

# Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. IV.\* Chromatographie im System: Silikagel (mit Katex imprägniert) — — wäßrige Chlorwasserstoffsäure-, Salpetersäure- und Kalium Thiocyanat-Lösungen

A. MUCHOVÁ und V. JOKL\*\*

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

Eingegangen am 11. Juni 1971

Es wurden 24 Metallionen auf mit dem flüssigen Kationenaustauscher Di-(2-äthylhexyl)phosphorsäure imprägnierten Silikagelschichten chromatographiert. Als Fließmittel fungierten wäßrige HCl-, HNO<sub>3</sub>- und KSCN-Lösungen unterschiedlicher Konzentration. Die  $R_F$ - sowie die  $R_M$ -Werte (letztere für HCl- und HNO<sub>3</sub>-Systeme) wurden in Abhängigkeit vom Logarithmus der Säure- bzw. Salzkonzentration im Fließmittel graphisch dargestellt.

Das chromatographische Verhalten der studierten Ionen wird unter Berücksichtigung der Ionenaustausch- sowie der Komplexbildungsgleichgewichte diskutiert.

Twenty four metal ions have been chromatographed on silica gel layers impregnated with the liquid cation exchanger di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. As eluents aqueous solutions of HCl, HNO<sub>3</sub>, and KSCN have been used in different concentrations. Plots of  $R_F$  and  $R_M$  values (latter for HCl and HNO<sub>3</sub> systems) vs. logarithm of eluent concentration are presented in the figures.

Chromatographic behaviour of the studied ions is discussed with respect to the ion exchange and complex-forming equilibrium.

In früheren Mitteilungen [1, 2] wurden die Anwendungsmöglichkeiten flüssiger Anionenaustauscher in der anorganischen Dünnschichtchromatographie beschrieben. Anschließend untersuchten wir die Eignung eines flüssigen Kationenaustauschers für die dünn-schichtchromatographische Trennung anorganischer Ionen. Der am häufigsten angewandte flüssige Kationenaustauscher ist die Di-(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP). Während auf mit HDEHP imprägnierten Papieren bereits durch *Cerrai* und Mitarb. [3] eine große Anzahl von Kationen in HCl- und Azetat-Fließmittelsystemen studiert wurde, sind in der Dünnschichtchromatographie bisher nur Trennungen der seltenen Erden beschrieben worden, wobei die HDEHP sowohl als stationäre (am Trägermaterial verankerte) Phase als auch als aktiver Bestandteil der beweglichen Phase eingesetzt wurde (siehe [1]). Es ist bekannt, daß das Trägermaterial beim Trennprozeß eine untergeordnete Rolle spielt und sich also auf mit HDEHP imprägnierten Silikagelschichten ein ähnliches Verhalten der Kationen erwarten läßt wie auf HDEHP-Papieren. Auf diese

\* Teil III siehe [2].

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

Erkenntnis und auf die recht guten Trennergebnisse auf HDEHP-Papieren gestützt, studierten wir zunächst das Verhalten von 24 Metallionen in  $\text{HNO}_3$ -Systemen, darauf folgend in  $\text{HCl}$ - und angesäuerten  $\text{KSCN}$ -Systemen unterschiedlicher Konzentration.

### Experimenteller Teil

Di-(2-äthylhexyl)phosphorsäure war ein technisches Versuchsprodukt der VEB Farbenfabrik Wolfen, das nach [4] gereinigt wurde. Nach Vorversuchen erwies sich ihre 0,2 M Lösung in Benzol für die Imprägnierung des Silikagels als am besten geeignet.

Fließmittelsysteme wurden aus den konzentrierten standardisierten Stammlösungen hergestellt [2].

Alle übrigen experimentellen Daten sind in den Mitteilungen [1, 2] enthalten.

