

KANTAN, B. S., u. V. KRISHNAN, J. Indian Chem. Soc. **27**, 34 (1950). — (51) SRIKANTAN B. S., u. C. N. VENKATCHACHALLUM, J. Indian Chem. Soc. **30**, 167 (1953). — (52) STEVENS, H. M., *Analyt. Chim. Acta* **16**, 435 (1957). — (53) STRAIN, H. H., u. J. C. SULLIVAN. *Analyt. Chemistry* **23**, 816 (1951). — (54) SURAK, J. G., u. R. J. MARTINOVICH, J. Chem. Education **32**, 95 (1955).
 (55) WIELAND, T., u. A. BERG, *Angew. Chem.* **64**, 418 (1952).
 (56) YOSHINO, Y., u. M. KOJIMA, *Japan Analyst* **4**, 311 (1955).

XVIII. Dritte Hauptgruppe (B, Al, Ga, In, Tl³⁺).

1. Bor.

Die Anwendung der Gaschromatographie auf Borhydride wurde von KAUFMAN et al. (11) beschrieben.

a) Adsorption.

Borsäure wurde von FLOOD und RISBERG (7) auf mit Kurkuma imprägniertem Papier durch Kapillaranalyse nachgewiesen.

b) Ionenaustausch.

KUNIN und MYERS (16) zeigten, daß Borsäure nicht auf Amberlite IR-4B adsorbiert wird, da infolge der geringen Ionisierung der Borsäure praktisch keine Borationen vorhanden sind.

c) Verteilung.

LACOURT et al. (17) trennten Silikat, Borat und Molybdat mit Aceton + + 5 Vol.-% konz. Salzsäure in einer mit Butan-2-on (+ 5% konz. Salzsäure) gesättigten Atmosphäre. Hierauf wurde Borat kolorimetrisch (Farbreaktion mit Karmin und konz. Schwefelsäure) mit einer Fehlergrenze von $\pm 3\%$ bestimmt. QUENTIN entwickelte eine papierchromatographische Methode zur Bestimmung von Bor in Mineralwässern. B, Ag, Hg und Pb wurden von MUTO (26) mit Wasser-Äthanol (1 : 4) getrennt, das Bor mit Kurkuma und die Metalle mit H₂S nachgewiesen. Die R_F -Werte nehmen in der Reihenfolge B-Ag-Pb und Hg₂²⁺ ab. (S. auch TAMURA und MIYAZAKI (36).] NUNES DA COSTA und GUEDES DE CARVALHO (28) untersuchten die Möglichkeit, Polyborate auf Papier zu trennen. Sie sind der Ansicht, daß ein reversibles Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Boraten immer nur einen Fleck ergibt, der je nach dem pH-Wert auch ein anderes Borat darstellen könnte, so daß kaum eine eindeutige Zuordnung möglich ist. In derselben Arbeit (28) wurden auch Heteropolyborsäuren untersucht.

d) Papierelektrophorese.

In 2%igem Ammoniumcarbonat trennt sich Borat von zahlreichen anderen Anionen (s. Tab. 27, Kap. III). Es sei hervorgehoben, daß Borat wahrscheinlich von Hydroxylgruppen des Papierses komplex gebunden wird und deshalb langsamer als andere Anionen wandert. Boratpuffer werden in der Papierelektrophorese bei der Trennung von Hydroxyverbindungen, Zuckern usw. verwendet.

In einem Analysengang für Anionen wurde von NAKANO und SHIMADA (27) auch Borat mit einbezogen.

2. Aluminium.

a) Ionenaustausch.

Trennungen des Al von Fe, Co und Ni wurden schon auf S. 124 erwähnt. Wie bereits dort hervorgehoben, bildet Al³⁺ mit Salzsäure keine Komplexe und kann infolgedessen leicht von allen komplexbildenden Metallen getrennt werden. HORTON und THOMASON (10) benützen dieses Prinzip, um Al von Cu, U, Sn und Pb zu trennen, indem sie eine 9-n salzsaure Lösung auf Dowex-1 gießen und mit Salzsäure der gleichen Konzentration nachwaschen.

