

J. Amer. Chem. Soc. 65, 1068 [1943]. J. E. Wildisch, J. Amer. Chem. Soc. 42, 2607 [1920]. C. R. Wise, J. Amer. Chem. Soc. 45, 1233 [1923]. 1572 [1931]; 54, 3902 [1932]; 56, 870 [1934]. E. C. Franklin, J. physik. Chem. 15, 675 [1911]; J. Amer. Chem. Soc. 46, 2139 [1924]. K. Gleu, W. Breuel u. K. Rehm, Z. anorg. allg. Chem. 235, 201 [1938]. A. E. Hill u. T. B. Fitzgerald, J. Amer. Chem. Soc. 53, 2598 [1931]; 57, 20 [1935]. G. Jander, Naturwiss. 26, 779, 793 [1938]; 32, 177 [1944]; — u. H. Mesech, Z. physik. Chemie A 183, 121 [1938]; A 183, 255, 277 [1939]; — u. W. Ruppolt, Z. phys. Chem. A 179, 43 [1937]; — H. Knöll u. H. Immig, Z. anorg. allg. Chem. 232, 229 [1937]; — u. H. Immig, Z. anorg. allg. Chem. 233, 295 [1937]; — u. D. Ullmann, Z. anorg. allg. Chem. 230, 405 [1937]; — K. Wickert u. H. Immig, Z. physik. Chem. A 178, 57 [1936]; — u. H. Hecht, Z. anorg. allg. Chem. 250, 287, 304 [1943]; — H. Wendt u. H. Hecht, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 698 [1944]; — u. K. Wickert, Z. physik. Chem. A 178, 57 [1936]; G. Janell, Dissert. Greifswald 1939. H. Mesech, Dissert. Greifsw. 1938. A. J. Schattstein u. M. M. Wiktorow, Acta phys.-chim. URSS. 5, 45 [1936]; 7, 401 [1937]. F. Seel, Z. anorg. Chem. 250, 331 [1943]; 252, 24 [1943]; 261, 75 [1950]. F. Seel u. H. Bauer, Z. Naturforsch. 2b, 397 [1947]. F. Straus u. A. Düttmann, J. prakt. Chem. 103, 1 [1921]. H. Ulich, Z. Elektrochem. 39, 487 [1933]; P. Walden u. M. Centnerswer, Z. anorg. Chem. 30, 145 [1902]; Z. physik. Chem. 42, 432 [1903]; 43, 385 [1903]; M. Werth, Dissert. Greifswald 1939; K. Wickert, Z. Elektrochem. 44, 411 [1938]; — u. G. Jander, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 251 [1937].

Solvns N_2O_4 : Addison, C. C. u. R. Thompson, J. Chem. Soc. [London] 1949, 211, 218. C. C. Addison, J. Allen, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1289. C. C. Addison, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1294. C. C. Addison, C. P. Conduit u. R. Thompson, J. Chem. Soc. [London] 1951, 1298, 1303. G. Bruni u. P. Berti, Gazz. chim. ital. 30, II, 151 [1900]. Atti R. Accad. naz. Lincei Rend. [5] 9, I, 321 [1900]. P. F. Frankland u. R. C. Farmer, J. chem. Soc. [London] 79, 1356 [1901]; Proc. Chem. Soc. 17, 201 [1901]; 18, 47 [1902]. C. K. Ingold, Nature [London] 159, 743 [1947]. J. A. A. Ketelaar u. K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2629 [1937]. Longuet-Higgins, Nature [London] 153, 408 [1944]. F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 261, 75 [1950].

Solvns NOCl: A. B. Burg u. G. W. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1964 [1948]. J. A. A. Ketelaar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 289 [1943]; — u. K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2629 [1937]. J. R. Partington u. A. L. Whyne, J. Chem. Soc. [London] 1948, 1952; 1949, 3125. F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 261, 75 [1950].

Solvns $COCl_2$: E. Baud, R. hebd. Séances Acad. Sci. 140, 1688 [1905]. E. Beckmann u. F. Junker, Z. anorg. allg. Chem. 55, 371 [1907]. A. F. O. Germann, J. physik. Chem. 28, 879 [1924]; 29, 138, 1148 [1925]; Science [New York] 61, 70, 71 [1925]; J. Amer. Chem. Soc. 47, 2461 [1925]; — u. K. Gages, J. physik. Chem. 28, 965 [1924]; — u. G. H. McIntyre, J. physik. Chem. 29, 102 [1925]; — u. Ch. R. Timpany, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2275 [1925]; J. physik. Chem. 29, 1423 [1925]; — u. D. M. Brossel, J. physik. Chem. 29, 1469, 1528 [1925]; — u. Q. M. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1154 [1926]; — u. Jersev, Science [New York] 53, 582 [1921]. Schlundt, H. u. A. F. O. Germann, J. physik. Chem. 29, 353 [1925].

Solvns $SeOCl_2$: J. Jackson u. G. B. L. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 62, 543, 544 [1940]. A. P. Julien, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1799 [1925]. V. Lenher, J. Amer. Chem. Soc. 43, 29 [1921]; 44, 1664 [1922]. W. F. Luder, Chem. Rev. 27, 547 [1940]. C. W. Muehlberger u. V. Lenher, J. Amer. Chem. Soc. 47, 1842 [1925]. W. S. Peterson, C. J. Heimerzheim u. G. B. L. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2403 [1943]. W. L. Ray, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2090 [1923]. G. B. L. Smith, Chem. Rev. 23, 165 [1938]. Waring, Steingiser u. Hyman,

Solvns $SOCl_2$: R. A. Hubbard u. W. F. Luder, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1327 [1951]. H. Schlundt, J. physik. Chem. 5, 513 [1901]. H. Spandau u. E. Brunneck, unveröffentl. Versuche. P. Walden, Z. anorg. allg. Chem. 25, 209 [1900].

