

Trennung von Monophosphat, Phosphit, Hypophosphit und Hypodiphosphat durch Papierelektrophorese

Von Prof. Dr. ROBERT KLEMENT und Dipl.-Chem.
H. FRIESER

Die Trennung von Monophosphat PO_4^{3-} (I), Phosphit HPO_4^{2-} (II), Hypophosphit H_2PO_4^- (III) und Hypodiphosphat $\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$ (IV) durch Papierelektrophorese¹⁾ beruht auf der im elektrischen Feld verschiedenen großen Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen. Nachweis der Flecken gelingt mit einem Sprühreagenz und UV als Phosphomolybdaanthanblau²⁾. II und III werden vorher mit Bromdampf zu I oxydiert. IV bleibt unverändert und gibt mit dem Sprühreagenz im UV einen charakteristischen himmelblauen Farbton. Die Blaufärbung hängt stark von der Art des Puffers und dem Alter des Sprühreagenzes ab. Je älter dieses ist, um so geringer ist die Blaufärbung des Streifens. Durchgehend blau gewordene Streifen können mit NH_3 -Gas wieder aufgehellt werden, ohne daß die die Ionenorte kennzeichnenden Anfärbcungen verblieben. (Unveröffentl. Beobachtung von E. Stumpf).

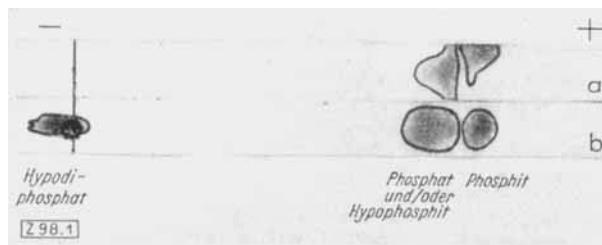


Bild 1

Elektropherogramme von Natriumsalzen verschiedener Phosphorsäuren. Versuchsbedingungen: Borat-HCl-Pufferlösung $\text{pH} = 8$, 220 Volt, Laufzeit $2\frac{1}{2}$ h.
a) Unbekanntes Gemisch, b) bekanntes Gemisch

Die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen wird gemessen³⁾. Bei $\text{pH} 5$ bis 12 wandert II am schnellsten, bei $\text{pH} 8$ IV überhaupt nicht, sondern zeigt eher eine rückläufige Tendenz. Bei dem als am günstigsten erkannten $\text{pH} 8$ (Borat-Puffer) aber wandern I und III gleich schnell. Es ist deshalb nötig, sie analytisch zu unterscheiden.

Ausführung: Für die Versuche werden benutzt: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haen), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾. Von den papierchromatographisch auf ihre Reinheit geprüften Salzen werden 0,1 m Lösungen hergestellt und für die einzelnen Versuche 0,00025 bis 0,003 ml verwendet (0,77 bis 18,6 μ P). Am besten bewährt sich eine Menge von 0,0005 ml (1,51 bis 3,1 μ P). Von den Gemischen werden 0,001 ml benutzt. Auf einen längs halbierten Elphor-Streifen⁵⁾ (Whatman I) wird 0,001 ml Lösung einige cm von einem Ende entfernt aufgebracht. Der Streifen wird von den Enden her so in die Pufferlösung getaucht, daß um die Auftragsstelle etwa 8 cm^2 trocken bleiben, und dann über den Rahmen gespannt. Liegen alle Streifen über dem Rahmen, so werden die noch trockenen Stellen mit Pufferlösung besprührt, der Rahmen rasch in die Kammer eingesetzt und damit der Stromkreis geschlossen. Die Laufzeit beträgt bei 110 Volt $5\frac{1}{2}$ h, bei 220 Volt $2\frac{1}{2}$ h. Die Streifen werden mit warmer Luft auf dem Rahmen vor-, dann auf Filterpapier zu Ende getrocknet (etwa 10 min) und in ein hohes Becherglas mit Bromdampf gehängt (1 bis 2 min). Nach Verflüchtigung überschüssigen Broms an der Luft wird mit Sprühreagenz besprührt und noch feucht mit UV bestrahlt. Nach etwa 1 h hält man die trockenen Streifen mit NH_3 -Gas auf und markiert die Anfärbung.