Die Trennungen von Al und Cu durch ÖHLMANN (29) und durch RYABCHIKOV und BUKHTIAROV (32) sowie die Trennung von Al und Zr [USTENKO und GUREEVA (37), FREUD und MINER (8)] wurden schon in anderen Kapiteln erwähnt. KRAUS et al. (15) trennten Al, In, Ga und Tl, wie aus Abb. 60 (s. S. 145) hervorgeht.

α) Ionenaustauschpapier.

Auf Dowex-50-Papier kann man Al und Zr mit 2-n Salzsäure und Ti, Fe und Al mit 0,5-n Salzsäure trennen. Im letzteren Fall ist aber eine längere Entwicklungszeit nötig (24).

b) Verteilung.

Fe³⁺, Al³⁺ und Cr³⁺ wurden von BURSTALL et al. (5) mit Eisessig-Methanol (75 : 25) getrennt. Die zu untersuchende Lösung wird in 5-n Salzsäure aufgetragen und getrocknet. Al und Fe können nach Besprühen mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Alizarin und anschließender Behandlung mit Ammoniakdämpfen nachgewiesen werden. Auf einem Teil des entwickelten Streifens wird Cr³⁺ mit Na₂O₂ zu Chromat oxydiert und als solches mit Benzidin in Eisessig nachgewiesen. Cr³⁺, Al³⁺ und Zn²⁺ werden von POLLARD et al. (30) mit Butanol-Eisessig-Acetessigester-Wasser (50 : 10 : 5 : 35) getrennt. Die *R_F*-Werte finden sich in Tab. 11, Kap. III. Der Nachweis erfolgt durch Feststellung der Fluoreszenz unter der UV-Lampe nach Besprühen mit geeigneten Reagenzien wie etwa 8-Hydroxychinolin.

Fe, Ti, Al und V konnten von LACOURT et al. (19) durch zweidimensionale Entwicklung (Aceton in einer, 6,5-n Ameisensäure in der zweiten Richtung) getrennt und in Mikromengen kolorimetrisch bestimmt werden [s. hierzu auch LACOURT et al. (18, 20, 21)]. Eine Trennung von Be, Al und Fe wurde von RAO und SHANKAR (31) angegeben, die mit Methyläthylketon-konz. Salzsäure (85 : 15) absteigend entwickeln und Al und Be durch ihre Fluoreszenz nach Besprühen mit Oxin nachweisen. Eine Analysenmethode für Aluminiumlegierungen geben VENTURELLO und GHE (38) an, die hierfür die Rundfiltermethode (s. S. 33) unter Verwendung von n-Butanol-2-n-Salzsäure (1 : 1) benützen. Al in Gummilatem wird von BERNAL und BOUCHER (3) bestimmt.

Trennungen von Be sind auch auf S. 67 (Tab. 12) erwähnt. Eine quantitative Bestimmung von Al in Fe durch Trennung auf einer Cellulosesäule wurde von BISHOP (4) ausgearbeitet.

c) Papierelektrophorese.

Al wandert in 1%iger Zitronensäure bei 300 V in 45 Minuten 30 mm (22), während Th, Sc, Fe(III) und Bi 5 mm, Zn 47 mm, hingegen viele seltene Erden (Sm, Nd, Pr) auch etwa 30 mm wandern.

STRAIN und SULLIVAN (35) trennen eine Mischung von Fe, Co, Ni und Al mit 0,01-m Weinsäure-0,005-m-Dimethylglyoxim in 4-m wäßriger Ammoniaklösung als Elektrolyt. Die quantitative Bestimmung durch Elektrophorese und nachfolgende Messung der Zonenlängen wurde von MAKI (25) untersucht.

3. Gallium, Indium und Thallium.

a) Adsorption.

Die auf S. 60 für Aluminiumoxyd angegebenen Adsorptionsreihen enthalten auch Thallium.

b) Ionenaustausch.