Solvns J_2 : E. Beckmann, Z. anorg. allg. Chem. 63, 63 [1909]; 77, 200, 275 [1912]. T. R. Briggs, J. physik. Chem. 34, 2260 [1930]; — u. W. F. Geigle, J. physik. Chem. 34, 2250 [1930]; — u. E. S. Patterson, J. physik. Chem. 36, 2621 [1932]; — J. A. Greenwald u. J. W. Leonard, J. physik. Chem. 34, 1951 [1930]. F. Ephraim, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1039 [1917]; A. Jagielsky, Bull. int. Acad. poln. Svi. Lettr. A 1932, 327. G. Jander u. K. H. Bandlow, Z. physik. Chem. A 191, 321 [1943]. R. Kreman u. V. Borjanovics, Mh. Chemie 36, 923 [1915]. G. N. Lewis u. P. Wheeler, Z. physik. Chem. 56, 179 [1906]. W. A. Plotnikow, J. A. Fialkow u. W. P. Tschalij, Z. physik. Chem. A 172, 304, [1935]. M. Rabinowitsch, Z. physik. Chem. 119, 82 [1920]. N. Rae, J. physik. Chem. 35, 1800 [1931]. A. Stähler u. B. Denk, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 2614 [1905].

Solvns BrF_3 : A. A. Banks, H. J. Emelüs u. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2861. H. J. Emelüs u. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1950, 164. H. J. Emelüs u. V. Gutmann, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2979; 1950, 2115. V. Gutmann, diese Ztschr. 62, 312 [1950]; Dissert. Cambridge 1950; — u. H. J. Emelüs, J. Chem. Soc. [London] 1950, 1046. A. G. Sharpe, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2901; 1950, 2907 u. 3440. A. G. Sharpe u. H. J. Emelüs, J. Chem. Soc. [London] 1948, 2135. A. G. Sharpe u. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1951, 798. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1950, 1043. — u. H. J. Emelüs, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2865.

Solvns IF_5 : Emelüs, H. J. u. A. G. Sharpe, J. Chme. Soc. [London] 1949, 2206. A. A. Woolf, J. Chem. Soc. [London] 1950, 3678. A. A. Woolf u. N. N. Greenwood, J. Chem. Soc. [London] 1950, 2200.

Solvns ICl_4 : J. Cornog u. R. A. Karges, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1882 [1932]. J. A. Fialkow u. K. J. Kaganskaja, Zhur. Obschei Khim. 16, 1691 [1946]; 18, 289 [1948]. J. A. Fialkow u. A. A. Kuzmenko, Zhur. Obschei Khim. 19, 812, 1645 [1949]. N. N. Greenwood u. H. J. Emelüs, J. Chem. Soc. [London] 1950, 987. V. Gutmann, Research 3, 337 [1950]. Mh. Chemie 81, 1155 [1950]; Z. anorg. allg. Chem. 264, 156 u. 169 [1951]. O. Ruff, J. Zedner u. L. Hecht, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 2038 [1915].

Solvns JBr : L. Bruner u. L. Bekier, Z. Elektrochem. 18, 369 [1912]. V. Gutmann, Mh. Chemie. 82, 156, 280 [1951].

Solvns AsF_5 : A. A. Woolf u. N. Greenwood, J. Chem. Soc. [London] 1950, 2200.

Solvns $AsCl_3$: V. Gutmann, Z. anorg. allg. Chem., im Druck, Mh. Chemie, im Druck. M. Ussanowitsch, Z. physik. Chem. A 140, 429 [1929].

Solvns $HgBr_2$: E. Beckmann, Z. anorg. allg. Chem. 55, 175 [1907]. A. G. Bergmann, Z. anorg. allg. Chem. 157, 109 [1926]. M. Guinchant, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 149, 479 [1909]. E. Hayeck, Z. anorg. allg. Chem. 223, 382 [1935]. W. Izbekow, Z. physik. Chem. 116, 304 [1925]. G. Jander, diese Ztschr. 62, 264 [1950]. G. Jander u. K. Brodersen, Z. anorg. allg. Chem. 261, 261 [1950]; 262, 33 [1950]; 264, 57, 76, 92 [1951]. G. Jander, H. Schmidt u. I. Wittkopf, Z. anorg. allg. Chem. 256, 113 [1948]. L. Losana, Gazz. chim. Ital. 56, 301 [1926]. E. Olivari, Atti R. Accad. naz. Lincei Rend. (5) 21, I, 718 [1912]. N. V. Sathe, N. L. Thalnikar, B. V. Bhide, J. Indian. Chem. Soc. 22, 29 [1945].

Eingegangen am 2. Oktober 1951 [A 397]

Aluminiumoxyde für die chromatographische Analyse und Versuche zu ihrer Standardisierung

Von Prof. Dr. G. HESSE, Freiburg/Br.,

unter Mitarbeit von Dipl.-Chem. IRMGARD DANIEL u. G. WOHLLEBEN

Für die wichtigsten Eigenschaften chromatographischer Adsorptionsmittel werden Kennzahlen vorgeschlagen und Methoden zu ihrer Messung angegeben. Mit ihrer Hilfe werden 3 Arten von Aluminiumoxyd entwickelt, deren Eigenschaften in engen Grenzen konstant sind. Die Fa. M. Woelm in Eschwege hat die Herstellung übernommen.

Mehr als andere chemische Arbeitsverfahren hat die Chromatographie mit Reproduktionsschwierigkeiten zu kämpfen. Von den drei Teilen, die ihren Verlauf bestimmen, muß das Substanzgemisch im allgemeinen als gegeben hingenommen werden. Das Lösungsmittel und die Entwicklerflüssigkeiten können bei einiger Sorgfalt leicht konstant gehalten werden. Während der wenig Erfahrene mit der Verwendung chemisch reiner Stoffe vollkommen sicher geht, lernt der Praktiker bald beurteilen, welche Verunreinigungen tragbar sind und welche er unter allen Umständen vermeiden muß. So bleibt schließlich das Adsorptionsmittel als große Unbekannte übrig. Liest man z.B. in der ausführlichen Monographie von F. Krczil¹⁾

¹⁾ F. Krczil: Aktive Tonerde, ihre Herstellung und Anwendung. Stuttgart 1938, S. 114—119; vgl. auch P. H. Monaghan, H. A. Suter u. A. L. Le Rosen, Analyt. Chemistry 22, 811 [1950].

