

Analytisch-technische Untersuchungen

Anorganische Chromatographie (II. Mitteilung¹⁾)

Säuretrennung

Von Prof. Dr. GEORG-MARIA SCHWAB und GRETLE DATTLER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München

Eingeg. 26. Juni 1937

Einleitung.

Schon in der 1. Mitteilung wurde die Vermutung geäußert, „daß eine Adsorption und Trennung von Anionen auf einer Säule möglich sein müßte, auf der Stellen vorhanden sind, die Anionen gebunden enthalten, also auf einer mit Säure imprägnierten, kurz „sauren“ Säule.“ Die gelegentlichen Beobachtungen, die damals vorlagen, sind in dieser Mitteilung systematisch ausgebaut worden.

Wenn man ein gewöhnliches Aluminiumoxyd, von dem früher gezeigt worden ist, daß seine adsorptionsfähigen Stellen Natrium gebunden enthalten, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so sollte das Natriumsalz dieser Säure ablaufen und statt dessen die adsorptionsfähigen Stellen aus Aluminiumnitrat bestehen; das Nitration sollte dann durch andere Ionen verdrängbar sein. Die auf Grund dieser Überlegung angestellten Versuche haben die Erwartung bestätigt.

Schon auf dem gewöhnlichen basischen Aluminiumoxyd konnten Schwab und Jockers Phosphat, Chromat und Permanganat chromatographisch trennen; jedoch war dort die Adsorption äußerst gering. Da die Reihenfolge der Ionen damals mit der jetzt festgestellten übereinstimmte, dürfte es sich auch dort um denselben Vorgang, wohl die Bildung der betreffenden Aluminiumsalze, gehandelt haben. Durch die Behandlung des Aluminiumoxyds mit Mineralsäure läßt sich die Zahl der anionischen Adsorptionsstellen wesentlich steigern, indem jetzt das Mineralsalz des Aluminiums in der Oberfläche in größerer Menge vorliegt. Auswaschen mit Wasser beseitigt die für die Adsorption maßgebliche Salzmenge nicht, sondern nur die überschüssige Säure.

Auf dieser „sauren“ Säule schließen die anionischen Zonen ebenso lückenlos an den oberen Rand und aneinander an, wie die kationischen auf der „basischen“ Säule, ein Zeichen mehr dafür, daß einfach das Anion der zur Vorbehandlung angewandten Mineralsäure durch die Anionen der Analysenlösung verdrängt wird. Die Verhältnisse sind sonach in allen Stücken entgegengesetzt gleich denen bei der Kationentrennung.

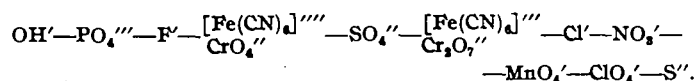
Versuchsmethodik.

Nachdem das Adsorptionsrohr mit Aluminiumoxyd gefüllt ist, wird verdünnte Salpetersäure durchgesaugt. Durch eine Säule von 8 cm Höhe und 5,3 mm Durchmesser saugt man z. B. 2,5 cm³ 1n Salpetersäure. Es empfiehlt sich dabei, so rasch zu saugen, daß niemals Sättigung mit Kohlendioxyd auftritt. Zur Beseitigung der überschüssigen Säure wird einmal das gleiche Volumen Wasser durchgesaugt. Auf diese Säule gibt man dann die Mischlösung

der jeweiligen Alkalisalze. Gewaschen wird mit Wasser. Die Entwicklung erfolgt hier mit Kationen, da auf saurer Säule diese rascher wandern als die Anionen.

Versuchsergebnisse.

Auf Aluminiumoxyd, das wie vorstehend behandelt wurde, ordnen sich die der Untersuchung zugänglichen Anionen in nachstehender Reihe an:



Da ein Teil dieser Anionen nicht farbig zu entwickeln ist, gibt diese Reihe an einigen Stellen nur die Anordnung der Zonen untereinander an. Inwieweit in solchen Fällen die Trennung vollständig verläuft oder die Zonen noch ineinanderstecken, kann ohne quantitative Versuche nicht entschieden werden.

Bemerkenswert ist die Stellung des OH' ganz oben in der Reihe. Diese steht in völliger Analogie zur Stellung des H' auf basischer Säule. Beachtenswert ist ferner die Stellung des F' ziemlich oben in der Reihe. Diese starke Adsorbierbarkeit des F' am Al₂O₃ wird in Amerika zur Entfernung des Zähne schädigenden F' aus natürlichen Wässern ausgenützt²⁾.

