

Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. VI. Chromatographie im System: Kieselgel (mit TBP imprägniert)—wäßrige Lösungen organischer Komplexbildner

***A. MUCHOVÁ und *V. JOKL**

**Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

**Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Karls-Universität, 500 27 Hradec Králové*

Eingegangen am 25. März 1976

Es wurde das chromatographische Verhalten von 24 Metallionen auf mit TBP imprägnierten Kieselgelschichten unter Verwendung wäßriger Lösungen organischer komplexbildender Reagenzien (Milch-, Wein-, Zitronensäure, Glycin, IDA, NTA, EDTA) als mobile Phasen studiert. Die Komplexbildner wurden sowohl in abgestuften Konzentrationen bei konstantem pH-Wert als auch bei konstanten Konzentrationen und unterschiedlichen pH-Werten eingesetzt. Die R_f -Werte der Metallionen wurden graphisch als Funktion des Logarithmus der Komplexbildnerkonzentration bzw. des pH-Wertes dargestellt.

Es wird über das Extraktionsprinzip diskutiert und dieses qualitativ durch die Linearität von Darstellungen der Funktion $R_M = f(\log[HX])$ und anhand der Vorzeichen der Richtungskoeffizienten der resultierenden Geraden bestätigt.

Den Abschluß bildet eine kritische Betrachtung der analytischen Anwendungsmöglichkeiten der studierten Systeme, und es werden Trennungsbeispiele angeführt.

The chromatographic behaviour of 24 metallic ions on silica gel layers impregnated by TBP was investigated using aqueous solutions of the organic complex-forming agents (lactic acid, tartaric acid, citric acid, glycine, IDA, NTA, EDTA) as mobile phases. The tested agents were in the mobile phase either at a constant pH at graduated concentrations or in a constant concentration at different pH values. The R_f values of the metallic ions are represented graphically as a function of the logarithm of concentration of the complex-forming agent or of the pH value.

The extraction principle is discussed and the proposed extraction mechanism is qualitatively confirmed by the linearity of the function $R_M = f(\log[HX])$ and on the basis of the sign of the slope of the obtained straight line.

In conclusion the possibilities of an analytical application of the investigated systems are critically evaluated and examples of separation are presented.

Было исследовано хроматографическое поведение 24 ионов металлов на слоях силикагеля импрегнированном с ТБФ при использовании в качестве подвижной фазы водных растворов органических комплексообразователей (молочная, винная и лимонная кислоты, глицин, ИДА, НТА, ЭДТА). Указанные реагенты присут-

ствали в подвижной фазе либо при постоянном значении pH и в различных концентрациях, либо при постоянной концентрации и разном pH. Значения R_f отдельных ионов изображены графически в виде функции от логарифма концентрации комплексообразователя или от значения pH.

Обсуждается сущность жидкостной экстракции и предложенный механизм экстракции качественно подтверждается на основании линейности функции $R_w = f(\log[HX])$ и значения наклона указанной прямой.

В заключении критически обсуждаются возможности аналитического использования изучаемых систем и приводятся примеры разделения.

Die neutrale phosphororganische Verbindung Tributylphosphat (TBP) ist sowohl als Bestandteil der stationären als auch mobilen Phase des öfteren in der Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen eingesetzt worden. Die Extraktionsfähigkeit dieser Verbindung gegenüber Metallionen wird bekanntlich nur nach deren Überführung in Komplexverbindungen wirksam. Die bisher in der Dünnschichtchromatographie ausschließlich benutzten komplexbildenden Reagenzien HCl und HNO₃ wurden von uns bereits durch weitere anorganische Komplexbildner (LiCl, NaBr, NaI) ergänzt [1]. Die guten analytischen Ergebnisse dieser Versuche legten Experimente mit weiteren komplexbildenden Reagenzien nahe. Wir prüften daher das extraktionschromatographische Verhalten einer repräsentativen Zahl von Metallionen auf mit TBP imprägnierten Kieselgelschichten unter Verwendung einer Reihe organischer Komplexbildner (Milch-, Wein- und Zitronensäure, Glycin, Iminodiessigsäure — IDA, Nitrilotriessigsäure — NTA und Äthylendiamintetraessigsäure — EDTA) als Bestandteil der wäßrigen mobilen Phase.

