

# Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. III.\* Chromatographie im System: Silikagel (mit Anex imprägniert) — — wäßrige Lösungen organischer Komplexbildner

A. MUCHOVÁ und V. JOKL\*\*

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

Eingegangen am 22. Januar 1971

Es wurde das dünnschichtchromatographische Verhalten von 18 Metallionen auf mit den flüssigen Anionenaustauschern Tri-*n*-oktylammin und Amberlite LA-1 imprägnierten Silikagelschichten studiert. Als Fließmittel gelangten die wäßrigen Lösungen einiger Hydroxysäuren (Milch-, Wein- und Zitronensäure) und des Glycins in abgestuften Konzentrationen sowie unterschiedlichen pH-Werten und der Stoffe des Komplexantyps (Iminodiessigsäure, Nitrietriessigsäure, Hydroxyäthyliminodiessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure) in breitem pH-Bereich zur Anwendung. Die Beweglichkeit der Ionen wurde als Funktion der Laufmittelkonzentration bzw. des pH-Wertes des Fließmittelsystems graphisch dargestellt. Die Ergebnisse wurden diskutiert und mit besonderem Hinblick auf die analytischen Anwendungsmöglichkeiten der untersuchten chromatographischen Systeme betrachtet. Trennungsbeispiele wurden angegeben.

The chromatographic behaviour of eighteen metal ions on silica gel layers impregnated with liquid anion exchangers tri-*n*-octylamine and Amberlite LA-1 has been investigated. As eluents the solutions of some hydroxy acids (lactic acid, tartaric acid, citric acid) and glycine in different concentrations and in different pH values have been used as well as the solutions of complexes (iminodiacetic acid, nitrietriacetic acid, hydroxyethyliminodiacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid) in the wide region of pH values.  $R_F$  Values of ions *vs.* the concentration or pH value of eluents are presented in the figures. The results have been discussed with special emphasis on the possibility of analytical utilization of investigated chromatographic systems. Examples of separations are mentioned.

Organische Komplexbildner sind in der Ionenaustauschchromatographie anorganischer Ionen häufig als Bestandteil der wäßrigen mobilen Phase eingesetzt worden, jedoch blieb ihre Anwendung vorwiegend auf die Säulenchromatographie beschränkt. In Einzelfällen gelangten sie jedoch auch als Fließmittel in der Chromatographie auf Ionenaustauscherpapieren zur Anwendung. Eine verbesserte Trennung der seltenen Erden (SE) wurde auf Austauscherpapieren durch Verwendung von Zitronensäure [2] oder Glykolsäure [3] erzielt. Systematisch wurde das chromatographische Verhalten einer Anzahl von Ionen unter Einsatz mehrerer Komplexbildner und bei verschiedener Azidität

\* Teil II siehe [1].

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

auf Anexpapieren untersucht [4]. Anschließend wurde die Annahme bestätigt [5], daß sich die Trennungen von anorganischen Ionen auf Ionenaustauscherpapieren auf die Dünnschicht-Ionenaustauschchromatographie übertragen lassen und wenn auch nicht identische, so doch ähnliche  $R_F$ -Werte für ein gegebenes Ion erzielt werden können. Als Nachteile [5] werden die schlechte Reproduzierbarkeit der  $R_F$ -Werte infolge der Schwierigkeit, zu jeder Zeit identische Schichten herzustellen, und die unregelmäßige Laufmittelbewegung angegeben. Werner [6] führte die organischen Komplexbildner Milchsäure und  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure als Bestandteil des Fließmittels bei der Trennung der SE auf mit flüssigem Kationenaustauscher imprägnierten Papieren ein und erreichte damit eine Erhöhung der Trennfaktoren.

Chromatographie von anorganischen Ionen auf mit flüssigen Anionenaustauschern imprägnierten Schichten unter Einsatz organischer Komplexbildner in der mobilen Phase wurde bisher nicht untersucht. Wir legen in dieser Veröffentlichung — im Anschluß an Mitteilung [1] — die Ergebnisse des Studiums solcher Systeme vor. Als Komplexbildner gelangten einige Hydroxysäuren (Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure), Glycin, sowie Stoffe des Komplexantyps — Iminodiessigsäure (IDA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Hydroxyäthyliminodiessigsäure (HIDA) und Äthylendiamintetraessigsäure (EDTA) — zur Anwendung. Da auf die Komplexbildung die Wasserstoffionenkonzentration des Systems einen entscheidenden Einfluß ausübt, wurden bei den Hydroxysäuren neben der Konzentrationsabhängigkeit auch das Verhalten der Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert des Fließmittels, bei den Komplexanen nur die pH-Abhängigkeit studiert.

## Experimenteller Teil

Außer der Milchsäure, die der PhBs II entsprach, und der von uns nach *Vieles* und Mitarb. [7] synthetisierten HIDA waren alle benutzten Chemikalien analytisch rein. Das in der Milchsäure enthaltene Anhydrid wurde durch Neutralisieren mit NaOH und anschließendes Passieren einer Katex S-Säule in H-Form fast restlos in freie Säure überführt.

### *Probelösungen*

Als Auftragslösungen gelangten außer den in Mitteilung [1] studierten Ionen noch Ca(II), Sr(II) und Ba(II), ebenfalls in Form der 0,1 M Lösungen der Nitrats, zur Anwendung. Bei Verwendung der Komplexane als Laufmittel wurden sowohl freie Ionen als auch die entsprechenden Metallkomplexe aufgetragen. Unterschiedliche Ergebnisse traten aber nur bei EDTA auf, die wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser nur 0,01 M als Fließmittel eingesetzt werden konnte und daher die Bereitung der Komplexe bereits vor dem Chromatographieprozeß erforderlich machte.

