

Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. II.* Chromatographie im System: Silikagel (mit Anex imprägniert)— —wäßrige Mineralsäuren- und Salzlösungen

A. MUCHOVÁ und V. JOKL**

*Institut für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenskij-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 18. Juli 1970

Es wurde das dünnschichtchromatographische Verhalten von 18 Metallionen auf mit den flüssigen Anionenaustauschern Tri-*n*-oktylammin und Amberlite LA-1 imprägnierten Silikagelschichten studiert. Als Laufmittel wurden die Lösungen der anorganischen Säuren HCl, H₂SO₄, HNO₃ und der Salze LiCl, NaBr, NaI, KSCN und KCN in abgestuften Konzentrationen eingesetzt. Die Beweglichkeiten der Ionen wurden als Funktion der Laufmittelkonzentration graphisch dargestellt. Die Ergebnisse wurden diskutiert und mit besonderem Hinblick auf die analytischen Anwendungsmöglichkeiten der untersuchten chromatographischen Systeme betrachtet. Trennungsbeispiele wurden angegeben.

Using silica gel layers impregnated with liquid anion exchangers tri-*n*-octylamine and Amberlite LA-1, the chromatographic behaviour of eighteen inorganic ions has been investigated. As eluents the solutions of inorganic acids HCl, H₂SO₄, HNO₃, and the solutions of inorganic salts LiCl, NaBr, NaI, KSCN, and KCN in different concentrations have been used. *R_F* values of ions vs. the concentration of eluent are presented in the figures. The results have been discussed with special emphasis on the possibility of analytical use of investigated chromatographic systems. Examples of separations are mentioned.

In der ersten Mitteilung dieser Reihe [1] haben wir die dünnschichtchromatographischen Trennungsmöglichkeiten von anorganischen Ionen unter Verwendung organischer Komplexbildner beschrieben. Weitere gute Möglichkeiten für die Analyse anorganischer Ionen bietet die Arbeit mit flüssigen Ionenaustauschern, die sich im steigenden Maße bei den chromatographischen Methoden bewähren. Ihre Charakteristik und Wirkungsweise wurden bereits in einigen Arbeiten eingehend beschrieben [2, 3] und sollen deshalb hier nicht näher erläutert werden. Wichtig für den chromatographischen Prozeß sind ihre Unlöslichkeit in Wasser, bedingt durch ihren organophilen Charakter, und ihr Besitz an ionogenen Gruppen, die den Ionenaustausch ermöglichen. Werden nun in der polaren Phase-Komplexbildner eingesetzt, kann man gute Trennungsmöglichkeiten für Ionen erwarten, da die Beweglichkeit der beim Chromatographieprozeß entstehenden Metallkomplexe in Abhängigkeit von

* Teil I: *Chem. Zvesti* **22**, 62 (1968).

** Derzeitige Adresse: Pharmazeutische Fakultät der Karls-Universität, Hradec Králové.

ihrer Stabilität variieren wird. Das bestätigten Arbeiten von *Cerrai* und Mitarb. (vgl. Lit. [4] und weitere Mitteilungen dieser Arbeitsgruppe), in denen papierchromatographisch das Verhalten von anorganischen Ionen unter Verwendung von Di-(2-äthylhexyl)orthophosphat (HDEHP) als flüssigen Katex und Tri-*n*-oktylamin (TnOA) als flüssigen Anex und Salzsäure, Salpetersäure und deren Salze und Essigsäure als Komplexbildner studiert wurden. Dinonylnaphthalinsulfonsäure und HDEHP setzten *Sastri* [5], *Werner* und Mitarb. [6–10] bei der papier- und dünn-schichtchromatographischen Trennung einer Reihe von Ionen und insbesondere der seltenen Erden ein. In den Arbeiten [11–13] wurden Chlorid-, Bromid-, Jodid- und Thiocyanatmetallkomplexe papierchromatographisch unter Verwendung von TnOA getrennt. *Graham* und *Carr* [14] chromatographierten auf mit Amberlite LA-2 imprägnierten Celluloseschichten 65 Ionen unter Verwendung von Ammoniumthiocyanat unterschiedlicher Konzentrationen als bewegliche Phase. *Pierce* und *Flint* trennten einige anorganische Ionen [15] und die seltenen Erden [16] auf mit HDEHP, Tri-iso-oktylamin und Tri-*n*-butylphosphat imprägnierten Schichten unter Benutzung von HCl als Elutionsmittel.

Sehr gründlich haben *Brinkman* und Mitarb. das Verhalten von anorganischen Ionen auf mit flüssigen Anionenaustauschern imprägnierten Silikagelschichten studiert, wobei sie sowohl die Anionenaustauscher als auch die Komplexbildner variierten [17–22]. Alle bisher angeführten Autoren arbeiteten mit umgekehrten Phasen (d. h. die stationäre Phase war vor dem Chromatographieprozeß mit den flüssigen Ionenaustauschern imprägniert worden, und die Komplexbildner waren der beweglichen hydrophilen Phase zugesetzt). Nur vereinzelt fungierte der flüssige Kationenaustauscher HDEHP als Laufmittel [23, 24], wobei in der stationären Phase wäßrige Lösungen (HClO_4) verankert waren.