über das Aluminiumoxyd den Abschnitt über sein Verhalten zu Farbstofflösungen, so verzweifelt man an der Aufgabe, bestimmte Eigenschaften dieses Stoffes anzugeben. Einige Autoren schreiben ihm eine bevorzugte Affinität zu basischen Farbstoffen zu; andere nicht weniger zuverlässige Bearbeiter betonen, daß es gerade saure Stoffe besser adsorbiere. Das eine Präparat ist fein wie Staub und unbrauchbar in Säulen; ein anderes sieht wie feiner Sand aus und filtriert hervorragend, adsorbiert aber schlecht. Es ist durchaus notwendig, alle Eigenschaften, die für eine chromatographische Verwendung wesentlich sind, der Messung zuzuführen, um Adsorptionsmittelpreparate konstanthalten und untereinander vergleichen zu können.

I. Filtriergeschwindigkeit

Wir setzen die Filtriergeschwindigkeit an den Anfang, da sich herausgestellt hat, daß weitaus die meisten Präparate an diesem Punkt scheitern. Ihre Messung ist einfach:

Zu diesem Zweck verwenden wir Teströhrchen von ca. 7 mm lichter Weite, die unten verengt sind und 2 Marken tragen. Die untere sitzt gleich oberhalb des ausgezogenen Teils, die obere 10 cm höher. Etwa 2 cm über der oberen Marke ist das Röhrchen zu einer Kugel aufgeblasen, die zur Aufnahme des Lösungsmittels dient. Die Röhrchen hängen reihenweise in einem Brett mit Bohrungen. Auf ein Wattepolster, das gerade bis zur unteren Marke reicht, wird das Adsorptionsmittel lose bis zur oberen Marke eingefüllt und hierauf die Flüssigkeit bis wenig über die Mitte der Kugel. Die Druckänderung durch Absinken des Niveaus ist dann zu vernachlässigen. Man mißt mit einer Stoppuhr die Zeit, nach der die Masse vollständig durchfeuchtet ist bzw. 5, 10 und 20 cm³ unten abgetropft sind. Gesaugt wird nicht.

Es ergibt sich, daß die Fließgeschwindigkeit nicht allein von der Viskosität der Flüssigkeit abhängt, sondern auch

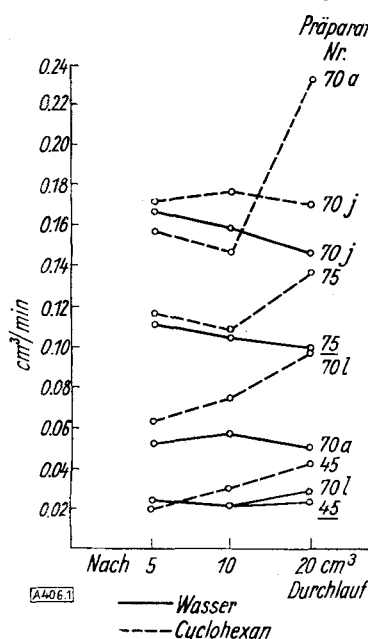


Bild 1. Durchlaufgeschwindigkeiten in Säulen aus verschiedenen Tonerdepräparaten für Wasser (ausgezogen) und Cyclohexan (gestrichelt) in Abhängigkeit von der durchgesetzten Menge

von ihrer chemischen Natur. Die Prüfung muß daher jeweils mit zwei extrem verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser und Cyclohexan) geschehen. Bei längerem Durchströmen nimmt die Filtriergeschwindigkeit der Aluminiumoxyd-Schichten für Wasser fast immer etwas ab, für Kohlenwasserstoffe hingegen meist zu, wie Bild 1 zeigt.

Viele der besten Adsorptionsmittel mußten nach dieser Prüfung von vorneherein als unbrauchbar ausgeschieden werden, weil sie sich zwar vollsaugen, aber keine Flüssigkeit abtropfen lassen. Präparate, die in der beschriebenen Anordnung etwa 0,1 cm³/min durchlassen, ergeben ohne Anwendung von Unter- oder Überdruck die optimale Fließgeschwindigkeit, die man aus theoretischen und praktischen Gründen²⁾ zwischen 0,1 und 0,01 cm sekundlichem Vor-schub der Flüssigkeitsfront in der Säule ansetzt.

II. Aktivität

Unter „Aktivität“ wird hier das Aufnahmevermögen des Adsorptionsmittels für den adsorbierten Stoff verstanden, also eine Kapazitätsgröße. Man wünscht sie möglichst hoch, um mit erträglichen Mengen des Adsorptionsmittels und mit kleinen Apparaturen auszukommen. Es hat sich aber herausgestellt, daß mitunter eine gedämpfte Aktivität besser ist; die Begründung wird später gegeben werden. In jedem Falle sollte die Aktivität konstant und zahlenmäßig festlegbar sein.

Aktivitäten sind bisher an chromatographischen Adsorptionsmitteln wenig gemessen worden. Zu Vergleichszwecken wurde wohl die Breite der Farbzone herangezogen, die verschiedene Präparate mit der gleichen Farbstofflösung geben. So verwenden J.

²⁾ G. Damköhler u. H. Theile, Beiheft 49 z. dieser Ztschr. S. 11, Berlin 1944.

Valentin und G. Kirchhölzer³⁾ zu diesem Zweck Sudanrot, und wir benutzen seit langem eine Lösung von Azobenzol in Cyclohexan als Schnelltest, wenn eine neue Charge eines Adsorptionsmittels geprüft werden soll. An Mischlösungen mit je zwei Farbstoffen kann man auf diese Weise auch noch geringe Unterschiede im Trennvermögen austesten⁴⁾. Zu zahlenmäßigen Angaben kommt Le Rosen⁵⁾ durch das Verhältnis R der Wanderungsgeschwindigkeiten der Zone und der Lösungsmittelfront. Diese sicher ausgezeichnete Kennziffer ist aber umständlich zu bestimmen. Weil-Malherbe⁶⁾ schlägt als Kriterium die Messung des „Verzögerungsvolumens“ vor, d. h. derjenigen Menge Lösungsmittel, die unter Standardbedingungen vollständig vom gelösten Stoff befreit wird. P. B. Müller⁷⁾ mißt die Wärmetönung beim Zusammenbringen mit reinsten Lösungsmitteln.