KRAUS et al. (15) zeigten durch Gleichgewichtsstudien an Dowex-1, daß die Stabilität der Chlorokomplexe von Ga, In und Tl(III) sehr verschieden ist, was auch bei papierchromatographischen Studien beobachtet werden konnte. Abb. 60

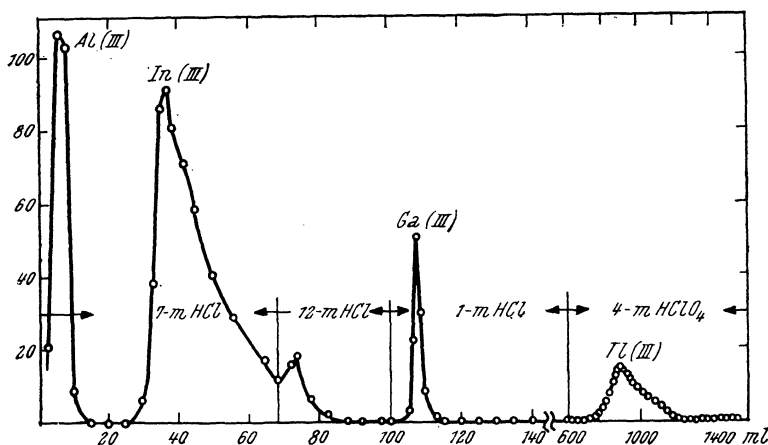


Abb. 60. Trennung von Al, Ga, In und Tl auf einer Dowex-1-Säule (20 cm Höhe, 0,7 cm Durchmesser) bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,3 bis 0,8 ml/min (15).

zeigt die von KRAUS et al. (15) ausgearbeitete Trennung durch Elution mit Salzsäure verschiedener Konzentrationen. Tl^{3+} bildet einen sehr starken Chlorokomplex, der nicht mit Salzsäure eluiert werden kann, sondern nur mit Perchlorsäure. Mit Bromwasserstoffsäure als Elutionsmittel wurde Ga von anderen Elementen getrennt [HERBER und IRVINE (9)]. KLEMENT und SANDMANN (12) beschreiben eine Trennung von Ga und In auf Dowex-50 mit verdünnter Salzsäure. KORKISCH und HECHT (14) trennen Ga und Fe(III) auf Amberlite IRA-400 mit Rhodanid als Komplexbildner, ALIMARIN und TSINTSEVICH (1) Ga von Zn in Form ihrer Tartrate.

SCHUFLE und EILAND (33) studierten Gleichgewichtsverhältnisse bei Indiumhalogenid-komplexen mit Hilfe des Austauschers Amberlite IR-120 bei konstantem pH (3,8) und konstanter Ionenstärke. Die Verteilung des Indiums zwischen wäßriger Phase und Ionenaustauscher wurde mit Hilfe des Isotops ^{114}In ermittelt.

c) Verteilung.

Die Trennung von Al, Ga, In und Zn, zuerst von ARDEN et al. (2) beschrieben, kann mit Butanol-Salzsäure ausgeführt werden, wie aus der Tab. 12

(Kap. III) zu entnehmen ist; ebenso erfolgt auch die Trennung Ga³⁺, In³⁺ und Tl³⁺. In Butanol-Bromwasserstoffmischungen wandert In³⁺ rascher als Ga³⁺ (s. Tab. 18, Kap. III).

SLAMA und LADENBAUER (34) verwendeten Butanol-Eisessig-Äthylacetat-Wasser (50:10:5:35), um Ga von Fe, Al und Ti zu trennen. Trägerfreies ¹¹³Sn wurde von In mit Butanol-Salzsäure getrennt (23). Zur spezifischen Trennung von Tl³⁺ scheint Amylalkohol-Salzsäure besser geeignet zu sein als Butanol-Salzsäure. Diese Mischung wurde von DILLER und REX (6) sowie von KLIFFMÜLLER (13) speziell für toxikologische Zwecke, nämlich zum Nachweis von Tl im Harn, empfohlen. Dazu (13) wird nach Zerstören der organischen Substanzen TlCl₃ mit Äther extrahiert, chromatographiert und nach Entwicklung des Chromatogramms (Butanol mit n-Salzsäure gesättigt) mit Rhodamin B (0,05%ige Lösung in konz. Salzsäure) nachgewiesen.

d) Papierelektrophorese.

