

Fe⁺⁺⁺—Hg⁺⁺. V: Fe(NO₃)₃—Hg(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: NaOH.

Die Entwicklung zeigt keine wesentliche Trennung.

Cr⁺⁺⁺—UO₂⁺⁺. V: Cr(NO₃)₃—UO₂(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: (NH₄)₂S.

Oben ist eine graugrüne Zone, die nach unten allmählich in eine gelbe übergeht. Die Trennung ist nicht vollkommen, kann aber durch längeres Waschen verbessert werden. Die Entwicklung zeigt oben eine graugrüne Zone von Chromhydroxyd und darunter eine braune von Uranylsulfid.

Fe⁺⁺⁺—UO₂⁺⁺. V: Fe(NO₃)₃—UO₂(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: K₄Fe(CN)₆.

Es entsteht oben ein brauner Ring, dem nach unten eine deutlich gelbere Zone folgt. Bei der Entwicklung entsteht oben eine Zone von Berlinerblau und unten eine solche von braunem Uranylferrocyanid. Auch hier adsorbiert das ausfallende Eisenhydroxyd einen Teil des Uranylions, und die Trennung wird nur gut, wenn Ferrinitrat im Überschuss vorhanden ist.

Hg⁺⁺—UO₂⁺⁺. V: Hg(NO₃)₂—UO₂(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: (NH₄)₂S.

Ein gelber Ring löst sich von der Oberfläche. Längeres Waschen mit Wasser färbt die oben entstandene weiße Zone durch Hydrolyse vom Mercurisalz gelblich bis rötlich. Bei der Entwicklung wird die obere Zone schwarz von Quecksilbersulfid und die untere gelbe Zone braun von Uranylsulfid. Durch Ammonsulfid wird Quecksilbersulfid kolloidal verwaschen, was man dadurch vermeiden kann, daß man zuerst mit Kaliumferrocyanid fixiert und dann Schwefelwasserstoffgas hindurchsaugt.

UO₂⁺⁺—Pb⁺⁺. V: UO₂(NO₃)₂—Pb(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: (NH₄)₂S.

Die gelbe Zone von Uran löst sich nicht von der Oberfläche. Bei der Entwicklung entsteht oben keine rein braune Zone von Uranylsulfid, sie ist besonders an der unteren Grenze schwärzlich. Unter der ehemals gelben Uranylzone entsteht deutlich eine reine Zone von Bleisulfid. Die Trennung ist also nicht vollkommen, wird jedoch durch längeres Waschen besser.

Pb⁺⁺—Cu⁺⁺. V: Pb(NO₃)₂—Cu(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: (NH₄)₂S.

Die blaue Kupferzone löst sich nicht ganz von der Oberfläche, jedoch sitzt die Hauptmenge unten. Bei der Entwicklung entsteht oben die schwarze Bleisulfidzone, also an der Stelle, an der auch noch etwas Kupfer sitzt. Unter der Bleisulfidzone entsteht eine grünschwarze Zone von Kupfersulfid.

Cu⁺⁺—Ag⁺. V: Cu(NO₃)₂—AgNO₃; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: NaOH.

Die blaue Kupferzone löst sich nicht von der Oberfläche. Beim Entwickeln entsteht unter Kupfer ein brauner Ring von Silberoxyd.

Ag⁺—Zn⁺⁺. V: AgNO₃—Zn(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: (NH₄)₂S.

Der Entwickler, der mit Schwefelwasserstoff gesättigt sein muß, erzeugt am oberen Ende einen grauen Ring von Silbersulfid. Die Säule wurde am unteren Ende der Silberzone abgeschnitten. Der obere Teil der Restsäule wurde mit Salzsäure digeriert. Im Filtrat konnte Zink nach Abstumpfen mit Natriumacetat als Zinksulfid nachgewiesen werden.

Zn⁺⁺—Cd⁺⁺. V: Zn(NO₃)₂—Cd(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: (NH₄)₂S.

Beim Entwickeln entsteht oben eine weiße Zone, auf die mit scharfem Rand eine gelbe von Cadmiumsulfid folgt. In der oberen Zone konnte Zink auf die vorher beschriebene Weise nachgewiesen werden. Zink macht sich also durch das Auftreten einer weißen Zone zwischen seinen (u. U. zuzusetzenden) Nachbarn Silber und Cadmium bemerkbar, da leere weiße Zonen nie auftreten.

⁹⁾ Gegenüber der vorläufigen Mitteilung (Naturwiss. 25, 44 [1937]) hat sich inzwischen eine Änderung als notwendig ergeben. Quecksilber(II) ist damals infolge eines falschen Entwicklungsverfahrens unter Blei vorgefunden worden, während es bei einwandfreier Arbeit (Entwicklung mit Chromat oder Ammonsulfid) den jetzt angegebenen Platz über Uran erhält.

Wie aus der oben aufgestellten Reihe entnommen werden kann, tritt nunmehr die zweite Störung in der Reihenfolge ein. Kobalt, Nickel und Eisen(II) können von Cadmium nicht getrennt werden.

Sämtliche 6 Kombinationen dieser vier Elemente sind geprüft worden, und es zeigt sich durchweg, daß eine Trennung nicht oder nur angedeutet vorhanden ist. Der Vollständigkeit halber sei hier ein Trennungsversuch angeführt.

Co⁺⁺—Cd⁺⁺. V: Co(NO₃)₂—Cd(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: NaOH + (NH₄)₂S.

Eine blaßrosa Zone wandert in die Säule, ohne sich von der Oberfläche zu lösen. Hier muß man, um ein eindeutiges Ergebnis zu erhalten, vor der Entwicklung mit Ammonsulfid mit Natronlauge oder auch Natriumphosphat fixieren. Bei der Entwicklung selbst schreitet von oben nach unten durch die Kobaltzone ein gelber Ring, dem eine intensive Schwärzung folgt. Über die vorher blaßrosa Zone hinaus findet keine Gelbfärbung statt. Der gelbe Rand rührt offenbar daher, daß zuerst das schwerer lösliche Cadmiumsulfid entsteht. Hat man hier nicht fixiert, dann kann das entwickelnde Ammonsulfid, wenn es nicht genügend mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, eine Trennung vortäuschen, da Ammoniak schneller läuft als Ammonsulfid. In diesem Fall würden Amminkomplexe entstehen, und diese sind, wie wir später sehen werden, mit Erfolg trennbar.