Alle bisherigen Verfahren messen komplexe Größen. Bei den Durchströmungsversuchen spielt außer der Aktivität auch die Einstellgeschwindigkeit des Adsorptionsgleichgewichts⁸⁾ und die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung eine erhebliche Rolle. Die calorischen Messungen sind dadurch mehrdeutig, daß nicht jede Einzeladsorption den gleichen Beitrag zur gesamten Wärmetönung liefert. Jede Oberfläche enthält Zentren mit ganz verschiedener Bindungs-Intensität, „starke“ und „schwache“. Das folgt schon daraus, daß die Adsorptionsisothermen (Bild 2) weder der Freundlichschen noch der Langmuir-schen Gleichung streng gehorchen; sie werden bei niedrigen Konzentrationen recht gut durch erstere wiedergegeben, erreichen aber alle eine Sättigung im Sinne der Forderung von Langmuir. E. Cremer⁹⁾ hat darauf hingewiesen, daß man dieses Verhalten durch die Überlagerung vieler Langmuir-Isothermen entsprechend den verschiedenen Bindungsfestigkeiten verstehen kann. Den Praktiker interessiert aber in erster Linie die umsetzbare Menge. Um diese zu messen, haben wir die Sättigungskapazität unserer Adsorptionsmittel bestimmt, die maximale Adsorption also. Sie ist von einer bestimmten Konzentrationshöhe der Lösung an konstant. Physikalisch liegt ihr Sinn darin, daß von dort an alle überhaupt für die Adsorption in Betracht kommenden Stellen wirklich besetzt sind. Die angebotene Konzentration liegt wenigstens zu Beginn der Adsorptionsanalyse fast immer über diesem Minimalwert.

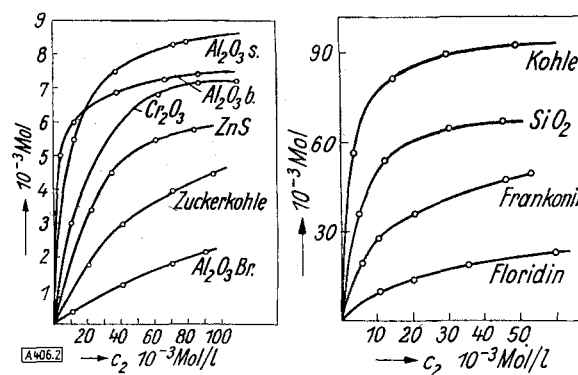


Bild 2. Adsorptionsisothermen von Azobenzol aus Cyclohexan an verschiedenen Adsorptionsmitteln

Azobenzol nahmen wir als Testfarbstoff aus zwei Gründen: einmal hat es H. Brockmann⁴⁾ bereits mit Erfolg zur Grundlage seiner Messungen gemacht, und zum anderen verspricht es als neutraler und unpolarer Stoff ohne besondere chemische Eigenart verallgemeinerungsfähige Ergebnisse. Wie weit diese Erwartung zutrifft, soll im folgenden untersucht werden.

³⁾ Arch. Pharmaz. 284, 114 [1951].

⁴⁾ H. Brockmann, diese Ztschr. 59, 201 [1947].

⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 64, 1905 [1942]; 67, 1683 [1945].

⁶⁾ J. Chem. Soc. [London] 1943, 303; Biochemic. J. 38, 135 [1944].

⁷⁾ Helv. Chim. Acta 26, 1945 [1943]; 27, 404, 443 [1944]; 30, 1172 [1946].

⁸⁾ G. Hesse, Z. Elektrochem. 55, 60 [1951].

⁹⁾ E. Cremer u. S. Flügge, Z. physikal. Chem. B 42, 453 [1938].

III. Aktivitätsreihen

In der Praxis der chromatographischen Analyse spricht man von starken und schwachen Adsorptionsmitteln und hat diese auch schon in eine Reihe fallender Aktivität geordnet, ähnlich wie man es mit den Lösungsmitteln getan hat. Ein Unterschied muß aber jedenfalls beachtet werden: Ein Lösungsmittel ist durch seine chemische Natur eindeutig definiert, wenn es nur rein ist. Ein Adsorptionsmittel dagegen nicht. Verschiedene Präparationen der gleichen chemischen Substanz können weit auseinanderliegende Plätze in der Adsorptionsmittelreihe einnehmen. Die Frage muß lauten: Kann man eine Anzahl vorliegender Präparate zu einer Reihe ordnen, der eine gewisse

