

Zusammenfassung.

Unter Berücksichtigung der bisherigen Versuchsergebnisse scheint nach wie vor festzustehen, daß die erste definierte Stufe der Aldehydoxydation Persäure ist. Ebenso ist es am wahrscheinlichsten, daß sich die Persäure zunächst mit 1 Molekül Aldehyd zu einem Additionsprodukt, einem Persäureester des Aldehyhydrats, vereinigt. Als Arbeitshypothese wird angenommen, daß diese Zwischenverbindung

je nach den vorliegenden Bedingungen reagieren kann, indem sie Säure oder Anhydrid bildet.

Die Frage, ob die Säurebildung bei der Herstellung von Säuren aus Aldehyden durch Oxydation mit Sauerstoff immer über das Anhydrid erfolgt oder ob zwei verschiedene Reaktionen stattfinden, von denen eine zur Säure und eine andere zum Anhydrid führt, ist bisher noch ungeklärt. [A. 82.]

Anorganische Chromatographie (III. Mitteilung)

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

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München

Eingeg. 13. August 1938

Einleitung.

Schon in unserer ersten Mitteilung über anorganische Chromatographie (Schwab u. Jockers¹) wurde die Vermutung ausgesprochen, daß der permutoide Charakter der Ionenadsorption an Aluminiumoxyd eine grobe quantitative Analyse durch Vergleich von Zonenlängen ermöglichen müsse. Diese Vermutung wurde durch den Ausfall der qualitativen Versuche fast stets bestätigt, jedoch wurden auch schon Abweichungen beobachtet (l. c. S. 552). An anderer Stelle²) wurden auch bereits die Komplikationen angedeutet, die bei der quantitativen Chromatographie auftreten können. In der vorliegenden Mitteilung haben wir diese Störungen und die Bedingungen, unter denen eine quantitative Arbeit möglich ist, genauer untersucht.

Versuchsmethode.

Zunächst ist klar, daß wegen der nicht scharf reproduzierbaren Schüttichte des Adsorbens die absolute Länge einer Zone nur ein sehr rohes Maß der vorgegebenen Menge eines Adsorptivs darstellt und daß daher stets Längenverhältnisse zweier Zonen auf ein und derselben Säule gemessen werden müssen³.

Zu unseren Versuchen wurde technisches Aluminiumhydroxyd durch Erhitzen im Oxyd übergeführt. Neue Proben wurden jeweils mit den alten durch Adsorption einer Standardmischung verglichen, ohne daß Unterschiede in den Zonenverhältnissen gefunden werden konnten. Für quantitative Zwecke verwendet man, um gut messbare Zonen mit ebenen Grenzen zu bekommen, zweckmäßig enge und dafür lange Säulen, deren unterer Abschluß (Watte) möglichst waagerecht und glatt ist, und füllt den Brei des Adsorbens in einem Guss ein. Etwas besser werden die Zonen noch, wenn man durch Sieben das Oxyd auf gleichmäßige Korngröße bringt. Beim Aufgießen der zu untersuchenden 1—3 cm³ Mischlösung aus der Pipette muß man darauf achten, daß die Lösung nicht an einer Seite der Wand herabfließt, weil das von vornherein ausgebuchtete Zonenränder ergibt. Man kann entweder während des Aufgießens die Säule drehen oder einen kleinen Trichter dicht einsetzen, aus dem die Lösung langsam in einige Tropfen über der Säule stehenden Wassers tropft. Man läßt die Lösung ohne Saugen einfliessen und wäscht auch ohne Saugen nach, bis die unterste gefärbte Zone nicht mehr wächst. Die Säule darf dabei niemals trocken werden, weil dann das Wachstum vorzeitig aufhört. Das beschriebene Verfahren dauert zwar länger als das Durchsaugen, jedoch werden dabei die Zonengrenzen meist waagerecht. Wo trotz dieser Maßnahmen besonders bei Trennungen noch ausgezackte Zonen entstanden, wurde ihre Länge auf verschiedenen Seiten gemessen und gemittelt.