### *Fließmittel*

Von den als Fließmittel fungierenden Komplexbildnern wurden standardisierte konzentrierte Lösungen hergestellt und für die einzelnen Fließmittelsysteme verdünnt. Für das Studium der pH-Abhängigkeit der Beweglichkeiten der Ionen wurde eine für jeden Komplexbildner nach Vorversuchen geeignete Konzentration gewählt und der pH-Wert innerhalb ihrer eigenen Puffergebiete mit Hilfe von  $\text{HNO}_3$  oder NaOH ( $\text{NH}_3$ )

bei Hydroxysäuren) unter potentiometrischer Kontrolle (Kompensations-pH-Meter OP 205) auf den gewünschten Wert gebracht. Außerhalb ihrer eigenen Pufferbereiche wurden bei den Komplexanen für den pH-Bereich 4,0—5,5 Essigsäure, 5,5—6,5 Bernsteinsäure und von 7,0—8,5 diäthylbarbitursaures Natrium in der gleichen Konzentration wie der Komplexbildner im Fließmittel eingesetzt, ebenfalls mit nachfolgender pH-Einstellung. Eigene Komplexbildungsfähigkeit dieser Puffersysteme kann gegenüber der der Komplexane vernachlässigt werden.

### *Schichtbereitung und Chromatographietechnik*

Als Schichtmaterial diente Silikagel Velvary, welches mit den 0,1 M Lösungen der flüssigen Anionenaustauscher Tri-*n*-oktylammin resp. Amberlite LA-1 imprägniert war. Die aufgetragenen Proben wurden in aufsteigender Technik chromatographiert. Einzelheiten über Schichtmaterial, Imprägnierung, Schichtbereitung und Durchführung der Chromatographie wurden bereits beschrieben [1] und werden deshalb hier nicht näher erläutert. Die Entwicklungsdauer schwankte für die einzelnen Fließmittelsysteme zwischen 30 bis 120 Minuten. Zur Identifizierung des Ca(II) diente eine 0,5% 8-Hydroxychinolinlösung in 60% Äthanol (nach Besprühen mit 25% Ammoniak im UV-Licht betrachten), Sr(II) und Ba(II) wurden durch Besprühen mit einer gesättigten wäßrigen Natriumrhodizonatlösung lokalisiert. Alle übrigen Ionen wurden nach [1] sichtbar gemacht.

## Ergebnisse

### *Hydroxysäuren-Systeme*

Die Beweglichkeiten der Ionen wurden bei Verwendung von Milch-, Wein- und Zitronensäure enthaltenden Fließmitteln sowohl in Abhängigkeit von der Konzentration des Komplexbildners im Fließmittel als auch in Abhängigkeit vom pH-Wert des Fließmittels bei konstanter Konzentration verfolgt und graphisch dargestellt.

Milchsäure und Weinsäure wurden 0,05—1 M (0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1 M), Zitronensäure 0,01—0,075 M (0,01; 0,025; 0,05; 0,075 M) als Fließmittel eingesetzt. Bei höheren als 0,075 M Zitronensäurekonzentrationen waren die Laufzeit sehr verlängert und die Fließmittelfront stark gewellt. Im Gegensatz zu bisher studierten Systemen [1], wo wir fast ausnahmslos eine stärkere Extraktionsfähigkeit des Tri-*n*-oktylamins (TnOA) gegenüber Amberlite LA-1 beobachten konnten, tritt hier Amberlite LA-1 (von einigen Ausnahmen abgesehen) als der extraktionsfähigere Ionenaustauscher auf.

Konzentrationsveränderungen der Milchsäure im Laufmittel bedingen nur bei wenigen Ionen ausdrucksvolle Veränderungen der  $R_F$ -Werte (Abb. 1). So steigen die  $R_F$ -Werte von Al(III), Be(II) und Bi(III) mit zunehmender Konzentration an. Pb(II), Cu(II), Co(II), La(III), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Cr(III) und Ni(II) wandern im gesamten geprüften Konzentrationsbereich an der Fließmittelfront, Sb(III),  $UO_2^{2+}$ , Fe(III) und Sn(II) dagegen verbleiben in Startnähe. Ag(I) zeigt bei allen Konzentrationen Schwanzbildung. Auffällig ist die stärkere Extraktionsfähigkeit des TnOA gegenüber Amberlite LA-1 im Falle des Hg(II).

Beim Studium der Beweglichkeiten der Ionen in Abhängigkeit von der Weinsäurekonzentration ergibt sich ein qualitativ ähnliches Bild wie bei der Milchsäure (Abb. 2). Die  $R_F$ -Werte fast aller Ionen — soweit ihre Beweglichkeit von der Weinsäurekonzentration im Fließmittel abhängig ist — haben mit zunehmender Konzentration steigende