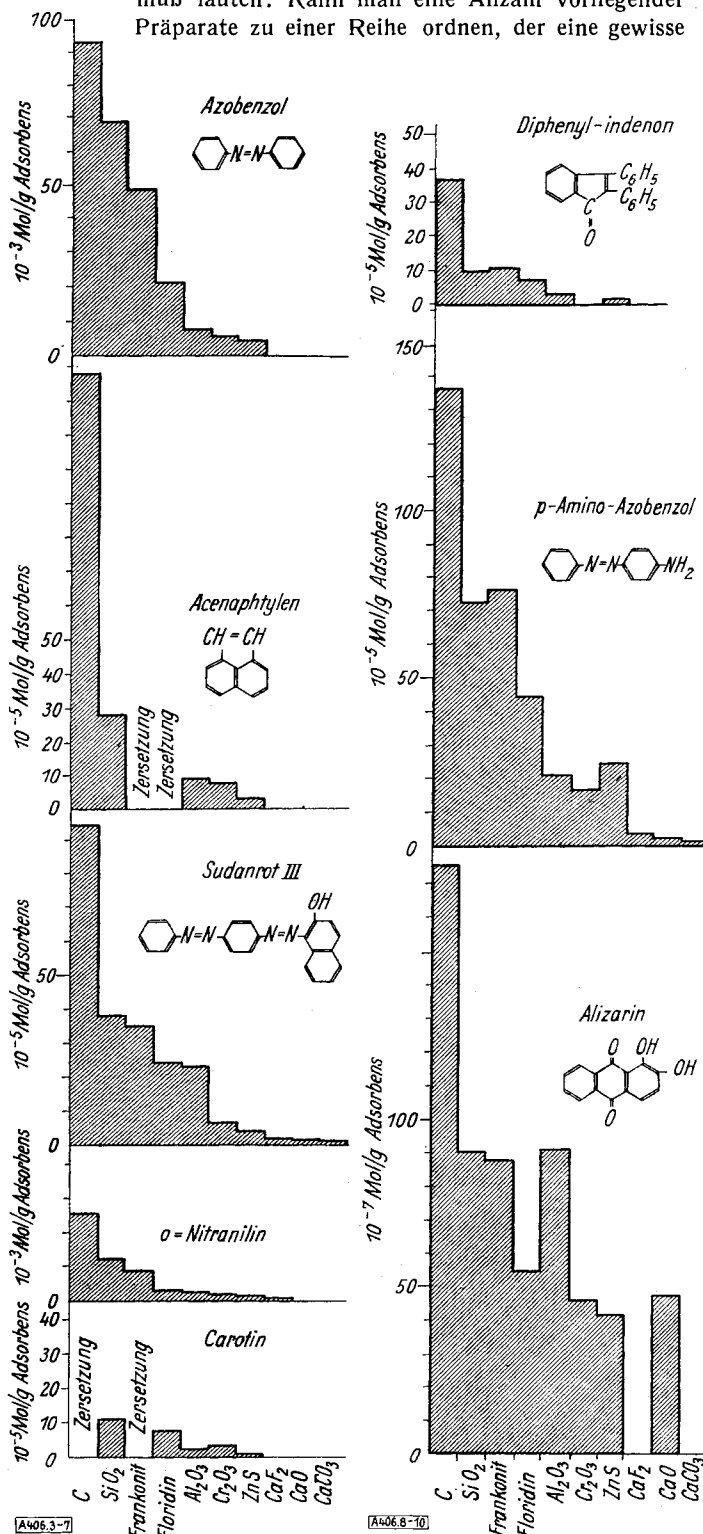


Bild 3-7 (von oben nach unten)

Bild 8-10 (von oben nach unten)

Allgemeingültigkeit zukommt? Man kann sie mit ja beantworten.

In Bild 3 sind die aus den Isothermen (Bild 2) entnommenen Sättigungswerte zur Aufstellung einer Aktivitätsreihe für das Azobenzol benutzt worden. Sie lauten:

Aktivkohle > Kieselgel > Frankonit > Floridin > Al_2O_3 (sauer) > Al_2O_3 (bas.) > Cr_2O_3 > ZnS > Zuckerkohle > Al_2O_3 (Merck) > CaF_2 > CaO .

Trägt man dann die Aktivitäten gegenüber anderen neutralen Stoffen in der gleichen Reihenfolge auf (Bild 4-10), so erhält man wieder absteigende Folgen. Man wird demnach der Azobenzol-Zahl eines jeden Adsorptionsmittels einen orientierenden Wert auch für andere neutrale Stoffe zuerkennen.

Freilich gilt diese Reihenfolge nicht streng. Abgesehen von der recht unterschiedlichen Stufenhöhe finden sich auch bereits Umstellungen, z. B. bei Diphenylindenon und beim Carotin. Hier machen sich wohl schon spezifische Affinitäten bemerkbar.

Sehr starke Abweichungen findet man aber beim Übergang zu Stoffen, die zur Salzbildung fähig sind (Aminoazobenzol und Alizarin als Beispiele). Mit O. Sauter¹⁰ konnte ich zeigen, daß in solchen Fällen eine andere Bindung an das Adsorbens hinzukommt, die pH -abhängig ist und deshalb als Salzbindung auf der Säule oder als Austauschadsorption zu werten ist. Die Adsorption der neutralen Stoffe ist nämlich unabhängig vom pH des Adsorptionsmittels und der Lösung¹¹. Soll ein Adsorptionsmittel auch für Säuren oder Basen reproduzierbar sein, so muß diese Erscheinung in der Testung berücksichtigt werden (vgl. Abschn. V).

Die Aktivitäten gegen neutrale Stoffe hängen vom Lösungsmittel ab, und zwar in dem Sinne, daß sie immer geringer werden, je weiter man in der Lösungsmittelreihe¹² nach rechts geht. Aus Wasser findet Adsorption kaum noch statt. Die Bindung des Wassers an Aluminiumoxyd ist so kräftig, daß sie auch gegenüber einem riesigen Überschuß eines organischen Lösungsmittels erhalten bleibt. Daher ist die Aktivität eines Aluminiumoxyds, das einmal feucht geworden ist, minimal. Es ist nicht genügend bekannt, daß adsorptionsaktives Aluminiumoxyd zu den hygroskopischen Stoffen gehört; ein gutes Präparat nimmt aus der Luft bis zu 6% Wasser auf und kann mehr als das Doppelte binden, ohne feucht zu erscheinen. Entsprechend der Wasser-Aufnahme nimmt die Aktivität stetig ab, entsprechend folgender Tabelle:

Wasserzusatz (%)	Aktivitätsstufe nach Brockmann u. Schodder	Azobenzolzahl (10^{-5} Mol/g)
0	I	26
3	II	21
6	III	18
10	IV	13
15	V	0

Tabelle 1

Einstellung der Aktivität von Aluminiumoxyd durch Zusatz von Wasser

Aktive Präparate müssen daher mit der gleichen Vorsicht wie etwa Phosphorpentoxid verpackt und behandelt werden, wenn sie ihre Aktivität behalten sollen. Haben sie Wasser angezogen, so können sie durch Erhitzen zwar wieder aktiviert werden, aber die Standardisierung ist dann hinfällig geworden.

¹⁰ G. Hesse u. O. Sauter, Naturwiss. 34, 250 [1947].

¹¹ G. Hesse u. O. Sauter, ebenda 34, 251 [1947].