Die untersuchten Lösungen waren $\frac{1}{10}$ molar ohne Rücksicht auf die Wertigkeit der Ionen. Sie wurden durch Einwägen analysenreiner Salze hergestellt und ihre Konzentration mit üblichen gravimetrischen, elektroanalytischen oder titrimetrischen Methoden genau festgelegt. Aus ihnen wurden durch Vermischen und gegebenenfalls Verdünnen die Versuchsmischungen hergestellt. Die im folgenden meistens erwähnten äquimolekularen Lösungen waren also $\frac{m}{10}$ für jede der Komponenten.

¹ G.-M. Schwab u. K. Jockers, diese Ztschr. 50, 546 [1937].
² G.-M. Schwab in W. Böttger: Physikalische Methoden in der analyt. Chemie III, 1938, S. 61.

³ G.-M. Schwab, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 610 [1937].

Bearbeitet wurden nur Elemente, die in der Adsorptionsreihe¹) unterhalb Kupfer stehen, weil die darüberstehenden, insbesondere die dreiwertigen, wegen partieller Ausfällung und sekundärer Adsorption keine scharfen Grenzen und reproduzierbaren Zonenlängen ergeben.

Wenn die untere Zone, wie insbesondere Zink, ungefärbt und auch nicht farbig entwickelbar ist, so gibt man eine geringe Menge eines noch reihentieferen, farbigen Elements, z. B. Kobalt(II), zur Lösung zu, so daß man als Abschluß der farblosen Zone noch einen dünnen gefärbten Ring erhält.

Versuchsergebnisse.

Gleiche Anionen. Für das Salzpaar CuSO₄-CoSO₄ wurde zunächst das Längenverhältnis bei gleicher Konzentration ($m/10$), jedoch etwas variierter Absolutmenge festgestellt. Hier kann ohne Entwickler gearbeitet werden, da beide Ionen gefärbt sind und man daher ohne weiteres erkennt, daß nach dem Waschen mit etwa dem fünffachen Volumen Wasser die Kobaltzone nicht mehr wächst. Es ergaben sich auf verschiedenen Säulen die folgenden Zonenlängen:

Lösungsvolumen	2	2	?	2,8
Cu ⁺	28	23	25	37
Co ⁺	28	20,5	24	31,5

Die Zonen sind also angenehmt gleich lang. Die reihentiefere Kobaltzone wird meist etwas kürzer als die Kupferzone. Das ist dadurch bedingt, daß die Trennung nicht ganz vollständig ist; so ist bei der Trennung Zink-Kobalt die Zinkzone immer, auch nach langem Waschen, noch schwach rosa gefärbt; ebenso dürfte auch hier ein geringer Teil des Kobalts in der Kupferzone hängenbleiben.

Sodann wurde die Proportionalität zwischen Länge und Menge für Mischungen 2:1 und 1:2 geprüft mit folgendem Ergebnis:

Verhältnis Cu/Co	1:2	1:2	2:1	2:1
Lösungsvolumen	2	2	2	2
Cu ⁺	16	15	19	20
Co ⁺	28	29	9,5	10

Für dieses Ionenpaar besteht also mit der erwähnten geringen Abweichung Proportionalität zwischen Menge und Länge. Ebenso wurden für das Paar CuSO₄-ZnSO₄ im Verhältnis 1:1 die Längenverhältnisse Cu⁺/Zn⁺ = 25/23 und 21/21 erhalten.

Ganz entsprechend verhielten sich die Ionenpaare Kupfer-Nickel (hier ist allerdings ohne Entwicklung oder mit K₄Fe(CN)₆ die untere, mit (NH₄)₂S die obere Nickelgrenze nicht leicht erkennbar; Dimethylglyoxim als Entwickler ist nicht geeignet, weil Alkohol die Zonen verzerrt und weil es auf den in der Kupferzone sekundär adsorbierten Nickelrest zu empfindlich reagiert) und Cadmium-Mangan als Sulfate. Die Nitrate ergeben grundsätzlich dieselben Verhältnisse; für Cu(NO₃)₂-Co(NO₃)₂ wurde dies schon von Schwab und Jockers¹) (l. c. S. 552, Abb.) gezeigt; wir fanden dasselbe auch für Cu(NO₃)₂-Ni(NO₃)₂. Hier ist das zehnfache Volumen an Waschwasser erforderlich. Ferner war als Nitrat quantitativ analysierbar das Gemenge Kupfer-Thallium.