Experimenteller Teil

Für die experimentellen Arbeiten erforderliche Angaben wurden überwiegend in früheren Mitteilungen beschrieben, so daß an dieser Stelle nur einige ergänzende Bemerkungen notwendig erscheinen.

Die Herstellung der Schichten erfolgte aus einer Suspension von 75 ml 0,2 M-TBP in Benzol und 16,2 g Kieselgel H nach Stahl, die nach gründlichem Mischen und 24stündigem Stehen für die Beschichtung von 4 Platten (20 × 20 cm; Schichtdicke 0,25 mm) ausreichte.

Fließmittelsysteme mit einem unterschiedlichen Gehalt an komplexbildenden Reagenzien bei konstant gehaltener Azidität wurden ähnlich wie in [3] durch Verdünnen von konzentrierten standardisierten Stammlösungen hergestellt. Der im eigenen Pufferbereich des Reagens gewählte pH-Wert wurde durch Zugabe von NaOH reguliert. Die Herstellung der Fließmittelsysteme mit konstant gehaltenen Komplexbildnerkonzentrationen und abgestuften pH-Werten erfolgte analog wie in [3].

Alle übrigen experimentellen Angaben betreffs der Herstellung der Schichten, der Auftragslösungen, Fließmittelsysteme, Chromatographietechnik und Sichtbarmachung der chromatographierten Metallionen wurden in [2] bzw. [3] beschrieben. Die Entwicklungsdauer betrug für die studierten Systeme je nach Konzentration des komplexbildenden Reagens 60—90 Minuten.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde das chromatographische Verhalten von 24 Metallionen auf mit TBP imprägnierten Kieselschichten verfolgt. Die wäßrigen Fließmittelsysteme enthielten entweder bei konstant gehaltenem pH-Wert abgestufte Konzentrationen der komplexbildenden Reagenzien (Milch-, Wein-, Zitronensäure, Glycin, IDA, NTA bzw. EDTA) oder konstante Konzentrationen bei unterschiedlichen pH-Werten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abbildungen 1—8 in Form der Abhängigkeit der R_F - bzw. R_M -Werte der studierten Ionen vom Logarithmus der Molarität der Komplexbildner bzw. vom pH-Wert der mobilen Phase festgehalten. Die studierten Konzentrationsbereiche waren bei Milch- und Weinsäure 0,01—1 M (pH 4), Zitronensäure 0,005—0,5 M (pH 2), bei Glycin und IDA 0,01—0,75 M (pH 3), NTA 0,001—0,09 M (pH 3) und EDTA 0,001—0,1 M (pH 3,5). Bei der Wahl der konstant gehaltenen pH-Werte wurden im eigenen Pufferbereich der Komplexbildner möglichst niedrige Aziditäten zwecks Unterstützung der Komplexbildung berücksichtigt. Außerdem waren wir daran interessiert, nach Möglichkeit keine großen Unterschiede zwischen den pH-Werten in den einzelnen Komplexbildnersystemen aufkommen zu lassen.

Beim Studium der Abhängigkeit des chromatographischen Verhaltens der Metallionen vom pH-Wert der Fließmittelsysteme bei konstanter Reagenzkonzentration beschränkten wir uns bei den Hydroxysäuren auf deren eigene Pufferbereiche (pH 2—6), während bei den Aminosäuren der studierte Bereich bis auf den pH-Wert 10 erweitert wurde. Die konstanten Konzentrationen waren das Ergebnis von Vorversuchen. Sie wurden mit besonderem Hinblick auf die Beweglichkeit der Metallionen (hohe R_F -Werte im sauren Bereich), Fleckenqualität und Löslichkeit des Reagens im sauren Milieu ausgewählt und hatten für Milchsäure und Glycin Werte von 0,5 M, Weinsäure 0,1 M, IDA 0,25 M und für Zitronensäure, NTA und EDTA 0,05 M.

