

# Erdalkali-Einfluß auf das Adsorptionsvermögen von Aluminiumoxyd gegenüber Kupferchlorid

Von Dr. H. GRASSHOF, Eschwege

Aus dem Chemischen Laboratorium der Firma M. Woelm, Eschwege

Bei der chromatographischen Adsorption von Kupferchlorid an Aluminiumoxyd mit einem Gehalt an Erdalkali in gegen Farbstoffe nicht austauschfähiger Form findet eine Umsetzung statt, wodurch auch bei extremem Waschen mit Wasser das Kupfer auf der Säule fixiert bleibt. Unabhängig hiervon beobachtet man als primären Vorgang eine physikalische bzw. chemische Adsorption.

Das Verhalten von anorganischen Salzen bei der chromatographischen Analyse ist im allgem. weniger übersichtlich als dasjenige organischer Verbindungen. Methylenblau und andere basische Farbstoffe werden bekanntlich in wäßriger Lösung nur an basischem Aluminiumoxyd durch Austausch adsorbiert, aber nicht an saurem Oxyd, das seinerseits nur saure Farbstoffe aufnimmt. Alkalifreies Aluminiumoxyd adsorbiert dagegen keine dieser Farbstoffe, ebenso sind in vielen Fällen bewährte alkalifreie Aluminiumoxyde *Woelm*<sup>1, 2)</sup>, das eine sehr kleine Menge Calcium enthält<sup>3, 4, 5)</sup>. Das Calcium liegt also in einer nicht gegen Farbstoffe austauschfähigen Form vor und wird auch gegen Alkaloide nicht ausgetauscht<sup>3)</sup>.

## Zur Austauschfähigkeit

Dagegen war es überraschend, daß *Umland* und *Werner Fischer*<sup>4)</sup> bei der Chromatographie von Kupferchlorid einen der eigentlichen Adsorption vorgeschalteten Kationenaustausch feststellten, bei dem nach extremem Auswaschen mit Wasser die dem Calcium äquivalente Menge Kupfer auf dem Aluminiumoxyd zurückblieb.

Wird alkalifreies Aluminiumoxyd *Woelm* in einer Säule erst mit Kupferchlorid-Lösung beladen und dann mit Wasser gewaschen, bleibt, wie Tabelle 1 unter Nr. 4 zeigt, ein bestimmter Anteil Kupfer auf der Säule zurück,

ringes Menge Kupfer zurück. Das alkaliarme Oxyd, das frei von Calcium ist, wurde durch Auswaschen des basischen Oxyds mit destilliertem Wasser<sup>6)</sup> erhalten, wobei trotz Anwendung einer extremen Menge die Methylenblau-Zahl<sup>2)</sup> von 35 nur auf 6 zurückging. Das basische Oxyd (Nr. 3) verhält sich dagegen ähnlich wie das alkalifreie, schwach calciumhaltige Oxyd (Nr. 4). Der beobachtete Effekt beruht also auf der Anwesenheit sowohl von Natrium in austauschfähiger Form<sup>7)</sup>, was den üblichen Anschauungen über Austausch entspricht, als auch von Calcium in nicht gegen Farbstoffe austauschfähiger Form.

In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, daß man den Effekt verstärken kann, wenn man dem alkalifreien Aluminiumoxyd feines Calciumcarbonat oder Magnesiumhydroxyd zumischt in den dem ursprünglichen Calcium-Gehalt des alkalifreien Oxydes ungefähr äquivalenten Mengen (Nr. 5 u. 6). Bei Zusatz der doppelten Menge Calciumcarbonat bleibt fast das gesamte Kupferchlorid (5 mmol) nach dem Waschen mit 15 l Wasser auf der Säule zurück.

Die letzte Spalte der Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Methylenblau-Zahlen, die, wenn man vom basischen und vom alkaliarmen Aluminiumoxyd absieht, sich trotz der Beimengungen kaum von Null unterscheiden. Prüft man dieses Verhalten in der Säule, so kommt man zu analogen Verhältnissen. Während das basische und das alkaliarme Aluminiumoxyd eine kurze, scharfe Zone ergeben, wird bei sämtlichen anderen Präparaten die ganze Säule mit Farbstoff erfüllt, der dann mit wenig Wasser wieder entfernt werden kann.