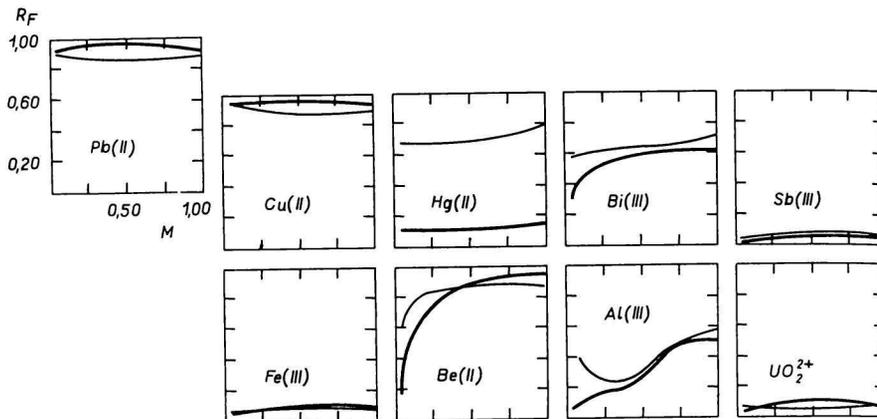


Abb. 1.  $R_F$ -Spektren für Milchsäure-Systeme; Konzentrationsabhängigkeit; ——— TnOA-Schichten, ——— LA-1-Schichten.

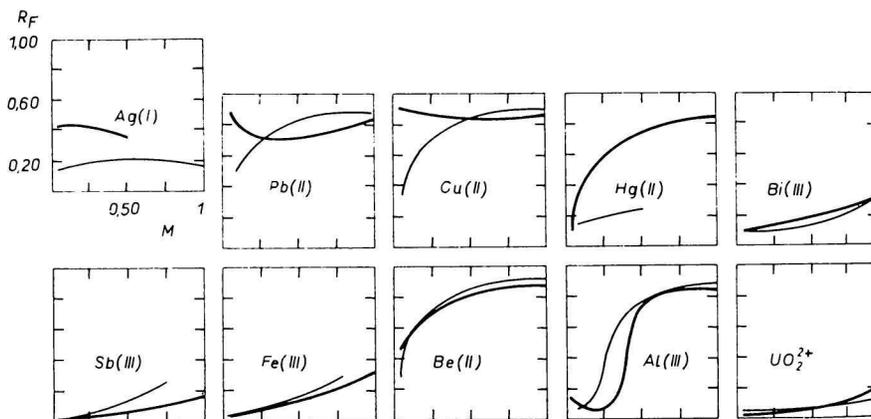


Abb. 2.  $R_F$ -Spektren für Weinsäure-Systeme; Konzentrationsabhängigkeit; ——— TnOA-Schichten, ——— LA-1-Schichten.

Tendenz. Am deutlichsten ist das wieder bei Al(III), Be(II), Bi(III) und Hg(II), aber auch Pb(II), Cu(II) auf Amberlite LA-1-Schichten (LA-1-Schichten) zeigen ähnliches Verhalten. La(III) und die in Startnähe lokalisierten Ionen Sb(III), UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Fe(III) nehmen ebenfalls mit zunehmender Konzentration der Weinsäure größere  $R_F$ -Werte an. Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cr(III) und Mn(II) befinden sich wieder bei allen Weinsäurekonzentrationen an der Fließmittelfront, während Sn(II) in Startnähe bleibt. Bei allen Konzentrationen trat eine zweite Front (Säurefront) auf. Die Flecken sind oft langgezogen und neigen zur Schwanzbildung.

Von der Milch- und Weinsäure recht unterschiedliche Ergebnisse zeigt die Zitronensäure (Abb. 3). Mn(II) und Cr(III) sind die einzigen sich in Frontnähe befindlichen Ionen, alle übrigen sind mehr oder weniger stark auf der Schicht adsorbiert. Sb(III)

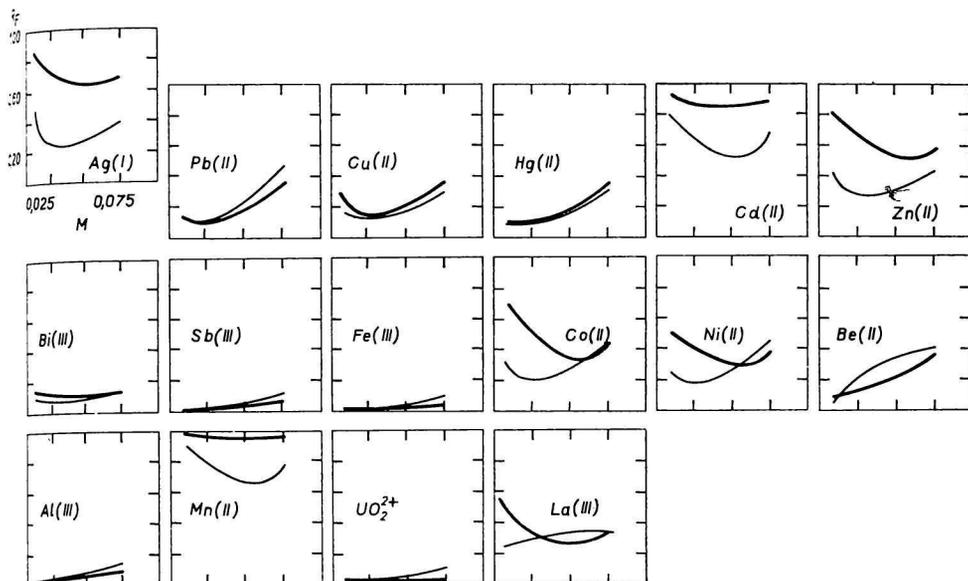


Abb. 3.  $R_F$ -Spektren für Zitronensäure-Systeme; Konzentrationsabhängigkeit; ——— TnOA-Schichten, - - - - - LA-1-Schichten.