Abhängigkeit der R_F -Werte von der Säurekonzentration bei konstantem pH-Wert

Aus den Abbildungen 1—3 ist ersichtlich, daß mit einer Erhöhung der Konzentration des Komplexbildners im Fließmittel ein Ansteigen der R_F -Werte einhergeht. Dieses Ansteigen der Beweglichkeitskurven bei gleichzeitiger Konzentrationserhöhung des Reagens steht im Widerspruch zu Ergebnissen, die wir auf TBP imprägnierten Schichten unter Verwendung anorganischer Komplexbildner (LiCl, NaBr, NaI) erzielten [1]. Damals wurde bei Erhöhung der Ligandenkonzentration ein Absinken der R_F -Werte beobachtet. Wir definierten dieses Ergebnis als Folge des Extraktionsmechanismus

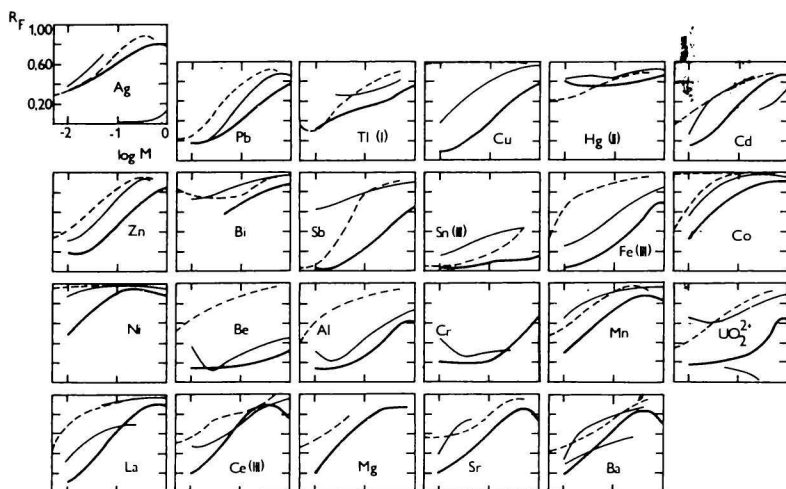
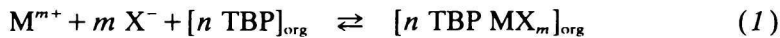


Abb. 1. R_F -Spektrien für Milchsäure-Systeme (pH 4) —; Weinsäure-Systeme (pH 4) - - -; Zitronensäure-Systeme (pH 2) - · - ·; Konzentrationsabhängigkeit.



worin $X^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ oder I^- und $M^{m+} =$ Metallion mit der Wertigkeit $m +$.

Dieses umgekehrte Verhalten der organischen Reagenzien beruht wahrscheinlich auf einer Bevorzugung von Verbindungen kovalenten Charakters durch TBP während des Extraktionsprozesses, wobei die neutralen Formen (Moleküle organischer oder anorganischer Säuren bzw. ihrer Salze) mit TBP Solvate bilden. Bei Verwendung von Alkalimetallhalogeniden als Bestandteil der mobilen Phase bewirkt der mehr kovalente Charakter der Halogenokomplexe der chromatographierten Metallionen deren festere Bindung an die TBP-impregnirte Schicht. Diese Reagenzien sind daher auch bei höheren Konzentrationen nicht zu einer Reextraktion der Metallkomplexe durch deren Ersatz in der organischen stationären Phase befähigt, und die Folge ist ein Absinken der R_F -Werte in diesen Systemen aufgrund fortschreitender Komplexbildung.

