

237. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

1. Mitteilung

von **H.** und **M. Seiler**

(10. IX. 60)

Da mit der als Dünnschicht-Chromatographie¹⁾ bezeichneten Methode bei der Trennung organischer Substanzgemische sehr gute Resultate erreicht wurden, war es naheliegend, zu versuchen, diese Methode auch auf die Trennung anorganischer Ionengemische zu übertragen. Bei unseren Versuchen zeigte es sich, dass diese Übertragung nicht ohne Modifikationen möglich ist.

Eine erste Schwierigkeit besteht darin, dass man gezwungen ist, mit relativ unpolaren Fließmitteln zu arbeiten, da sich bei zu hohem Wassergehalt des Fließmittels entweder die aufgetragene Dünnschicht von der Glasplatte ablöst, oder sich eine Doppelfront bildet, die auf die hohe Wasseraufnahme des Adsorbens zurückzuführen ist. Weiterhin enthält das käufliche Kieselgel-Gips-Gemisch nach STAHL (MERCK) ziemlich viel Eisen, welches erhebliche Störungen im Chromatogramm hervorrufen kann und deshalb vorgängig durch Waschen mit Säure entfernt werden muss. Hierbei löst sich ein Teil des Bindemittels (Gips), was eine Nachbehandlung erforderlichlich macht.

Gegenüber der Papierchromatographie weist aber die Dünnschicht-Chromatographie verschiedene Vorteile auf: Die Laufzeiten werden erheblich verkürzt; es können sehr aggressive Fließmittel und Reagenzien Verwendung finden, da das Schichtmaterial ziemlich indifferent ist; bei seriemässigen Arbeiten ist der materielle Aufwand bedeutend geringer. Ein weiterer Vorteil der Methode besteht darin, dass man die Schicht mit beliebigen Agenzien vollkommen homogen beladen kann.

Die von uns im folgenden beschriebene Trennung von Kationen setzt eine vorgängige Auftrennung in die klassischen analytischen Gruppen voraus. Wir beschreiben vorerst die Trennung der Cu-Reihe aus der H₂S-Gruppe und der (NH₄)₂S-Gruppe.

Zur Trennung der Cu-Reihe wurde als Fließmittel eine Mischung von 100 ml n-Butanol, 20 ml 1,5N HCl und 0,5 ml Acetonylaceton angewendet. Durch den Zusatz dieses schwachen Komplexbildners wird erreicht, dass die «Schwänze» erheblich verkürzt werden²⁾. Die zur Trennung aufgetragene Kationenmenge war mit ca. 10⁻⁷ Mol etwas kleiner als in der Papierchromatographie. Die Laufzeit beträgt ca. 2 Std. gegenüber 12–14 Std. bei einem entsprechenden Papierchromatogramm.

Zur Trennung der (NH₄)₂S-Gruppe wird ein Gemisch aus 100 ml Aceton und 1 ml konz. HCl, ebenfalls unter Zusatz von 0,5 ml Acetonylaceton, angewandt. Die Laufzeit dieser Chromatogramme betrug lediglich 15–20 Min. gegenüber 10–12 Std. bei einem Papierchromatogramm.

¹⁾ E. STAHL, *Pharmazie* 11, 633 (1956); *Chem.-Ztg.* 82, 323 (1958); E. DEMOLE, *J. Chromatogr.* 1, 24 (1958).

²⁾ Bei Verwendung eines stärkeren Komplexbildners wie Acetylaceton werden die Kationen alle gegen die Front, d. h. in den relativ unpolaren Teil der Fließmittelverteilung getragen.

Es zeigte sich bei unseren Versuchen, dass es bei dieser Arbeitsmethode nicht möglich ist, einen Rf-Wert wie bei der Papierchromatographie zu verwenden, da sich das Verhältnis Fließmittelfront/Steighöhe der Ionen mit dem Feuchtigkeitsgehalt der Platten ändert. Zu erwähnen ist, dass die relativen Werte der Steighöhen bei nebeneinander einzeln aufgetragenen Ionen nahezu konstant sind. Andererseits ist jedoch im Gemisch mehrerer Ionen diese relative Steighöhe variabel, da hierbei häufig Verdrängungen von Ionen auftreten. Diese Beobachtungen haben uns dazu geführt, auf eine Angabe von Rf-Werten überhaupt zu verzichten und lediglich die stets gleichbleibende Reihenfolge der Steighöhen der Ionen anzugeben. Bei der Auswertung eines Chromatogramms lassen sich die einzelnen Ionen durch bekannte Nachweisreaktionen gut differenzieren.

Die Ergebnisse unserer Versuche zeigen (s. Fig. 1 und 2), dass in der Cu-Reihe die Reihenfolge $Hg > Bi > Cd > Pb > Cu$ sich im Chromatogramm ausbildet, in der $(NH_4)_2S$ -Gruppe die Reihenfolge $Fe > Zn > Co > Mn > Cr > Ni > Al$.