Ferner war zu beweisen, daß die Elemente Kobalt, Nickel und Eisen(II) sämtlich unter Zink stehen. Man kann das in einfacher Weise durch Dreierkombinationen zeigen. Man paart das fragliche Element mit Silber und setzt einen Überschuß von Zink hinzu. Wir beobachteten nun zwischen Silber und dem jeweiligen Element immer eine weiße Zone, und damit war die Reihenfolge gesichert. In einem vorhergehenden Versuch (siehe Zink-Cadmium) konnte ja gezeigt werden, daß in dieser weißen Zone tatsächlich Zink sitzt. Allerdings ist bei der Paarung mit Kobalt, Nickel und Eisen(II) wegen der dominierenden Farbe ihrer Sulfide die Zinkzone nicht rein weiß, wie meistens nur die unteren Zonen vollkommen analytisch rein sind, was mit Beobachtungen aus der organischen Chromatographie übereinstimmt.

Nun war noch zu zeigen, daß diese vier Elemente in ihrer Gesamtheit über Thallium sitzen. Da auch diese Versuche nichts wesentlich voneinander Verschiedenes zeigen, sei nur ein Fall beschrieben:

Cd⁺⁺—Tl⁺. V: Cd(NO₃)₂—Tl₂SO₄; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: (NH₄)₂S.

Bei der Entwicklung zeigt sich oben eine gelbe Zone von Cadmiumsulfid, der nach unten über eine Übergangszone eine rein schwarze Zone von Thalliosulfid folgt. Die Trennung ist nicht gut.

Tl⁺—Mn⁺⁺. V: Tl₂SO₄—Mn(NO₃)₂; S: Al₂O₃; W: H₂O; E: (NH₄)₂S.

Die Entwicklung zeigt keine sehr gute Trennung von Thalliosulfid oben und einer unteren Zone von Mangansulfid.

Anionenunabhängigkeit.

Schon in den vorhergehenden Versuchen wurden unter V oft Verbindungen mit verschiedenen Anionen angegeben. Eigens angestellte Versuche können die Tatsache bestätigen, daß die Reihenfolge der Kationen unabhängig ist von den vorhandenen Anionen.

Diese Versuche wurden besonders an dem Paar Kupfer-Kobalt durchgeführt. Wir fügten zu einem Lösungsgemisch von Kupfernitrat und Kobaltnitrat jeweils eine starke Lösung des Natriumsalzes der betreffenden Säure hinzu. So zeigte das Chromatogramm bei Hinzufügen von z. B. Natriumchlorid, Natriumsulfat dasselbe Bild wie bei dem normalen Nitratsgemisch, nämlich Kupfer oben und Kobalt unten.

Etwas anders wird das Bild, wenn Anionen eingeführt werden, deren Salze schwer löslich sind und infolgedessen nur durch einen Überschuß von freier Säure in Lösung gehalten werden können, so z. B. bei Natriumphosphat. Wir

hielten die Phosphate mit Salpetersäure in Lösung. Hier zeigt sich über den normal getrennten Zonen von Kupfer und Kobalt eine weiße Zone. Jedoch tritt diese Zone immer auf, wenn freie Säure, gleichgültig welcher Art, vorhanden ist.

In diesem Fall erfolgt die Entwicklung nur langsam. Es scheint so, als ob der anionische Entwickler nur schwer über eine solche saure Zone hinwegschreiten könnte⁷⁾.

Unsere weiteren Erfahrungen an vielen Chromatogrammen haben die Tatsache der Anionenunabhängigkeit immer wieder bestätigt.

Einzelbeobachtungen und Störungen.

1. Unbeständigkeit auf der Säule.

Einwertiges Quecksilberion kann auf der Säule nicht als solches adsorbiert werden, da es durch den stark basischen Charakter des Aluminiumoxyds zu Hg und Hg^{++} disproportioniert wird. Eine Lösung von Mercuronitrat ergibt infolgedessen auf der Säule eine graue Zone. Auf einer angesäuerten Zone unterbleibt diese Störung, jedoch läuft hier Quecksilber(I) so schnell, bzw. es wird so schwach adsorbiert, daß es nicht entwickelbar ist.

2. Wechselwirkung auf der Säule.

Ebenfalls sind durch den stark basischen Charakter der Säule Störungen verursacht, die sich als Wechselwirkungen zwischen einzelnen Kationen bemerkbar machen. So ergeben neutrale Lösungen von Mangan(II) und Silber beim Eintritt in die Säule Mangandioxydhydrat und metallisches Silber. Störungen der gleichen Art sind beobachtet bei Cu^{++} — Fe^{++} und Hg^{++} — Pd^{++} , wo ebenfalls der eine Partner reduziert, der andere oxydiert wird. Hier läßt sich durch den Kunstgriff der Beimengung eines in der Reihe zwischen den beiden Komponenten stehenden Elementes eine Trennung doch ermöglichen. So werden Silber und Mangan bei Anwesenheit von überschüssigem Zink oder Cadmium glatt getrennt.

3. Ausfällung.

Wiederum ist es der basische Charakter des Aluminiumoxyds, der, wie wir schon gesehen haben, besonders bei Eisen(III) durch Ausfällung von Ferrihydroxyd große Störungen verursachen kann. Diese Ausfällung kann hier besonders unangenehm sein, da Ferrihydroxyd selbst adsorbierend wirkt. Ist z. B. in einem Gemisch von Eisen und Kupfer ersteres in größerem Überschuß vorhanden, so entsteht nur eine unverhältnismäßig kleine Kupferzone. Bei Chrom macht sich diese Ausfällung nicht so stark bemerkbar, jedoch sind auch hier wegen der Dreiwertigkeit abweichende Adsorptionsverhältnisse zu beobachten.

4. Zu enge Nachbarschaft.

An zwei Stellen in der Reihe läßt, wie schon erwähnt, die große Nachbarschaft der Elemente eine Trennung nur schwer oder gar nicht zu. Eine ziemlich große Nachbarschaft und doch eine Möglichkeit noch guter Trennung läßt sich bei Ag^{+} — Cd^{++} beobachten. Cadmium sitzt ziemlich weit in der Silberzone. Durch Zusatz von Zink, welches ja in der Reihe zwischen beiden steht, gelingt die Trennung vollkommen. In anderen Fällen läßt sich durch Komplexbildung eine gute Trennung der Aquonachbarn ermöglichen, so bei Co^{++} — Ni^{++} , Co^{++} — Cd^{++} und weniger gut bei Cd^{++} — Ni^{++} als Amminen und bei Cr^{+++} — Fe^{+++} als basischen Tartrato-komplexen.