Aus diesen Befunden kann man ersehen, wie gut die organischen Farbstoffe geeignet sind, das Austauschvermögen von Aluminiumoxyden für chromatographische Zwecke festzulegen, da sie im Gegensatz zu anorganischen Salzen mit evtl. vorhandenen Beimengungen keine Umsetzung geben. Das Wort „Austausch“ scheint bei der Chromatographie der anorganischen Salze an Aluminiumoxyd ein etwas dehnbarer Begriff zu sein.

Die Säulen besaßen eine lichte Weite von 17,3 mm. Es wurden auf 50 g trocken eingefülltes Aluminiumoxyd 10 cm<sup>3</sup> m/10 Kupferchlorid-Lösung gegeben. Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen Calciumcarbonat bzw. Magnesiumhydroxyd wurden jeweils mit 35 g Oxyd trocken gleichmäßig vermischt und dann über 15 g Oxyd geschichtet. Zur Bestimmung des Kupfers wurde dieses mit verd. Schwefelsäure vom Aluminiumoxyd entfernt und nach Zusatz von Kaliumjodid mit Natriumthiosulfat-Lösung titriert bzw. als Sulfid gefällt und zum Oxyd verglüht.

Die Methylenblau-Zahl wurde nach *Hesse* u. a.<sup>2)</sup> bestimmt. Zur Calcium-Bestimmung wurden 10 g Oxyd in 80 cm<sup>3</sup> etwa n/10 Salzsäure über Nacht<sup>1)</sup> stehengelassen, gegen Methylrot mit Natronlauge neutralisiert, filtriert und mit 50 cm<sup>3</sup> etwa n/10 Ammoniumoxalat in der Hitze versetzt. Nach Filtration wurde der Niederschlag Chlor-frei gewaschen, in 200 cm<sup>3</sup> Wasser + 25 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1:4 gelöst und mit n/10 Kaliumpermanganat-Lösung titriert.

<sup>6)</sup> J. v. Eeuw, A. Lardon u. T. Reichstein, *Helv. chim. Acta* 27, 1292, Fußnote 2 [1944].

<sup>7)</sup> P. W. M. Jacobs u. F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* 41, 388 [1945].

Wasch- wasser	1 l		15 l		25 l	Methylen- blau- Zahl
	titr.	grav.	titr.	grav.	grav.	
sauer <i>Woelm</i>	0,8 0,6	0,5 0,7		0,4 0,4		0
alkaliarm	1,4	1,4 1,5		0,3 0,5		6
basisch <i>Woelm</i>	3,7 3,7	3,0 3,3	2,0	1,9 2,0		35
alkalifrei <i>Woelm</i>	3,7 3,4	3,2	2,9	2,4 2,5	2,2 2,2	0
alkalifrei + 1 Ca	4,8	4,6	3,7 3,8	3,8		1,3
alkalifrei + 1 Mg	4,2		3,5	3,9 3,7		1,3
alkalifrei + 2 Ca	5,0	4,7	4,6	4,6		1,3

Tabelle 1

nmol Cu pro 50 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die nach dem Waschen mit Wasser in der Säule zurückbleiben

der von der Menge des verwendeten Waschwassers abhängt. Nach Auswaschen mit 25 l Wasser wurde ein Wert von 2,2 mmol Kupfer pro 50 g erreicht, der dem durchschnittlichen Calcium-Wert 2,3 mmol pro 50 g befriedigend entspricht.

Es bleibt also, in Übereinstimmung mit *Umland* und *Fischer*, die dem Calcium äquivalente Menge Kupfer auf der Säule zurück.

Nach Tabelle 1 hält das saure und das alkaliarme Oxyd (Nr. 1 und 2) beim Auswaschen mit Wasser nur eine ge-

<sup>1)</sup> H. Grasshof, diese Ztschr. 63, 96 [1951].

<sup>2)</sup> G. Hesse, I. Daniel u. G. Wohleben, diese Ztschr. 64, 103 [1952].

<sup>3)</sup> H. Böhm u. H. Lampe, *Arch. Pharmaz., Ber. dtsh. pharmaz. Ges.* 284, 227 [1951].