$UO_2^{2+}$ , Fe(III), Al(III) und Sn(II) befinden sich in Startnähe bzw. am Start (Sn(II)). Nach anfänglichem Absinken der  $R_F$ -Werte bei sehr niedriger Zitronensäurekonzentration (0,01 M) steigen diese mit zunehmender Konzentration wieder an. Die Schwanzbildung bei 0,01 M Zitronensäurekonzentration läßt sich mit einer für die Komplexbildung nicht ausreichenden Ligandkonzentration erklären.

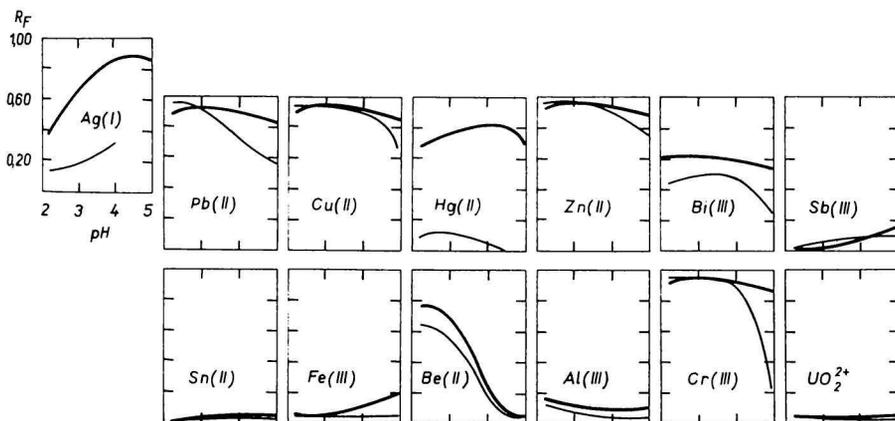


Abb. 4.  $R_F$ -Spektren für Milchsäure-Systeme [0,2 M]; pH-Abhängigkeit; ——— TnOA-Schichten, - - - - - LA-1-Schichten.

Neben der Konzentrationsabhängigkeit der  $R_F$ -Werte verfolgten wir auch ihre Abhängigkeit vom pH-Wert des Fließmittels. Wir studierten den pH-Bereich ihrer eigenen Puffergebiete und gewannen bei der Milchsäure im pH-Bereich 2,25–4,95 und bei der Weinsäure im pH-Bereich 2,18–6,17 vier experimentelle Daten und bei der Zitronensäure von pH 2,15–6,10 fünf experimentelle Daten. Die Konzentration des Komplexbildners im Fließmittel wählten wir nach den Ergebnissen der eben angeführten Untersuchungen (Milchsäure 0,2 M, Weinsäure 0,1 M, Zitronensäure 0,05 M), wobei wir Fleckenbildung und Beweglichkeit berücksichtigten. Parallel zu den Ergebnissen der Konzentrationsabhängigkeit sind auch hier die  $R_F$ -Werte auf LA-1-Schichten niedriger als auf TnOA-Schichten.

Die Ergebnisse mit Milchsäure enthaltenden Fließmitteln sind den oben angeführten Konzentrationsabhängigen ähnlich (Abb. 4). Sb(III),  $UO_2^{2+}$ , Fe(III) und Sn(II) befinden sich wieder in Startnähe, Cr(III) (auf TnOA-Schichten), Cu(II), La(III), Co(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II) und Ni(II) an der Fließmittelfront. Mit dem Ansteigen der pH-Werte geht bei Al(III), Be(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II) und Cr(III) ein Absinken der  $R_F$ -Werte einher und zwar ausdrucksvoller auf LA-1-Schichten als auf TnOA-Schichten. Ag(I) bildet im geprüften pH-Bereich lange Schwänze.

Auch beim Vergleich der weinsäurehaltigen Fließmittelsysteme (0,1 M mit variierenden pH-Werten) fällt eine große Analogie im Verhalten der Ionen zu den konzentrationsabhängigen Ergebnissen auf (Abb. 5). Ausnahmen bilden nur Al(III), das sich bei allen pH-Werten des Fließmittels in Startnähe befindet, dagegen bei zunehmender Weinsäurekonzentration im Fließmittel seine Beweglichkeit steigert, und Be(II), das im ersten Falle absinkende, im zweiten Falle ansteigende  $R_F$ -Werte aufweist. La(III) und Cr(III) ließen sich nur schwer sichtbar machen, Ag(I) zeigt bei allen pH-Werten Schwanzbildung. Cd(II), Co(II), Ni(II) und Mn(II) befinden sich im gesamten geprüften Bereich an der Fließmittelfront. Mit den Absinken der Säurefront (von pH 2–3) sinken gleichzeitig die  $R_F$ -Werte der Ionen Pb(II), Cu(II) und Hg(II).

Die gleiche Beobachtung kann bei der Zitronensäure gemacht werden (Abb. 6), wo eine ganze Reihe von Ionen im niedrigen pH-Bereich ihre Beweglichkeit verringert, um sie mit zunehmenden pH-Werten wieder ansteigen zu lassen. Das Ansteigen der Kurven ist bei den meisten Ionen ausdrucksvoller als im Falle der Konzentrationsabhängigkeit.