Ob I und III nebeneinander vorliegen, läßt sich bequem entscheiden: Zum Nachweis von III wird eine etwas konzentriertere Lösung des unbekannten Gemisches in einem Reagenzglas mit gesättigter $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung im Überschuß versetzt⁶⁾. Der Niederschlag wird durch ein feinpöriges Filter filtriert. Von dem nur noch III enthaltenden Filtrat läßt man einen Tropfen auf einem kleinen Papierstreifen eintrocknen. Man oxydiert, besprührt und entwickelt im UV-Licht. Starke gelbe Fluoreszenz zeigt III, der Fleck wird intensiv graublau. Zum Nachweis von I wird ein Tropfen der unbekannten Lösung auf einen Streifen gebracht,

¹⁾ W. Grassmann u. Mitarb., Dtsch. med. Wschr. 76, 333 [1951]; Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 290, 1 [1952]; Naturwiss. 37, 397 [1950].

²⁾ B. Sansoni, diese Ztschr. 65, 423 [1953].

³⁾ B. Sansoni u. R. Klement, ebenda 65, 422 [1953].

⁴⁾ E. Leininger u. Th. Chulski, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2385 [1949].

⁵⁾ Fa. Bender & Hobein, München.

⁶⁾ L. Wolf u. W. Jung, Z. anorg. allgem. Chem. 207, 353 [1931].

gleich besprührt und belichtet. Zeigt sich Fluoreszenz, so ist I vorhanden. Beläßt man den Streifen länger im UV-Licht, so wird nach einiger Zeit auch bei Abwesenheit von I und IV ein blauer Fleck sichtbar, da auch II und III ein Molybdänblau bilden, das aber anderer Art als das aus dem Phosphomolybdat gebildete sein dürfte. Das Verfahren ist an unbekannten Gemischen erprobt und als zuverlässig erkannt worden und der papierchromatographischen Trennung⁷⁾ besonders an Schnelligkeit überlegen (Bild 1).

Eingeg. am 10. Dezember 1953 [Z 98]

Zu den Arbeiten „Über die katalytische Ammoniak-Oxydation und die schnell verlaufenden katalytischen Prozesse“

Mitteilung 12 und 15 von L. Andrussov

Von Dr. phil. habil. WALTER KRAUSS, München

In der Arbeit 12^{1,2)} zeigt Andrussov, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Ammoniak-Oxydation bei Normaldruck durch die Diffusion der Reaktionsteilnehmer bestimmt wird. Zum vollständigen Umsatz des NH_3 genügt bei 1200°C eine Verweilzeit im ganzen Kontakttraum von weniger als $\approx 10^{-5}$ sec. Bei kleinen Drucken hatte ich³⁾ schon gezeigt, daß die Diffusion der Reaktionsteilnehmer zum Kontakt geschwindigkeitsbestimmend sein muß und die Reaktionen bei 1100°C am Kontakt selbst in $\approx 10^{-10}$ sec ablaufen. Da es sich einmal um Abschätzungen handelt, zum anderen von Andrussov die Verweilzeit im ganzen Kontakttraum angegeben wird, kann man wohl sagen, daß die Arbeiten zu dem gleichen kinetischen Ergebnis führen.

Andrussov¹⁾ kritisiert den von Bodenstein und Mitarb.⁴⁾ aufgestellten Reaktionschemismus. Ich möchte zu einigen Punkten Stellung nehmen:

1.) Die für die Primärreaktion nach Andrussov ($\text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$) notwendigen aktivierten O_2 -Moleküle sind bisher am Kontakt noch nicht nachgewiesen oder angenommen. Bekannt und allgemein angenommen werden vielmehr adsorbierte O-Atome⁵⁾. Somit lassen sich zwei Primärgleichungen formulieren: $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_3\text{O}$ oder $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$. Wir haben NH_3O nachgewiesen und gezeigt, daß NH unter rein oxydativen Bedingungen nicht auftritt⁶⁾.