¹² G. Hesse: „Die chromatographische Analyse in ihrer heutigen Form“. Chemiker-Z., 74, 634, 647 [1950].

IV. Aktivitätsstufen

Brockmann und *Schodder*⁴⁾ haben das Verhalten des Aluminiumoxyds an feuchter Luft dazu benutzt, verschiedene Präparate mit abgestufter Aktivität herzustellen. Sie konnten überzeugend zeigen, daß mitunter an einem weniger aktiven Präparat Trennungen gelingen, wenn an einem aktiveren nur ungetrennte Mischzonen erhalten werden konnten.

Auch die Gefahr chemischer Veränderungen wird geringer und die Rückgewinnung der adsorbierten Substanz wird wesentlich erleichtert, oft werden auch die Zonen im Chromatogramm schärfer ausgebildet, wenn mit einer „Vorbelegung“ durch Wasser gearbeitet wird.

Die Austestung der 5 Stufen nach *Brockmann* und *Schodder* ist mühsam. Hat man jedoch ein Präparat mit genau bekannter hoher Aktivität, so kann man durch die Zugabe abgemessener Mengen Wasser an Hand einer einmal aufgestellten Tabelle leicht und genau die anderen Stufen erhalten⁷⁾.

Für unser Standardpräparat mit der Azobenzolzahl 26 gilt z. B. vorstehende Tabelle. Man pinettiert in ein verschließbares Gefäß (Pulverflasche) die erforderliche Menge Wasser ein und verteilt es durch Drehen und Schwenken an der Wand; dann gibt man das Aluminiumoxyd zu. In einigen Stunden, längstens über Nacht hat sich das Wasser gleichmäßig über die ganze Menge verteilt, und diese hat eine einheitliche Aktivität angenommen.

Der isotherme Ausgleich der Feuchtigkeitsbelegung durch die ganze Masse ist nur so zu verstehen, daß das zunächst an wenigen Stellen massierte Wasser über die Dampfphase hinweg an aktivere Zentren abwandert, diese belegt und dafür schwächere freigibt. Er ist auch eine Folge der energetischen Uneinheitlichkeit der Oberfläche. Da nur die energiereichsten Zentren belegt werden, ist das ganze Adsorptionsmittel einheitlicher geworden; es unterscheidet sich vorteilhaft von einem anderen Präparat der gleichen mittleren Aktivität, das von vornherein weniger Zentren hatte, aber nicht vorbelegt ist.

V. Austauschaktivität

Beim Aluminiumoxyd weiß man durch die Arbeiten von *G.-M. Schwab* u. a.¹³⁾, daß man je nach Herstellung und Vorbehandlung saure, neutrale und alkalische Präparate erhalten kann. Das gewöhnliche Aluminiumhydroxyd des Handels ist stark alkalisch. Es verdankt diese Eigenschaft Resten von Alkalicarbonat, die ihm von der Herstellung her (Ausrühren aus einer Natriumaluminat-Lösung) anhaften. Wird ein solches Hydroxyd durch Erwärmen entwässert, so wirkt das Carbonat nach Art einer Sodaschmelze lokal auf das entstehende Oxyd ein und bildet auf seiner Oberfläche Zentren von Natriumaluminat, die an Stelle von Natrium-Ion andere Kationen eintauschen können: es ist „kationotrop“. In Wasser tritt durch Hydrolyse alkalische Reaktion auf.

Eine Säurebehandlung vor dem Entwässern entfernt das Carbonat großenteils; man erhält beim Glühen ein annähernd neutrales Präparat. Anders ist das Ergebnis, wenn ein vorgeglühtes Präparat mit Säure behandelt wird. Es wird „umgestimmt“; an die Stelle der Aluminat-Zentren treten anionische Zentren von z. B. Aluminiumchlorid, die eine solche Tonerde zum Anionen-Austauscher („anionotrop“) machen. In wäßriger Suspension reagiert ein solches Präparat sauer.

In ihrem praktischen Verhalten sind die 3 Arten von Aluminiumoxyd verschieden. Man muß dabei zwischen organischem und wäßrigem Medium unterscheiden; alkoholische Lösungen nehmen eine Zwischenstellung ein.

¹³⁾ *G.-M. Schwab* u. Mitarb., diese Ztschr. 50, 546, 691 [1937].

Im organischen Medium, besonders in Kohlenwasserstoffen eignen sich alle drei Arten zur Adsorption. Diese ist allerdings für saure Stoffe am gesäuerten, für basische am alkalischen Aluminiumoxyd gewöhnlich etwas stärker¹¹⁾, weil zu der echten Adsorption noch eine zusätzliche Austauschbindung hinzukommt. Das neutrale Oxyd verdient wegen seiner Unschädlichkeit bei empfindlichen Stoffen den Vorzug^{14a)}. Elutionsmittel sind Wasser und Alkohole.

Aus Wasser adsorbiert das neutrale Oxyd fast gar nicht; die beiden anderen wirken nur noch als Austauscher, und zwar das basische für Kationen und das saure für Anionen. An die Stelle der Lösungsmittelreihe treten verdünnte Säuren oder Basen bzw. Pufferlösungen, die hier eluierend wirken¹⁴⁾. Auch bei der Adsorption muß das p_H beachtet werden.

Die Reaktionslage kann in wäßriger Suspension elektrometrisch gemessen werden, ähnlich wie es in der Bodenanalyse üblich ist; dabei sind jedoch verschiedene Vorsichtsmaßregeln zu beachten¹⁵⁾. Das Austauschvermögen der kationotropen Oxyde messen wir durch die Adsorption des basischen Farbstoffs Methylenblau (Methylenblauzahl). Ihr wichtigstes Anwendungsgebiet ist die quantitative Alkaloid-Bestimmung¹⁶⁾ und die Abtrennung basischer Aminosäuren aus Eiweißhydrolysaten¹⁷⁾. Bei den sauren anionotropen Oxyden dient die Adsorption von Naphtholorange oder von Orange GG Cassella¹⁸⁾ zur Messung der Aktivität (Orangezahl). Es hat sich besonders zur Abtrennung saurer Aminosäuren und zur Umwandlung mancher Alkaloidsalze in die Chloride¹⁹⁾ bewährt. Die Konzentrationen der Farbstofflösungen sind wieder so gewählt, daß einerseits die Sättigung sicher erreicht wird, andererseits die Abnahme der Farbstoffkonzentration in der Stammlösung colorimetrisch noch genau genug meßbar ist. Arbeitsvorschriften und Ergebnisse an typischen Präparaten finden sich am Schluß dieser Arbeit.