Tl³⁺ wandert in 0,5-n Salzsäure sowie in 5%iger Bromwasserstoffsäure anionisch, wahrscheinlich als TlX₄⁻. Dies ermöglicht zahlreiche Trennungen von kathodisch wandernden Substanzen. Unseres Wissens wurden In und Ga noch nicht elektrophoretisch untersucht.

Literatur.

- (1) ALIMARIN, I. P., u. E. P. TSINTSEVICH, *Zavodskaya Lab.* **11**, 1276 (1956); zitiert nach *Chem. Abstr.* **51**, 4871 (1957). — (2) ARDEN, T. V., F. H. BURSTALL, G. R. DAVIES, J. A. LEWIS u. R. P. LINSTEAD, *Nature* **162**, 691 (1948).
- (3) BERNAL, E. D., u. M. BOUCHER, *Rev. gen. Cautch.*, Fr., **33**, 893 (1956). — (4) BISHOP, J. R., *Analyst* **81**, 291 (1956). — (5) BURSTALL, F. H., G. R. DAVIES, R. P. LINSTEAD u. R. A. WELLS, *J. Chem. Soc. (London)* **1950**, 516.
- (6) DILLER, H., u. O. REX, *Z. analyt. Chem.* **187**, 241 (1952/53).
- (7) FLOOD, H., u. E. RISBERG, *Tidsskr. Kjemi Bergves.* **2**, 36 (1942). — (8) FREUD, H., u. F. J. MINER, *Anal. Chem.* **24**, 1229 (1952).
- (9) HERBER, R. H., u. J. W. IRVINE, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 987 (1954). — (10) HORTON, A. D., u. P. F. THOMASON, *Anal. Chem.* **28**, 1326 (1956).
- (11) KAUFMAN, J. J., J. E. TODD u. W. S. KOSKI, *Anal. Chem.* **29**, 1032 (1957). — (12) KLEMENT, R., u. H. SANDMANN, *Z. analyt. Chem.* **145**, 325 (1955). — (13) KLIFFMÜLLER, R., *Z. analyt. Chem.* **157**, 81 (1957). — (14) KORKISCH, J., u. F. HECHT, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1956**, 1230. — (15) KRAUS, K. A., F. NELSON u. G. W. SMITH, *J. Phys. Chem.* **58**, 11 (1954). — (16) KUNIN, R., u. R. J. MYERS, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2874 (1947).
- (17) LACOURT, A., G. SOMMEREYNS u. M. CLARET, *Mikrochem.* **38**, 444 (1951). — (18) LACOURT, A., G. SOMMEREYNS u. E. DEGEYNDT, *Mededel. Vlaam. Chem. Ver.* **12**, 91 (1950). — (19) LACOURT, A., G. SOMMEREYNS, E. DEGEYNDT, J. BARUH u. J. GILLARD, *Mikrochem.* **34**, 215 (1949). — (20) LACOURT, A., G. SOMMEREYNS, E. DEGEYNDT u. O. JACQUET, *Mikrochem.* **36/37**, 117 (1951). — (21) LACOURT, A., G. SOMMEREYNS, O. JACQUET u. G. WANTIER, *Bull. soc. chim. France* **1951**, 873. — (22) LEDERER, M., *C. r. acad. sci., Paris*, **236**, 200 (1953). — (23) Thèse de doctorat, Paris (1954). — (24) *J. Chromatography* **1**, 314 (1958).
- (25) MAKI, M., *Japan Analyst* **4**, 377, 413 (1955). — (26) MUTO, S., *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **76**, 294 (1955).
- (27) NAKANO, S., u. S. SHIMADA, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **77**, 673, 678 (1956). — (28) NUNES DA COSTA, M. J., u. R. A. GUEDES DE CARVALHO, *J. Chromatography* **1**, 47 (1958).
- (29) OEHLMANN, F., *Chem. Technik* **8**, 544 (1956).
- (30) POLLARD, F. H., J. F. W. McOMIE u. I. I. M. ELBEIH, *Nature* **163**, 292 (1949).
- (31) RAO, C. L., u. J. SHANKAR, *Anal. Chim. Acta* **8**, 491 (1953). — (32) RYABCHIKOV, D. I., u. V. E. BUKHTIAROV, *Zhur. Anal. Khim.* **7**, 377 (1952).
- (33) SCHUFLE, J. A., u. H. M. EILAND, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 960 (1954). — (34) SLAMA, O., u. I. M. LADENBAUER, *Mikrochim. Acta [Wien]* **1956**, 1238. — (35) STRAIN, H. H., u. J. SULLIVAN, *Anal. Chem.* **23**, 816 (1951).