2.) Ein Teil der Einwände gegen unsere Folge⁽¹⁾ S. 23) stützen sich auf ein Schema⁷⁾, in dem fälschlich in der oberen Hälfte O statt O_2 steht. Daß es ein Druckfehler ist, geht aus dem Wortlaut eindeutig hervor. Wir haben ausdrücklich eine Verteilung des NH_3O auf Reaktionen mit O-Atomen und O_2 -Molekülen vorgenommen. Somit ergibt sich:

a) Die einfachste Reaktion wurde von uns abgelehnt, Begründung unter 1). — b) Die Nitroxyl-Bildung kann nach unserem Schema nur dann unterbleiben, wenn nicht genügend O-Atome vorhanden sind. Dies ist bei kleinen Drucken der Fall, wenn nicht gerade große O_2 -Überschüsse angewendet werden. Im Gleichgewichtszustand, der bei der Katalyse jedoch nicht erreicht wird, würde die O-Atomkonzentration etwa $1/1000$ der bei Normaldruck sein. Unter Normalbedingungen ist jeweils zu überlegen — und namentlich an oxydischen Kontakt —, ob die stationäre O-Atomkonzentration groß ist. — c) NH_3O reagiert selbstverständlich nicht unter allen Umständen bevorzugt mit O_2 -Molekülen. Sind genügend O-Atome vorhanden, reagiert es sogar schon bei tiefer Temperatur bevorzugt mit diesen. Dies ist an Oxydkontakte hinreichend von uns gezeigt worden⁸⁾. — d) Wir lehnen lediglich für NH_3 eine Reaktion mit O_2 ab. Inwiefern wir an irgendeiner Stelle unseres Schemas „inkonsistent“ waren, kann ich nicht erkennen. Andrussov hat die Reaktion $\text{NH}_3\text{O} + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ausgelassen, die aber dort ausdrücklich angeführt ist.

3.) Die NO-Bildung soll nach Andrussov in einer Reaktion über $\text{HNO} + \text{O}_2$ bzw. $\text{HNO} + \text{O}$ bestehen. Es müssen also merkliche

¹⁾ A. Bonnin u. P. Sue, C. r. hebdo. Acad. Sci. (Paris) 234, 960 [1952] durch Z. analyt. Chem. 138, 386 [1953]. Hypodiphosphat ist hier nicht untersucht worden.

²⁾ L. Andrussov, diese Ztschr. 63, 21 [1951].

³⁾ L. Andrussov, ebenda S. 350.

⁴⁾ M. Bodenstein u. G. Büttner, Trab. Congr. Int. Quim. pura appl. 3, 475 [1934]. M. Bodenstein, Helv. Chim. Acta 18, 758 [1935]; Trans. Amer. Elektrochem. Soc. 71, 353 [1937]; Z. Elektrochem. 47, 500 [1941]. W. Krauss, Z. physik. Chem. B 39, 81 [1938]; Z. Elektrochem. 53, 320 [1949]; 54, 264 [1950]. W. Krauss u. H. Schuleit, Z. physik. Chem. B 45, 1 [1939]. W. Krauss u. A. Neuhaus, ebenda 50, 333 [1941].

⁵⁾ A. Eucken: Lehrb. d. Chem. Physik II/2, Akadem. Verlags-Ges. Leipzig 1944.

⁶⁾ W. Krauss, Z. physik. Chem. B 39, 81 [1938].

⁷⁾ Referat zu einem Vortrag, diese Ztschr. 67, 446 [1949].

⁸⁾ W. Krauss u. A. Neuhaus, Z. physik. Chem. B 50, 333 [1941]. W. Krauss, Z. Elektrochem. 53, 320 [1949]. A. v. Nagel, ebenda 36, 754 [1930].