Die Ergebnisse aller dieser Arbeiten beweisen die gute Anwendbarkeit der flüssigen Ionenaustauscher in der anorganischen chromatographischen Analyse. In der vorliegenden Arbeit knüpften wir im wesentlichen an die bereits erwähnten grundlegenden Forschungen von *Brinkman* und Mitarb. an und waren bemüht, diese auszuweiten, indem wir das dünn-schichtchromatographische Verhalten von 18 geläufigen Metallionen auf mit den flüssigen Anionenaustauschern TnOA und Amberlite La-1 imprägnierten Silikagelschichten verfolgten; als Elutionsmittel setzten wir eine Reihe von anorganischen Säuren bzw. Salzen in abgestuften Konzentrationen ein.

Experimenteller Teil

Schichten

Als Schichtmaterial wurde Silikagel Velvary für Dünn-schichtchromatographie verwendet. Die Verunreinigung an Eisen wurde durch Behandeln mit HCl nach [25] beseitigt und seine ursprüngliche Korngröße von 5–40 μ durch Dekantieren auf 5–30 μ herabgesetzt (Dekantationszeit: 20 Minuten bis 4–6 Stdn.).

Die flüssigen Anionenaustauscher waren Tri-*n*-oktylamin (TnOA) und Amberlite LA-1 (*N*-Dodecenyln-trialkylmethylamin mit 24–27 C-Atomen, mittleres Molekulargewicht 372, Gegenion Cl^-), beides Produkte der Firma Fluka.

Nach vorangegangenen Untersuchungen erwiesen sich ihre 0,1 M Lösungen in Benzol für die Imprägnierung des Silikagels als am besten geeignet. Bei höheren Konzentrationen trat Verlängerung der Laufzeit und Senkung der für die Metallionen gemessenen R_F -Werte ein, dagegen konnte keine bessere Fleckenbildung beobachtet werden.

Laufmittel

Die als Laufmittel dienenden wäßrigen Lösungen von Säuren und Salzen HCl, H₂SO₄, HNO₃ und LiCl, NaBr, NaI, KSCN und KCN wurden durch Verdünnen der standardisierten konz. Säuren bzw. Lösungen hergestellt. Die Salzlösungen wurden bei Bereitung des Laufmittels (mit Ausnahme von KCN) zur Verhinderung der eventuellen Hydrolyse der Kationen mit HNO₃ (KSCN) und HClO₄ (LiCl, NaBr, NaI) angesäuert, sodaß dessen Säurekonzentration 0,1 M war.

Probelösungen

Als Auftragslösungen wurden 0,1 M Lösungen der Nitrates von Ag(I), Pb(II), Cu(II), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Bi(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Be(II), Al(III), Mn(II), UO₂(II), La(III) und die Chloride von Sb(III), Sn(II) und Cr(III) benutzt. Die zur Trennung bestimmten Kationengemische wurden durch Mischen der 0,2 M Kationenlösungen zu gleichen Teilen hergestellt.

Auf die Schichten wurden jeweils 2 µl der Lösung (entspricht 4–40 µg Kation) aufgetragen.

Die chromatographierten Ionen wurden mit folgenden Sprühreagenzien identifiziert: wäßrige Ammoniumsulfidlösung

– Ag(I), Pb(II), Cu(II), Hg(II), Bi(III), Sb(III);

10% Kaliumcyanoferrat(II)-Lösung

– Fe(III), UO₂(II);

gesättigte wäßrige Kaliumrhodanid-Lösung

– Co(II);

0,5% 8-Hydroxychinolin in 60% Äthanol

– Cd(II), Zn(II), Sn(II), Ni(II), Be(II),

(Nachsprühen mit 25% Ammoniak und

Al(III), Cr(III), Mn(II), La(III).

im UV-Licht betrachten.)

Schichtbereitung und Chromatographietechnik

25 ml der 0,1 M TnOA- bzw. Amberlite LA-1-Lösung in Benzol wurden zweimal mit 75 ml des Laufmittels im Scheidetrichter 10 Minuten lang ins Gleichgewicht gebracht. Die Benzolphase wurde eine Stunde lang über Natriumsulfat getrocknet und nach dessen Abtrennung mit 4,5 g Silikagel gut vermischt. Diese Suspension wurde nach 24 stündigem Stehen auf 20 × 20 cm Glasplatten mit Hilfe eines Streichgerätes nach Stahl in einer 0,25 mm Schichtdicke aufgetragen (im weiteren nur als „TnOA-Schichten“ bzw. „LA-1-Schichten“ bezeichnet). Die angegebenen Mengen reichten für die Beschichtung von 2 Platten.

Nach dem Trocknen der Schichten wurden die Muster in einem Abstand von 1,5 cm vom unteren Rand in 1 cm Abstand zueinander mit einer Mikropipette aufgetragen. Die Chromatographie wurde nach halbstündiger Sättigung der Kammeratmosphäre in Glaswannen von der Größe 18 × 18 × 25 cm, deren Wände mit in der mobilen Phase angefeuchtetem Filtrierpapier ausgelegt waren, in aufsteigender Technik durchgeführt. Die Entwicklungsdauer für eine 10 cm lange Laufstrecke stieg mit zunehmender Säure- bzw. Salzkonzentration im Laufmittel an, und betrug 30 bis 135 Minuten. Die chromatographierten Ionen wurden nach dem Trocknen der Schichten mit den entsprechenden Sprühreagenzien sichtbar gemacht.

Ergebnisse

Die Beweglichkeiten der Ionen wurden als Funktion der Laufmittelkonzentration graphisch dargestellt. Bei der Aufstellung der Kurven standen für HCl- und HNO₃-Systeme zehn experimentelle Daten, für H₂SO₄-, KSCN- und LiCl-Systeme acht,

für NaI-Systeme sieben, für NaBr-Systeme sechs und für KCN-Systeme neun (auf TnOA-Schichten) bzw. sechs (auf LA-1-Schichten) zur Verfügung. Wegen der Vielfalt der Laufmittel wurden die Ergebnisse nacheinander angeführt und diskutiert.