- (36) TAMURA, Z., u. M. MIYAZAKI, Japan Analyst **5**, 566 (1956).
(37) USTENKO, YU. I., u. L. I. GUREEVA, Zavodskaya Lab. **22**, 781 (1956); zitiert nach Chem. Abstr. **50**, 15328.
(38) VENTURELLO, G., u. A. M. GHE, Analyt. Chim. Acta **7**, 261, 268 (1952).

XIX. Kohlenstoff, Silicium und Germanium.

1. Kohlenstoff.

Die Anwendung chromatographischer Verfahren auf dem Gebiet der Analytik anorganischer Kohlenstoffverbindungen beschränkte sich bisher auf die gaschromatographische Bestimmung von CO und CO₂ in Gemischen mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen (5), über die an anderer Stelle dieses Buches eingehender berichtet wird.

2. Silicium.

a) Adsorption.

Nach BANNISTER et al. (1) lassen sich hochmolekulare Silikone an einer Aktivkohlesäule adsorbieren und dann mit Methanol, dem steigende Mengen an Äther zugesetzt werden, eluieren. Die Reihenfolge der eluierten Substanzen entspricht hierbei den steigenden Molekulargewichten der getrennten Silikone.

b) Verteilung.

Die Trennung verschiedener Oligosilikate gelang BAUMANN (2) durch Papierchromatographie unter Verwendung von iso-Propanol-Wasser-Eisessig (20 : 5 : 2) als Lösungsmittel. Es konnten so einige gut getrennte Fraktionen erhalten werden.

Zur Trennung von Silikat, Borat und Molybdat verwendeten LACOURT et al. (7) bei der Papierchromatographie Aceton-konz. Salzsäure (95 : 5) als Lösungsmittel. Hierbei bleibt das Silikat am Start zurück, Borat wandert mit einem R_F -Wert von 0,56 bis 0,72 und Molybdat mit einem R_F -Wert von 0,96 bis 1,00. Zur quantitativen Bestimmung der getrennten Ionen wurden kolorimetrische Verfahren angewandt.

BLASIUS und CZEKAY (4) untersuchten die papierchromatographische Abtrennung von Orthophosphat-Ion von Silikatlösungen mit verschiedenen Na₂O-SiO₂-Verhältnissen. Hierbei konnten sie gute Erfolge mit einem Gemisch 0,2-m Natriumborat-0,1-n Salzsäure (54 : 44) oder Aceton-Ammoniummolybdat (5%ige Ammoniumparamolybdatlösung in 9%iger Salpetersäure) (80 : 20) als Lösungsmittel erhalten. In beiden Fällen bleibt das Silikation am Start, während das Phosphation mit der Lösungsmittelfront wandert.

c) Papierelektrophorese.

BLASIUS und CZEKAY (4) untersuchten das papierelektrophoretische Verhalten von Silikatlösungen in den üblichen Puffern (z. B. 0,1-m Glycinpuffer, Veronal-Natrium, Borat von pH 1 usw.) bis pH 12,9. Es wurde hierbei die Trennung der verschiedenen Silikate in alkalischen Puffersystemen beobachtet.

3. Germanium.

a) Ionenaustausch.

NELSON und KRAUS (15) untersuchten die Ionenaustauschgleichgewichte von Germanium und Arsen an Dowex-1 mit Salzsäure und konnten diese