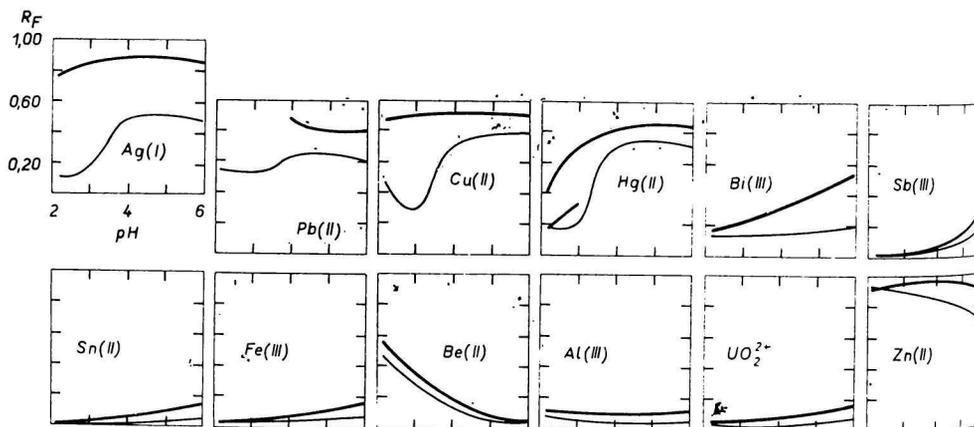


Abb. 5.  $R_F$ -Spektren für Weinsäure-Systeme [0,1 M]; pH-Abhängigkeit; — TnOA-Schichten, - - - LA-1-Schichten.

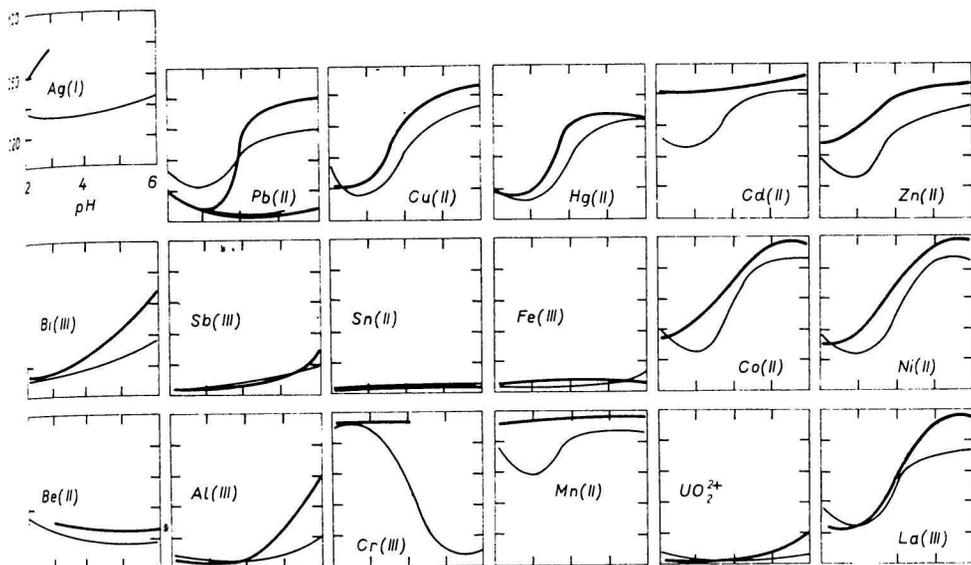


Abb. 6.  $R_F$ -Spektren für Zitronensäure-Systeme [0,05 M]; pH-Abhängigkeit;  
 ——— TnOA-Schichten, ——— LA-1-Schichten.

Bei Betrachtung der Ergebnisse mit hydroxysäurehaltigen Fließmittelsystemen konnten wir bei einer Reihe von Ionen Doppel- und sogar Dreifleckbildung feststellen (Bi(III), Pb(II) und Hg(II)). Wahrscheinlich entsteht unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht nur eine dominierende Komplexform, sondern zwei bzw. drei Komplexe des entsprechenden Metalls mit dem Komplexbildner in vergleichbaren Konzentrationen. Häufig auftretende Schwanzbildung läßt sich neben einer langsamen Einstellung des Gleichgewichts durch die gleichen Erwägungen erklären.

Die wichtigsten Kriterien für die gute Eignung der Hydroxysäuren als Bestandteil des Fließmittelsystems sind bunte  $R_F$ -Spektren und scharfe Fleckenbildung. Hinsichtlich der  $R_F$ -Werte bieten alle drei untersuchten Hydroxysäuren in fast allen Konzentrations- und pH-Bereichen Trennungsmöglichkeiten an. Die beste Fleckenbildung besitzt Milchsäure, und es lassen sich mit ihr eine ganze Reihe von Ionengemischen trennen. Weinsäure und Zitronensäure wiesen im Zusammenhang mit der Beeinflussung ihrer Dissoziation mit zunehmender Konzentration des Reagens im Fließmittel steigende, dagegen mit Steigen des pH-Wertes absinkende Säurefronten auf. In Konzentrations- und pH-Bereichen, in denen Säurefronten auftreten — also bei hohen Konzentrationen und niedrigem pH —, konnten wir schärfere Fleckenbildung beobachten, und es konnten eine große Anzahl von Trennungen von Ionengemischen vorgenommen werden.

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

0,25 M Milchsäure

Sn(II) — Al(III) — Be(II) — La(III);  
 $UO_2^{2+}$  — Bi(III) — Be(II) — Cu(II);

0,5 M Milchsäure

Fe(III) — Al(III) — Hg(II) — Pb(II);

1 M Milchsäure	Sn(II)–Al(III)–Bi(III)–Cu(II)–Mn(II);
0,05 M Zitronensäure	Sn(II)–Bi(III)–Ni(II)–Zn(II)–Cd(II);
	Al(III)–Cu(II)–Co(II)–La(III);
0,075 M Zitronensäure	Fe(III)–Bi(III)–Ni(II)–Zn(II)–Cd(II);
	Sn(II)–Bi(III)–Cu(II)–Zn(II)–Mn(II).