Bei Verwendung organischer Säuren als komplexbildende Reagenzien sind dagegen diese selbst als schwache Säuren nur wenig dissoziiert. Das Erhöhen der Konzentration der undissoziierten Form durch Konzentrationszunahme des Reagens bei konstantem pH-Wert schafft die Voraussetzung für den Ersatz des Metallkomplexes durch die undissoziierte Form der Säure. Die Folge ist ein Ansteigen der Beweglichkeiten der Metallionen in diesen Systemen.

Der Ersatz der Komplexverbindung durch die undissoziierte Säure kann ganz allgemein durch folgendes Schema ausgedrückt werden



(ML_n = der in die organische Phase extrahierbare neutrale Metallkomplex, HL = organische Säure.)

Das Verteilungsverhältnis D ist dann

$$\frac{[y \text{ TBP ML}_n]}{[\text{ML}_n]} = D = \frac{[y \text{ TBP } x \text{ HL}]}{[\text{HL}]^x K} \quad (3)$$

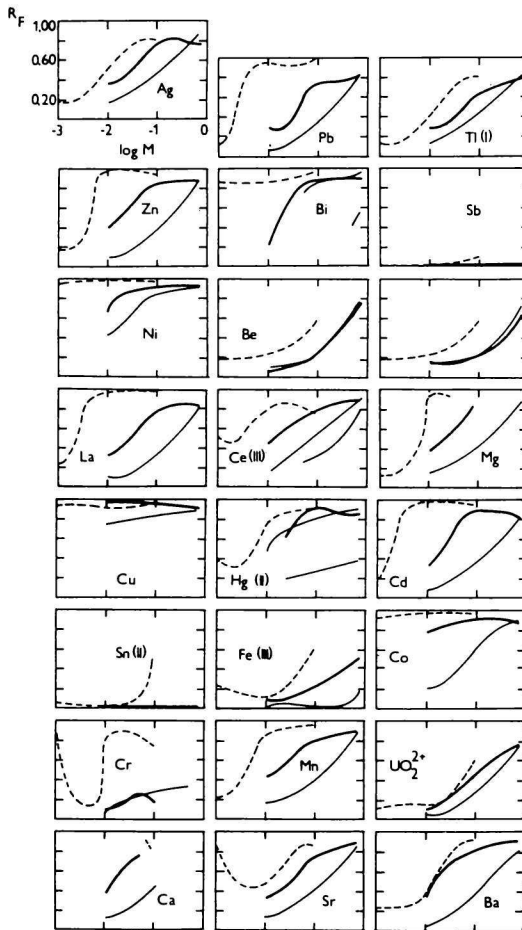


Abb. 2. R_F -Spektren für Glycin-Systeme (pH 3) —; IDA-Systeme (pH 3) - - -; NTA-Systeme (pH 3) ·····; Konzentrationsabhängigkeit.

Da

$$D k = \frac{1}{R_F} - 1 \quad (4)$$

gilt nach Zusammenschluß und Logarithmieren der Beziehungen (3) und (4)

$$\log \left(\frac{1}{R_F} - 1 \right) = R_M = \log k - \log K + \log [y \text{ TBP} \cdot x \text{ HL}] - x \log [\text{HL}]. \quad (5)$$

Die Funktion $R_M = f(\log[\text{HL}])$ ist tatsächlich für alle studierten Metallionen in einem breiten Konzentrationsbereich der Hydroxysäuren, des Glycins und der IDA linear (Beispiele sind auf den Abbildungen 4 und 5 angeführt). Die negativen Werte der Richtungskoeffizienten bestätigen qualitativ die Richtigkeit der Annahme einer Verdrängung des Komplexes aus der organischen Phase durch die undissoziierte Säure. Dagegen erlauben die Zahlenwerte der Richtungskoeffizienten (x hat überwiegend einen Wert um $-0,7$) keine quantitative Interpretation des Extraktionsmechanismus. Gründe dafür sind die Kompliziertheit der verwendeten Systeme und vor allem die Versuchsanordnung bei der Dünnschichtchromatographie, die keine genaue Definition der Volumina und Konzentrationen der reagierenden Bestandteile zuläßt.