HCl-Systeme

Diese gehören zu den bisher am ausführlichsten untersuchten Systemen und sollen deshalb an dieser Stelle nicht mehr näher diskutiert werden. Wir haben vor allem die Anzahl der auf TnOA-Schichten chromatographierten Ionen gegenüber den Angaben der Literatur erweitert. In Abb. 1 sind die R_F -Spektren der 18 studierten Ionen unter Verwendung von sowohl TnOA- als auch LA-1-Schichten dargestellt. Es ist ersichtlich, daß aufgrund der Mannigfaltigkeit der R_F -Spektren gute Trennungsmöglichkeiten für Mehrkomponentengemische bestehen. Eine ausgeprägte Schwanzbildung tritt bei Ag(I) bei allen Laufmittelkonzentrationen und bei Pb(II) und Bi(III) auf; bei den letzteren Ionen allerdings nur auf LA-1-Schichten bei niedrigen HCl-Konzentrationen.

Im allgemeinen liegen die R_F -Werte bei Verwendung von TnOA niedriger als diejenigen auf LA-1-Schichten, was auf größere Stabilität der Amin-Metall-Chlorokomplexe des TnOA zurückgeführt werden kann. Bei einem Vergleich unserer Ergebnisse mit den bereits publizierten, insbesondere von *Brinkman* und Mitarb. [20], die die R_F -Spektren von 55 Ionen auf LA-1-Schichten anführten, konnte eine weitgehende Übereinstimmung festgestellt werden.

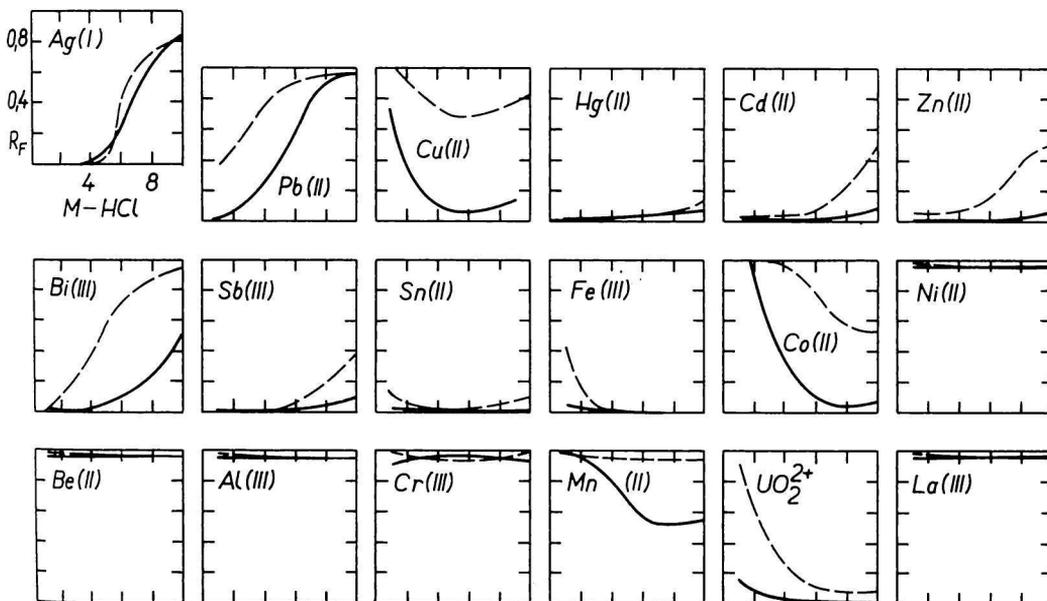


Abb. 1. R_F -Spektren für HCl-Systeme.

— TnOA-Schichten; - - - LA-1-Schichten.

Trennungsbeispiele auf TnOA-Schichten (Reihenfolge der Ionen ist nach steigendem R_F -Wert angeordnet):

- Laufmittel: 4 M-HCl 1. Zn(II)—Pb(II)—Co(II)—Mn(II)—Ni(II),
 2. Cd(II)—Cu(II)—Co(II)—Mn(II)—Ni(II);
 10 M-HCl 1. Sn(II)—Cd(II)—Cu(II)—Bi(III)—Pb(II),
 2. Sn(II)—Co(II)—Cu(II)—Mn(II)—Ni(II).

Trennungsbeispiele auf LA-1-Schichten:

- Laufmittel: 5 M-HCl Fe(III)—Cu(II)—Co(II);
 7 M-HCl 1. Fe(III)—Zn(II)—Co(II)—Bi(III)—Mn(II),
 2. Fe(III)—Cd(II)—Cu(II)—Pb(II);
 10 M-HCl 1. Fe(III)—Sb(III)—Co(II)—Cu(II)—Bi(III),
 2. Hg(II)—Cd(II)—Cu(II)—Bi(III).