### Ergebnisse und Diskussion

#### $\text{HNO}_3$ - und $\text{HCl}$ -Systeme

Die angeführten Systeme wurden bisher auf mit HDEHP imprägnierten Schichten nur zur Trennung der seltenen Erden benutzt [5–10]. Außerdem chromatographierten *Sastri* und *Rao* [11] eine größere Anzahl von Kationen im System  $\text{HNO}_3$ –Dinonyl

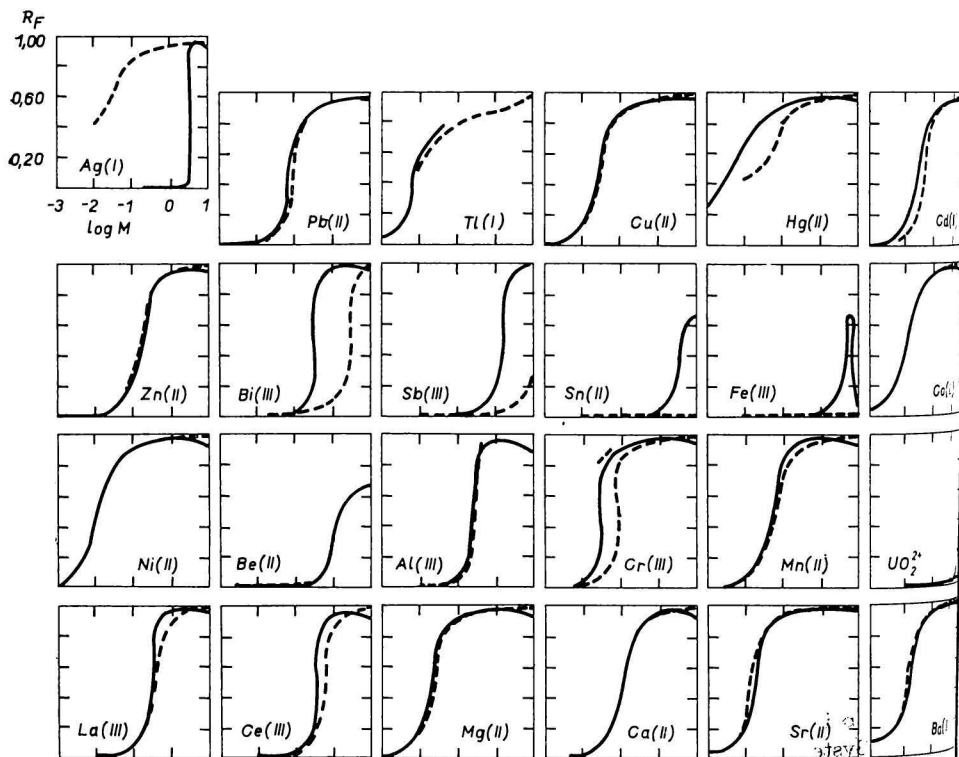


Abb. 1.  $R_F$ -Spektren für  $\text{HCl}$ -Systeme (—) und  $\text{HNO}_3$ -Systeme (---).

phthalinsulfonsäure (DNNSS) auf Papier in einem Konzentrationsbereich von 0,1–1 M-HNO<sub>3</sub>.

Wir verfolgten das chromatographische Verhalten von 24 Metallionen unter Verwendung von 0,01–10 M-HNO<sub>3</sub> bzw. 0,0001–10 M-HCl als Fließmittel. Allerdings trat bei niedriger als 0,001 M-HCl-Fließmittelsystemen bei den meisten Kationen als Folge der zur Komplexbildung unzureichenden KCl-Konzentration Schwanzbildung auf, und deshalb lassen wir diese Versuche unberücksichtigt. Die Ergebnisse stellten wir graphisch als Abhängigkeit der  $R_F$ -Werte vom Logarithmus der Molarität der entsprechenden Säure im Fließmittelsystem dar (Abb. 1).

Unseren Erwartungen entsprechend führte ein Anwachsen der Säurekonzentration zu höheren  $R_F$ -Werten. Dies geht aus dem vereinfachten Schema der Ionenaustauschreaktion hervor (bei Vernachlässigung einer eventuellen Assoziation neutraler HDEHP-Moleküle):



Eine Verschiebung des Gleichgewichts nach links bedeutet eine Erhöhung der  $R_F$ -Werte. Ebenso wie *Cerrai* und *Ghersini* bei der Papierchromatographie [12] bestätigten wir die Tatsache, daß die Beweglichkeiten der Ionen durch den Verlauf der angeführten Austauschreaktion gelenkt werden. Zwischen dem Verteilungskoeffizienten und dem  $R_F$ -Wert besteht die einfache Beziehung:

$$K_D \cdot k = \frac{1}{R_F} - 1 \quad (1)$$

wobei  $k$  eine von den chromatographischen Arbeitsbedingungen abhängige Konstante ist. Der Verteilungskoeffizient kann unter Verwendung der Gleichgewichtskonstante der Gleichung (A) wie folgt ausgedrückt werden:

$$K_D = \frac{[M(\text{DEHP})_n]}{[M^{n+}]} = K \frac{[\text{HDEHP}]^n}{[\text{H}^+]^n} \quad (2)$$