Die Beobachtungen, auf Grund deren diese Reihe aufgestellt wurde, sollen jetzt zusammengestellt werden³⁾.

Belegversuche.

1. Trennungen.

OH'—PO₄'''. V: NaOH und Na₂HPO₄, S: HNO₃-saure Säule, W: H₂O, E: FeNH₄(SO₄)₂ oder Thymolblau.

Beim Entwickeln mit Fe''' entsteht gleich oben am Rand eine braune Zone von Fe(OH)₃, also steht OH' über PO₄'''. Prüft man mit Thymolblau, so zeigt sich, daß die Säule nach der Adsorption von OH' und PO₄''' oben den Indicator blau färbt (pH ≥ 9,6), darunter tritt eine gelbe Zone auf (2,8 < pH < 8). Die Vergleichsversuche (PO₄''' bzw. OH' allein) zeigen für PO₄''' oben eine graue, für OH' dagegen dieselbe blaue Zone, wie bei der Kombination OH'—PO₄'''.

PO₄'''—F'. V: Na₂HPO₄ und NH₄F, S: HNO₃-saure Säule, W: H₂O, E: AgNO₃ oder (NH₄)₂MoO₄ in HNO₃-saurer Lösung. Mit AgNO₃ entsteht gleich oben am Rand gelbes Ag₃PO₄. Ebenso tritt beim Entwickeln mit (NH₄)₂MoO₄ oben eine gelbe Zone auf. F' allein liefert diese gelbe Zone nicht, wohl aber PO₄''' allein.

F'—[Fe(CN)₆]'''. V: NH₄F und K₄[Fe(CN)₆], S: HNO₃-saure Säule, W: H₂O, E: Fe(NO₃)₃.

Man sieht beim Hineinfließen der Lösung, daß eine schwach gelbe Zone sich vom Rand löst. Nach dem Waschen und Entwickeln

²⁾ Vgl. H. G. Swope u. R. H. Heß, Ind. Engng. Chem. 29, 424 [1937].

³⁾ Es bedeutet wieder, wie in der 1. Mitteilung: V: Angewandte Verbindungsform; S: Art der Säule; W: Waschflüssigkeit; E: Entwickler.

¹⁾ 1. Mitt. diese Ztschr. 50, 546 [1937].

mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ entsteht oben eine nur schwach hellblaue Zone, darunter eine scharf begrenzte dunkelblaue von Berlinerblau.

In einem weiteren Versuch wurde die Dreierkombination $\text{PO}_4''' - \text{F}' - [\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ mit $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ entwickelt. Dabei entsteht gleich oben am Rand eine gelbe Phosphatzone, mit unscharfer Grenze nach unten übergehend in eine weiße Zone (F'), darunter dann eine scharfe braune Zone aus $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''' + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]''' - \text{CrO}_4''$. Die Frage der gegenseitigen Stellung dieser Ionen auf der Säule bei gemeinsamer Adsorption ist zunächst gegenstandslos; sollte aber ein Anion gefunden werden, das adsorptionsmäßig zwischen beiden steht, ohne mit ihnen zu reagieren, so ließe sich durch Zweierkombinationen die Frage dennoch beantworten, ob CrO_4'' stärker oder schwächer adsorbiert wird als $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]''' - \text{SO}_4''$. V: $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und Na_2SO_4 , S: HNO_3 -saure Säule, W: H_2O , E: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Beim Hineinfließen der Lösung bleibt oben eine schwach gelbe Zone am Rand haften; mit Fe''' wird diese dann dunkelblau; also steht $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ über SO_4'' .

$\text{CrO}_4'' - \text{SO}_4''$. V: K_2CrO_4 und Na_2SO_4 , S: HNO_3 -saure Säule, W: H_2O , E: AgNO_3 .

Beim Vordringen der Lösung auf der Säule tritt immer, wenn Chromat adsorbiert wird, gleichviel mit welchen anderen Anionen zusammen, ein gelber und darunter ein orangefarbiger Ring auf; offenbar handelt es sich um eine Trennung von CrO_4'' und $\text{Cr}_2\text{O}_7''$, deren Mengenverhältnis natürlich vom örtlichen pH der Lösung und der Säule abhängt. In diesem Versuch bleibt nach längerem Waschen oben eine gelbe Zone hängen, die nach unten ganz unscharf in eine fast weiße Zone übergeht; darauf folgt die scharfe orangefarbige Zone des $\text{Cr}_2\text{O}_7''$. Mit AgNO_3 entwickelt, wird die obere gelbe Zone rotbraun (Ag_2CrO_4), die vorher fast weiße Sulfatzone nur schwach rötlich und der orangefarbige Ring stark rotbraun ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

$\text{SO}_4'' - [\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$. V: Na_2SO_4 und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, S: HNO_3 -saure Säule, W: H_2O , E: AgNO_3 .