<sup>4)</sup> F. Umland u. W. Fischer, diese Ztschr. 64, 600 [1952] und *Naturwiss.* 40, 439 [1953].

<sup>5)</sup> W. Neugebauer u. H. Schäfer, *Z. anorg. Chem.* 274, 281 [1953].

## Adsorptionseffekte

Gegenüber dem Austauscheffekt kann man die eigentliche Adsorption genauer erfassen, wenn man bei der Untersuchung in der Säule die Zonenlängen bestimmt, nachdem man auf 10 g Aluminiumoxyd 10 cm<sup>3</sup> m/10 Kupferchlorid-Lösung gegeben hat, ohne mit Wasser nachzuwaschen, Tabelle 2. (Die Säulen besaßen eine lichte Weite von 10,7 mm. Die Oxyde wurden mit Wasser eingeschlämmt).

	Zonenlänge cm
1. sauer Woelm .....	11,1
2. alkalarm .....	6,9
3. basisch Woelm .....	5,5
4. alkalifrei Woelm .....	6,6

Tabelle 2. Zonenlänge in cm bei 10 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> m/10 CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O

Während in Tabelle 1 das saure und das alkalarme, Calciumfreie Oxyd aus der Reihe fallen, was besonders deutlich beim Waschen mit 15 l Wasser hervorgeht, fällt in Tabelle 2 nur das saure Oxyd heraus. Da bei diesem die Zone sehr lang und schon fast alles Kupfer mit 1 l Wasser wieder auswaschbar ist (s. Tabelle 1), kann nur eine relativ schwache Adsorptionskraft vorhanden sein. Es dürfte sich also hier offenbar um eine rein physikalische Adsorption handeln.

Bei den anderen Präparaten sind die Unterschiede untereinander geringer und sollen wegen der nicht exakten Methode keine Beachtung finden. Wie schon früher erkannt wurde<sup>1)</sup>, macht es also nicht sehr viel aus, ob Natrium und Calcium vorhanden sind oder nicht. Die Zonen

sind jedenfalls in Vergleich zum sauren Aluminiumoxyd kürzer, es muß also noch eine weitere Adsorptionskraft vorhanden sein, die offenbar mindestens die natürliche Basizität des reinen Aluminiumoxyds zur Voraussetzung hat. Hierbei handelt es sich um den Effekt, den W. Fischer und Kulling<sup>8)</sup> den grundlegenden Vorgang bei der Chromatographie von Elektrolyten an reiner Tonerde bezeichnen. Diese chemische Adsorption wurde von Fricke und Schmäh an reinem Aluminiumoxyd festgestellt<sup>9)</sup> und von verschiedenen Seiten untersucht<sup>5, 8, 10-14)</sup>. Bei der Einwirkung von Kupferchlorid auf Aluminiumoxyd wurde von Fricke, Neugebauer und Schäfer das Verhältnis von physikalischer zu chemischer Adsorption ermittelt<sup>14)</sup>.

Das an reinem Aluminiumoxyd adsorbierte Kupferchlorid läßt sich durch Waschen mit viel Wasser wieder entfernen. Sind jedoch in der Tonerde Kationen mit stärker basischem Charakter als Kupfer in irgendeiner Form, z. B. als NaOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, vorhanden, geht das Chlor-Ion mit diesen bevorzugt ins Filtrat und das Kupfer bleibt auf dem Aluminiumoxyd unauswaschbar zurück. Wie die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, scheint auch bei Anwesenheit von Erdalkalien die chemische Adsorption im großen und ganzen der primäre Vorgang zu sein; den Austausch kann man dann als Folgereaktion auffassen.

Eingeg. am 15. Februar 1954 [A 568]

- <sup>8)</sup> W. Fischer u. A. Kulling, Naturwiss. 35, 283 [1948].
- <sup>9)</sup> R. Fricke u. H. Schmäh, Z. anorg. Chem. 255, 267 [1948].
- <sup>10)</sup> R. Fricke u. W. Neugebauer, Naturwiss. 37, 427 [1950].
- <sup>11)</sup> H. Schäfer u. W. Neugebauer, Naturwiss. 38, 561 [1951].
- <sup>12)</sup> J. D'Ans, G. Heinrich u. D. Jänchen, Chemiker-Ztg. 77, 240 [1953].
- <sup>13)</sup> H. Specker u. H. Hartkamp, Naturwiss. 40, 271 [1953].
- <sup>14)</sup> R. Fricke, W. Neugebauer u. H. Schäfer, Z. anorg. Chem. 273, 215 [1953].

