

noch  $\text{SO}_2$  — sind als „Katalysatoren“ der betrachteten festen Umwandlungsvorgänge untereinander ziemlich gleich und wohl auch recht wirkungslos. Im Einklang mit den Ausführungen des Absatzes 17 und der vorangehenden Absätze haben sich hier in der Tat diejenigen Gase zusammengefunden, von denen die Wirkung irgendwelcher nennenswerten Affinitätskräfte auf das Aluminiumoxyd nicht zu erwarten ist. Im Gegensatz hierzu haben die in Abb. 5 als III. Gruppe bezeichneten Gase — es sind dies  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_3 + \text{Luft}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  — den Umwandlungsvorgang stark beschleunigt; es sind dies in der Tat auch diejenigen Gase, deren Affinität zu dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter anderen Umständen zu einer Verbindungsbildung wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ausreichen würde. Schließlich haben sich in der II. Gruppe die Gase  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2 + \text{Luft}$ ,  $\text{Cl}_2$

vereinigt, welche sowohl in bezug auf ihre katalytische Wirksamkeit, als auch in bezug auf ihre Affinität zu dem Substrat eine Mittelstellung zwischen der I. und der III. Gruppe einnehmen. Bemerkenswert ist, daß  $\text{NO}_2$  für sich und auch Luft für sich eine viel geringere katalytische Wirksamkeit haben als das Gemisch beider ( $\text{NO}_2 + \text{Luft}$ ); in der Tat muß auch dem letzteren Gemisch im Hinblick auf die unter anderen Umständen mögliche Bildung von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  eine größere Affinität zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zuerkannt werden, als jede Gaskomponente für sich allein besitzt.

Wir sind dem Verein für chemische und metallurgische Produktion in Prag für eine ideelle und materielle Förderung der vorliegenden Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Eingeg. 2. August 1939. [A. 70.]

## Anorganische Chromatographie

### V. Mitteilung. Anorganische Chromatographie als Hilfsmethode der Mikroanalyse<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB und A. N. GHOSH, München, Chem. Laboratorium der Universität, und Piräus, Institut für Chemie und Landwirtschaft „Nik. Kanellopoulos“.

Die mikroanalytische Empfindlichkeit der Chromatographie wurde schon von Schwab u. Jockers<sup>2)</sup> beobachtet. Sie konnten bei der Verwendung von Röhren von 3–4 mm innerem Durchmesser bis zu 1  $\gamma$  Eisen(III) bzw. Kupfer(II) nachweisen. Die Anwendung noch engerer Röhren von 1–2 mm innerem Durchmesser (s. u.) führte nunmehr zu einer erheblichen Verbesserung der Empfindlichkeit des Nachweises einzelner vorliegender Kationen. Weiterhin konnte auch erstmalig der gleichzeitige Nachweis von Kationen in Kombinationen miteinander in Mikromengen erreicht werden.

Zunächst wurden ganz gewöhnliche Reagentien als Entwickler verwendet, besonders die, die stark farbige Niederschläge oder Färbungen mit den zu untersuchenden Kationen liefern. Außerdem wurden auch einige organische Reagentien benutzt, i. allg. solche, die man für die bekannten Tüpfelreaktionen anwendet (Feigl<sup>3)</sup>). Gerade die empfindlichsten organischen Reagentien konnten aber alle wegen der für die Chromatographie ungünstigen Arbeitsbedingungen nicht verwendet werden. (Z. B. Reagentien auf Chrom(III), die dessen Oxydation zu dem auf der basischen Säule nicht adsorbierbaren Chromatium voraussetzen, oder solche auf Blei(II), die dessen Überführung in Bleidioxid unter Erwärmen voraussetzen.) Andere Reagentien wieder wurden auf der Säule weitgehend zerstört oder selbst zu stark adsorbiert.

Die Lösungen der nachzuweisenden Kationen wurden durch Auflösung genau gewogener Mengen reiner Salze (pro analysi) hergestellt. Die Konzentrationen wurden, wenn nötig, gravimetrisch oder maßanalytisch festgelegt. Aus diesen Urösungen wurden die Analysenlösungen durch Verdünnen gewonnen.