Man sieht schon ohne Entwicklung, daß die gelbe Zone des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ sich beim Waschen vom oberen Rande löst. Beim Entwickeln mit AgNO_3 bleibt oben eine weiße Zone, darunter entsteht eine scharfe orangefarbige von $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

$\text{CrO}_4'' - [\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$. V: K_2CrO_4 und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, S: HNO_3 -saure Säule, W: H_2O , E: AgNO_3 .

Nachdem die Stoffe adsorbiert und die Zonen auseinander gewaschen sind, sieht man oben die gelbe Chromat-, darunter die orangefarbige Bichromatzone. Mit AgNO_3 entwickelt, wird die obere Zone rotbraun (Ag_2CrO_4), die anschließende aber orange von $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Erst darunter kommt manchmal noch eine rotbraune Zone von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zum Vorschein. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ und $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ lassen sich nicht ganz trennen, sondern stecken teilweise ineinander. Sicher ist dagegen, daß CrO_4'' über $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ steht. Mit H_2SO_4 kann man Ag_2CrO_4 herauslösen, während $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dann als orangefarbene Zone zurückbleibt. Man sieht, daß jetzt die orangefarbige Zone unter einer weißen folgt und daß sie etwas heller geworden ist, weil das darin enthaltene $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ herausgelöst wurde.

$\text{CrO}_4'' - \text{Cl}'$. V: K_2CrO_4 und NaCl , S: HNO_3 -saure Säule, W: H_2O , E: AgNO_3 und Belichtung.

Es entsteht oben am Rand eine gelbe, darunter eine orangefarbige Zone. Beim Entwickeln mit AgNO_3 wird die obere rotbraun (Ag_2CrO_4), die untere etwas dunkler ($\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Nach Belichtung tritt noch weiter unten eine violette Zone durch Zersetzung des dort gebildeten AgCl auf. Dabei ist zwischen der $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - und der AgCl -Zone ein schmaler weißer Ring zu beobachten. Dieser kommt, wie ein Versuch im Reagensglas zeigt, nur von der abschwächenden Wirkung des Chromats auf die Schwärzung des benachbarten AgCl .

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]''' - \text{Cl}'$. V: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und NaCl , S: HNO_3 -saure Säule, W: H_2O , E: AgNO_3 und Belichtung.

Ebenso wie Chromat bleibt auch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ als gelbe Zone am oberen Rand hängen. Beim Entwickeln entsteht oben eine orangefarbige Zone von $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, darunter eine weiße, nach Belichtung violette Zone von AgCl . Die Trennung ist wie bei CrO_4'' und Cl' sehr gut; auch hier kann beim Belichten die schmale weiße Zwischenzone auftreten.

Die Stellung von J konnten wir bis jetzt nicht festlegen. Beim Waschen jodidhaltiger Säulen tritt nach einiger Zeit etwa in der Mitte der Säule ein gelber Ring auf. Die KJ-Lösung ist beim Durchlaufen der Säule zu J_2 oxydiert worden. Auch wenn die Säule mit HClO_4 statt mit HNO_3 vorbehandelt ist, tritt dieser gelbe Ring auf.

*) Vgl. Gmelin, 8. Aufl., Syst.-Nr. 53 (Mo), S. 74.

$\text{Cl}' - \text{MnO}_4'$. V: NaCl und KMnO_4 , S: HNO_3 -saure Säule, W: H_2O , E: AgNO_3 und Belichtung.

Auch nach dem Waschen bleibt oben am Rand eine schwach violette Färbung zurück, die weiter unten in die intensiv violette Permanganatzone übergeht. Beim Vordringen des AgNO_3 wird das KMnO_4 aus der oberen Zone verdrängt, und nach der Belichtung ist oben die violette AgCl -Zone deutlich zu sehen.