H₂SO₄-Systeme

Schwefelsäurelösungen sind als Laufmittel zur Chromatographie auf LA-1- oder TnOA-Schichten bisher nicht untersucht worden. Wir setzten die Schwefelsäure als Laufmittel in einem Konzentrationsbereich von 0,1—4 M ein (Abb. 2). Ihren verhältnismäßig schwachen komplexbildenden Eigenschaften zufolge zeigen nur eine geringe Zahl von Ionen eine Abhängigkeit ihrer Beweglichkeit von der Säurekonzentration im Fließmittel. Außer Pb(II), dessen im Laufmittel schwer lösliches Sulfat am Start verbleibt, und einigen Ionen [Ag(I), Sb(III), UO₂(II) und Sn(II)], deren Beweglichkeit mit zunehmender Säurekonzentration ansteigt, befinden sich alle übrigen untersuchten Ionen an der Laufmittelfront. Überraschend ist das unterschiedliche Verhalten des Hg(II) auf TnOA- und LA-1-Schichten. Während Hg(II) auf LA-1-Schichten wahrscheinlich als Sulfat am Start verbleibt, bewegt

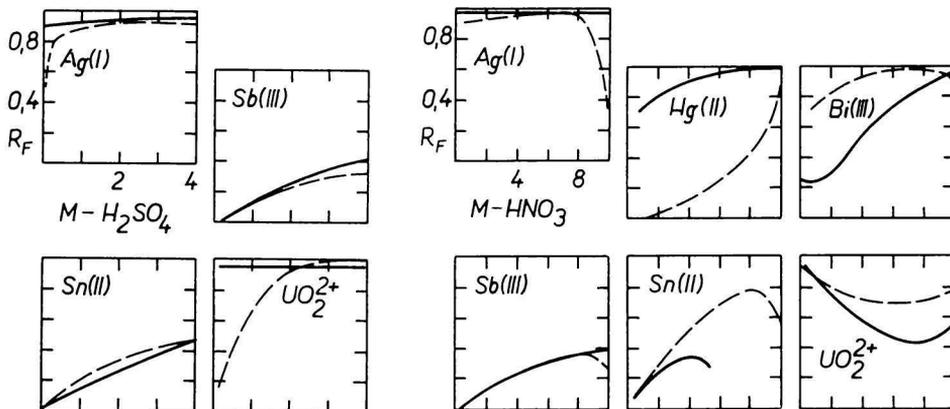


Abb. 2. R_F -Spektren für H₂SO₄-Systeme.
 ——— TnOA-Schichten;
 - - - - LA-1-Schichten.

Alle übrigen studierten Ionen verbleiben am Start oder wandern mit der Laufmittelfront.

Abb. 3. R_F -Spektren für HNO₃-Systeme.
 ——— TnOA-Schichten;
 - - - - LA-1-Schichten.

Alle übrigen studierten Ionen wandern mit der Laufmittelfront.

es sich auf $TnOA$ -Schichten an der Laufmittelfront. Mit steigender Schwefelsäurekonzentration war die Sichtbarmachung der Ionen erschwert (besonders nach dem Behandeln mit Ammoniakdämpfen infolge der Bildung von Ammoniumsulfat). Die wenig unterschiedlichen R_F -Spektren bieten kaum Trennungsmöglichkeiten an.

HNO_3 -Systeme

Die Beweglichkeit der Ionen wurde als Funktion der im Bereich 0,5–10 m steigenden Konzentration der Salpetersäure im Laufmittel verfolgt und in Abb. 3 graphisch dargestellt. Auch bei HNO_3 , einem schwach komplexbildenden Reagenz, wandern die meisten Ionen mit der Laufmittelfront. Von der Laufmittelkonzentration abhängige Beweglichkeiten zeigen nur $Ag(I)$, $Hg(II)$, $Sb(III)$, $Bi(III)$, $UO_2(II)$ und $Sn(II)$. $Ag(I)$ neigt zur Schwanzbildung, und auch $Hg(II)$ weist langgezogene Flecken auf. Die Ergebnisse zeigen Übereinstimmung mit den in der Lit. [19] angegebenen Werten. Unterschiedlich sind nur die Ergebnisse für $Hg(II)$ auf $TnOA$ -Schichten, bei denen wir bis zu einer Laufmittelkonzentration von 6 m 2 Flecken feststellen konnten. $Hg(II)$ wird auch im Gegensatz zu unseren sonstigen Beobachtungen von LA-1-Schichten stärker adsorbiert als von $TnOA$ -Schichten.

Trennungsbeispiel auf $TnOA$ -Schicht:

Laufmittel: 1 m- HNO_3 $Sb(III)$ – $Bi(III)$ – $UO_2(II)$ – $Cu(II)$.

$LiCl$ -Systeme

Neben HCl wurde das gut wasserlösliche $LiCl$ als komplexbildender Elektrolyt untersucht, und zwar im Konzentrationsbereich 1–10 m bei $TnOA$ -Schichten und 1–8 m bei LA-1-Schichten. Um einer Hydrolyse der aufgetragenen Substanzen