Es können ganz allgemein Faktoren beobachtet werden, die relativ höhere Beweglichkeiten der Metallionen bewirken. Es sind dies die Bildung stabilerer Metallkomplexe, ein ausdrucksvollerer Ionencharakter der gebildeten Komplexe (der überwiegende Teil der Metallionen befindet sich in EDTA-Systemen in der

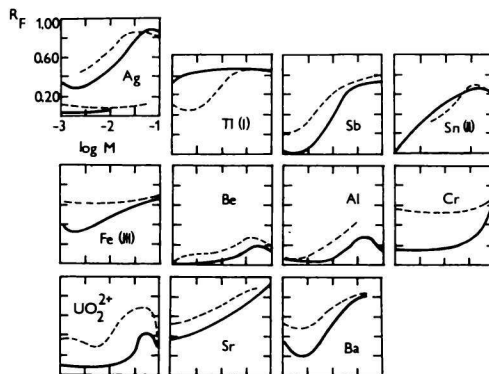


Abb. 3. R_F -Spektren für EDTA-Systeme (pH 3,5); Konzentrationsabhängigkeit; EDTA-Komplexe ----, freie Metallionen —; alle übrigen Ionen wandern mit der Fließmittelfront.

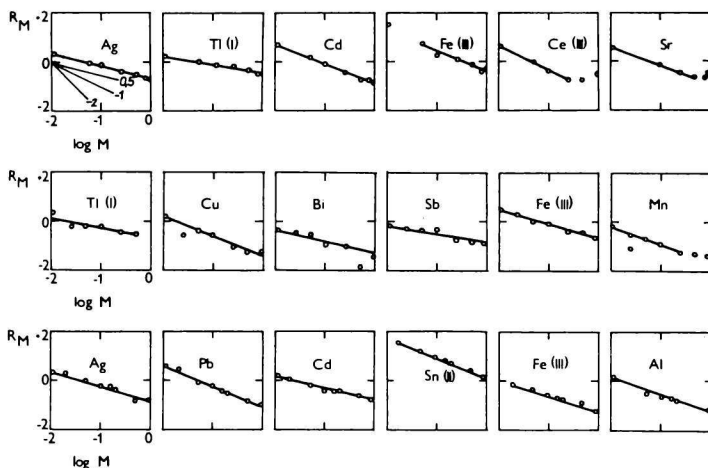


Abb. 4. Graphische Darstellung der Funktion $R_M = f(\log[HL])$ für einige Metallionen. $[HL] = M$: a) Milchsäure (pH 4); b) Weinsäure (pH 4); c) Zitronensäure (pH 2).

Nähe der Fließmittelfront) und ein stark ausgeprägter kovalenter Charakter der Säuren. Diese Beobachtungen sind eine weitere Bestätigung des oben angeführten Extraktionsmechanismus. Bei der weiteren Beurteilung der Ergebnisse können Fällungsreaktionen der Metallionen mit den Reagenzien, die zu niedrigen R_F -Werten führen, nicht ausgeschlossen werden. Ebenso beeinflusst auch die Kinetik der Komplexbildungsreaktion den Chromatographievorgang. Dies wird besonders deutlich in EDTA-Systemen, in welchen wir sowohl freie Metallionen als auch bereits vor dem Chromatographievorgang gebildete EDTA-Komplexe unter sonst gleichen Bedingungen chromatographierten (Abb. 3). Die Komplexe zeichneten sich fast ausnahmslos durch größere Beweglichkeit aus und besonders