Die bisher verwendeten Lösungen hatten alle Konzentrationen in der Größenordnung $\text{m}/_{10}$. Um den Einfluß verschiedener absoluter Konzentrationen zu untersuchen, wurden folgende Mischungen adsorbiert:

Ausgangskonzentration	Wirkliche Konzentration		Mengen	Längen	Längen/g Atom	
	Cu ⁺⁺	Co ⁺⁺		Cu/Co	Cu/Co	
1	0,1	0,5	0,05	10:1	10	1
0,5	0,1	0,33	0,033	10:1	12,8	1,28
0,1	0,1	0,05	0,05	1:1	1	1
0,01	0,1	0,005	0,05	1:10	0,148	1,48
0,1	0,01	0,05	0,005	10:1	12	1,2
0,01	0,01	0,005	0,005	1:1	1,06	1,06
0,001	0,01	0,0005	0,005	1:10	0,114	1,14

Es ergab sich also, daß bei allen Konzentrationen zwischen $\text{m}/_{2000}$ und $\text{m}/_2$ das spezifische Längenverhältnis etwa dasselbe bleibt.

Verschiedene Anionen. Sehr auffallende und aufschlußreiche Verhältnisse wurden beobachtet, wenn Salzmischungen mit verschiedenen Anionen adsorbiert wurden. Während das äquimolare Gemisch $\text{CuSO}_4\text{-NiSO}_4$ gleich lange Zonen ergab, wurde bei $\text{CuSO}_4\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2$ die Nickelzone bedeutend länger als die Kupferzone. Genauer wurde daraufhin eine Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-CoSO}_4$ untersucht. $3,5 \text{ cm}^3$ der äquimolaren Mischlösung ergaben nach Adsorption und Auswaschen mit 10 cm^3 Wasser eine 35 mm lange Kupferzone, darunter zunächst eine 7 mm lange intensiv gefärbte und darunter noch eine 91 mm lange blaß gefärbte Kobaltzone. Auch beim Entwickeln mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ blieben diese zwei verschiedenen intensiven Kobaltzonen erhalten. (An dem Gemisch $\text{FeCl}_3\text{-CuSO}_4$ waren solche Doppelzonen schon vor zwei Jahren von Schwab und Jockers beobachtet, aber damals nicht verstanden und daher nicht beachtet worden.) Verwendet man dagegen eine Mischung, die $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in großem Überschuß gegenüber CoSO_4 enthält, so treten nicht zwei Kobaltzonen, sondern nunmehr zwei Kupferzonen auf. Ebenso erhält man bei Adsorption eines Gemisches $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ oder auch $\text{NiSO}_4\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2$ nach dem Entwickeln in beiden Fällen scharf abgegrenzt eine intensive obere und eine blaße untere Zone.

Da Schwab und Jockers¹⁾ gefunden haben, daß vom $\text{Cu}(\text{MnO}_4)_2$ auf basischer Säule nicht allein das Kation, sondern auch ein erheblicher Teil des Anions festgehalten wird, lag es nahe, eine Deutung unserer neuen Beobachtungen in der Richtung zu suchen, daß auch hier ein Bruchteil des Anions mit festgehalten wird, etwa als Aluminat-Doppelsalz (Schwab²⁾), und daß die Dichte der Kationenadsorption deshalb bei Sulfaten höher ist als bei Nitrat. Sulfat wird ja nach Schwab und Dattler⁴⁾ oberhalb von Nitrat adsorbiert. So ist es verständlich, daß bei äquivalenter Menge von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und CoSO_4 ein Teil des dem Co^{++} äquivalenten SO_4^{--} mit dem ebenfalls äquivalenten Cu^{++} zusammen adsorbiert wird, während der Rest mit einem Teil des Co^{++} die dichtere Kobaltzone bildet; die dünnere Kobaltzone enthält dann Nitrat. Bei Überschuß von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ trate dann der Fall ein, daß das ganze SO_4^{--} in der Kupferzone steckenbleibt, so daß noch ein Rest von Cu^{++} als dünnere Nitratzone adsorbiert wird. Ebenso ist verständlich, daß auch bei Adsorption eines einheitlichen Kations (Cu^{++} oder Ni^{++}) Doppelzonen auftreten, wenn dem Metall ein Gemisch beider Anionen gegenübersteht.