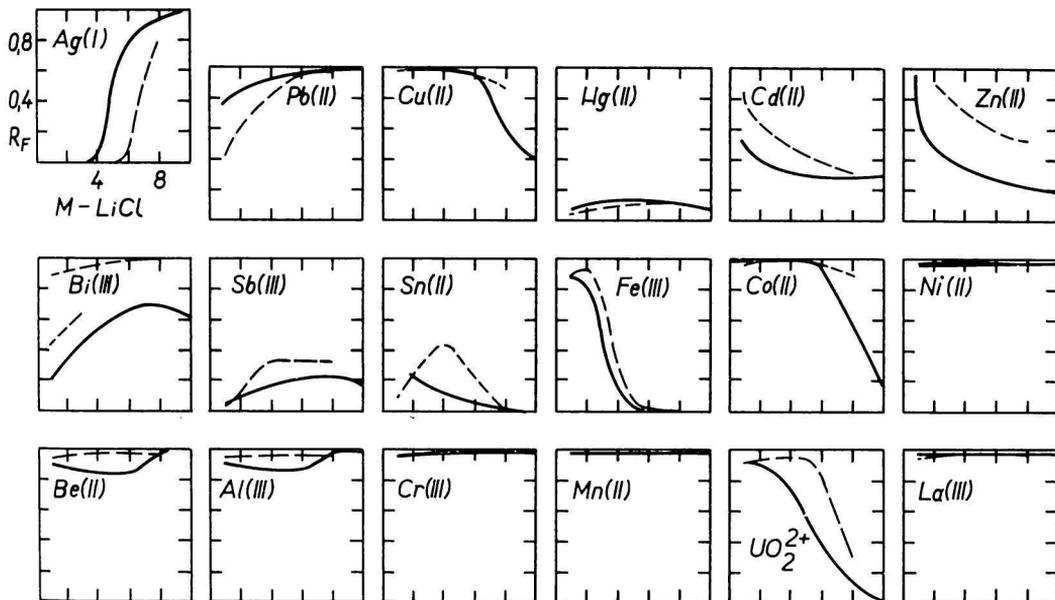


Abb. 4. R_F -Spektren für $LiCl$ -Systeme.
 ——— $TnOA$ -Schichten; - - - - LA-1-Schichten.

vorzubeugen, wurden die Laufmittelsysteme mit HClO_4 angesäuert (Säurekonzentration im Laufmittel war 0,1 M). Da die chromatographierten Schichten wegen ihres Gehaltes an LiCl stark hygroskopisch waren, mußten sie im heißen Luftstrom getrocknet, schnell identifiziert und dokumentiert werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 zusammengefaßt.

Im Vergleich mit der HCl -Serie sind die R_F -Werte ausnahmslos höher. Der Grund dafür dürfte in der teilweisen Bildung von Ionenpaaren des Typs $\text{Li}^+\text{MCl}_n^-$ (neben den Amin-Metall-Chlorokomplexen des Typs $(\text{R}_3\text{NH})_p\text{MCl}_q$) liegen, welche dann der stationären Phase entzogen würden und mit dem Laufmittel schneller wanderten. Allerdings steht dieser Befund im Widerspruch zu einer Literaturangabe [22] (in der zitierten Arbeit wurde die LiCl -Lösung stärker mit HCl angesäuert). Die Ionen La(III) , Mn(II) , Al(III) , Be(II) , Cr(III) und Ni(II) befinden sich im geprüften Konzentrationsbereich in der Nähe der Lösungsmittelfront. Die übrigen Ionen dagegen zeichnen sich durch zum Teil recht unterschiedliche Beweglichkeiten aus, sodaß vielfältige Trennungen von Kationengemischen vorgenommen werden können. Bi(III) zeigt eine Doppelfleckbildung, die wahrscheinlich auf das Entstehen zweier Chlorokomplexe nebeneinander zurückzuführen ist.

Trennungsbeispiele auf TnOA -Schichten:

- Laufmittel: 3 M- LiCl
1. $\text{Ag(I)}-\text{Fe(III)}-\text{UO}_2(\text{II})-\text{Cu(II)}$,
 2. $\text{Hg(II)}-\text{Zn(II)}-\text{Al(III)}-\text{Mn(II)}$.

NaBr-Systeme

Als Laufmittel dienen 1–6 M Lösungen von NaBr , angesäuert mit HClO_4 . Nach dem Trocknen der Chromatogramme waren diese durch Auskristallisieren des NaBr stark beschädigt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 graphisch dargestellt. Sie entsprechen

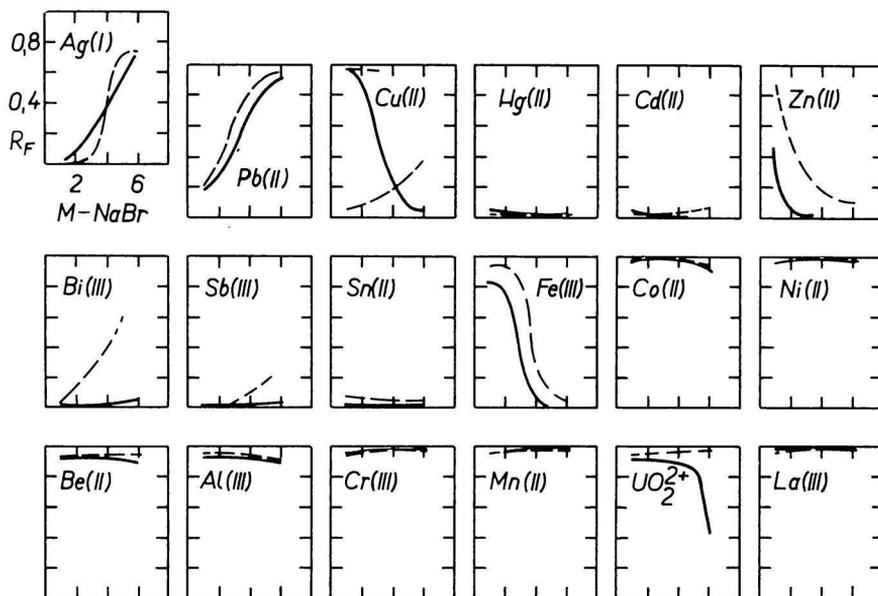


Abb. 5. R_F -Spektren für NaBr -Systeme.
 — TnOA -Schichten; - - - - LA-1 -Schichten.

den mit LiCl gewonnenen Ergebnissen, zeigen jedoch — mit wenigen Ausnahmen [UO₂(II), Fe(III), Co(II)] — im allgemeinen niedrigere R_F -Werte. Wie bei allen vorangegangenen Laufmittelsystemen erweist sich auch hier das TnOA stärker extrahierend als Amberlite LA-1. Abweichungen treten bei Cu(II) ein. Das Auftreten von 2 Flecken läßt sich mit teilweiser Reduktion zu Cu(I) erklären. Außerdem sinken auf TnOA-Schichten seine R_F -Werte mit zunehmender NaBr-Konzentration ab, dagegen steigen sie auf LA-1-Schichten unter gleichen Bedingungen an. Ein Vergleich mit in der Lit. [13, 19] angegebenen R_F -Werten zeigt gute Übereinstimmung.

