

5. The formations of oxonic acid from uric acid and from allantoic acid proceed over one or more open chain intermediates containing the uric acid positions 1-2-3-4(-5)-9-8-7 in this order. Such compounds could be allantoic acid (VIII) and the so far unknown hydroxy-allantoic acid (IX) and/or dehydro-allantoic acid (X).

6. The mechanisms of the peroxide and permanganate oxidations are similar. The latter degradation, however, can be carried out stepwise, whereby allantoic acid may be isolated as a secondary formation of a first step oxidation product.

Theodor Kocher-Institut der Universität Bern.

## 259. Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie I

von B. Erdem und H. Erlenmeyer.

(13. X. 54.)

Bei der anorganischen Papierchromatographie wurde gelegentlich beobachtet, dass, wenn auch nur ein Salz bzw. von diesem nur ein Ion zur Chromatographie gelangt, das Chromatogramm bei der Entwicklung mehrere Flecken erkennen lässt. So beobachteten *H. v. Hahn, E. Sorkin & H. Erlenmeyer*<sup>1)</sup> bei der Chromatographie von  $\text{Co}^{++}$  mit Butanol/Eisessig/Acetessigester/Wasser, dass die  $\text{Co}^{++}$ -Ionen drei dicht untereinander liegende, aber deutlich abgesetzte Farbflecken bilden. Als mögliche Deutung wurde angegeben, dass die drei Flecken durch drei verschiedenartig koordinierte Ionen des  $\text{Co}^{++}$  verursacht sein könnten.

Über ein besonders gut untersuchtes Beispiel für das Auftreten solcher „Multi-spots“ berichtet *A. S. Curry*<sup>2)</sup>, der beobachtete, dass Kalium- oder Natrium-mono- oder -dihydrogenphosphat bei der absteigenden Chromatographie in Pyridin/Essigester/Wasser oder auch in Butanol/Wasser zwei getrennte Flecken ergeben, während Ammoniumphosphat und freie Orthophosphorsäure diesen Effekt nicht zeigen. Weiter wurde festgestellt, dass Anzahl und Rf-Werte der entstehenden Flecken vom pH der angewandten Phosphatlösung abhängt.

Auf Grund dieser sowie einiger weiterer Versuche spricht *Curry* die Vermutung aus, dass der am schnellsten wandernde Fleck dem Ion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  zukommt, der mittlere dem Ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  und der langsame dem Ion  $\text{PO}_4^{3-}$ .

<sup>1)</sup> Exper. 7, 258 (1951).

<sup>2)</sup> Nature 171, 1026 (1953).

Mit dieser Vorstellung wurde angenommen, dass im Chromatogramm die zu erwartende Einstellung des Gleichgewichtes



verzögert ist. Während bei  $\text{Co}^{++}$ -Komplexen an relativ hohe Beständigkeitsskonstanten gedacht werden kann, ist für das Gleichgewicht (1) eine solche verzögerte Einstellung nicht zu erwarten.

Zur weiteren Abklärung der Gleichgewichtsverhältnisse und des Trennungsmechanismus im Chromatogramm machte *Curry* noch Versuche mit Substanzen, die mit radioaktivem P indiziert waren, d. i. mit einem Gemisch von  $\text{H}_3^{32}\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{H}^{31}\text{PO}_4$ . Beim Chromatographieren dieses Gemisches erhielt er zwei getrennte Flecken, die beide eine deutliche Radioaktivität zeigten. Daraus schliesst er, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen der als  $\text{H}_2^{32}\text{PO}_4'$  vorliegenden Phosphorsäure und dem  $\text{H}^{31}\text{PO}_4''$  in wässriger Lösung schnell erfolgt. Es ist demnach mit der Möglichkeit zu rechnen, dass unter den Bedingungen der Chromatographie Gleichgewichtseinstellungen verzögert werden. *A. S. Curry* vermutet: „... this double spot phenomenon does mean, that, where polyvalent ions are encountered, it is possible that multi-spots may be obtained“<sup>1)</sup>.

Es stellt sich somit die Frage nach der Besonderheit der Verhältnisse, die in einem „Papierchromatogramm“ vorliegen.