VI. Adsorptionsgeschwindigkeit

Die Einstellungsgeschwindigkeit des Adsorptionsgleichgewichts, ausgedrückt durch ihre Halbwertszeit, tritt äußerlich weniger in Erscheinung als die bisher besprochenen Kriterien. Sie enthüllt aber eine der unangenehmsten Erscheinungen, die es bei einem chromatographischen Adsorptionsmittel geben kann: eine poröse, schwammartige Struktur des Korns. Dies saugt dann Lösung auf und gibt sie nicht wieder her; die Substanz im Innern der Poren und Risse verliert den Kontakt mit dem Flüssigkeitsstrom und bleibt ungetrennt liegen, ist z. T. sogar nicht wieder eluierbar. Daher sind solche Chromatogramme unscharf und haben große Verluste an Substanz.

Die Porosität ist wohl der Hauptgrund, daß zwei so hervorragende Adsorptionsmittel wie Kieselgel und Holzkohle chromatographisch fast immer versagt haben. Neuerdings wird ersteres als Säulenfüllung bei der Verteilungschromatographie mit Erfolg verwendet; dabei dient es aber nicht als Adsorptionsmittel, sondern nur als Träger der stationären flüssigen Phase.

¹⁴⁾ Eine interessante Anwendung zur Bestimmung kleinster Mengen von Säuren vgl. *H. Grasshof*, diese Ztschr. 63, 219 [1951].

^{14a)} Siehe bes.: *P. v. Ew, A. Lardon u. T. Reichstein*, *Helv. Chim. Acta* 27, 1292 [1944], Fußnote 2.

¹⁵⁾ *G. Hesse u. O. Sauter*, ebenda 61, 24 [1949].

¹⁶⁾ *F. Reimers, H. R. Gottlieb u. V. Aa. Christensen*, *Quart. J. Pharmacol. Pharmacol.* 20, 99—109 [1947]; *C. O. Björling*, *Svensk Farm. Tid.* 48, 161, 173, 222 [1944]; *C. O. Björling u. I. Ehrlén*, ebenda 49, 125, 145 [1945]; *C. O. Björling*, *Acta Chem. Scand.* 1, 392 [1947]; *Farmaevtisk Revy* 48, 281 [1949]. *Ljungberg*, *Svensk Farm. Tidskr.* 50, 197, 219, 237 [1946]. *R. Fischer u. E. Buchenegger*, *Pharmaz. Zentralhalle* 89, 146 [1950]. *H. Valentin*, *Südd. Apoth.-Ztg.* 90, 500 [1950] u. a.

¹⁷⁾ *S. Th. Wieland*, diese Ztschr. 56, 213 [1943].

¹⁸⁾ Der Farbstoff wurde von *Dr. H. Grasshof* vorgeschlagen und eingeführt. Seine Lösung ist haltbarer als die von Naphtholorange.

¹⁹⁾ *H. Wieland, H.-J. Pistor u. K. Bähr*, *Liebigs Ann. Chem.* 547, 153 [1941].

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist auch bei verschiedenen Präparationen des gleichen Stoffes erstaunlich verschieden. Wir fanden⁹⁾ bei unseren Aluminiumoxyden Werte zwischen ca 1 und 20 sec für die Halbwertszeit. Je niedriger sie ist, desto besser eignet sich das Präparat für die Chromatographie. Leider haben aktive Präparate gewöhnlich eine schlechte Halbwertszeit, und man ist daher auf einen Kompromiß angewiesen; unser Aluminiumoxyd der Stufe I hat etwa die Halbwertszeit 4 Sekunden.

VII. Praktische Ergebnisse

Wir haben versucht, unter Berücksichtigung der besprochenen Gesichtspunkte 3 Arten von Aluminiumoxyd mit konstanten Eigenschaften²⁰⁾ zu entwickeln, die sich für die Chromatographie gut eignen. An etwa 50 verschiedenen Herstellungsverfahren wurden die Konstanten entsprechend dieser Arbeit bestimmt. Daneben wurde auch auf andere Punkte geachtet, die hier nicht mehr besprochen wurden, weil ihre Bedeutung bekannt genug ist: Staubbefreiheit, geringe Abgabe von löslichen Salzen an Wasser, Gleichmäßigkeit der Körnung, Abwesenheit gasender oder katalytisch wirkender Verunreinigungen (Schwermetalle!). In Zusammenarbeit mit der Firma *Woelm* in Eschwege wurde die Fabrikation aufgenommen; dabei hat sich herausgestellt, daß sich die meisten Kennzahlen in ziemlich engen Grenzen konstant halten lassen. Die folgende Tabelle enthält die im Durchschnitt vieler technischer Herstellungen erhaltenen Werte:

Aluminiumoxyd <i>Woelm</i>	pH	Filtergeschw. f. Wasser (cm ³ /min)	Aktivitätsstufe	Austauschzahl Methylenblau · 10 ⁻⁶ Mol/g	Orange · 10 ⁻⁵ Mol/g	Auswaschbare Salze (%)
Alkalisch	9	0,13	I	30	0	0,15
Alkalifrei	7,5	0,13	I	0	0	0,06
Sauer	4	0,15	I	0	10	0,18

Die Halbwertszeiten sind besser als 5 sec
Die Schüttdichten liegen zwischen 0,9 und 1

Tabelle 2. Vergleich der Konstanten der 3 Aluminiumoxyd-Präparate.