⁷⁾ Vgl. darüber die nächste Mitteilung.

5. Elektrolyteinfluß.

Im allg. ist die Reihe ganz unabhängig von der Anwesenheit anderer kationischer oder anionischer Lösungspartner. Nur eine Erscheinung wird beobachtet, die einen solchen Einfluß darstellt:

Einwertige Adsorbate, nämlich Silber und Thallium, sitzen beim Waschen mit konz. Elektrolytlösungen eines einwertigen Metalls (Kaliumnitrat, Natriumnitrat) tiefer als bei der normalen Technik. So findet man dann Thallium unter Mangan und Silber im Zink oder auch noch im Kobalt. Diese Tatsache erlaubt es, Thallium, das sonst von den dicht darüber und darunter stehenden Elementen, wie z. B. Cadmium oder Mangan, nicht sauber zu trennen ist, vollkommen scharf zu trennen, wie folgende Versuche zeigen:

Cd^{++} — Tl^{+} . V: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — Tl_2SO_4 ; S: Al_2O_3 mit NaNO_3 - oder KNO_3 -Lösung durchgespült; W: NaNO_3 -Lösung; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Es entsteht oben eine rein gelbe Zone von Cadmiumsulfid, an die sich nach unten die schwarze Thalliosulfidzone anschließt. Die Trennung ist sehr gut.

Ebenso schön gelingt auf diese Weise die Trennung des Thalliums von Kobalt, Nickel, Eisen(II) und auch von Zink.

Mn^{++} — Tl^{+} . V: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ — Tl_2SO_4 ; S: Al_2O_3 mit NaNO_3 -Lösung durchgewaschen; W: NaNO_3 -Lösung; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Oben ist eine reine Mangansulfidzone, auf die nach unten vollkommen scharf getrennt die schwarze Thalliosulfidzone folgt.

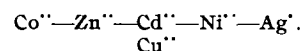
Dieser Elektrolyteinfluß tritt nur beim Waschen mit Natriumnitrat ein, nicht aber, wenn etwa nur die Säule damit angefeuchtet wurde oder zur untersuchten Lösung nur eine entsprechende Menge Elektrolytflüssigkeit hinzugefügt wurde.

B. Komplexlösungen.

Da die Haftfestigkeit eines Ions in der Säule, wie allgemein ein Adsorptionsvorgang, von zwei entgegenwirkenden Energien, der Adsorptionsarbeit und der Lösungsarbeit, beeinflusst wird, war von vornherein zu erwarten, daß ein Wechsel der Lösungskräfte allein, d. h. Verwendung von anderen als Aquokomplexen in der Lösung, zu einer Umstellung der Reihenfolge und damit zu neuen analytischen Möglichkeiten führen müßte. Diese Erwartungen haben sich im vollen Maße erfüllt. Natürlich muß jetzt sowohl als Benetzungs- als auch als Waschflüssigkeit das komplexbildende Medium verwandt werden.

1. Amminkomplexe.

Aus ammoniakalischer Lösung werden die Ionen in folgender Reihe adsorbiert.



Diese Reihenfolge wird durch folgende Versuche bewiesen:

Die Stellung des Zinks kann auch hier am einfachsten durch entsprechende Dreierkombinationen belegt werden.

Co^{++} — Zn^{++} — Cd^{++} . V: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ durch konz. NH_3 in Lösung gehalten und mit H_2O_2 oxydiert; S: Al_2O_3 mit konz. NH_3 gewaschen; W: konz. NH_3 ; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Durch das Oxydieren mit Wasserstoffsuperoxyd ist in der Lösung nur der Kobaltamminkomplex vorhanden. Da sich der zuerst entstehende Kobaltkomplex an der Luft oxydiert, wären sonst in Lösung beide Komplexe vorhanden, und man würde in der Säule zwei Zonen von Kobalt erhalten, oben eine braune des dreiwertigen und unten eine rötliche des zweiwertigen Komplexes. Außerdem wäre dadurch die Trennung von andern Elementen viel unschärfer.

Beim Entwickeln wird die braune Kobaltzone, die sich beim Waschen nicht von der Oberfläche löst, tiefschwarz. Nach unten folgt eine weiße Zone und hierauf die gelbe Cadmiumzone. Bei Abwesenheit von Zink ist die weiße Zone nicht vorhanden, sondern hier folgt auf die schwarze Kobaltzone sofort die Cadmiumzone.

Auf die gleiche Weise kann man zeigen, daß Kupfer unter Zink adsorbiert wird.

Cd⁺⁺—Cu⁺⁺. V: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; mit überschüssigem konz. NH_3 in Lösung gehalten; S: Al_2O_3 mit konz. NH_3 vorspülen; W: konz. NH_3 ; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Die blaue Kupferzone löst sich auch beim Waschen nicht von der Oberfläche. Die Entwicklung zeigt nur eine Zone des Mischsulfides und keine Trennung.

Cd⁺⁺—Ni⁺⁺. V: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ mit überschüssigem konz. NH_3 in Lösung gehalten; S: Al_2O_3 mit konz. NH_3 vorspülen; W: konz. NH_3 ; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Die blaue Nickelzone löst sich beim Waschen von der Oberfläche, besitzt jedoch nur nach unten eine scharfe Grenze. Beim Entwickeln entsteht oben eine schmutzig gelbe Cadmiumsulfidzone, welcher nach unten mit allmählichem Übergang die schwarze Nickelsulfidzone folgt.

Bei der Kombination Cu^{++} — Ni^{++} ist vor und nach der Entwicklung mit Ammonsulfid eine Trennung wegen der Farbähnlichkeit nur schwer eindeutig festzustellen. Am zweckmäßigsten benutzt man zum endgültigen Entscheid die verschiedenen rasche Oxydierbarkeit der entstandenen Sulfide mit Wasserstoffperoxyd, welches durch die Säule gesaugt wird. Oben bleibt eine grünlich-schwarze Kupfersulfidschicht bestehen, während das darunter folgende Nickelsulfid sehr rasch vollkommen oxydiert wird.

Ni⁺⁺—Ag⁺. V: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ — AgNO_3 durch überschüssiges konz. NH_3 in Lösung gehalten; S: Al_2O_3 mit konz. NH_3 vorbehandelt; W: konz. NH_3 ; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Die blaue Nickelzone löst sich beim Waschen nicht von der Oberfläche. Bei der Entwicklung wird die blaue Zone tiefschwarz, und unter ihr entsteht eine mehr grauschwarze Silbersulfidzone. Auch hier kann man mit Wasserstoffperoxyd die Trennung endgültig festlegen. Nickelsulfid wird rasch oxydiert, während die Silbersulfidschicht, jetzt durch eine weiße Zone von der Oberfläche getrennt, bestehen bleibt.