Um für eine Diskussion weitere Unterlagen zu gewinnen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt.

Nach *J. Bjerrum*<sup>2)</sup> muss man vermuten, dass bei den Metall-Ammin-Komplexen die Komplexbildung stufenweise erfolgt<sup>3)</sup>. Eine solche Lösung enthält demnach in Abhängigkeit von der  $\text{NH}_3$ -Konzentration mehrere koordinationschemisch verschiedene Partikeln, die sich durch wechselnden Gehalt von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der Koordinationsphäre unterscheiden.

Um zu erfahren, ob es gelingt, solche verschiedenartige komplexe Cadmium-Ionen papierchromatographisch zu trennen, wurden Cadmiumacetat-Lösungen mit  $\text{NH}_3$  versetzt und unter Zusatz verschiedener Lösungsmittel aufsteigend chromatographiert<sup>4)</sup>, wobei im entwickelten Chromatogramm das  $\text{Cd}^{++}$  mit Quercetin<sup>5)</sup> sichtbar gemacht wurde.

Eine Aufspaltung des Cd-Fleckens war besonders deutlich in dem System Cadmiumacetat-Ammoniak-Wasser-Propanol zu beobachten. Bei Variation der  $\text{NH}_3$ -Konzentration fanden wir, dass, wenn eine Lösung Propanol: 2-n.  $\text{NH}_4\text{OH}$  60:40 verwendet wurde, eine deutliche Aufspaltung in drei Flecken stattfindet. Die scharf abgezeichneten Flecken von ungefähr gleichem Umfang haben die Rf-Werte 0,84, 0,38, 0,16 (Fig. 1.)<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Über weitere Fälle des Auftretens von Multispots siehe *C. S. Hanes & F. A. Isherwood*, Nature **174**, 1107 (1949); *C. H. Hassall & S. L. Martin*, Soc. **1951**, 2766; *D. H. Paterson & L. M. Reincke*, Am. Soc. **72**, 3598 (1950).

<sup>2)</sup> *J. Bjerrum*, Metal Amine Formation in Aqueous Solution, Kopenhagen 1941; s. a. *G. Schwarzenbach*, Z. angew. Ch. **62**, 218 (1950).

<sup>3)</sup> S. hierzu *Yvette Wormser*, Bl. **1954**, 387.

<sup>4)</sup> Es wurde Whatman-Papier Nr. 1 verwendet.

<sup>5)</sup> *A. Weiss & S. Fallab*, Helv. **37**, 1253 (1954).

<sup>6)</sup> Die gleichen Farbstufen traten auch beim normalen Tüpfeln eines  $\text{Cd}^{++}\text{-NH}_3$ -Fleckens mit Quercetin als Zonen in Erscheinung.

Um sicherzustellen, dass alle drei Flecken Cadmium-haltig sind, wurden sie aus dem Chromatogramm ausgeschnitten, eluiert und das Cd<sup>++</sup> mikrochemisch mit Rubidiumchlorid nachgewiesen.

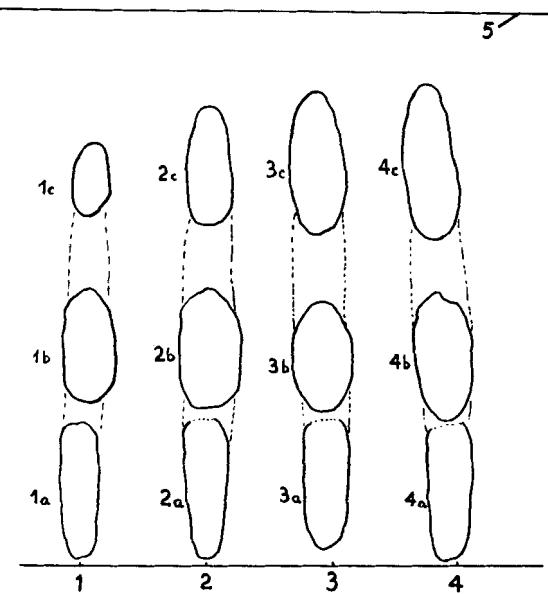


Fig. 1.

Laufzeit 14 Stunden.