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Die Atemalkohol-Bestimmung als analytische Aufgabe

Von Dr. K. GROSSKOPF

Aus der chemischen Abteilung des Drägerwerks Lübeck

Die Atemalkohol-Bestimmung nach dem Prüfröhrchenverfahren ist als Vorprüfung für die übliche Blutalkohol-Bestimmung geeignet. Die physiologischen Grundlagen und die Ausführung der Methoden werden beschrieben.

Die Möglichkeit, das „chromometrische“ Prüfröhrchenverfahren zur Alkohol-Bestimmung in der Ausatemluft zu verwenden, wurde schon in einem früheren Aufsatz<sup>1)</sup> erwähnt. Inzwischen haben verschiedene Gerichtsmedizinische Institute<sup>2-4)</sup> die Brauchbarkeit der Methode, die der besonderen Aufgabe angepaßt wurde, geprüft. Laves und Mitarb. beobachteten in Reihenuntersuchungen von mehr als 500 Personen, daß Blutalkohol-Werten von 0,3 ‰ oder mehr stets positive Prüfröhrchenwerte entsprechen. Das war wichtig, da Blutalkohol-Konzentrationen unter 0,3 ‰ im allg. „rechtsunerheblich“ sind<sup>5)</sup>. Die Verkehrspolizei erwägt, diese Prüfung des Alkoholgehaltes in der Ausatemluft als Vorprüfung zur laboratoriumsmäßigen Blutalkohol-Bestimmung einzuführen, damit der Polizist an Ort und Stelle objektiv entscheiden kann, ob eine Blut-Probenahme nötig ist oder nicht. In USA ist diese Methode der Alkohol-Bestimmung schon eingeführt, da eine Blutuntersuchung dort juristisch Schwierigkeiten macht. Die amerikanischen Literaturangaben, nach denen Atemalkohol-Werte

in der Regel innerhalb von 15% übereinstimmen mit den entsprechenden Blutalkohol-Werten<sup>6)</sup>, scheinen durchaus glaubwürdig.

## Physiologische Grundlagen der Atemalkohol-Bestimmung

Es gilt als sicher, daß sich der resorbierte Alkohol über den Blutweg so auf den ganzen Körper verteilt, daß sich zwischen den verschiedenen Organen und Körperflüssigkeiten ein Gleichgewicht einstellt, das charakteristisch ist für das betreffende Organ oder die Körperflüssigkeit. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Blutalkohol und Alveolarluft, die ohne wesentliche Verzögerung eintritt, unterliegt dem Henry-Dalton'schen Gesetz<sup>7)</sup>, d. h. für eine gegebene Temperatur ist der Löslichkeitskoeffizient unabhängig vom Teildruck bzw. der Konzentration des Alkohols.

Der Ostwald'sche Löslichkeitskoeffizient wird als Quotient

$$Q = \frac{c_{\text{Lösung}}}{c_{\text{Luft}}}$$

angegeben, worin  $c_{\text{Lösung}}$  in mg Alkohol/100 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit und  $c_{\text{Luft}}$  in mg Alkohol/l Luft eingesetzt sind.

<sup>7)</sup> Cushny, J. Physiol. 40, 17 [1910].

<sup>1)</sup> K. Grosskopf, diese Ztschr. 63, 306 [1951].  
<sup>2)</sup> E. Scheibe u. H. Frey, Klin. Wschr. 37, 817 [1953]. E. Scheibe, Vortrag Ges. klin. Med. Berlin, 26. 3. 1953.  
<sup>3)</sup> Laves, Vortrag Ärztl. Verein München, 7. 5. 1953.  
<sup>4)</sup> G. Ortl u. H. Tauber, Ärztl. Praxis 5, 11. 7. 1953.  
<sup>5)</sup> S. z. B. Smith-Popham: Canad. Med. Assos. J. 65, 325 [1951].