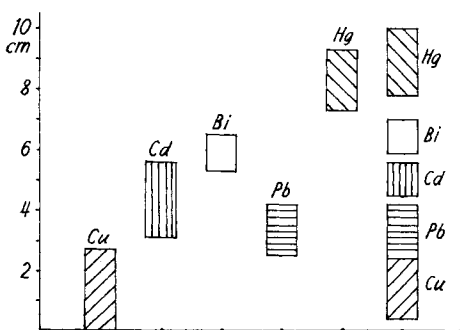
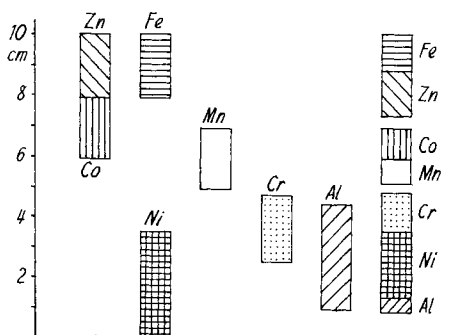


Fig. 1. Chromatogramm der Cu-Reihe

Fig. 2. Chromatogramm der $(NH_4)_2S$ -Gruppe

Herrn Prof. Dr. H. ERLNMEYER danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit.

Experimentelles. – 1. *Reinigung des «Kieselgel G nach STAHL»* (MERCK). 500 g Kieselgel werden mit 1000 ml konz. HCl/H_2O 1:1 einige Zeit stehengelassen, worauf die überstehende, intensiv gelb gefärbte Lösung (Fe^{3+}) abdekantiert wird. Anschliessend wird 3mal mit je 1000 ml dest. H_2O gewaschen unter jeweiligem Abdekantieren der überstehenden Lösung. Nach Absaugen auf einer Nutsche und Neutralwaschen mit dest. H_2O wird das gereinigte Gel mit ca. 300 ml Benzol vorgetrocknet und schliesslich im Ofen bei 120° getrocknet.

2. *Präparierung der Platten.* Verwendet wurde die Dünnschichtapparatur der Firma DESAGA mit Platten von 20×20 cm.

Herstellung des Schichtmaterials: 28 g gereinigtes Kieselgel G wurden unter Zusatz von 2 g Gips mit 40 ml dest. H_2O in einer Reibschale zu einem Brei angerieben; dann wurden nochmals 15 ml H_2O zugesetzt und bis zur homogenen Suspension verrieben. Diese Suspension wurde mit dem Streichgerät der oben genannten Apparatur aufgetragen. Die angeführte Menge reicht für 5 Platten. Nach Antrocknen an der Luft werden die Platten über Nacht in einem nicht evakuierten Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet³⁾. Nach dieser Behandlung können die Platten bei Raumbedingungen mehrere Tage ohne Wirksamkeitsverlust aufbewahrt werden.

3. *Auftragen der Substanzlösungen.* Bei Testversuchen wurden nebeneinander aufgetragen je 0,002 ml von 0,1M Lösungen von $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$; $BiONO_3$; $Pb(NO_3)_2$; $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$; $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; $MnSO_4 \cdot H_2O$; $Al(C_2H_3O_2)_3$;

³⁾ Längeres Trocknen oder Trocknen im Ofen führt zu schlechteren Resultaten.

$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ und FeCl_3 . Bei analytischen Trennversuchen wurden gleiche Teile der entsprechenden Lösungen gemischt und von der Mischung 0,004 ml aufgetragen.

4. *Fliessmittel*. Zur Trennung der H_2S -Gruppe wurde ein Gemisch von 100 ml n-Butanol, 20 ml 1,5N HCl und 0,5 ml Acetonylaceton angewandt. Das Fliessmittel wurde in einen mit Filterpapier ausgekleideten Trennkübel gegeben und vor Gebrauch 1 Std. zur Konditionierung stehengelassen. Laufzeit ca. 2 Std.

Zur Trennung der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe wurde ein Gemisch aus 100 ml Aceton, 1 ml konz. HCl und 0,5 ml Acetonylaceton verwendet. Dieses wurde ebenfalls in einen mit Filterpapier ausgekleideten Trennkübel gegeben. Laufzeit 15–20 Min.

Es zeigte sich, dass durch Einstellen einer kleinen Kristallisierschale mit Wasser bessere Trennungen erreicht werden.

5. *Nachweis*. – a) H_2S -Gruppe: Man sprüht die Chromatogramme mit einer 2-proz. KJ-Lösung, trocknet, hält sodann über NH_3 -Gas und stellt die Platte in eine mit H_2S -Gas gefüllte Kammer ein.

Ion	KJ-Lösung	H_2S
Hg^{II}	rot	braunschwarz
Bi^{III}	braungelb	braunschwarz
Cd^{II}		gelb
Pb^{II}	gelbbraun	braun
Cu^{II}	braun	dunkelbraun

b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe: Zum Nachweis werden die Platten vorgängig über NH_3 -Gas gehalten und anschliessend mit einer Lösung von 0,5 g 8-Hydroxychinolin in 100 ml 60-proz. Alkohol besprüht. Die resultierenden Flecke werden im UV. ausgewertet.

Ion	NH_3	Oxin	UV.
Fe^{III}		braun	dunkel
Zn^{II}		rosa	gelb
Co^{II}	blau	gelb	dunkel
Mn^{II}		orange	dunkel
Cr^{III}	grün		dunkel
Ni^{II}			dunkel
Al^{III}			hellgelb

SUMMARY

The thin layer (chromatoplate) method is applied to the separation and identification of mixtures of inorganic cations.

Anstalt für Anorganische Chemie
der Universität Basel