Obgleich sich infolge der unterschiedlichen R_F -Spektren gute Trennungsmöglichkeiten anbieten, sind diese wegen der schlechten Schichtqualität nach dem Chromatographievorgang nicht gut durchführbar.

NaI-Systeme

NaI wurde im Konzentrationsbereich 1–7 M als Laufmittel untersucht. Nach Ansäuern der Laufmittelsysteme mit HClO₄ trat in geringem Maße Oxydation des Jodids zu Jod ein, die eine Gelbbraunfärbung der Lösung verursachte. Da die Gehaltsabnahme an Jodid im Verhältnis zu seiner hohen Gesamtkonzentration sehr gering war, vernachlässigten wir sie. Die schwach gelb gefärbten Schichten waren nach dem Chromatographievorgang durch Auskristallisieren des NaI stark beschädigt, was wiederum die Sichtbarmachung der Ionen, insbesondere des Ag(I) und des Cd(II) sehr erschwerte. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 dargestellt. Auch bei der Verwendung von NaI als Laufmittel kann analog zu den oben besprochenen Laufmittelsystemen eine stärkere Extraktionsfähigkeit des TnOA gegenüber dem

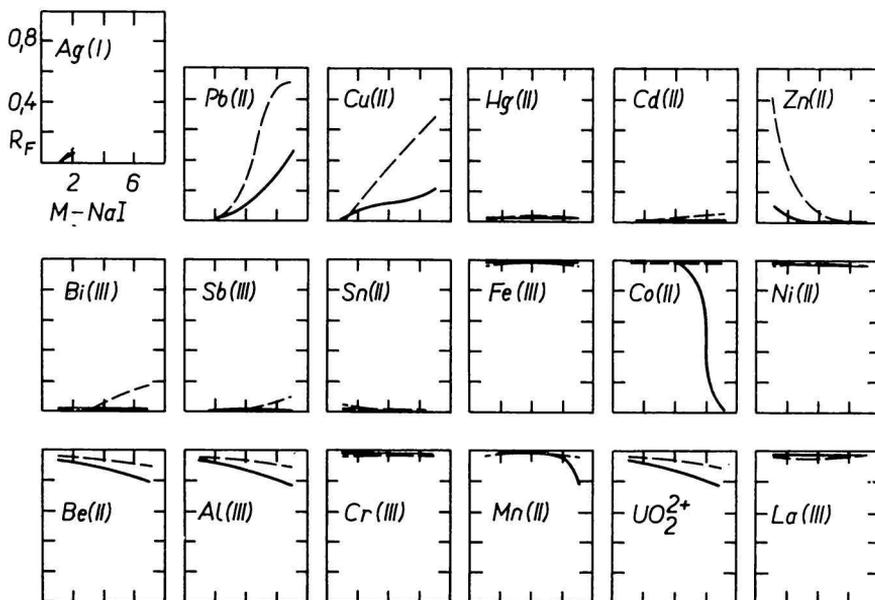


Abb. 6. R_F -Spektren für NaI-Systeme.
 ——— TnOA-Schichten; - - - - LA-1-Schichten.

Amberlite LA-1 festgestellt werden. Der hohen Komplexbildungsfähigkeit des Jodids entsprechend sind eine Reihe von Ionen in Startnähe lokalisiert [Hg(II), Sb(III), Bi(III), Cd(II), Zn(II) und Sn(II)]. Dagegen befinden sich La(III), Cr(III) und Ni(II) wie bei den vorangegangenen Laufmittelsystemen an der Lösungsmittelfront.

Vergleicht man die R_F -Spektren der Ionen bei Verwendung der Halogenide als Laufmittel, kann eine Analogie zwischen den Ergebnissen festgestellt werden. Entsprechend der meist zunehmenden Komplexbildungstendenz infolge der Vergrößerung des Ionenradius vom Chlorid zum Jodid sinken jedoch die R_F -Werte ab. Gleichzeitig wächst die Reduktionsfähigkeit der Halogenide. Deshalb lassen sich die beim Jodid abweichenden R_F -Werte von Cu(II) und Fe(III) durch Reduktion dieser Kationen zu Cu(I) und Fe(II) erklären. Obgleich die analytisch günstigen R_F -Spektren gute Trennungsmöglichkeiten versprechen, ist doch die oben erwähnte schlechte Schichtqualität ein ernstes Hindernis, einwandfreie Trennungen durchzuführen.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit den in Lit. [19] angegebenen führt zu denselben Schlüssen wie bei den NaBr-Systemen auf La-1-Schichten. Przeszlakowski [13] erzielte auf mit TnOA imprägnierten Papieren ähnliche Werte mit Ausnahme des Sb(III), das bei ihm an der Laufmittelfront, bei uns dagegen am Start lokalisiert war.