Sprühmittel:  $\alpha$ ) Quercetin;  $\beta$ ) 12-proz. NH<sub>3</sub>.

		Gew. Licht	UV.
1 ca. 30γ Cd-acetat	1a—4a	schwach gelb	gelbbraun
2 „ 50 „	1b—4b	zitronengelb	leuchtend gelb
3 „ 75 „	1c—4c	braun	dunkelviolett
4 „ 100 „			
5 Lösungsmittelfront			

Es ist nicht leicht, begründete Vorstellungen über die zu solchen „Multi-spots“-Aufspaltungen führenden Reaktionen zu erhalten. Benutzt man für eine Diskussion die koordinationschemische Betrachtungsweise, so wäre von der Überlegung auszugehen, dass die für die chromatographischen Effekte verantwortlichen Gleichgewichte resultieren aus Übergängen der zentralen Ionen (Cd<sup>+2</sup> bzw. P<sup>+5</sup>) aus einem Koordinationsbereich in einen andern. Berücksichtigt man weiter die Feststellung von *A. S. Curry*, der bei Verwendung von mit radioaktivem Phosphor indizierten Ionen in wässriger Lösung eine sehr schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen Ionen der Phosphorsäure beobachten konnte, während im Chromatogramm, wie die Aufspaltung zeigt, eine Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung anzunehmen ist, so würden diese Beobachtungen darauf hinweisen, dass bei den zur Chromatographie

führenden Gleichgewichten nicht nur ein Übergang des zentralen Ions aus dem „Koordinationsbereich“ der stationären Phase in den „Koordinationsbereich“ des Lösungsmittels erfolgt, da sonst im letzteren zumindest das Gleichgewicht sich sehr rasch einstellen würde.

Um eine Arbeitshypothese zu gewinnen, kann man von der Vorstellung ausgehen, dass die Reaktionen sich ausschliesslich im Koordinationsbereich der Grenzfläche des Papiers abspielen, so dass die bei der Entwicklung des Chromatogramms zu beobachtende Wanderung als eine zweidimensionale Bewegung in der aus den Grenzflächenmolekülen des Papiers aufgebauten „Koordinationsfläche“ zu verstehen wäre. Für adsorbierte Partikeln hat nun *M. Volmer* gezeigt, dass sie eine zweidimensionale bewegliche Schicht ausbilden können<sup>1)</sup>), wobei die Partikeln in der Adsorptionsschicht eine Wärmebewegung zeigen, d. h. „es findet eine Verschiebung der adsorbierten Molekülen statt, während die Moleküle der Unterlage nur um ihre Gleichgewichtslage Schwingungen ausführen können. Durch das Hinausschwingen der Moleküle der festen Unterlage sind nun Zusammenstösse mit den adsorbierten Molekülen bedingt, die eine jedesmalige Richtungsänderung zur Folge haben. Die Ausbreitung erhält dadurch Ähnlichkeit mit der Diffusion in Lösungen und in Gasen“<sup>2)</sup>).

Zu den interessanten Versuchen über die Wanderung von adsorbierten Benzophenon-Molekülen auf Glasflächen schreibt *Volmer* in einem Bericht<sup>3)</sup>: „... Those molecules which are not yet finally condensed but only adsorbed, can migrate on the surface by virtue of thermal motion, but they cannot at once leave the surface because they are bound by the energy given off in the form of heat of adsorption.“

Man kann weiterhin vermuten, dass zwischen den in einer solchen beweglichen zweidimensionalen Adsorptionsschicht sich befindenden Partikeln die Gleichgewichtseinstellungen – die in echten Lösungen rasch erfolgen – verzögert sind.

Als Hinweis dafür, dass eine solche die in der Grenzfläche des Papiers vorhandenen Koordinationsstellen berücksichtigende Interpretation möglich ist, kann die Beobachtung bewertet werden, dass, wenn man auf einem nicht vorbehandelten *Whatman*-Filterpapier (Nr. 1)  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{K}^+$ -Ionen laufen lässt, diese die im Papier vorhandenen  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen vor sich hertreiben, d. h. augenscheinlich diese  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen aus der Koordinationsfläche des Papiers verdrängen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. *K. Spangenberg*, „Wachstum und Auflösung der Kristalle“ in Handb. d. Naturwiss., 2. Aufl., Jena 1934, Bd. 10, 377; *H. Seifert*, Fortschr. Miner., Krist., Petr. **20**, 354/55 (1936). Über Grenzflächendiffusion s. a. *J. A. Hedvall*, Einführung in die Festkörperchemie, Braunschweig 1952, S. 63/64. Vgl. auch *H. Seifert*, in *Gomer & Smith* Structure and Properties of solid Surfaces, Chicago 1953, S. 338.