Durch Vereinigen der Gleichungen (1) und (2) und Logarithmieren gelangt man zu der Beziehung

$$\log \left( \frac{1}{R_F} - 1 \right) = R_M = \log K + \log k + n \log[\text{HDEHP}] - n \log[\text{H}^+] \quad (3)$$

Für konstante chromatographische Bedingungen, einbezogen die HDEHP-Konzentration in der stationären Phase, ist dann  $R_M$  eine lineare Funktion von  $\log[\text{H}^+]$  mit einem Richtungskoeffizienten vom Werte  $n$ .

Die Abhängigkeit des  $R_M$ -Wertes vom  $\log[\text{H}^+]$  ist für die studierten Ionen und Systeme in Abb. 2 und 3 angeführt.

Aus den Abb. 1–3 ist ersichtlich, daß die studierten Ionen in zwei größere Gruppen getrennt werden können:

1. Ionen, deren chromatographisches Verhalten in beiden Systemen praktisch identisch ist. Hierher gehört die Mehrzahl der studierten Ionen: Tl(I), alle zweiwertigen Ionen außer Be(II) (Schwanzbildung), Hg(II), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Sn(II), von den dreiwertigen die Lanthanide, Cr(III) und Ce(III) (die beiden letztgenannten zeigen kein identisches, aber ein ähnliches Verhalten in beiden Systemen). Der individuelle Verlauf der Kurven ist allerdings abhängig von der Affinität des Ions zum Austauscher. Zu einem schnellen Anwachsen

der  $R_F$ -Werte kommt es beim Tl(I), Ba(II) und Sr(II) bei Säurekonzentrationen  $M < 10^{-2}$  bei zweiwertigen Ionen überwiegend im Konzentrationsbereich  $10^{-2} - 10^{-1}$  und bei den Lanthaniden  $> 10^{-1}$ .

Die Richtungskoeffizienten der Geraden  $R_M = f(\log [H^+])$  gleichen in niedrigen  $K_{\text{kon}}$

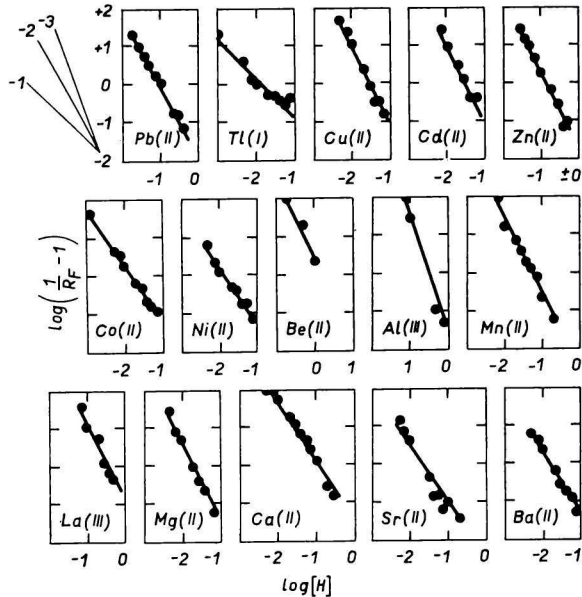


Abb. 2. Graphische Darstellung von  $R_M = f(\log[H^+])$  für Metallionen, die sich in HCl- und  $\text{HNO}_3$ -Fließmittelsystemen gleich verhalten. Experimentelle Daten beziehen sich auf HCl-Systeme.

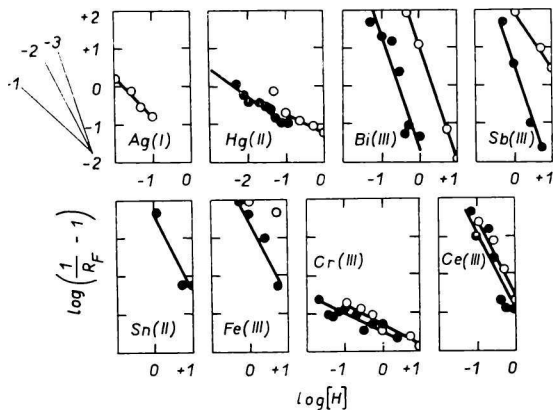
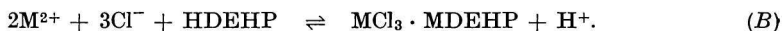


Abb. 3. Graphische Darstellung von  $R_M = f(\log[H^+])$  für Metallionen, die sich in HCl- und  $\text{HNO}_3$ -Systemen unterschiedlich verhalten.