Trennungsbeispiele auf LA-1-Schichten:

0,2 M Milchsäure pH 3,03	Al–(III)–Bi(III)–Cu(II)–Co(II);
	Al(III)–Be(II)–Cr(III);
0,2 M Milchsäure pH 4,95	Sb(III)–Bi(III)–Cu(II)–Co(II);
	Fe(III)–Bi(III)–Zn(II)–Mn(II);
0,05 M Zitronensäure	Al(III)–Be(II)–Mn(II);
0,05 M Zitronensäure pH 2,15	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> –Cu(II)–Co(II)–Mn(II);
0,05 M Zitronensäure pH 3,03	Fe(III)–Zn(II)–Mn(II);
	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> –Ni(II)–Zn(II)–Mn(II).

### Glycin-Systeme

Glycin stellt als Aminoessigsäure den Grundbaustein der Komplexane dar. Deshalb untersuchten wir die Möglichkeiten seiner Anwendung als Komplexbildner im Fließmittel eingehend sowohl in einem breiten Konzentrations- (0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,25; 0,5 M) als auch pH-Bereich (von pH 1,45–9,49 wurden 14 Daten bestimmt). Alle Versuche ergaben wiederum die bessere Extraktion durch Amberlite LA-1 als durch TnOA. Eine deutliche Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Konzentration des Glycins im Fließmittel weisen nur Hg(II) und Cu(II) auf (Abb. 7). Alle anderen Ionen besitzen keine konzentrationsabhängige Beweglichkeit. Sb(III), Sn(II), Fe(III), Be(II), Al(III), Cr(III) und UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> bleiben bei allen Glycin-Konzentrationen am Start bzw. in Startnähe lokalisiert.

Die die Abhängigkeit der  $R_F$ -Werte der Ionen vom pH-Wert des Fließmittels darstellenden Kurven verlaufen bei einigen Ionen gewellt, zeigen aber in allen Fällen eine sinkende Tendenz mit zunehmendem pH-Wert (Abb. 8). Die Unregelmäßigkeiten im Kurvenbild

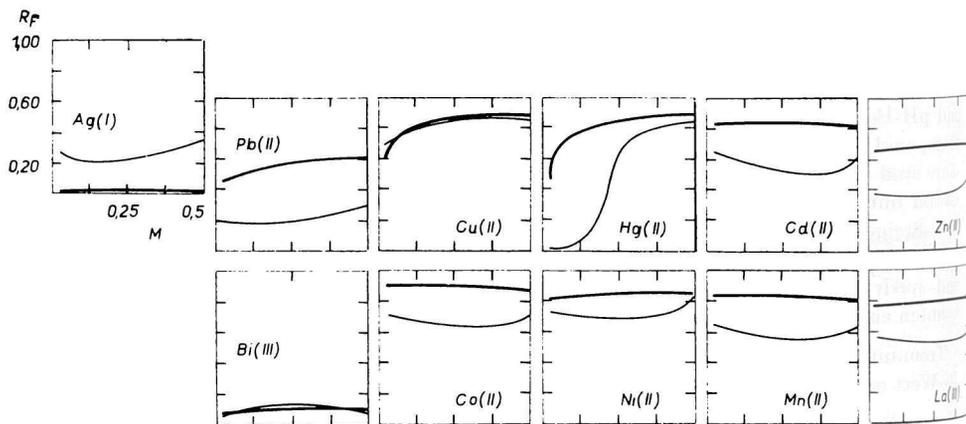


Abb.  $R_F$ -Spektren für Glycin-Systeme; Konzentrationsabhängigkeit;  
 — TnOA-Schichten, — LA-1-Schichten.

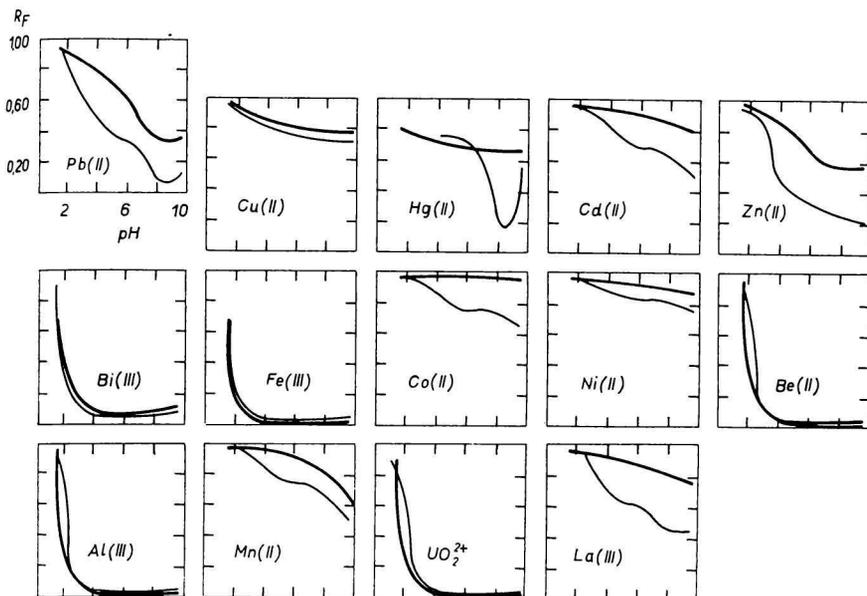


Abb. 8.  $R_F$ -Spektren für Glycin-Systeme [0,05 M]; pH-Abhängigkeit;  
 — TnOA-Schichten, - - - LA-1-Schichten.