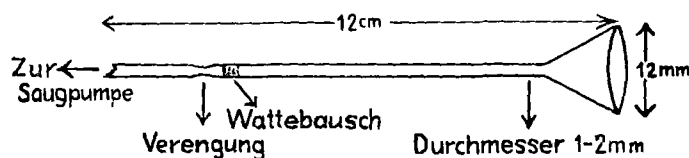


Abb. 1

Abb. 1 gibt das für die Mikrochromatographie benutzte Rohr wieder, eine nähere Beschreibung erübrigt sich. Die Mikroröhrchen sind von fast capillaren Dimensionen und können daher nicht ohne Saugen mit Aluminiumoxyd gefüllt und bearbeitet werden.

Wie Zechmeister u. v. Cholnoky<sup>4)</sup> näher erläutert haben und eigene Beobachtungen bestätigen, sind die chromatographischen Schichten nicht ebene Scheiben, sondern sie sind gekrümmt wie der Meniskus einer Quecksilberoberfläche. Diese Krümmung wird um so stärker, je kleiner der Durchmesser des Rohrs ist. An der Wand ist die Packung der Aluminiumoxydkörner nicht so dicht wie in der Rohrrmitte. Deshalb ist der Widerstand, den die Lösung in der Nähe der Wand erfährt, kleiner, und da hier ein größeres Flüssigkeitsvolumen durch jedes Querschnittselement durchgeht, werden

hier entsprechend mehr Kationen adsorbiert als in der Mitte. Durch Saugen wird der Effekt noch verstärkt. Für den Nachweis in unseren Mikroröhrchen ist dies sehr vorteilhaft, da bei Betrachtung von außen die Zonen breiter erscheinen, als sie im Durchschnitt sind.

Feigl<sup>3)</sup> gibt neben der Erfassungsgrenze (E.G.) in  $\gamma$  noch eine Grenzkonzentration (G.K.) an und definiert diese als

$$G.K. = \frac{E.G. (\gamma) \cdot 10^{-6}}{\text{Flüss.-Vol. (cm}^3\text{)}}$$

Für die vorliegende Methode ist eine solche Angabe nicht recht sinnvoll; stark adsorbierbare Elemente werden in kleinen Konzentrationen sicher auch aus sehr großen Lösungsvolumina angereichert, die rein praktisch im Mikroröhr nicht zu handhaben sind. Andererseits ist bei reihentiefen Elementen (s. S. 42) u. U. die E.G. sehr empfindlich, aber die G.K. ziemlich hoch, da hier die Adsorption beim Verdünnen reversibel werden kann.

#### 1. Einzelnachweise.

In allen Versuchen wurde wieder Aluminiumoxyd als Adsorbens verwendet. Als Beispiel sei der Gang der Versuche für Fe (III) ausführlich wiedergegeben<sup>5)</sup>.

Fe<sup>+++</sup> V: Ferrisalzlösung. W: Wasser. E: Kaliumferrocyanid und ein Tropfen Salzsäure (verd.).

Die Urösung enthielt (nach der quantitativen Bestimmung) 0,05584 mg Fe<sup>+++</sup> pro 1 cm<sup>3</sup>. Zur Chromatographie benutzte man 0,01 cm<sup>3</sup> Lösung (gemessen aus einer Mikropipette).

Nach Entwickeln mit einem Tropfen Kaliumferrocyanidlösung und einem Tropfen Salzsäure entstand eine ziemlich breite Zone von Berlinerblau.

Die Lösung wurde dann noch hundertfach verdünnt. Sie enthielt jetzt 0,5584  $\gamma$  Fe<sup>+++</sup> pro 1 cm<sup>3</sup>. Hiervon wurden 0,02 cm<sup>3</sup> chromatographiert. Nach dem Entwickeln wie vorher erhielt man eine gerade erkennbare Reaktion von Berlinerblau. Mit 0,01 cm<sup>3</sup> dieser Lösung war das Auftreten von Berlinerblau schon nicht mehr erkennbar. Die Menge des Eisens in 0,02 cm<sup>3</sup> der letzten Lösung sollte also die Erfassungsgrenze angeben, d. h.

$$E.G. = 0,01 \gamma.$$

Die Menge, die hier nachgewiesen wurde, ist etwa hundertfach kleiner als bei der Halbmikrochromatographie von Schwab u. Jockers<sup>2)</sup>.