In der Tat hält diese Auffassung auch allen weiteren Prüfungen stand. Zunächst wäre zu fordern, daß Sulfate an und für sich schon dichtere und daher auch kürzere Zonen geben als Nitrate. Dies ist für Kupfer geprüft worden; es läßt sich natürlich nur durch Vergleich mehrerer Säulen und daher ungenau durchführen. Es ergab sich in der Tat eine größere Länge und ein länger andauerndes Wachsen des Nitrat- und ein Endverhältnis der Längen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : \text{CuSO}_4 = 87 : 38$. In anderen Versuchen fand man für $2 \text{ cm}^3 \text{m}/_{10} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$, 52 bzw. 44 mm, für die gleiche Menge CuSO_4 18 bzw. 17 mm. Ferner müßte die Aufspaltung der Zonen verschwinden, wenn ein genügender Überschuß an SO_4^{--} in Form von Na_2SO_4 zugefügt wird. Das ist erfüllt, und auch das Längenverhältnis wird nach diesem Zusatz wieder normal (z. B. 13 mm Cu^{++} und 16,5 mm Co^{++}). Hinreichende Bedingung für das Auftreten von Doppelzonen ist also nicht

¹⁾ G.-M. Schwab u. G. Dattler, diese Ztschr. 50, 691 [1937].

die gleichzeitige Anwesenheit beider Anionen, sondern nur ein Mangel an SO_4^{--} . Ist genügend SO_4^{--} zugegen, um beide Ionen als „dichte“ Zonen zu binden, so ist die Anwesenheit von NO_3^- ohne Einfluß. Auch Zusatz von NaNO_3 zur Mischung der Sulfate ändert daher nichts am Zonenverhältnis (z. B. $\text{m}/_{20} \text{ CuSO}_4 + \text{m}/_{20} \text{ ZnSO}_4$: 18 mm und 18 mm).

Ähnlich wie Nitrate verhalten sich Chloride. Auch die Chloridzonen sind länger und blasser als die Sulfatzonen. $\text{m}/_{20} \text{ CuCl}_2$ mit einem geringen Überschuß von CoSO_4 gibt wie $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ einen dunkleren und einen helleren Teil innerhalb der Kobaltzone. Adsorbiert man aus einer Mischung von $\text{m}/_{20} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 + <\text{m}/_{20} \text{ CoSO}_4$ mit überschüssigem NaCl , so wird die Kupferzone in eine blaue und eine blassere aufgespalten. Spült man nun nach dem Waschen AgNO_3 durch die Säule und belichtet sie dann, so zeigt die auftretende Schwärzung von entstandenen AgCl an, daß die stärker blaue Zone chlorfrei ist, während die blaßblaue Zone und die Kobaltzone geschwärzt werden, also Chlorid enthalten. Setzt man andererseits zu der äquivalenten Mischung der Sulfate NaCl , so tritt ebensowenig wie bei NaNO_3 -Zusatz eine Zonenaufspaltung ein, weil ja die Sulfatmenge für die beiden adsorbierten Kationen ausreicht.

Nach diesen Beobachtungen wird also das gesamte SO_4^{--} neben den Kationen adsorbiert, bis es verbraucht ist. Hierbei reicht es weiter in der Säule herunter als eine ihm äquivalente Kationenmenge. Dann tritt an seine Stelle Cl' unter Aufhellung und Verlängerung der Zonen, und erst, wenn Cl' verbraucht oder nicht vorhanden ist, tritt NO_3^- an seine Stelle. Es ist bemerkenswert, daß diese Reihenfolge der Anionen in der Salzadsorption derjenigen gleich ist, die Schwab und Dattler⁴⁾ für die gegenseitige Verdrängung der Anionen auf der sauren Säule gefunden haben.