<sup>2)</sup> *M. Volmer & G. Adhikari*, Z. physikal. Ch. **119**, 46 (1926).

<sup>3)</sup> Transact. Faraday Soc. **28**, 359 (1932).

<sup>4)</sup> *H. Seiler, E. Sorkin & H. Erlenmeyer*, Helv. **35**, 120 (1952).

Rechts und links von der Laufbahn der Alkali-Ionen bleiben die  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen im Papier, weil sie nicht verdrängt werden, bei einer solchen Chromatographie an ihrem Platz, was zeigt, dass das Lösungsmittel allein die Ablösung der  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen nicht verursacht.

### Zusammenfassung.

Es wurden mit  $\text{NH}_3$ -haltigen Cadmiumacetatlösungen im Papierchromatogramm Aufspaltungen bis zu 3 Flecken (Multipots) erhalten.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

## 260. Zur Mischadsorption von Radon an Aktivkohle mit verschiedenen Trägergasen

von O. Gubeli und M. Störi.

(31. VIII. 54.)

Die Radiumemanation als Spurengas eignet sich dank ihrer günstigen analytischen Erfassungsgrenze besonders gut zu Untersuchungen auf den Gebiete der Gasadsorption.

Da die Handhabung des reinen Gases aus technischen Gründen nicht möglich ist, wird man bei der Untersuchung der Adsorptionsverhältnisse stets auch ein Begleitgas – in den meisten Fällen Luft – mitberücksichtigen müssen. Es liegt somit stets der Spezialfall einer Mischgasadsorption vor mit einem inaktiven Gas als Trägergas für das  $\alpha$ -strahlende Radon, welches in nachstehenden Messungen mit Partialdrücken zwischen  $10^{-12}$  und  $10^{-15}$  Atmosphären auftritt.

In grundlegenden Arbeiten stellten *A. Becker & K. H. Stehberger* 1929<sup>1)</sup> fest, dass ein im Druckgebiete des radioaktiven Gaspartners auftretendes Gas bei seiner Adsorption dem *Henry'schen* Verteilungsgesetze gehorche. Erst 1937 wies *W. Siebert*<sup>2)</sup> auf den Einfluss des Begleitgases hin. Messungen an einem Silicagel bei  $-80^\circ$  ergaben, dass der Adsorptionskoeffizient von Radon umgekehrt proportional zu den Siedepunkten der Begleitgase Luft,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und Edelgase sei.

Der Adsorptions- oder Verteilungskoeffizient  $\gamma$  charakterisiert den Gleichgewichtszustand der Radonverteilung im geschlossenen System zwischen Gasraum und Adsorbens.  $\gamma$  ist definiert als

$$\gamma_{\text{Rn}} = \frac{\text{Rn}_{\text{Ads}}/\text{G}_{\text{Ads}}}{\text{Rn}_{\text{Gasph}}/\text{V}_{\text{Gasph}}} = \frac{\text{Rn}_{\text{Ads}}}{\text{Rn}_{\text{Gasph}}} \cdot \frac{1}{\text{G}_{\text{Ads}}} \cdot \text{V}_{\text{Gasph}}$$

$\text{Rn}_{\text{Ads}}$  = Anzahl adsorbiert Radoneinheiten  
 $\text{Rn}_{\text{Gasph}}$  = Anzahl Radoneinheiten im Gasraum  
 $\text{G}_{\text{Ads}}$  = Gewicht des Adsorbens in g  
 $\text{V}_{\text{Gasph}}$  = Volumen der Gasphase in  $\text{cm}^3$

<sup>1)</sup> Ann. Phys. (5) 1, 529 (1929).

<sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. A 180, 169 (1937).