KSCN-Systeme

KSCN wurde innerhalb des Konzentrationsbereiches von 1–8 M als Laufmittel eingesetzt und mit HNO_3 angesäuert (HNO_3 -Konzentration im Laufmittel war 0,1 M). Das Elutionsmittel mußte jeweils unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt

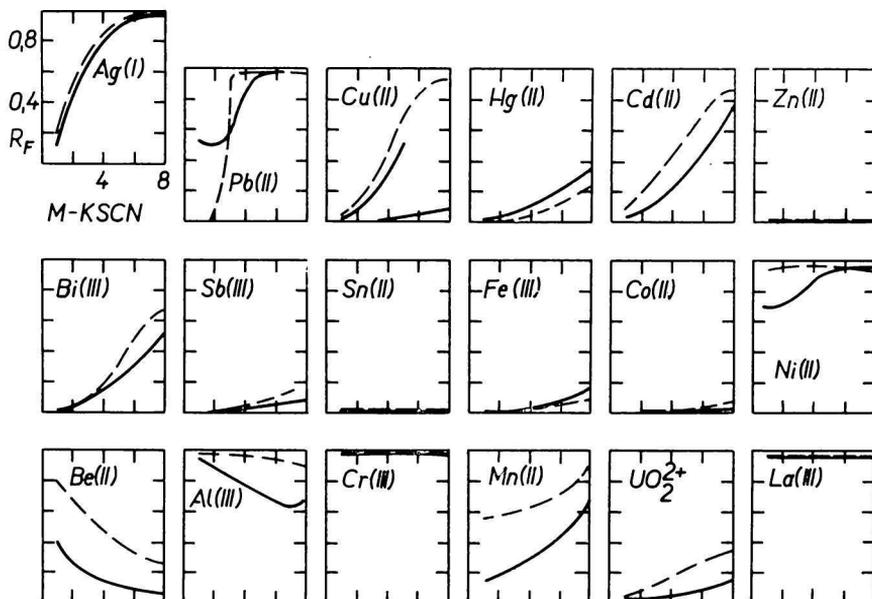


Abb. 7. R_F -Spektren für KSCN-Systeme.
 ——— TnOA-Schichten; - - - - LA-1-Schichten.

werden, da schon kurze Zeit nach dem Ansäuern Violettbraunfärbung eintrat und nach 24 stündigem Stehen ein gelber Niederschlag ausfiel infolge der Zersetzung der HSCN in HCN und Isoperthiocyansäure. Ebenso konnte beim Äquilibrieren des 0,1 M TnOA bzw. Amberlite LA-1 mit dem Laufmittel mit steigender KSCN-Konzentration eine Violettfärbung, die nach einiger Zeit in Grüngrau überging, in der wäßrigen Phase festgestellt werden. In der Benzolphase entstand ein gelber amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen zusammen mit Na₂SO₄ abgetrennt wurde.

Die getrockneten Chromatogramme waren von 5 M-KSCN an sehr hygroskopisch und schadhafte durch Ablättern der Schicht, was wiederum die Sichtbarmachung der Ionen sehr erschwerte.

Die R_F -Spektren sind in Abb. 7 dargestellt. Mit Ausnahme von Fe(III) werden alle Ionen stärker von TnOA als von LA-1-Schichten adsorbiert. Eine geringe Beweglichkeit zeigen Sn(II), Fe(III) und Co(II), in Frontnähe befinden sich La(III) und Cr(III). Alle anderen Ionen weisen eine sehr große Änderung ihrer Beweglichkeit in Abhängigkeit von der Laufmittelkonzentration auf. Außer Al(III) und Be(II), die mit zunehmender KSCN-Konzentration ihre Laufstrecke verringern, zeigen alle Ionen aufsteigende R_F -Kurven. Das Auftreten von 2 Flecken beim Cu(II) bei niedrigen KSCN-Konzentrationen ist durch teilweise Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) bedingt.

Stellen wir unsere Ergebnisse denen für Cu(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Mn(II) und Ag(I) auf LA-1-Schichten gefundenen [19] gegenüber, treten keine nennenswerten Unterschiede auf. Eine gute Analogie kann auch zu den papierchromatographisch bestimmten Ergebnissen auf TnOA imprägniertem Papier [11] und auch zu den Ergebnissen auf Amberlite LA-1 imprägnierten Celluloseschichten [14] festgestellt werden.

Wie die Darstellung der R_F -Spektren in Abb. 7 zeigt, sind sehr gute Trennungsmöglichkeiten auf TnOA- und auf LA-1-Schichten gegeben.

Trennungsbeispiele auf TnOA-Schichten:

Laufmittel: 1 M-KSCN Zn(II)—Mn(II)—Ni(II)—Al(III);
 2 M-KSCN Zn(II)—Ni(II)—La(III);
 3 M-KSCN Zn(II)—Be(II)—Al(III)—Cr(III);
 4 M-KSCN Fe(III)—Cd(II)—Mn(II)—Ag(I)—La(III).

Trennungsbeispiele auf LA-1-Schichten:

Laufmittel: 1 M-KSCN Co(II)—Ag(I)—Mn(II)—La(III);
 3 M-KSCN Zn(II)—Cd(II)—Mn(II)—Ag(I)—Ni(II).