sind wahrscheinlich auf den Einsatz von fremden Puffern außerhalb des eigenen Pufferbereiches zurückzuführen. Obgleich bei der Auswahl der Puffer hauptsächlich ihre geringe Komplexbildungsfähigkeit berücksichtigt wurde, übte ihre Anwesenheit dennoch Einfluß auf die Komplexbildung der Metallionen mit Glycin und auf den Chromatographieprozeß der Komplexe aus. Sn(II) und Sb(III) zeichnen sich wieder durch geringe bzw. keine Beweglichkeit aus. Die Sichtbarmachung von Ag(I) und Cr(III) war erschwert.

Die Fleckenbildung ist am günstigsten in niedrigen pH-Bereichen, mit zunehmenden pH-Werten vergrößern sie sich und im alkalischen Bereich erscheinen fast ausschließlich langgezogene Flecken. Hinsichtlich der  $R_F$ -Spektren lassen sich die besten Trennungsmöglichkeiten im schwach sauren bis neutralen Bereich erwarten, was auch folgende Beispiele bestätigen:

auf TnOA-Schichten:

0,05 M Glycin pH 2,78

0,05 M Glycin pH 5,02

0,05 M Glycin pH 6,07

auf LA-1-Schichten:

0,05 M Glycin pH 5,02

0,05 M Glycin pH 5,62

Sb(III) — Al(III) — Cu(II) — Co(II);

Al(III) — Zn(II) — Cd(II);

$UO_2^{2+}$  — Pb(II) — Cu(II) — Co(II);

Bi(III) — Pb(II) — Cu(II) — Co(II);

Al(III) — Zn(II) — La(III) — Co(II);

Fe(III) — Pb(II) — La(III) — Cu(II);

Al(III) — Zn(II) — Cd(II) — Ni(II);

$UO_2^{2+}$  — Pb(II) — Mn(II) — Ni(II).

### *Aminopolykarbonsäuren-Systeme*

Da aus Versuchen mit Glycin ersichtlich war, daß bei den Komplexbildnern vom Komplexantyp eher Beweglichkeitsveränderungen der Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert als von der Konzentration im Fließmittel zu erwarten sind, wurden die pH-Wertsveränderungen in möglichst großem pH-Bereich studiert (bei IDA wurden im pH-Bereich 2,04—9,90 zwölf, bei NTA im pH-Bereich 2,51—9,70 elf, bei HIDA im pH-Bereich 2,01—9,09 neun und bei EDTA im pH-Bereich 2,6—6,5 neun experimentelle Daten bestimmt) und wieder außerhalb der eigenen Pufferbereiche fremde Puffer eingesetzt. Untersuchungen mit unterschiedlichen Konzentrationen der Komplexane wurden nur als Orientierungsproben für die Wahl einer geeigneten Komplexankonzentration für die das Studium der pH-Abhängigkeit betrachtet. Bei IDA resultierte eine 0,1 M Lösung, bei NTA 0,05 M Dinatriumsalzlösung, bei HIDA eine 0,1 M Mononatriumsalzlösung und bei EDTA eine 0,01 M Dinatriumsalzlösung. In die Reihe der studierten Ionen wurden die Erdalkalimetalle Mg(II), Ca(II), Sr(II) und Ba(II) aufgenommen, während Ag(I), Sb(III), Cr(III) und Sn(II) unberücksichtigt blieben. Da in allen untersuchten Fließmittelsystemen die Ergebnisse der Erdalkalimetalle untereinander identisch sind, werden im folgenden nur die mit Mg(II) erzielten Ergebnisse angeführt.

Die  $R_F$ -Werte der einzelnen Ionen sind wiederum in Abhängigkeit vom pH-Wert des Fließmittelsystems graphisch dargestellt. Da zwischen den mit freien Ionen und den mit vor dem Chromatographieprozeß hergestellten Komplexen erzielten Ergebnissen kein wesentlicher Unterschied auftrat, wurden auch hier (mit Ausnahme der EDTA) die  $R_F$ -Werte der freien Ionen berücksichtigt. Bei allen vier Komplexanen überwiegt die bessere Extraktionsfähigkeit des Amberlite LA-1 gegenüber jener des TnOA. Die Unregelmäßigkeiten im Kurvenbild sind wahrscheinlich durch den Einsatz fremder Puffer begründet.

#### *IDA-Systeme*

Im allgemeinen kann bei IDA als Bestandteil des Fließmittels mit steigendem pH-Wert ein Absinken der  $R_F$ -Werte beobachtet werden, wobei wir ein deutliches Absinken bei Bi(III),  $UO_2^{2+}$ , Fe(III), Al(III), Be(II) und ein unscheinbares bei Pb(II), Cu(II), Co(II), La(III), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II) und Mg(II) unterscheiden können (Abb. 9). Nur Hg(II) zeigt mit einem Ansteigen der  $R_F$ -Werte entgegengesetzten Effekt. Bei mittleren pH-Werten tritt eine zweite Front (Säurefront) auf — besonders deutlich bei LA-1-Schichten —, und in diesem Bereich ist auch die Fleckenbildung am schärfsten. Dagegen weisen die Ionen bei niedrigen pH-Werten größere Unterschiede in ihren Beweglichkeiten auf. Hg(II) läßt sich bei niedrigeren pH-Werten, Ca(II) über den ganzen pH-Bereich schwer sichtbar machen.