Die Analyse der Waschwässer ergab noch folgende Bestätigungen und quantitativen Erweiterungen:

1. Bei der Adsorption von $\text{CoSO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ist im Waschwasser kein SO_4^{--} nachweisbar, was wieder dem entspricht, daß die SO_4^{--} -Zone, kenntlich an der dichtenen Adsorption, schon innerhalb der Kobaltzone aufhört.

2. Bei der Adsorption von $\text{CuSO}_4 + \text{CoSO}_4 + \text{NaCl}$ werden im Waschwasser 97,1% des zugesetzten Cl' nach Volhard wiedergefunden, entsprechend der Tatsache, daß die Sulfatzone hier länger ist als die Summe der beiden Kationenzonen, Cl' daher weder durch Doppelsalzbildung noch auf der basischen Säule unterhalb der Kobaltzone festgehalten werden kann (Blindversuche ohne NaCl -Zusatz ergaben kein Cl' im Waschwasser).

3. Die Adsorptionsschicht sollte nach den Längenverhältnissen an jeder Stelle einen Überschuß des Kations über das Anion enthalten. Die Größe des Überschusses wurde analytisch bestimmt. Aus $15 \text{ cm}^3 \text{m}/_{10} \text{ CuSO}_4$, das sind 144 mg SO_4^{--} , konnten im Waschwasser gravimetrisch 21 mg, d. h. 14%, wiedergefunden werden; neben dem gesamten Kupfer blieben demnach 86% des SO_4^{--} adsorbiert. Zur Kontrolle wurde auf einer anderen Säule dieser adsorbierte Anteil in einem alkalischen Auszug der Säule selbst zu 129 mg, das sind 89% bestimmt.

4. Für Nitrat ist der Bruchteil, der in der Kationenschicht mit adsorbiert wird, bedeutend geringer, entsprechend der größeren Länge der Nitratzonen. Die Bestimmung im Waschwasser nach Kjeldahl ist hier wenig genau; nach ihr werden nur 62% des NO_3^- aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in der Säule zurückgehalten. Für MnO_4^- , das noch reihentiefer steht⁴⁾, fanden Schwab und Jockers¹⁾ entsprechend nur 45% Mitadsorption.

Einfluß der Wertigkeit. Bisher wurden nur zweiwertige Kationen miteinander verglichen und nur für diese die Längengleichheit äquivalenter Mengen festgestellt. Vergleicht man aber die zweiwertigen mit den einwertigen Ionen, so macht man eine interessante Feststellung: Nicht die äquivalenten, sondern die äquiatomaren Mengen sind längengleich:

Salz	Molarität	Normalität	Lös.-Vol.	mm	mm	mm	nach Zusatz von Na_2SO_4
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \dots$	$1/_{20}$	$1/_{10}$		$1/_{10}$			
$\text{AgNO}_3 \dots$	$1/_{20}$	$1/_{20}$		$1/_{20}$			

(Entwicklung mit NaOH ; an der Grenze der blauen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ - und der braunen Ag_2O -Zone tritt merkwürdigweise zunächst eine weiße Linie auf, die erst beim Belichten dunkel wird.)

Wir sahen nun, daß die Länge der Kupferzone dadurch bedingt wird, daß ein Teil der Valenzen der Kupferionen durch die starke Mitadsorption von SO_4^{2-} bzw. die schwächere von NO_3^- beansprucht wird. Wenn nun das einwertige Silberion denselben Längenbedarf hat, so muß bei ihm die Mitadsorption entsprechend geringer sein. Für AgNO_3 wurde das geprüft; nur 3% des eingesetzten NO_3^- blieben in der Säule; der Rest wurde im Waschwasser nach *Kjeldahl* wiedergefunden. AgNO_3 wird also völlig gespalten, während vom $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ungefähr ein einwertiges $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^-$ mit einem dem Ag^+ etwa gleichen Längenbedarf adsorbiert wird (siehe oben).