In derselben Weise wurden auch die Einzelnachweise der anderen untersuchten Ionen auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Auf die Anführung der einzelnen benutzten Verdünnungsstufen möge verzichtet werden; die Ergebnisse sind in der Tabelle auf der folgenden Seite zusammengefaßt.

Für viele Kationen erwies sich, wie man sieht, das Sulfidion als Schwefelwasserstoffwasser oder Ammoniumsulfid als sehr brauchbarer mikrochemischer Indikator, mit dem noch einige Zehntel  $\gamma$  der Kationen nachzuweisen sind. Im ganzen ist aus der Tabelle zu ersehen, daß die Empfindlichkeit der meisten

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. A. N. Ghosh, Universität München 1939.

<sup>2)</sup> G.-M. Schwab u. K. Jockers, diese Ztschr. 50, 646 [1937].

<sup>3)</sup> F. Feigl: Qual. Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig 1938.

<sup>4)</sup> L. Zechmeister u. v. Cholnoky: Die chromatographische Adsorptionsanalyse, 2. Aufl., Wien 1938.

<sup>5)</sup> Abkürzungen: V = angew. Verbindungsform; S = Art der Säule; W = Waschflüssigkeit; E = Entwickler.

Nr.	Kation	Reagens bzw. Entwickler	Aussehen der Zone bei E.G.	E.G. bei der Tüpfel-Analyse ( $Feig^{(9)}$ ) in $\gamma$	E.G. bei der Chromatographie in $\gamma$
1	$Fe^{+++}$	$K_4FeON_6$	Blauer Ring von Berlinerblau	0,04	0,01
2	$Cu^{++}$	$K_4FeON_6$	Braunroter Ring	—	0,02
	$Cu^{++}$	$H_2S$	Braunschwarze Färbung	—	0,4
	$Cu^{++}$	Rubeanwasserstoffsäure + $NH_4OH$	Schwarzer Ring	0,006	0,006
3	$Co^{++}$	$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphthol	Brauner Ring	0,05	0,06
	$Co^{++}$	Rubeanwasserstoffsäure + $NH_4OH$	Braunschwarze Zone	0,03	0,04
4	$Co^{++}$	$(NH_4)_2S$	Braunschwarze Zone	—	0,2
	$Ni^{++}$	$(NH_4)_2S$	Grün-schwarzer Ring	—	0,3
	$Ni^{++}$	Rubeanwasserstoffsäure + $NH_4OH$	Violetter Ring	0,012	0,04
5	$Ti^{+}$	$(NH_4)_2S$	Schwarzer Ring	—	1,2
	$Ti^{+}$	KJ	Gelber Ring	0,6	0,12
6	$UO_2^{++}$	$K_4FeON_6$	Blaßgelber Ring	0,92	0,45
7	$Ag^{+}$	$(NH_4)_2S$	Schwarzer Ring	—	1,0
	$Ag^{+}$	p-Dimethylamino-benzylidenrhodamin	Violetter Ring	0,02	0,02
	$Ag^{+}$	$Mn^{++} + OH^{-}$	Schwarzer Ring	2	0,11
8	$Pb^{++}$	$(NH_4)_2S$	Tiefschwarzer Ring	—	0,54
	$Pb^{++}$	$K_2CrO_4$	Gelber Ring	—	0,54
9	$Od^{++}$	$(NH_4)_2S$	Gelber Ring	—	0,54

Nachweisverfahren gegenüber der Tüpfelmethode entweder fast dieselbe geblieben oder in einigen Fällen verbessert worden ist. Die unverkennbare Parallelität rührt natürlich daher, daß für beide Verfahren, wie überhaupt für jede Farbfällung, dieselben Umstände, nämlich Farbtiefe und Schwerlöslichkeit des Niederschlags, empfindlichkeitsbestimmend sind.