KCN-Systeme

Kaliumcyanid wurde 0,1—4 M (Amberlite LA-1) bzw. 0,1—7 M (TnOA) als Laufmittel benutzt. Die mit 5—7 M-KCN entwickelten Chromatogramme waren sehr hygroskopisch. Es wurde Zweifrontenbildung beobachtet; die zweite Front näherte sich mit zunehmender KCN-Konzentration der Laufmittelfront. Die Detektion von UO₂(II), Fe(III), Al(III), Be(II), Cr(III), Sn(II), Co(II) und La(III) war in Anwesenheit von Cyanid sehr erschwert. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 8 zusammengefaßt. Die Ionen Ag(I), Hg(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) und Ni(II) befinden sich immer oberhalb der zweiten Front und bei den KCN-Konzentrationen 6—7 M direkt an der Lösungsmittelfront. Daher bieten niedrigere Laufmittel-

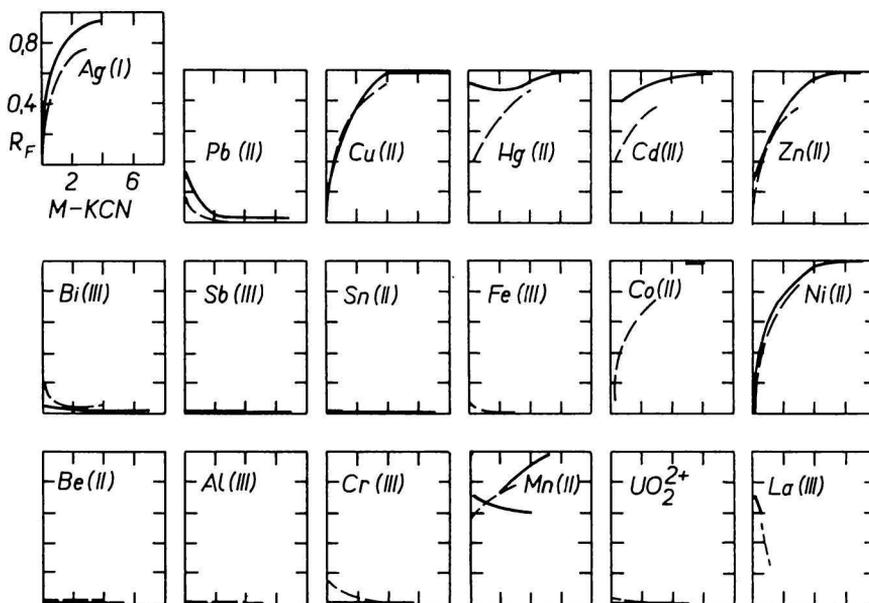


Abb. 8. R_F -Spektren für KCN-Systeme.
 ——— TnOA-Schichten; - - - - LA-1-Schichten.

konzentrationen bessere analytische Anwendungsmöglichkeiten. Als Beispiele sind zwei Trennungen von Kationengemischen auf mit TnOA-Schichten mit 0,5 M-KCN als Laufmittel angeführt:

1. Bi(III)—Cu(II)—Ag(I)—Hg(II),
2. Bi(III)—Zn(II)—Ag(I)—Cd(II).

Literatur

1. Muchová A., Jokl V., *Chem. Zvesti* **22**, 62 (1968).
2. Häupke K., Wolf F., *Z. Chem.* **4**, 332 (1964).
3. Stronski I., *Oesterr. Chem.-Ztg.* **68**, 5 (1967).
4. Cerrai E., in *Proc. 2. Symp. on Paper and Thin-Layer Chromatography*, p. 180. ČSAV, Prag 1965.
5. Sastri M. N., Rao A. P., *Z. Anal. Chem.* **196**, 166 (1963).
6. Werner G., *Z. Chem.* **5**, 147 (1965).
7. Werner G., *Z. Chem.* **5**, 311 (1965).
8. Werner G., *J. Chromatogr.* **22**, 400 (1966).
9. Holzapfel H., Le Viet Lan, Werner G., *J. Chromatogr.* **20**, 580 (1965).
10. Holzapfel H., Le Viet Lan, Werner G., *J. Chromatogr.* **24**, 153 (1966).
11. Przeszlakowski S., Soczewinski E., *Chem. Anal. (Warsaw)* **12**, 57 (1967).
12. Waksmundzki A., Przeszlakowski S., *Chem. Anal. (Warsaw)* **11**, 159 (1966).
13. Przeszlakowski S., Soczewinski E., *Chem. Anal. (Warsaw)* **11**, 895 (1966).
14. Graham R. J. T., Carr A., *J. Chromatogr.* **46**, 301 (1970).

15. Pierce T. B., Flint R. F., *J. Chromatogr.* **24**, 141 (1966).
16. Pierce T. B., Flint R. F., *Anal. Chim. Acta* **31**, 595 (1964).
17. Brinkman U. A. Th., De Vries G., *J. Chromatogr.* **18**, 142 (1965).
18. Brinkman U. A. Th., De Vries G., Van Dalen E., *J. Chromatogr.* **22**, 407 (1966).
19. Brinkman U. A. Th., De Vries G., Van Dalen E., *J. Chromatogr.* **23**, 287 (1966).
20. Brinkman U. A. Th., De Vries G., Van Dalen E., *J. Chromatogr.* **25**, 447 (1966).
21. Brinkman U. A. Th., *Chem. Tech. Rev.* **21**, 529 (1966).
22. Brinkman U. A. Th., De Vries G., Van Dalen E., *J. Chromatogr.* **31**, 182 (1967).
23. Daneels A., Massart D. L., Hoste J., *J. Chromatogr.* **18**, 144 (1965).
24. Massart D. L., Sainte G., Hoste J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **52**, 229 (1967).
25. Seiler H., Seiler M., *Helv. Chim. Acta* **43**, 1939 (1960).

Übersetzt von A. Muchová