● HCl-Systeme; ○  $\text{HNO}_3$ -Systeme.

Konzentrationen beider Säuren dem Wert  $n$  oder kommen ihm sehr nahe. Das bedeutet, daß die Austauschreaktion nach der Gleichung (A) ohne Beteiligung der Anionen der Säure verläuft. Im höheren Konzentrationsbereich ändert sich die Neigung der Geraden zusätzlich, bedingt durch einen unterschiedlichen Verlauf der Austauschreaktion. Wahrscheinlich kommt es bei hohen Konzentrationen der Säureanionen zur Bildung von Ionenpaaren in der Austauschphase unter Abspaltung einer kleineren Zahl von Protonen (der Richtungskoeffizient hat in vielen Fällen den Wert 0,5–1), etwa nach dem Schema



Aufgrund des gleichartigen chromatographischen Verhaltens in beiden Systemen können andere, den Ionenaustausch beeinflussende Nebenreaktionen in den angeführten Beispielen ausgeschlossen werden.

2. Ionen mit einem in beiden Systemen unterschiedlichen chromatographischen Verhalten. Es handelt sich dabei hauptsächlich um jene Elemente, die feste Chlorokomplexe bilden. In diesen Fällen tritt in HCl enthaltenden Systemen neben das Gleichgewicht der Ionenaustauschreaktion noch das Komplexbildungsgleichgewicht, das als weiterer Faktor das chromatographische Verhalten der Ionen bestimmt. Als Folge der Komplexbildung verschiebt sich der gesamte Verteilungskoeffizient in HCl-Systemen ausdrucksvoller zugunsten der beweglichen Phase. Ein Anwachsen der  $R_F$ -Werte tritt bei Hg(II), Bi(III) und Sb(III) schon bei bedeutend geringeren Säurekonzentrationen ein als in HNO<sub>3</sub>-Systemen. Ebenso verbleiben Fe(III), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Sn(II) in HNO<sub>3</sub>-Systemen am Start, während sie sich bei höheren HCl-Konzentrationen vom Start fortbewegen und mittlere  $R_F$ -Werte erreichen. Nur bei Ag(I) kann infolge der Ausfällung von AgCl ein umgekehrter Effekt beobachtet werden, d. h. erst bei hohen Konzentrationen kommt es als Folge der Bildung von AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ionen zur Wanderung.

In HNO<sub>3</sub>-Systemen bilden Al(III) und Be(II) lange Schwänze und sind deshalb in Abb. 1 nicht angeführt. Doppelflecken konnten bei Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Mg(II) und Cr(III) im Bereich 0,025–0,05 M-HNO<sub>3</sub> und bei Ce(III) bei 0,1–1 M-HNO<sub>3</sub> festgestellt werden. Diese Erscheinung hatten wir auch auf mit Anex imprägnierten Schichten beobachtet und sie der Bildung von mehreren Komplexformen der entsprechenden Ionen zugeschrieben. In den Abbildungen wurden die niedrigsten  $R_F$ -Werte berücksichtigt.

Sastro und Rao [11] haben auf DNNSS-Papieren für Cu(II), Cd(II), Zn(II), La(III) und Cr(III) niedrigere  $R_F$ -Werte bei entsprechenden HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen festgestellt, was der DNNSS als stärkerem und deshalb extraktionsfähigerem Kationenaustauscher zugeschrieben werden kann. Dagegen sind Bi(III), Fe(III) und UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> auf HDEHP-Schichten stärker gebunden als auf DNNSS-Papieren. Im allgemeinen geben aber beide Methoden vergleichbare  $R_F$ -Werte für die jeweiligen Kationen.

Bei Verwendung von HCl-Fließmittelsystemen sind die Flecken im Bereich ihrer größten Beweglichkeit oft langgezogen, besonders bei Bi(III), Pb(II), Cu(II) und Cr(III). Die Bildung von zwei Flecken tritt in gewissen Konzentrationsbereichen bei Co(II), Ni(II) und Ce(III) auf, Dreifleckbildung bei Mn(II).

