

Anorganische Chromatographie.

Die großen Erfolge der chromatographischen Adsorptionsanalyse in der organischen und physiologischen Chemie der letzten Jahre [vgl. z. B. den Bericht von G. Hesse, Z. angew. Chem. 49, 315 (1936)] haben uns veranlaßt, dieses Verfahren auch auf das analytische Urproblem, die Trennung anorganischer Ionen, anzuwenden. In einfachen Systemen läßt sich tatsächlich der Analysengang durch eine einmalige Adsorption weniger Zehntel Kubikzentimeter ersetzen. Die Technik ist die übliche (s. l. c.): Zunächst wird die Mischung auf die angefeuchtete Säule des Adsorbens aufgegossen („adsorbiert“), dann wird durch eine Waschlösung das Adsorptiv „heruntergewaschen“ und dadurch die Trennung verschärft. Nötigenfalls kann man dann die Schichten durch Überführung in eine schwerlösliche Verbindung vor weiterer Verwaschung sichern („fixieren“). Schließlich werden sie durch einen geeigneten „Entwickler“ in sichtbar gefärbte Verbindungen übergeführt. Der allgemeinst verwendbare Entwickler ist Ammoniumsulfid, da sich auf der Säule auch die schwarzen Sulfide durch ihren Farbton unterscheiden lassen. Zur Entwicklung von kationischen Adsorbaten ist es notwendig, daß das entwickelnde Anion schwächer adsorbierbar ist und daher rascher durch die Säule läuft; bei der Säuretrennung gilt entsprechend das Umgekehrte.

Aus neutralen wässrigen Lösungen (wir verwandten Nitrate) scheiden sich die üblichen Kationen auf Al_2O_3 verschiedener Herstellungen in folgender Reihe von oben nach unten ab: Sb^{+++} , Bi^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} , UO_2^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} , Cu^+ , Ag^+ , Zn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} . Besondere Versuche zeigen, daß diese Reihenfolge bei allen Kombinationen der genannten Ionen identisch ist und, auch durch die Anwesenheit anderer Anionen als Nitrat nicht geändert wird.

An einigen Stellen der Reihe ist die Nachbarschaft so eng, daß nur eine schlechte Trennung erfolgt, so bei Cr^{+++} - Fe^{+++} , Fe^{+++} - UO_2^{++} , UO_2^{++} - Pb^{++} , und besonders bei Co^{++} - Cd^{++} und Cd^{++} - Ni^{++} . Bei Co^{++} - Ni^{++} ist gerade noch eine Trennung erkennbar. In manchen Fällen macht der stark basische Charakter des Adsorbens Schwierigkeiten: So läßt sich einwertiges Hg^+ nicht als solches adsorbieren, weil es auf der Säule zu Hg^{++} und Hg^{2+} disproportioniert wird. Neutrale Lösungen von Mn^{++} und Ag^+ geben auf der Säule schon beim Eintritt Ag und MnO_2 . Dieser basische Charakter äußert sich auch darin, daß $Pb(OH)_2$, durch Fixierung von Pb^{++} mit NH_3 entstanden, durch Brom sofort oxydiert wird, oder daß Berlinerblau (mit K_4FeC_6 fixiertes Fe^{+++}) durch H_2S rasch zersetzt wird.

Oft lassen sich Trennungen, die wegen großer Nachbarschaft oder chemischer Wechselwirkung an sich unmöglich sind, durch den Kunstgriff der Beimengung eines in der Reihe zwischen den gesuchten Komponenten stehenden Elements doch ermöglichen. So werden Ag^+ und Mn^{++} in Anwesenheit überschüssigen Zn^{++} oder Cd^{++} glatt getrennt, ebenso verbessert Zn^{++} die Trennung von Ag^+ und Cd^{++} .

Bemerkenswert ist, daß überschüssige freie Säure, also H^+ , sich wie ein Metall verhält, das stärker als die meisten andern adsorbiert wird. In Anwesenheit freier Säure bleibt über den Metallionenringen ein weißer Ring. Nach Adsorption freier Säure allein läßt sich die Grenze dieser sauren Zone gegen die basische Restsäule durch Indikatoradsorption scharf sichtbar machen. Sb^{+++} und Bi^{+++} lassen sich nicht scharf von H^+ trennen, da sie schon bei schwach saurer Reaktion als basische Salze ausfallen.

Auch dem Al^{+++} -Ion läßt sich in der Adsorptionsreihe auf Al_2O_3 ein ganz bestimmter Platz zwischen Pb^{++} und Cu^+ zuordnen, was für die Deutung der Adsorptionsvorgänge von Wichtigkeit ist.