Die Umstellung der Elemente durch Ammoniak liegt in der erwarteten Richtung: Silberion, das einen besonders stabilen Amminkomplex bildet, wird jetzt in Lösung gehalten, bis alle in der Aquo-Reihe unter ihm stehenden Metalle adsorbiert sind. Besonderen Wert hat die Verwendung von ammoniakalischen Lösungen für die Trennung von Kobalt und Nickel, die in Aquo-Lösungen nur eben zu erkennen ist (Nickel unter Kobalt), während sie sich hier mit größter Leichtigkeit vollzieht:

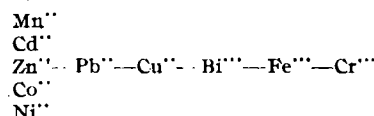
Co⁺⁺—Zn⁺⁺—Ni⁺⁺. V: Nitrate mit überschüssigem konz. NH_3 gelöst; S: Al_2O_3 mit konz. NH_3 vorgespült; W: konz. NH_3 ; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Zink wird zweckmäßig im Überschuß zugesetzt. Beim Waschen bleibt oben die braune Kobaltzone, von der durch eine weiße Zone getrennt Nickel adsorbiert wird. Die Entwicklung mit farblosem Ammonsulfid zeigt zwei schwarze Zonen, die von einer weißen getrennt sind. Durch Zerschneiden der Säule in der Zinkzone ist so eine leichte und sichere Trennungsmethode für die beiden Bruderelemente gegeben.

Auch die in der Aquo-Reihe untrennbaren Paare Co^{++} — Cd^{++} , Cd^{++} — Ni^{++} lassen sich, wie schon beschrieben, als Amminkomplexe trennen. Dies gilt besonders für Co^{++} — Cd^{++} unter Zwischenschaltung von Zink.

2. Tartratokomplexe.

Aus einer mit überschüssigem basischen Tartrat versetzten Lösung scheiden sich die Elemente in folgender Reihenfolge ab:



Die 5 untereinanderstehenden Elemente konnten voneinander nicht wirksam getrennt werden. Jedoch stehen diese Elemente alle über Blei. Dies sei an einem Beispiel gezeigt.

Cd⁺⁺—Pb⁺⁺. V: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + NaOH, mit überschüssigem Natriumtartrat in Lösung gehalten; S: Al_2O_3 mit basischem Tartrat gewaschen; W: basisches Tartrat; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Die Säule muß gut gewaschen werden. Die Entwicklung zeigt oben eine etwas schmutzig-gelbe Zone von Cadmiumsulfid und darunter die schwarze Bleisulfidzone.

Pb⁺⁺—Cu⁺⁺. V: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + NaOH mit Natriumtartrat in Lösung gehalten; S, W und E wie vorher.

Die blaue Kupferzone löst sich in ihrer Hauptmenge von der Oberfläche los. Beim Entwickeln entsteht oben eine schwarze Zone von Bleisulfid, die mit scharfem Rand nach unten abschließt. Darunter folgt eine hellbraune Kupfersulfidzone.

Cu⁺⁺—Bi⁺⁺⁺. V: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ + NaOH, mit Natriumtartrat in Lösung gehalten; S, W, E siehe oben.

Hier ist eine sichere gute Trennung nicht zu erhalten. Meistens erfolgt auch über die blaue Kupferzone hinweg bei der Entwicklung eine Braunfärbung.

Die Trennung der Paare Pb^{++} — Bi^{+++} und Cu^{++} — Fe^{+++} ist jedoch vollkommen eindeutig.

Bi⁺⁺⁺—Fe⁺⁺⁺. V: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + NaOH, mit Natriumtartrat in Lösung gehalten; S, W und E wie oben.

Die Eisenzone ist erst kaum zu sehen. Bei der Entwicklung entsteht oben eine braune Zone von Wismutsulfid und darunter mit scharfer Grenze eine grünscharze Zone von Eisensulfid.

Fe⁺⁺⁺—Cr⁺⁺⁺. V: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ — $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ + NaOH, mit Natriumtartrat in Lösung gehalten; S, W und E wie oben.

Nur die Chromzone ist zu erkennen. Beim Waschen löst sie sich von der Oberfläche los und wandert schnell in die Säule. Die Entwicklung zeigt oben die grünscharze Eisensulfidzone, die nach unten schwächer wird und an der grünen Chromzone aufhört.

Der analytische Wert der Tartratreihe liegt darin, daß Fe^{+++} — Cr^{+++} , bei denen in der Aquo-Reihe wegen ihrer starken Adsorption und gleichzeitigen hydrolytischen Ausfällung die schon erwähnten Störungen eintreten, hier verhältnismäßig weit unten stehen und sauber getrennte Zonen geben.

C. Beispiele für mehrfache Trennungen.

Im folgenden sei die Brauchbarkeit der Methode an zwei mehrfachen Trennungen gezeigt:

Fe⁺⁺⁺—Cu⁺⁺—Co⁺⁺. V: Nitrate; S: Al_2O_3 ; W: H_2O ; E: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Schon beim Einlaufen in die Säule bilden sich drei Zonen. Von oben nach unten ist eine braune von Eisen(III), eine blaue von Kupfer und eine rosa von Kobalt zu erkennen. Beim Waschen wird die Trennung scharf. Das Entwickeln zeigt eine blaue Zone von Berlinerblau, eine braune von Kupferferrocyanid und eine grünliche von Kobaltferrocyanid.

Pb⁺⁺—Ag⁺—Zn⁺⁺—Cd⁺⁺—Mn⁺⁺. V: Nitrate; S: Al_2O_3 ; W: H_2O ; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Nach der Entwicklung folgen in der Säule von oben nach unten 5 scharf getrennte Zonen aufeinander, eine schwarze von Bleisulfid, eine graue von Silbersulfid, eine weiße von Zinksulfid, eine gelbe von Cadmiumsulfid und schließlich eine fleischfarbene von Mangansulfid.

D. Beobachtungen über die Natur des Adsorptionsvorganges.

Im folgenden wird eine Reihe von Beobachtungen zusammengestellt, die zusammengenommen ein ziemlich geschlossenes Bild über die Vorgänge ergeben, die bei der Ausbildung der Kationenreihe maßgebend sind.