Unsere Ergebnisse gleichen weitgehend denen von Cerrai und Ghersini [3], die auf HDEHP imprägnierten Papieren unter sonst gleichen Bedingungen arbeiteten. Die einzige bedeutende Abweichung weist Hg(II) auf, das sich in der zitierten Arbeit im gesamten HCl-Konzentrationsbereich an der Fließmittelfront bewegt. Das von uns festgestellte Verhalten stimmt mit den aus der statischen Extraktion bekannten Daten überein.

## KSCN-Systeme

KSCN-Fließmittelsysteme enthielten 0,1 M-HNO<sub>3</sub> und wurden in einem Konzentrationsbereich von 0,01–5 M benutzt (Abb. 4). Ionen mit großer Affinität zum Austauscher und geringer Tendenz zur Bildung von Rhodanokomplexen verblieben am Start (Al(III)

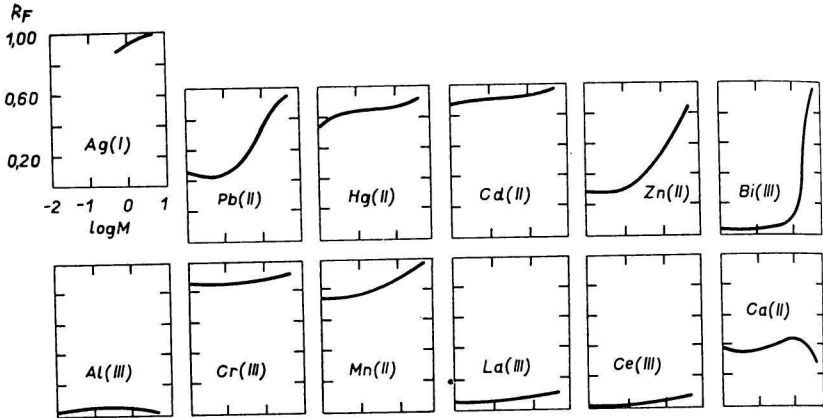


Abb. 4.  $R_F$ -Spektren für KSCN-Systeme.

Sb(III), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Fe(III), Be(II), Sn(II) und La(III)). Andererseits kamen die größte Affinität des K<sup>+</sup> zum Austauscher (im Vergleich mit H<sup>+</sup>) und die Fähigkeit der SCN<sup>-</sup>-Ionen zur Bildung von Komplexen mit Anionencharakter zur Geltung und die Ionen wanderten im gesamten Konzentrationsbereich entweder mit der Fließmittelfront (die meisten zweiwertigen Ionen) oder erreichten in seinem Verlauf maximale  $R_F$ -Werte (Pb(II), Zn(II), Bi(III), Mn(II)). Die  $R_F$ -Spektren weisen im Vergleich mit denen der Säure-Fließmittelsysteme wesentlich geringere Unterschiede auf und ihre Interpretation ist weniger eindeutig.

## Literatur

1. Muchová A., Jokl V., *Chem. Zvesti* **26**, 289 (1972).
2. Muchová A., Jokl V., *Chem. Zvesti* **26**, in press.
3. Cerrai E., Ghersini G., *J. Chromatogr.* **24**, 383 (1966) und andere Arbeiten des Kollektivs.
4. Peppard D. F., Ferraro J. R., Mason G. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **7**, 231 (1959).
5. Holzapfel H., Le Viet Lan, Werner G., *J. Chromatogr.* **20**, 580 (1965).
6. Holzapfel H., Le Viet Lan, Werner G., *J. Chromatogr.* **24**, 153 (1966).
7. Pierce T. B., Flint R. F., *J. Chromatogr.* **24**, 141 (1966).
8. Brinkman U. A. Th., *Chem. Tech. Rev.* **21**, 529 (1966).
9. Pierce T. B., Flint R. F., *Anal. Chim. Acta* **31**, 595 (1964).
10. Chang Tiao Hsu, Chow Tsan Lun, *Hua Hsueh* **1969**, 18; *Chem. Abstr.* **72**, 962 (1970).
11. Sastri M. N., Rao A. P., *Z. Anal. Chem.* **196**, 166 (1963).
12. Cerrai E., Ghersini G., *J. Chromatogr.* **13**, 211 (1964).

Übersetzt von A. Muchová