Entsprechend fällt der Vergleich von Cu^{2+} und Tl^+ aus; $\text{CuSO}_4 + \text{TlNO}_3$ wurden in Gegenwart von Na_2SO_4 adsorbiert und mit KJ entwickelt. Wegen des neben CuJ auftretenden freien Jods ist die Zwischengrenze nur vor der Entwicklung, dagegen die Untergrenze des gelben TlJ nur nach der Entwicklung vermeßbar. Das Längenverhältnis äquivalenter Mengen ergab sich auf diese Weise wieder zu 1:1.

Ag^+ und Tl^+ untereinander sind schwierig zu vergleichen; auch wenn man zur Verbesserung der Trennung Zn^{2+} zusetzt, da es in der Adsorptionsreihe zwischen beiden steht, bleibt doch immer ein erheblicher Teil des Thalliums durch sekundäre Adsorption in der Silberzone. Man sieht das daran, daß das nach der Entwicklung mit Natriumsulfid gebildete Ag_2S zu dunkel gefärbt ist und daß sich aus ihm mit verdünnter Schwefelsäure unter Aufhellung Tl_2S herauswaschen läßt. Diese Adsorption von Thalliumsalzen auf Silbersalzen entspricht den Adsorptionsregeln und ist aus Arbeiten von Fromherz und Karagunis⁵⁾ bereits bekannt. Sie bewirkt natürlich eine Verkürzung der Thalliumzone. Wenn man aber AgNO_3 und TlNO_3 , getrennt auf zwei verschiedenen, möglichst gleichmäßig bereiteten Säulen adsorbiert, findet man auch hier etwa gleiche Längen für äquivalente Mengen.

Amminkomplexe. Nachdem für die Aquoionen die ihren Längenbedarf regelnden Umstände klargestellt waren, wurden die Amminkomplexe untersucht, die ja in der qualitativen Chromatographie⁴⁾ einige Vorteile bieten. Man muß aber sagen, daß sie für die quantitative Analyse nicht ohne weiteres geeignet sind, denn die Länge der Zonen hängt hier nicht nur vom Anion, sondern vor allem von der Konzentration des anwesenden Ammoniaks ab, was sofort verständlich ist, wenn die Zahl der komplexbildenden Ammoniakmoleküle in der Lösung und im Adsorbat verschieden ist. So hängt das Längenverhältnis Kupfer:Zink aus ammoniakalischer Lösung stark von der Ammoniakkonzentration und auch von der absoluten Ionenkonzentration ab.

Interessant ist dagegen die eindeutige Feststellung, daß die Amminkomplexe weniger dicht adsorbiert werden, d. h. längere Zonen ergeben als die Aquokomplexe. So ergaben 12 mg Kupfer folgende Längen:

aus 2 cm ³ m/10 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	85 mm
aus 2 cm ³ m/10 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit NH_3	220 mm
aus 2 cm ³ m/10 CuSO_4	38 mm
aus 2 cm ³ m/10 CuSO_4 mit NH_3	140 mm

Die Verlängerung durch Ammoniak ist also erheblich und anionenabhängig.

Quantitative Analysen durch Chromatographie.

Aus den beschriebenen Erfahrungen ergeben sich neben ihrem theoretischen Interesse folgende praktischen Gesichtspunkte für die quantitative Analyse: Es ist immer nur die Feststellung des Verhältnisses mehrerer, am besten zweier Stoffe zueinander in einer Mischung möglich; sie erfolgt durch Vergleich der Zonenlängen. Die Genauigkeit der Einzelbestimmung entspricht der Zonenschärfe und beträgt bei Einhaltung der Arbeitsvorschrift einige Prozent. Erforderlich ist dabei, daß nur ein einziges Anion zugegen ist oder doch das stärkst adsorbierbare Anion sich im großen Überschuß befindet. Während für die Erkennung kleiner Mengen Chloride oder Nitrate oder sogar Amminkomplexe