1. Die Stellung des Wasserstoffions.

Wie schon auf Seite 547 erwähnt worden ist, bildet sich bei Anwesenheit freier Säure über den Metallringen eine farblose Zone, die wir der Adsorption des Wasserstoffions zuzuschreiben haben. Dies läßt sich leicht dadurch zeigen, daß man geringe Mengen freier Säure allein durch die Säule schickt und dann die Lösung eines Indikatorfarbstoffes nachlaufen läßt. Dieser erscheint dann im oberen Teil in seiner sauren, weiter unten in seiner basischen Farbe adsorbiert. So erhält man mit Thymolblau eine rote Zone ($\text{pH} \leq 2$), darunter eine gelbe ($2,8 < \text{pH} < 8$) und schließlich Blaufärbung auf dem Rest der Säule ($\text{pH} \geq 9,6$). Daraus, daß in dieser sauren Zone Kationen nicht adsorbiert werden, kann man zunächst schließen,

daß das Adsorbat eine säurelösliche Verbindung darstellt. Dies kann bei schwachbasischen Kationen wie Eisen(III), Antimon, Zinn(IV) einfach das Hydroxyd sein, das eben an der Stelle ausfällt, wo durch das Aluminiumoxyd die Wasserstoffionenkonzentration der hydrolysensuren Lösung bis auf den entsprechend niedrigen Wert heruntergedrückt ist. Dafür spricht auch die Tatsache, daß As^{+++} innerhalb der sauren Zone angetroffen wird und dort mit Schwefelwasserstoff entwickelt werden kann. Arsenige Säure besitzt nämlich einen isoelektrischen Punkt bei $p_H = 4,6$ und überdies ein besonders breites Maximum der Dissoziationsrestkurve⁸⁾.

2. p_H -Messungen.

Um in diesen Mechanismus tiefer einzudringen, haben wir das p_H des mit unserm Adsorptionsmittel in Berührung befindlichen Wassers und seine Änderung durch Zusatz von Säuren und Metallsalzen messend verfolgt. In die Suspension von 1 g Aluminiumoxyd in 6 cm³ der zu untersuchenden Lösung tauchte eine Wasserstoffelektrode, deren Potential gegen eine mit einem Kaliumchlorid-Heber an das Versuchsgefäß angeschlossene Kalomelektrode an einem Kordatzki-Ionometer direkt in p_H -Einheiten gemessen wurde.

Sowohl das standardisierte Aluminiumoxyd nach Brockmann als auch das von uns selbst aus technischem Hydroxyd gewonnene Präparat haben übereinstimmend das hohe p_H von 9,4. Nach Zusatz von ungefähr 1 cm³ $\frac{1}{10}$ Salzsäure zu 1 g Aluminiumoxyd fällt das Potential auf den Neutralpunkt, um sich dann weiterhin asymptotisch dem p_H der freien Salzsäure zu nähern. (Am Neutralpunkt liegt auch ungefähr der Wendepunkt.) Metallsalze wie Zinksulfat und Aluminiumsulfat haben grundsätzlich denselben Einfluß, nur daß der Endwert des p_H dem Hydrolysegrad dieser Salze entspricht. Dieser Ansäuerung des Adsorbens durch die Lösung entspricht natürlich umgekehrt ein Alkalisichwerden der Lösung beim Passieren der Säule.

3. Reihenstellung und Basizität.

Dennoch ist die fraktionierte Ausfällung durch den alkalischen Bodenkörper nicht der einzige Faktor, der die Reihenfolge bestimmt. Berechnet man nämlich nach den in der Literatur (Landolt-Börnstein-Roth-Scheel: Physikalisch-chemische Tabellen) angegebenen (meist wenig genauen) Löslichkeitsprodukten die p_H -Werte, bei denen die Hydroxyde ausfallen, so ergibt sich, daß zwar Antimon bei $p_H = 3$, Eisen bei $p_H = 4$, Wismut und Chrom bei $p_H = 6$ vor allen anderen Elementen ausfallen sollten. Für die Reihenfolge der übrigen aber ergibt sich keinerlei Begründung aus einer solchen Betrachtung, da sie alle etwa gleich starke Basen darstellen, die zwischen $p_H = 8$ und $p_H = 9$ ausfallen sollten. Insbesondere fällt auf, daß Kupfer und Silber ($p_H = 10$) in der Adsorptionsreihe so weit oben stehen. Thallium sollte überhaupt nicht in unlöslicher Form auftreten, während es normalerweise stärker adsorbiert wird als Mangan. Man hat sich demnach vorzustellen, daß außer der basischen Wirkung noch spezifische Kräfte zwischen dem Adsorptionsmittel und dem zu adsorbierenden Ion am Werke sind. Vermutlich handelt es sich dabei um die oberflächliche Bildung spinellartiger Aggregate.

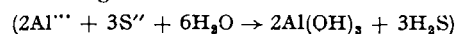
4. Die Rolle des Al^{+++} -Ions.

Ein weiteres Eindringen in die Natur des Vorganges wird veranlaßt durch die auffallende Erscheinung, daß Aluminiumion aus seiner Lösung an einer ganz bestimmten Stelle in der Adsorptionsreihe adsorbiert wird. Der folgende

Versuch zeigt, daß Aluminium zwischen Blei und Kupfer als aufgehellte Zone in der entwickelten Säule erscheint.

$\text{Pb}^{++}-\text{Al}^{+++}-\text{Cu}^{++}$. V: Nitrate; S: Al_2O_3 ; W: H_2O ; E: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, bei denen in der Volumeinheit der Lösung immer gleich viel Blei und Kupfer vorhanden war, jedoch der Aluminiumgehalt immer größer wurde. Die Menge der untersuchten Flüssigkeit und des Waschwassers blieb konstant. Bei Abwesenheit von Aluminium ergab sich das auf Seite 548 beschriebene Bild. War Aluminium vorhanden, dann löste sich beim Waschen die blaue Kupferzone immer leichter von der Oberfläche los. Auch die Entwicklung zeigte eine immer besser werdende Trennung, und bei einigem Überschuß von Aluminium erschien zwischen dem schwarzen Bleisulfid und dem grünscharzen Kupfersulfid eine aufgehellte Zone, in der beim Entwickeln mit Ammonsulfid von einer gewissen Konzentration eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung zu bemerken war.