Diese Adsorptionsreihe der rein wässrigen Ionenlösungen (Aquo-Komplexe) erfährt eine völlige Umstellung, wenn man zu den ammoniakalischen Lösungen (Ammin-Komplexen) übergeht. Aus diesen werden die Ionen in der Reihenfolge: Co^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Cu^+ , Ni^{++} , Ag^+ adsorbiert. Durch Zusatz von NH_3 wird also die Adsorption der stärksten Komplexbildner erschwert. In ammoniakalischer Lösung läßt sich die Trennung von Co^{++} und Ni^{++} einwandfrei durchführen. Wieder anders wird die Abstufung bei Adsorption aus alkalischer Tartratlösung (Tartrato-Komplexe). Die Reihe lautet hier: (Mn^{++} , Cd^{++} , Zn^{++} , Co^{++} , Ni^{++}) Pb^{++} , Cu^+ , Bi^{+++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} . (Die Elemente in der Klammer sind voneinander fast nicht trennbar.) Natürlich muß als Waschlösung bei der Ammin-trennung NH_3 , bei der Tartrat-trennung alkalische Tartrat-lösung verwandt werden.

Eine praktische Anwendbarkeit der Ionenchromatographie liegt u. a. im Nachweis spurenhafter Beimengungen von in der Adsorptionsreihe oben stehenden Elementen neben weiter unten stehenden. So läßt sich Fe^{+++} aus 0,2 ccm $\frac{1}{10000}$ molarer Lösung, d. h. in einer Menge von etwa 1 γ , durch Entwicklung mit K_4FeC_6 noch neben anderen Metallen in 1-molarer Lösung, wie Cu^+ oder Co^{++} , nachweisen, ebenso 1 γ Cu^+ in 1 m Cd^{++} oder Co^{++} . Eine weitere erprobte Anwendung ist die mühelose extreme Reinigung schwach adsorbierbarer Reagentien von stark adsorbierbaren verunreinigenden Ionen, falls Al^{+++} nicht unerwünscht ist.

Die p_H -Messungen, die wir begonnen haben, zeigen, daß Al_2O_3 auf die durchfließenden Lösungen als alkalischer Puffer wirkt. Das erklärt, warum die vier dreiwertigen Elemente mit sehr schwer löslichen Hydroxyden in der Reihe ganz oben stehen. Neben dieser Ausfällung sind aber für die Spezifität bei den übrigen, stärker basischen Elementen offenbar ganz spezifische Kräfte, wohl die Affinität der Aluminatbildung, maßgebend.

Die Versuche werden fortgesetzt, besonders auch die begonnenen über Anionentrennung und das Verhalten anderer Adsorbentien.

München, Chem. Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften, den 17. Dezember 1936.

GEORG-MARIA SCHWAB. KURT JOCKERS.

Besprechungen.

SCHIEGMANN, GÜNTHER, Die Chemie der natürlichen und künstlichen organischen Farbstoffe. Leipzig: Leopold Voss 1936. 136 S. 12 cm \times 20 cm. Preis geb. RM 7.20.

Nach dem Vorworte des Verfassers wurde das Buch wegen des ihm fühlbar gewordenen Bedürfnisses geschrieben, Studierenden und Chemikern, die sich nicht besonders im Farbstoffgebiet betätigen, eine zur Einführung in das Gebiet geeignete Zusammenstellung des wichtigsten Materials zu geben. Ferner sollte es auch mehr, als es den schon bestehenden umfangreicheren Werken über Farbstoffchemie möglich ist, der Finanzkraft dieses Leserkreises angepaßt sein.

Wie man beim Vergleich des vorliegenden mit älteren Büchern über Farbstoffchemie sofort erkennen wird, können für die Art ihrer Abfassung verschiedene Gesichtspunkte in den Vordergrund treten. Man kann Farbstoffchemie durchaus als Teilgebiet der angewandten oder technischen Chemie behandeln, wobei Dinge, die den rein wissenschaftlich oder theoretisch eingestellten Chemiker wesentlich interessieren, zurück-

gestellt werden. Von diesem Standpunkt aus kann man verzichten auf die Erörterung der gerade bei den Verbindungen mit Farbstoffcharakter häufig auftretenden Fragen valenztheoretischen Gepräges, ebenso auf den Versuch vertieften Eindringens in die Problematik des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Farbe der organischen Verbindungen, auf die theoretische Behandlung der Färbereivorgänge, besonders aber auf die dem technischen Farbstoffchemiker ganz fernliegenden Dinge, wie die Beziehungen farbiger Naturstoffe zu anderen biologisch interessierenden Stoffen. Man kann ebenso aber auch versuchen, in erster Linie das Verständnis für die angedeuteten theoretischen Dinge zu wecken, dagegen die Zahl der aufzuführenden Einzelfarbstoffe auf ein Mindestmaß beschränken bzw. auf größere Werke verweisen. Man kann auch fragen, ob die gleichartige und gleichwertige Behandlung von natürlichen und künstlichen Farbstoffen in einem Buche heute zweckmäßig oder gar notwendig ist. Wenn auch die Erforschung der natürlichen Farbstoffe für die Entwicklung der heutigen Farbstofftechnik auf einigen