Daneben ist aber bei der Mikrochromatographie ein gewisser überlagerter Gang fallender Empfindlichkeit von oben nach unten in der Adsorptionsreihe bemerkbar. So stehen  $Ag^{+}$  und  $Ti^{+}$ , die an sich stark gefärbte und sehr schwerlösliche Niederschläge bilden, in der E.G. hinter den reihen-höheren Elementen ( $Fe^{+++}$ ,  $Cu^{++}$ ) stark zurück. Die Ursache dürfte in folgendem Umstand zu sehen sein:

In der gewöhnlichen Chromatographie ist zwar die atomare Adsorptionsdichte aller Kationen dieselbe (*Schwab u. Dattler*<sup>9)</sup>; da aber hier mit höchstverdünnten Lösungen gearbeitet wird, ist es wahrscheinlich, daß das Austauschgleichgewicht für die schwächstadsorbierbaren Glieder bereits merklich reversibel wird und dadurch mit der Adsorptionsdichte die Farbtintensität der Zone sinkt.

## Der Anstrichfilm als wissenschaftliches Problem\*)

Von Dr. A. V. BLOM, Eidgen. Materialprüfungsanstalt, Zürich

Im Zusammenhang mit der Behandlung laminarer kolloider Systeme, wie sie sich in der Anstrichtechnik ergeben, und ihrer Kennzeichnung als besonderer „Filmzustand“ der Materie<sup>1)</sup> wurden vor einigen Jahren einige Gesetzmäßigkeiten, die bei der Filmbildung auftreten, zur Diskussion gestellt. Heute seien diese Gedankengänge, soweit sie für die Herstellung, Anwendung und Prüfung von Anstrichstoffen von Belang erscheinen, etwas weiter entwickelt und in größerem Rahmen betrachtet. Die Verhältnisse bei Ölfarben und Öllacken werden besonders berücksichtigt.

### Der Lacksud.

Schon das Verkochen der Öle kann als Vorstufe der Filmbildung angesehen werden. Nach *Th. F. Bradley*<sup>2)</sup> verhält sich Leinöl nahezu wie ein hexafunktionaler Stoff. Die Formel von *W. H. Carothers* ermöglicht einen gewissen Einblick in den Reaktionsmechanismus.

Die Zerteilung von Harzen in trocknenden Ölen ist bedingt durch den polaren-apolaren Charakter der beiden Reaktionsteilnehmer. Das Harz wird durch Erhitzen erweicht, indem die hochdispersen Anteile rascher rotieren. In diesem Zustand größerer Beweglichkeit vermögen die Makromoleküle nach den Vorstellungen von *W. E. Wormum*<sup>3)</sup> zunächst intermicellar, dann intramicellar und schließlich permutoid zu quellen, wobei das Öl als Dispersionsmittel dient. Gleichzeitig treten Umesterungen auf, welche die Homogenität des Lacksudes beeinflussen und seine Polarität ändern. Nach *T. P. Hilditch* besitzen

## 2. Kombination.

Bisher wurden die Elemente in ihrer eigenen reinen Lösung nachgewiesen. Es fragt sich, inwieweit die Nachweisempfindlichkeit leidet, wenn mehrere Elemente in mikroskopischen Konzentrationen getrennt bzw. nebeneinander nachgewiesen werden sollen. Eine Herabsetzung der Empfindlichkeit ist wegen der Sekundäradsorption zu erwarten. Um dies wenigstens grundsätzlich zu prüfen, wurden Eisen(III) und Kupfer(II) nebeneinander untersucht.

a)  $Fe^{3+}:Cu^{2+} = 1:1$ . V.: Eine Nitratlösung, die 0,096 mg  $Fe^{3+}$  und 0,100 mg  $Cu^{2+}$  pro  $cm^3$  enthält. E.: Kaliumferrocyanid und Salzsäure.

In 0,01  $cm^3$  dieser Lösung trat beim Entwickeln zunächst ohne Salzsäure die braune Kupferzone, nach Ansäuern auch die Zone von Berlinerblau, beide sehr deutlich, hervor.

Die Lösung wurde nun noch 10fach verdünnt. Nunmehr hatte der Nachweis von  $Cu(II)$  in 0,01  $cm^3$  Lösung seine Grenze erreicht, während der Nachweis des reihenhöheren  $Fe(III)$  immer noch sehr deutlich gelang.