Wenn nun die oben vermutete Aluminat- (Spinell-) Bildung durch eine Verdrängung des Aluminiumions aus dem als Aluminiumaluminat aufzufassenden Oxyd zustande käme, so könnten Kupfer und die darunter folgenden Ionen nicht mehr adsorbiert werden. Es muß also entweder eine Adsorption des Metallhydroxydes unter Freiwerden von Säure erfolgen oder ein noch unbekannter Baustein aus dem Adsorbens verdrängt werden.

5. Analyse des Filtrats.

Zur Prüfung dieser Frage wurde untersucht, welches Kation oder Anion bei der Adsorption eines Salzes in der unten die Säule verlassenden Flüssigkeit nachgewiesen werden kann. Zunächst konnte gezeigt werden, daß weder bei der Adsorption von Cadmium, das reihentiefer als Aluminium steht, noch bei der von Chrom, das reihen höher steht, Aluminium mit Morin nachweisbar war. Daß freie Säure nicht auftritt, ergibt sich schon aus der erwähnten Tatsache, daß das Wasserstoffion über allen andern Kationen adsorbiert wird. Hingegen konnte das Anion des hinzugegebenen Salzes jedesmal in der ablaufenden Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Wird z. B. Kupfersulfat in einer Säule so adsorbiert, daß die blaue Zone die Säule fast ganz erfüllt, und tropft die ablaufende Flüssigkeit in eine mit Salzsäure angesäuerte Mischung von Kaliumferrocyanid und Bariumchlorid, so fällt weißes Bariumsulfat, jedoch kein Kupferferrocyanid aus.

Um die quantitativen Verhältnisse dieser Spaltung des Salzes in adsorbiertes Kation und freies Anion zu untersuchen, wurde die Adsorption von Kupferpermanganat studiert. Kupferpermanganat wurde erhalten durch Umsatz von wohl kristallisiertem Bariumpermanganat mit der äquivalenten Menge Kupfersulfat. Bei der Analyse ergab sich die Lösung als 0,4407 n in bezug auf Permanganat und als 0,0440 n für Kupfer, was $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2$ entspricht. Das Chromatogramm der Lösung zeigte eine dunkelviolette Zone, die sich nicht von der Oberfläche löste, und eine mit dem Waschwasser abströmende hellviolette Zone und dazwischen eine Aufhellung. Die hellviolette Zone wurde herausgewaschen und dann im Waschwasser titrimetrisch bestimmt. Von den eingesetzten 2,203 Milliäquivalenten MnO_4^- enthielt die ablaufende Flüssigkeit nur noch 1,212 Milliäquivalente. 55% des Anions sind also frei geworden, während der Rest mit dem gesamten Kupfer zusammen adsorbiert blieb.

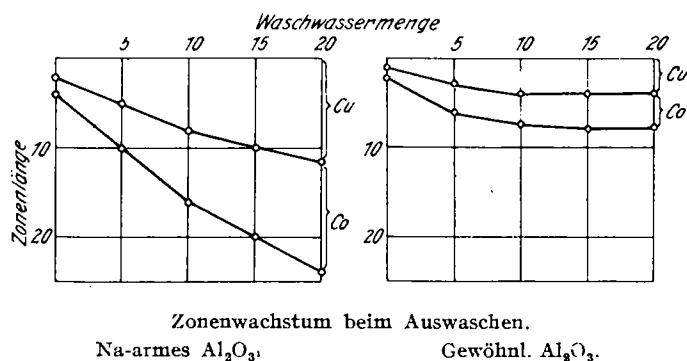
6. Die Rolle des Natriums.

Bevor diese quantitativen Verhältnisse erörtert werden, sei die Frage beantwortet, welches Kation nun der frei gewordenen Menge des Anions in dem neutralen Waschwasser gegenübersteht. In allen Fällen, die wir untersucht haben, verlief die Prüfung auf alle Nichtalkalimetalle negativ. Dagegen konnte stets eine intensive Natriumflamme erhalten werden, und der mikrochemische Nachweis als Natriummagnesiumuranylacetat in den Waschwassern von z. B. Chrom und Kupfer verlief positiv. Hierdurch aufmerksam gemacht, konnten wir auch feststellen, daß die angewandten Aluminiumoxyde, wie alle im Handel befindlichen, auch purissimum-Präparate, eine starke Natriumflamme liefern.

⁸⁾ L. Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl. 1. Bd., S. 60. Berlin 1922.

7. Nachprüfung und Folgerungen.

Da hierdurch nahegelegt war, daß die Adsorption durch eine permutoide Verdrängung von Natrium aus der festen Phase zustande kommt, studierten wir die Verhältnisse an einem möglichst natriumfreien Aluminiumoxyd. Zu diesem Zweck wurde $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ purissimum durch gasförmiges gewaschenes Ammoniak aus heißer Lösung gefällt, das entstandene Gel durch Einfrieren und Wiederauftauen koaguliert, abfiltriert und bis zur fast völligen Chlorfreiheit gewaschen. Das Produkt wurde dann gegläht. Es nahm dabei die gleiche sandige Struktur an wie das sonst verwandte Oxyd. Es gab mit Salzsäure nur eine eben erkennbare Gelbfärbung der Flamme. In gleicher Weise wurden je eine Säule aus diesem natriumarmen und dem sonst verwandten Präparat hergestellt. An beiden wurde die gleiche Menge eines Lösungsgemisches von Kupfernitrat und Kobaltnitrat zur Adsorption gebracht und mit gleichen Mengen Waschflüssigkeit gewaschen. Die Trennschärfe des natriumarmen Präparates ist wesentlich schlechter. Die Längen der Zonen sind in folgender Darstellung graphisch wiedergegeben:



Zonenwachstum beim Auswaschen.

Na-armes Al_2O_3 .Gewöhnl. Al_2O_3 .

Bei weiterem Waschen der beiden Säulen tritt sogar noch der Fall ein, daß die Zone beim natriumarmen Präparat fünfmal so lang wird wie bei dem gewöhnlichen Oxyd.

Wir konnten nun, entsprechend den Verhältnissen bei technischen Präparaten, das natriumarme Präparat durch Natriumbehandlung in seiner Adsorptionskapazität bedeutend steigern. Auf nassem Wege ist eine solche Aktivierung nicht möglich. Wenn aber das mit Sodalösung vorbehandelte Präparat gegläht wird, so ist es in seinen Adsorptionseigenschaften von den sonst verwandten Oxyden nicht mehr zu unterscheiden (Na-Aluminat-Bildung).