Diskussion: Das alkalische Oxyd vom pH 9 entspricht am meisten den bisher im Handel befindlichen oder durch Erhitzen

²⁰⁾ Das Verfahren zur Herstellung des neutralen Aluminiumoxyds (durch vollständige Entfernung des Alkalis) stammt von Dr. Grasshof, dem auch hier für seine Mitarbeit gedankt sei.

von Tonerdehydrat erhältlichen Präparaten. Es hat aber den Vorteil einer besonders hohen Durchlässigkeit für Lösungen und einer konstanten hohen Aktivität (Azobenzolzahl 25–26). Das neutrale Oxyd kommt mit einem p_H zwischen 7,5 und 8 den im Laboratorium aus Reinstaluminium oder organischen Aluminiumverbindungen hergestellten γ-Al₂O₃ nahe; es ist für die Chromatographie alkaliempfindlicher Stoffe aus organischem Lösungsmittel bestimmt¹⁴⁾. Das saure Oxyd ist ein Cl⁻-Austauscher; es dient den früher besprochenen Spezialzwecken. Alle 3 Oxyde lassen sich nach der auf S. 106 beschriebenen Weise in Stufen mit feststehender geringerer Aktivität erhalten.

Der wesentliche Unterschied der drei Präparate zeigt sich in den Austauschzahlen. Aus wäßriger Lösung adsorbiert das erste nur basische, das dritte nur saure Farbstoffe; das alkalifreie Oxyd zeigt für beide nur eine sehr geringe Aufnahmefähigkeit¹²⁾.

VIII. Meßmethoden

1) Azobenzol-Zahl: In einem kleinen Kälbehen mit Schliffstopfen werden 0,5 g Adsorbens mit 3,00 cm³ einer 0,1-molaren Lösung von reinem Azobenzol in absolutem Cyclohexan übergossen und mehrfach umgeschüttelt. Nach etwa 1 h wird abzentrifugiert und ein Teil der klaren Lösung in die 5-mm-Küvette des *Pulfrich*-Stufen-Photometers von *Zeiss* eingegossen, die sofort zu bedecken ist. Die Extinktion wurde mit dem Filter L II gegen reines Cyclohexan gemessen, der Verlust an Azobenzol festgestellt (Eichkurve) und hieraus nach der Formel

$$x = \frac{a}{m} \cdot (C_1 - C_2)$$

die adsorbierte Menge in Mol pro Gramm Adsorbens (x) berechnet. Es bedeuten: a = Volumen der Farbstofflösung in cm³; m = Adsorbens in g; C₁ = Anfangs- und C₂ = Endkonzentration der Farbstofflösung in Mol/cm³.

2) Methylenblau-Zahl: Entsprechend mit 15 cm³ einer 10⁻³-molaren Lösung von Methylenblau in Wasser, 0,25 g Adsorbens, Filter L III.

3) Orangezahl: Entsprechend 0,50 g Adsorbens mit 7,5 cm³ einer 0,01-mol. Lösung von Orange GG von *Cassella*, das chrom. vorgereinigt war.

Es hat sich herausgestellt, daß bei 2) und 3) colorimetrisch keine absolut gültigen Zahlen erhalten werden, da das Adsorptionsmittel das p_H des Filtrats etwas ändert und damit auch die Extinktion der Farbstofflösung. Wir sind auf der Suche nach geeigneteren Farbstoffen. Zu Vergleichszwecken sind die erhaltenen Zahlen jedoch genau genug, da die Abweichungen immer in der gleichen Richtung liegen.

Wir danken Herrn Dr. h.c. Max Woelm, Eschwege, für das lebhafteste Interesse und die tatkräftige Unterstützung, die er dieser Arbeit hat zukommen lassen.

Eingeg. am 3. November 1951

[A 406]

Analytisch-technische Untersuchungen

Schnellprüfung von Austauschern

Von Dr. M. ZIMMERMANN, Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk

Die von H. Stach¹⁾ beschriebene Methode zur Prüfung von Austauschern wird von uns mit geringen Abweichungen seit 6 Jahren erfolgreich zur vergleichenden Schnellprüfung verschiedener Austauscher benutzt. Da wir auch Versuche unternahmen, die über die Stachsche Arbeit hinausgehen, seien einige neuere Befunde mitgeteilt. Es handelt sich dabei nicht um theoretische Untersuchungen, sondern um den Versuch, die Ergebnisse des langwierigen Filterversuchs durch eine Schnellprüfung vorherzubestimmen.

Beschreibung der Methode

In eine Glasflasche mit etwa 2,5 l Inhalt bringt man 2,5 g Austauscher, gerechnet auf Trockengewicht und 2 l Härteflösung (Leitungswasser). Die Flasche kommt sofort auf die Schüttelmaschine, und es werden dann Proben von jeweils 20 cm³ (100 cm³) nach 6, 12, 30 und 50 min entnommen und darin der Gehalt an CaO und MgO bzw. zusammen als Härte bestimmt. Dies ist photometrisch möglich, wobei die Härtebildner einzeln erfaßt werden. In letzter Zeit verwenden wir aber die Komplexonmethode, was eine wesentliche Vereinfachung bedeutet. Aus der so bestimmten Härte-

¹⁾ Siehe „Bewertung von Ionen-Austauschern unter besonderer Berücksichtigung ihrer Austauschgeschwindigkeiten“ von H. Stach, diese Ztschr 63, 263/267 [1951].

abnahme nach den verschiedenen Schüttelzeiten errechnet sich die entspr. Härteaufnahme des Austauschers. Zur Auswertung der Ergebnisse sind ferner die Bestimmung des Wassergehaltes des Austauschers sowie seiner Quellung je in einer besonderen Probe erwünscht. Gewöhnlich genügt die erstere. Man erhält so die zuverlässigsten Werte für die Austauschfähigkeit des Harzes in g CaO pro kg Austauscher. Da die übliche Angabe jedoch die in g CaO pro Liter Austauscher ist, muß auch die Quellung bestimmt werden. Damit kommt eine gewisse Unsicherheit in die Leistungsangabe, da sich eine Volumenbestimmung nicht mit der Genauigkeit einer Gewichtsbestimmung ausführen läßt, wenn man nicht von wesentlich größeren Mengen Austauscher ausgeht. Nach unseren Erfahrungen beträgt der Fehler 10–15%.