2. Besondere Beobachtungen.

Die Stellung des NO_3' geht indirekt aus folgenden Beobachtungen hervor:

$\text{CrO}_4'' - \text{Cl}' - \text{MnO}_4'$. V: $\text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{NaCl} - \text{KMnO}_4$, S: HNO_3 -saure Säule, W: HNO_3 oder NaNO_3 , E: AgNO_3 und Belichtung.

Nach der Adsorption folgen aufeinander, von oben nach unten, die Farben: Gelb — orange — schwach violett — stärker violett. Dann wird mit HNO_3 gewaschen (NaNO_3 hat grundsätzlich dieselbe Wirkung, aber auf neutraler Säule wandert das zur Entwicklung benutzte Ag' nur sehr langsam) und mit AgNO_3 entwickelt. Dabei entstehen oben die beiden Chromatzonen, darunter die violette AgCl -Zone, darunter eine weiße Zone und erst dann die violette Permanganatzone. Durch das Waschen mit HNO_3 ist also zwischen Cl' und MnO_4' eine weiße Zone entstanden. Da aber die Anionen stets lückenlos aneinander anschließen (siehe oben) und die weiße Zone beim Waschen mit H_2O nie auftritt, so muß sich zwischen Cl' und MnO_4' das farblose NO_3' eingeschoben haben. Im Gegensatz dazu wurden ja CrO_4'' und Cl' , die beide höher in der Reihe stehen, nicht auseinander gewaschen. Mit dieser Stellung des NO_3' hängt es wohl auch zusammen, daß die MnO_4' -Zone auf der HNO_3 -sauren Säule ziemlich verwaschen und nach unten nicht scharf begrenzt ist.

Behandelt man dagegen eine Al_2O_3 -Säule mit HClO_4 vor und gibt dann z. B. das gut sichtbare Anionenpaar $\text{CrO}_4'' - \text{MnO}_4'$ darauf, so sieht man zum Unterschied von der HNO_3 -Säule, daß hier die MnO_4' -Zone sehr scharf begrenzt ist, während das CrO_4'' ebenso adsorbiert wird wie auf der HNO_3 -Säule. Daraus kann man schließen, daß ClO_4' wohl unter MnO_4' steht.

Das Sulfidion wird, wenn überhaupt, außerordentlich wenig adsorbiert; bringt man auf eine saure Säule H_2S -Wasser und wäscht dann, so läßt sich mit Pb'' nicht, entsprechend den anderen Anionen, am oberen Rand eine PbS -Zone erhalten, im Gegenteil holt das Pb'' das S'' auf der ganzen Säule nicht mehr ein. Andererseits holt S'' auf der sauren Säule Cu'' ein; es wird also noch schwächer als die Kationen adsorbiert. Es ist möglich, daß es überhaupt nicht adsorbiert wird, sondern im Wasser durch die Säule geht.

Einfluß der Vorbehandlung des Adsorbens.

Im vorstehenden wurde über Säulen berichtet, die mit HNO_3 bzw. mit HClO_4 vorbehandelt waren. Demgegenüber steht das Verhalten einer mit H_2SO_4 vorbehandelten Säule. Adsorbiert man hier K_2CrO_4 und KMnO_4 , so bleibt oben am Rand nur eine gelbe Zone, während das $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ und MnO_4' nicht festgehalten werden.

Die mit HCl vorbehandelte Säule zeigt gegenüber der HNO_3 -Säule keinen wesentlichen Unterschied. Man kann das Al_2O_3 auch mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ vorbehandeln; auch dann findet für das Beispiel K_2CrO_4 und KMnO_4 eine gute Adsorption und Trennung statt.

Eine mit NaNO_3 vorbehandelte (basische) Säule dagegen adsorbiert die Anionen nur schlecht, und die Zonen lassen sich mit Wasser durch die ganze Säule waschen.

Schlußbemerkung.

Aus den geschilderten Beobachtungen ergibt sich eine völlige Bestätigung der einleitend ausgesprochenen Vermutung, daß die Adsorption der Anionen auf solchen Säulen möglich ist, die ein Anion an Aluminium gebunden tragen, das reihentiefen steht als die zu analysierenden Anionen. Der Mechanismus der Anionenchromatographie ist demnach der einer Austauschadsorption, völlig analog den für die Kationen festgestellten Verhältnissen.

Die analytische Bedeutung dieser Befunde dürfte weniger in einer vollständigen Säureanalyse unbekannter Mischungen liegen, schon wegen der Existenz vieler Anionen, die weder farbig noch entwickelbar sind, sondern mehr in der raschen und bequemen Lösung von Spezialfragen.

[A. 80.]