Durch diese Versuche ist wohl sichergestellt, daß das Adsorptions- und Trennungsvermögen der käuflichen Aluminiumoxyde mit ihrem Natriumgehalt ursächlich verknüpft ist. So findet auch das hohe p_H dieser Präparate seine Erklärung. Vermutlich stammt dieses Natrium vom Herstellungsprozeß, da die Oxyde durch Kohlendioxyd aus Natriumaluminat gefällt werden. Wir haben auch bei Vorhandensein freier Säure in der untersuchten Flüssigkeit in der Säule regelmäßig Kohlendioxydbläschen beobachtet. Ob der Carbonatgehalt für die Adsorption ebenfalls eine Rolle spielt, bleibe dahingestellt.

8. Die Zahl der Adsorptionsstellen.

Wenn die alkalische Reaktion und die Adsorption eine gemeinsame Ursache haben, so muß durch Titration des Alkalis in der Säule die Menge des adsorbierbaren Kations vorausgesagt werden können. Wir haben festgestellt, daß das p_H über einem Gramm Aluminiumoxyd durch Zusatz von Zinksulfat-Lösung bei etwa $1,2 \text{ cm}^3 \text{ } m/10$ Zinksulfat aufhört, sich rasch zu ändern. Nach besonderen Versuchen ist die Schüttdichte des Präparats ungefähr gleich 1. In einer Säule von 6,2 mm Durchmesser nimmt 1 g demnach die Länge von 32,5 mm ein. Hieran sollten nach der Ti-

tration $0,12 \text{ cm}^3$ einer molaren Lösung eines zweiwertigen Metalls adsorbiert werden können, d. h. $0,1 \text{ cm}^3$ einer solchen Lösung müßte eine Länge von 27 mm beanspruchen. Gefunden wurde nach vollständigem Auseinanderwaschen der Zonen für Kupfer 35 mm und für Kobalt 52 mm. Es besteht also größenordnungsmäßige Übereinstimmung.

9. Die Kontinuität des Chromatogramms.

Mit dem Charakter der Adsorption als Austausch-adsorption oder Verdrängung erklärt sich ein charakteristischer Unterschied, den die anorganischen Chromatogramme gegenüber den gewöhnlichen organischen aufweisen. Während in der organischen Versuchstechnik durch genügend langes Waschen die einzelnen Zonen völlig voneinander getrennt werden können, d. h. unabhängig voneinander mit verschiedener Geschwindigkeit durch die Säule wandern, schließen sie bei uns stets unmittelbar aneinander an, und der Waschvorgang ist beendet, wenn die Zonen in voller Länge unmittelbar aneinanderhängen. Eine weitere wesentliche Wanderung findet nicht statt. Dies ist jetzt leicht zu erklären, da das Adsorbens, wenn das Natrium einmal verdrängt ist, nie wieder leer werden kann. Infolgedessen deuten weiße Zonen stets auf Anwesenheit von ungefärbten Adsorbaten.

10. Erfahrungen über die Anionentrennung⁷⁾.

Der Gesichtspunkt der Verdrängungsadsorption läßt erwarten, daß eine Adsorption und Trennung von Anionen auf einer Säule möglich sein müßte, auf der Stellen vorhanden sind, die Anionen gebunden halten, also auf einer mit Säure imprägnierten, kurz „saurer“ Säule⁷⁾. In der Tat ließ sich eine Trennung von Chlorid und Jodid beobachten auf Kieselsäure, die mit Mineralsäure vorbehandelt war.

Auf den basischen Säulen jedoch werden die Anionen nur wenig festgehalten und wandern rasch durch die Säule hindurch und auch ganz aus ihr hinaus. Immerhin läßt sich auch hier eine Trennung von Phosphat, Chromat und Permanganat beobachten. Ganz das entsprechende Verhalten zeigen die Kationen auf einem angesäuerten Aluminiumoxyd. Bei den in der Reihe ganz oben stehenden Kationen liegen die Verhältnisse so, daß auf basischer Säule ihre hydrolytische Ausfällung störend wirkt, während auf saurer Säule eine Trennung gerade möglich ist. Wir haben hiervon bei der Trennung von Arsen, Antimon und Wismut Gebrauch gemacht (s. o.). Da die Reihenfolge dieselbe ist, handelt es sich auf der sauren Säule wohl um dieselbe Bindungsart wie auf der basischen.

E. Quantitatives.

Das Verfahren besitzt mikroanalytische Empfindlichkeit für den Nachweis spurenhafter Beimengungen von in der Adsorptionsreihe oben stehenden Elementen neben weiter unten stehenden. So läßt sich Eisen(III) aus $0,2 \text{ cm}^3 \text{ } m/10000$ Lösung, d. h. in einer Menge von etwa 1γ , durch Entwicklung mit Kaliumferrocyanid noch neben anderen Metallen in $m/1$ Lösung wie Kupfer oder Kobalt nachweisen, ebenso 1γ Kupfer in $m/1$ Lösung von Kobalt oder Cadmium. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß eine $m/100$ Lösung des Unterschußelementes in Zehnerstufen mit einer etwas angesäuerten $m/1$ Lösung des Überschußelementes verdünnt wurde und von jeder Stufe $0,2 \text{ cm}^3$ in eine Säule vom inneren Durchmesser von 3–4 mm gegossen wurden. Entwickelt wurde in beiden Fällen mit Kaliumferrocyanid. Das Ansäuern hatte den Zweck, daß die Zone des Unterschußmetalles nicht ganz oben sitzt und die Empfindlichkeit der Berlinerblaureaktion gesteigert wurde. In der letzten noch sichtbaren Verdünnungsstufe war oben ein scharfer, einige $1/10$ mm breiter, blauer

bzw. brauner Ring sichtbar, in der nächsten Verdünnungsstufe ergab sich kein wesentlicher Unterschied gegen den Blindversuch.

Auch eine Verwendung zur makroskopischen quantitativen Analyse ist möglich. Da alles darauf hindeutet, daß es sich um Austauschadsorption handelt, ist wegen konstanter Zahl von austauschfähigen Plätzen pro Längeneinheit und wegen der starken Verdrängung bei der Adsorption die Länge einer Zone ein Maß für die Zahl der anwesenden Äquivalente. Es sind Abweichungen zu beobachten, siehe Seite 552. Doch ist nach einer vorgenommenen empirischen Eichung eine rasche und bequeme Bestimmung prozentischer Zusammensetzungen schon kleiner Mengen möglich.