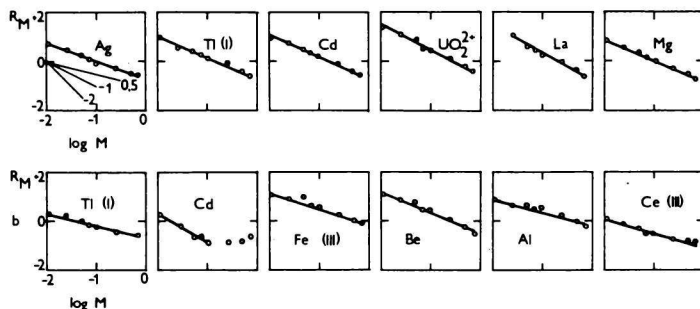


Abb. 5. Graphische Darstellung der Funktion $R_M = f(\log[HL])$ für einige Metallionen. $[HL] = M$: a) Glycin (pH 3); b) IDA (pH 3).

groß ist der Unterschied beim Cr(III), dessen Chelatbildung bekanntlich außerordentlich langsam verläuft.

Die Sichtbarmachung einiger Ionen (Mg(II), Ca(II), Sr(II) und Cr(III)) war besonders bei hohen Komplexbildnerkonzentrationen im Fließmittel erschwert. Dagegen traten bei den niedrigsten Konzentrationen Schwanzbildung und Doppelflecken auf, und mit zunehmender Komplexbildnerkonzentration verbesserte sich die Qualität der Flecken. Nur in vereinzelt Fällen bildeten sich langgezogene Flecken in einem breiten Konzentrationsbereich. Doppelflecken wurden in den Abbildungen nur dann berücksichtigt, wenn die Farbintensität gleich war. In den übrigen Fällen wurden nur die intensiveren Flecken in Betracht gezogen.

*Abhängigkeit der R_F -Werte vom pH-Wert bei konstanter
Komplexbildnerkonzentration im Fließmittel*

Bei den meisten Systemen zeigt sich die Tendenz eines Absinkens der R_F -Werte einer Reihe von Metallionen als Folge der pH-Wert-Erhöhung (Abb. 6—8). Dagegen weisen EDTA-Systeme keinerlei Zusammenhang zwischen R_F - und pH-Werten des Fließmittels auf, und aus diesem Grunde sind diese Systeme nicht abgebildet. Ein direkter Vergleich zwischen den übrigen Systemen ist wegen der unterschiedlich gewählten Konzentrationen nicht möglich. Außerdem waren den Aminosäuresystemen fremde Pufferlösungen zugegeben worden, welche als teil-

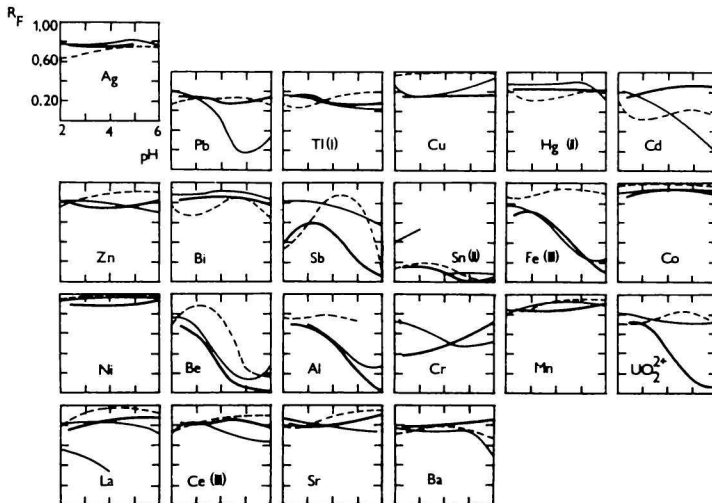


Abb. 6. R_F -Spektren für Milchsäure-Systeme (0,5 M) —; Weinsäure-Systeme (0,1 M) — —; Zitronensäure-Systeme (0,05 M) - - - -; pH-Abhängigkeit.

weise neutralisierte schwache Säuren ebenfalls den Extraktionsprozeß beeinflussen. Am deutlichsten kommt dies auf den Abbildungen der Funktion $R_F = f(\text{pH})$ bei Glycin-Systemen zum Ausdruck. Daher haben wir in diesem Falle auf die übliche Darstellung der Ergebnisse verzichtet (Abb. 7).