Grenzwert für die Trennung und den gleichzeitigen Nachweis:  $Fe^{3+}:Cu^{2+} = 1:1$  — bis je 0,1  $\gamma$ .

b)  $Fe^{3+}:Cu^{2+} = 1:10$ . V.: Eine Nitratlösung, die 0,0054 mg  $Fe^{3+}$  und 0,0567 mg  $Cu^{2+}$  pro  $cm^3$  enthält. E.: Kaliumferrocyanid und Salzsäure.

In 0,1  $cm^3$  dieser Lösung ist auf der Säule in der oben angegebenen Weise sowohl Eisen als auch Kupfer deutlich und gut getrennt wahrzunehmen, bei weiterer Verdünnung aber nicht mehr. Es lassen sich demnach bei

$$Fe^{3+}:Cu^{2+} = 1:10 \begin{cases} 0,54 \gamma \text{ } Fe^{3+} \\ 5,7 \gamma \text{ } Cu^{2+} \end{cases}$$

noch trennen bzw. nebeneinander nachweisen.

Man sieht also, wie zu erwarten, daß die Gegenwart eines zweiten Ions mit ähnlichen chromatographischen und Fällungseigenschaften die Grenze der Erfäßbarkeit verschlechtert, u. zw. in um so stärkerem Maße, je mehr von dem anderen Ion vorhanden ist. Immerhin sind mikrochemische Trennungen von recht geringen Mengen noch möglich.

Herrn Geh.-Rat *H. Wieland* als Institutsdirektor sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchung. Einer von uns (G.) dankt ferner der Deutschen Akademie und *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* für Gewährung eines Stipendiums.

<sup>9)</sup> *G.-M. Schwab u. G. Dattler*, diese Ztschr. 51, 709 [1937].

*King*, 16. August 1939. [A. 73.]

die Fettsäurereste die Neigung, sich gleichmäßig unter die Ölmoleküle zu verteilen, so daß asymmetrische Moleküle entstehen. Eine ähnliche Neigung dürfen wir vielleicht zwischen Ölen und Harzen beim Lacksieden annehmen.

Moleküle von niedriger Funktionalität wirken verzögernd auf die Gelatinierung; solche von hoher Funktionalität führen zu Verknüpfungen durch Polymerisation. Verschieben sich beim Kochen isolierte Doppelbindungen in konjugierte Lage, so erhöht sich die Funktionalität des Systems. Werden ölfähige Harze dem Lacksud einverleibt, so löst die allmähliche Abspaltung von Formaldehyd neue Verkettungsreaktionen aus.

### Filmbildung.

Der Übergang einer dünnen Flüssigkeitsschicht von einer gewissen Viscosität in eine feste Haut mit plastischen und elastischen Eigenschaften ist offenbar an ganz besondere Strukturverhältnisse gebunden. Wollen wir tiefer in den Reaktionsmechanismus eindringen, so brauchen wir anschauliche Vorstellungen von den Vorgängen bei der Filmbildung.

Aus dem Lack verdunsten nach dem Aufstrich zunächst die Lösungs- und Verdünnungsmittel, was die Entwicklung meßbarer Festigkeitseigenschaften zur Folge hat. An aktiven Gruppen greift sodann der Luftsauerstoff in den Prozeß ein. Es bilden sich Peroxyde, die als reaktionsfähige Stoffe neue primäre Bindungen zwischen Makromolekülen zustande bringen. Je nach der Stellung der Doppelbindung im Molekül kann die Reaktion anders verlaufen<sup>4)</sup>. Auch die Lichtstrahlen beeinflussen den Filmbildungsprozeß.

<sup>1)</sup> Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg.

<sup>2)</sup> *Kolloid-Z.* 54, 210 [1931].

<sup>3)</sup> Harrogate Conference 1939.

<sup>4)</sup> *Ind. Engng. Chem.* 30, 689 [1938].

<sup>5)</sup> *R. S. Morrell u. E. O. Phillips*, *Chem. and Ind.* 58, 159 [1939].