F. Präparatives.

Eine erprobte Anwendung ist die mühelose extreme Reinigung schwach adsorbierbarer Reagenzien von stark adsorbierbaren verunreinigenden Ionen, falls Natrium nicht unerwünscht ist. Für die vorstehenden Versuche mußten fast alle Reagenzien chromatographisch vorgereinigt werden. Hierbei wurde fast immer Eisen, oft auch Blei, Aluminium, Kupfer und auch freie Säure gefunden und vollkommen entfernt, indem man die ganze zu reinigende Lösung durch eine Säule goß, in deren Oberteil sich die Verunreinigungen ansammelten.

Schluß.

Aus den vorstehenden, noch lückenhaften Ausführungen dürfte schon hervorgehen, daß es sich bei der anorganischen Chromatographie um eine vielseitig angewend-

bare und sehr ausbaufähige analytische Methode handelt, die sicherlich geeignet ist, in der Praxis an die Stelle vieler umständlicher chemischer Operationen zu treten. Darüber hinaus ist die Tatsache einer selektiven abgestuften Adsorption anorganischer Stoffe und ihre bequeme Beobachtbarkeit im Chromatogramm ein vielfach bedeutsamer wissenschaftlicher Gesichtspunkt. So läßt sich vielleicht die den Geologen und Bodenkundlern bekannte Anreicherung mancher Stoffe in gewissen Schichten als eine natürliche Chromatographie auffassen und deuten⁹⁾. Ferner dürfte die Anwendung der chromatographischen Erfahrungen auf zahlreichen Nachbargebieten einen Fortschritt bedeuten. Es seien nur zwei Beispiele erwähnt.

1. die alte *Goppelsrödersche* Capillaranalyse, die auf der Zonenbildung in Filtrierpapier beruht, läßt sich zu einem wirklich trennenden Analysenverfahren ausbauen, wenn man den wichtigen Akt des Durchwaschens aus der Chromatographie übernimmt und nach der Lösung das verwandte Lösungsmittel nachsaugen läßt, wie wir fanden.

2. Untersuchungen, die sich mit den spezifischen Adsorptionseigenschaften bestimmter Phasen beschäftigen, wie die von *R. Fricke*⁹⁾ vorgenommene Charakterisierung von Aluminiumhydroxyden durch ihre saure oder basische Adsorption oder die von *Hüttig* bearbeitete Charakterisierung von intermediären Phasen durch Farbstoffadsorption würden sich mit Vorteil der chromatographischen Methode bedienen.

Dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Geheimrat Prof. Dr. *H. Wieland*, danken wir bestens für die Überlassung von Institutsmitteln. [A. 64.]

⁹⁾ *R. Fricke u. E. v. Rennenkampff*, Naturwiss. 24, 762 [1936].

Fortschritte in der Photographie seit 1930*)

Von Dr. *WALTER MEIDINGER*,

Reg.-Rat an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin

Eingeg. 24. März 1937

Inhalt: I. Fortschritte in der photographischen Technik. 1. Meßmethoden photographischer Charakteristika. 2. Ultrarotphotographie. 3. Farbenphotographie. 4. Direkt-Positiv-Film. — II. Fortschritte in der Erforschung des photographischen Prozesses. — Schlußwort.

Auf dem Gebiet der Photographie sind in den letzten Jahren sowohl in der Technik als auch in den wissenschaftlich-theoretischen Grundlagen beachtliche Fortschritte erzielt worden. Für die Technik sind vor allem die Bemühungen, welche zu exakten, objektiven Meßmethoden der Charakteristiken photographischer Schichten geführt haben, zu erwähnen. Sodann ist in kaum vorher zu erwartender Weise die Sensibilisation der Halogensilbergelatineschichten nach dem Ultrarot zu ausgedehnt worden, und schließlich ist auch die Farbenkinematographie jetzt so weit ausgebaut worden, daß ein wirklich in größtem Umfang anwendbares technisches Verfahren in nicht mehr allzu weiter Ferne zu liegen scheint. In den theoretischen Grundlagen des photographischen Prozesses sind es die alten Probleme des latenten Bildes und der Entwickelbarkeit des einzelnen Kornes, deren Lösung das Ziel der Arbeiten ist und die noch immer in keiner Weise in ihren Zusammenhängen restlos geklärt sind.

I. Fortschritte in der photographischen Technik.

1. Meßmethoden photographischer Charakteristika.

An eine neuzeitliche photographische Aufnahmeschicht wird eine ganze Reihe von Ansprüchen gestellt, welche sich durch folgende Begriffe definieren lassen:

- | | |
|---|--------------------------|
| 1. Allgemeinempfindlichkeit (für weißes Licht), | 3. Belichtungsspielraum, |
| 2. Farbenempfindlichkeit, | 4. Feinkörnigkeit, |
| | 5. Lichthofffreiheit. |

Für alle diese Charakteristika gab es bis vor kurzem keine oder doch nur unvollkommene Meßmethoden.

Die an erster Stelle stehende **Empfindlichkeit** einer photographischen Aufnahmeschicht für eine bestimmte Wellenlänge und Intensität kommt exakt und vollständig in ihrer Schwärzungskurve (entwickelte Dichte¹⁾ [Ordinate] in Abhängigkeit der aufgestrahlten Lichtmenge [Abscisse] zum Ausdruck. In einer solchen Kurve von der bekannten S-Form stellt der Punkt, wo sich die Kurve von der Abscisse erhebt, den „Schwellenwert“, d. h. den Wert der kürzesten Belichtung, welche noch eben eine wahrnehmbare photographische Einwirkung ergibt, dar, und die Steilheit der Kurve, die „Gradation“, ist maßgeblich für die Größe der Differenz der entwickelten Dichten, durch die ein bestimmter Helligkeitsunterschied (Detail) im aufzunehmenden Objekt wiedergegeben wird. Die auf die Schicht auffallende Lichtmenge wird im absoluten Maß (Erg·cm⁻² oder Watt·cm⁻²) gemessen.

Wird die Intensität des auffallenden Lichtes variiert, so ergeben sich, da bekanntlich gleiche, jedoch in verschiedenen

¹⁾ Die entwickelte Dichte (Schwärzung) wird bekanntlich definiert durch den Ausdruck $D = \log \frac{J_0}{J}$, wobei J_0 die auf die geschwärzte Schicht auffallende Intensität und J die durchgelassene Intensität bedeuten.

*) Vgl. den Fortschrittsbericht über die Jahre 1919/29, diese Ztschr. 39, 628 [1926] bzw. 42, 653, 684, 700 [1929].