€

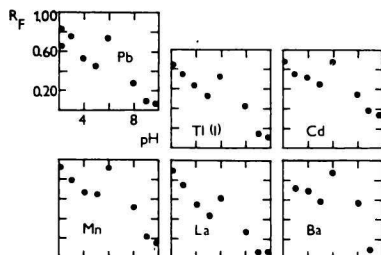


Abb. 7. Experimentelle Punkte einiger Metallionen für Glycin-Systeme (0,5 M); pH-Abhängigkeit.

Das Absinken der Beweglichkeit einer größeren Zahl von Ionen infolge Aziditätsabnahme im Fließmittel ist das Ergebnis besserer Extraktionsbedingungen für diese Metallionen. Die Konzentration des freien Liganden vergrößert sich allmählich auf Kosten der undissoziierten Säuremoleküle. Dies führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Komplexbildung. Andererseits bewirkt die gleichzeitige Konzentrationsabnahme der undissoziierten Säuren eine Verschlechterung der Bedingungen für eine Verdrängung der Komplexe aus der

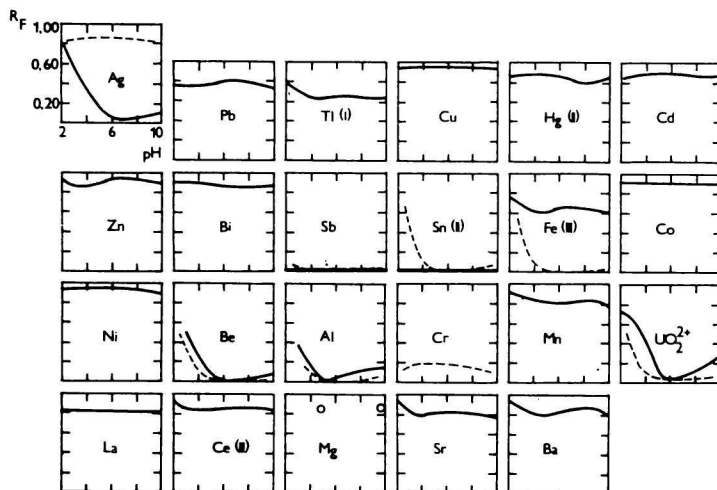


Abb. 8. R_F -Spektren für IDA-Systeme (0,25 M) —; NTA-Systeme (0,05 M) - - - -.

○ kennzeichnen nur zwei experimentelle Punkte des Mg(II) in IDA-Systemen; in NTA-Systemen wandern alle übrigen studierten Metallionen mit der Fließmittelfront.

stationären Phase. In EDTA-Systemen entziehen sich praktisch alle Metallionen durch Bildung von Anionenkomplexen der Extraktion in TBP.

Auch innerhalb dieser Versuchsreihe konnten, ähnlich wie im vorangegangenen Abschnitt, einige Ionen nicht lokalisiert werden. Die Fleckenschärfe verschlechterte sich beim Übergang aus dem sauren in den neutralen und alkalischen Bereich. Das gelegentliche Auftreten von Doppelflecken zeugt wahrscheinlich von der Bildung zweier verschiedener Komplexformen in annähernd gleichen Konzentrationsverhältnissen.

Tabelle 1

Trennung von Metallionengemischen im System: Kieselgel
(mit TBP imprägniert)/wäßrige Lösungen organischer komplexbildender Reagenzien