⁵⁾ H. Fromherz u. G. Karagunis, Z. physik. Chem. Abt. B 1, 346 [1928].

wegen der langen Zonen vorzuziehen sind, wird man für quantitative Vergleiche den Sulfaten wegen ihrer sehr definierten Zonenlängen den Vorzug geben, zumal man sie aus den meisten anderen Salzen durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure leicht erhalten kann. Die Einhaltung bestimmter Absolutkonzentrationen in der Lösung ist unnötig. Zu beachten bleibt die Möglichkeit einer Störung durch sekundäre Adsorption der reihen tieferen Stoffe an den Zonen der reihenhöheren. Sie macht es erforderlich, die Methode vor der Anwendung auf ein neues Stoffpaar zu testen.

Beispiele: a) **Messing.** Eine Messingprobe des Laboratoriums zunächst unbekannter Zusammensetzung wurde in Salpetersäure gelöst, eingedampft, mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit Natronlauge so lange neutralisiert, bis gerade noch kein Niederschlag auftrat. In einem Probechromatogramm wurde dann festgestellt, ob oberhalb der blauen Kupferzone noch eine auch nach dem Entwickeln farblose Säurezone auftrat. Dies ist nämlich ungünstig, weil dadurch die obere Kupfergrenze unscharf wird. Dann wurde zur Indizierung der unteren Zinkgrenze etwas Kobaltnitrat zur Lösung zugesetzt, das Ganze chromatographiert und mit Ammoniumsulfid entwickelt. Unter einer schmalen braunen Bleizone traten eine grüne CuS -Zone und eine weiße ZnS -Zone auf. Bezeichnenderweise waren jedoch die Zonengrenzen bei dieser Nitratlösung so unscharf, daß die Schwankungsbreite des Verhältnisses auf verschiedenen Säulen eine Auswertung nicht zuließ. Daher wurde die Lösung durch Abrauchen mit Schwefelsäure in eine solche der Sulfate übergeführt, Bleisulfat abfiltriert, neutralisiert wie oben, Kobaltsulfat zugesetzt und wieder chromatographiert. Jetzt traten unter einer ganz schmalen Eisenzone (aus den Reagenzien!) scharfe Zonen auf, deren Verhältnis einem Kupfergehalt von 58; 64; 60; 59% der Gesamtmenge Cu + Zn entsprach, also im Mittel 60,3%. Der richtige Analysenwert der Probe war 62%.

b) **Münzen.** In entsprechender Weise wurden die deutschen Einpfennig-, Zehnpfennig- und Fünfpfennigstücke untersucht. Statt mit Schwefelsäure abzurauchen, wurde hier überschüssiges Natriumsulfat zugesetzt. Die Ergebnisse hinsichtlich des Kupfer-, Zink-, Aluminium- und Nickelgehalts entsprachen recht gut den Erwartungen, sollen aber hier nicht zahlenmäßig wiedergegeben werden.

Zusammenfassung.

Es werden die Faktoren ermittelt, von denen die Länge der Kationenzonen bei der anorganischen Chromatographie abhängt. Aus Salzlösungen zweiwertiger Ionen werden mit dem Kation zusammen Mengen des Anions adsorbiert, die mit der Adsorbierbarkeit dieses Anions selbst auf der sauren Säule symbiotisch gehen. Die Kationenadsorption erfolgt um so dichter, je adsorbierbarer das mitadsorbierte Anion ist. Bei einwertigen Kationen tritt diese Mitadsorption nicht ein. Sie wird auf eine doppelsalzartige Bindung zurückgeführt. Die Amminkomplexe geben keine reproduzierbaren Zonenlängen. Für die quantitative Analyse ergeben sich daraus Richtlinien, hauptsächlich dahingehend, daß in Gegenwart eines einzigen Anions, am besten SO_4^{2-} , gearbeitet werden muß und daß die Methode im Einzelfall getestet werden muß. Es werden einige Beispiele beschrieben.

Dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Geheimrat Professor Dr. H. Wieland, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Unterstützung unserer Untersuchung bestens zu danken. [A. 77.]