mobile Phase				getrennte Ionen*
Milchsäure	0,05	M	pH 5,0	Fe(III)—Tl(I)—Co
	0,05	M	pH 5,0	Hg(II)—Cu—Mn
	0,05	M	pH 5,0	Al—Cd—Ni
	0,05	M	pH 5,0	Al—Pb—Tl(I)—Co
	0,05	M	pH 5,0	Sn(II)—Cu—La
	0,05	M	pH 5,0	Fe(III)—La—Co
Glycin	0,1	M	pH 3,0	Al—Ce(III)—Ni
	0,01	M	pH 3,0	Fe(III)—Zn—Ni—Cu
	0,1	M	pH 3,0	Fe(III)—UO ₂ ²⁺ —Cd—Co—Cu
	0,25	M	pH 3,0	Fe(III)—Zn—Pb—Co
	0,025	M	pH 3,0	Pb—Tl(I)—Co—Hg(II)—Cu
	0,5	M	pH 4,0	Fe(III)—UO ₂ ²⁺ —Pb—Hg(II)—Ni
IDA	0,05	M	pH 3,0	Fe(III)—Be—UO ₂ ²⁺ —Mg—Co
	0,025	M	pH 3,0	Al—UO ₂ ²⁺ —Pb—La—Cd—Cu
	0,075	M	pH 3,0	Be—UO ₂ ²⁺ —Pb—Hg(II)—Cu
	0,1	M	pH 3,0	Fe(III)—UO ₂ ²⁺ —Tl(I)—La—Cd
NTA	0,0075	M	pH 3,0	Fe(III)—Ag—Co
	0,025	M	pH 3,0	Sb—UO ₂ ²⁺ —Mn—Co
	0,075	M	pH 3,0	Sb—Cr—Fe(III)—Co
	0,09	M	pH 3,0	Sb—UO ₂ ²⁺ —Zn
EDTA	0,01	M	pH 3,5	Al—Ba—Mn

* Metallionen sind nach steigenden R_f -Werten geordnet.

Schlußfolgerung

Die studierten organischen komplexbildenden Reagenzien wurden bisher noch nicht als Bestandteil der wäßrigen Phase bei Extraktionsprozessen mit TBP geprüft. Dagegen wurden geläufige anorganische Komplexbildner wie HCl und HNO₃ auch schon bei der Extraktionschromatographie von Metallionen auf Dünnschichten verwendet. *Bark, Duncan* und *Graham* [4] definierten den Distributionsmechanismus von Metallionen auf Zelluloseschichten im System TBP/HCl als Ionenaustausch. Einen Ionenaustauschvorgang haben wir bereits in Systemen TBP/anorganische Salze ausgeschlossen [1]. Dort schrieben wir das chromatographische Verhalten der Metallionen einem einfachen Extraktionsmechanismus zu (Beziehung 1). Die bei Verwendung organischer komplexbildender Reagenzien erzielten Ergebnisse zeugen davon, daß es sich auch hier um eine Extraktion neutraler Komplexe handelt. Die organischen Reagenzien treten allerdings aufgrund ihrer Affinität zum TBP als Konkurrent im Extraktionsprozeß auf und veranlassen bei genügend hohen Konzentrationen eine Reextraktion der Metallkomplexe (Beziehungen 2—5).

Eine kritische Beurteilung der geprüften Systeme hinsichtlich ihrer analytischen Eigenschaften zeigt, daß in fast allen Systemen Möglichkeiten für die Auftrennung von Metallionengemischen gegeben sind. In Bezug auf Fleckenqualität zeichnet sich unter den Hydroxysäuren besonders Milchsäure aus, die die Trennung von Drei- bis Vierkomponentengemischen bei 0,05 M Konzentration (pH 5) erlaubt. Aber auch Zitronensäure und Weinsäure ermöglichen eine analytische Applikation bei der Trennung von mindestens drei Metallionen. Mit Glycin- und IDA-Systemen können Gemische von 4—6 Metallionen aufgetrennt werden. Einige Trennungsbeispiele sind in Tabelle 1 angeführt.

Literatur

1. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **27**, 348 (1973).
2. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **25**, 280 (1971).
3. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **26**, 289 (1972).
4. Bark, L. S., Duncan, G. und Graham, R. J. T., *Analyst* (London) **92**, 347 (1967).

Übersetzt von A. Muchová