#### *NTA-Systeme*

Die Ionen Fe(III),  $UO_2^{2+}$ , Al(III), Be(II) verlangsamen ihre Wanderungsgeschwindigkeit ebenso wie bei IDA mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration im Fließmittel und befinden sich schließlich im pH-Bereich 4—5 in Startnähe, während alle übrigen Ionen unter gleichen Bedingungen nur leicht sinkende  $R_F$ -Werte aufweisen (Abb. 10). Im übrigen konnten die gleichen Beobachtungen in Bezug auf gute Fleckenbildung im mittleren pH-Bereich und unterschiedliche  $R_F$ -Werte im niedrigen pH-Bereich gemacht werden wie im Falle der IDA.

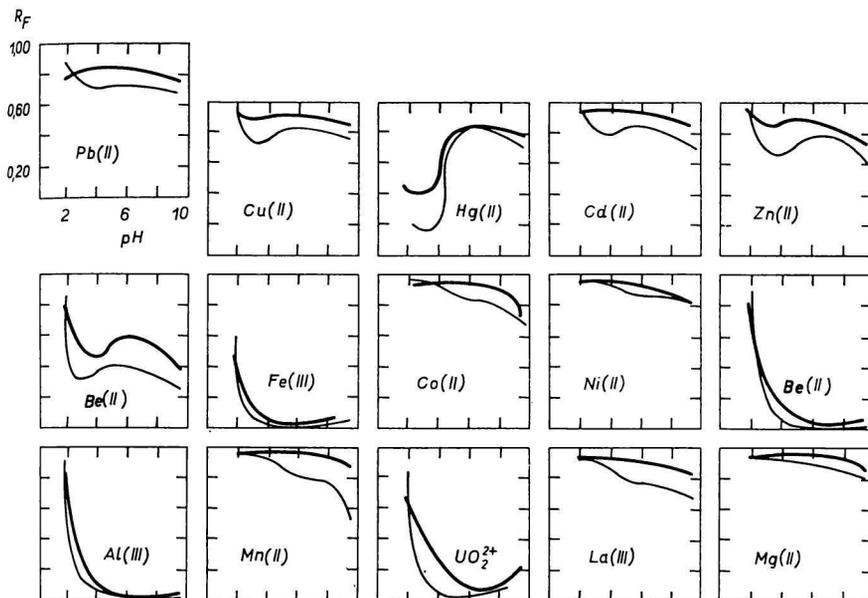


Abb. 9.  $R_F$ -Spektren für IDA-Systeme [0,1 M]; pH-Abhängigkeit; — TnOA-Schichten, — LA-1-Schichten.

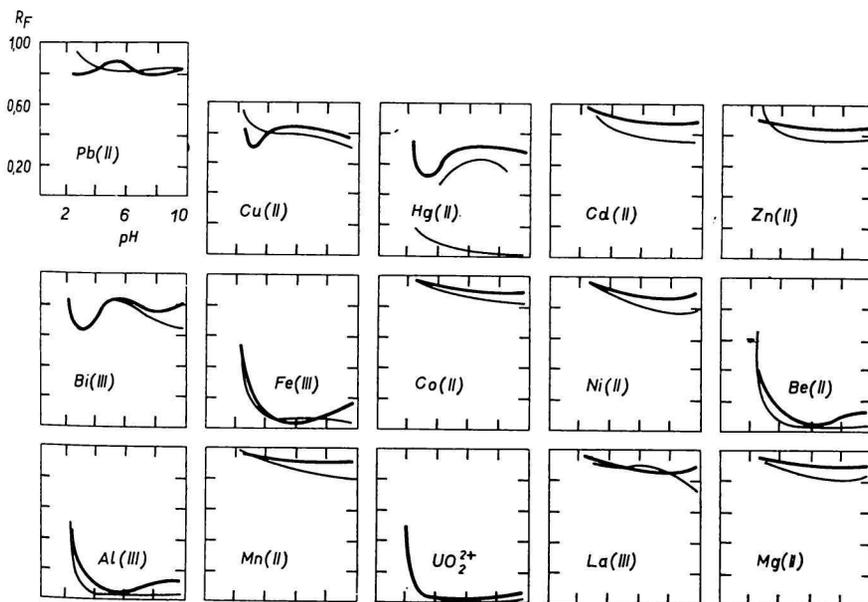


Abb. 10.  $R_F$ -Spektren für NTA-Systeme [0,05 M]; pH-Abhängigkeit; — TnOA-Schichten, — LA-1-Schichten.

## HIDA-Systeme

HIDA, als Komplexbildner dem Fließmittel zugesetzt, bietet ganz ähnliche Ergebnisse wie NTA (Abb. 11). Im Unterschied zu den bisher genannten Komplexen kommt es bei HIDA häufig zur Doppelfleckbildung. Z. B. bilden sich auf TnOA- und auf LA-1-Schichten Cu(II) bei pH 2,0–2,5, Ni(II) bei pH 2,5–3,5, auf LA-1-Schichten Pb(II) bei pH 2,0–2,5 und auf TnOA-Schichten Co(II) und Cd(II) bei pH 3,0 und Zn(II) bei pH 2,5 Doppelflecken. Ihr Auftreten kann wiederum mit der Bildung von mehreren Komplexen verschiedener Zusammensetzung nebeneinander in vergleichbaren Mengen erklärt werden. Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse beschränkten wir uns auf die Hauptflecken.

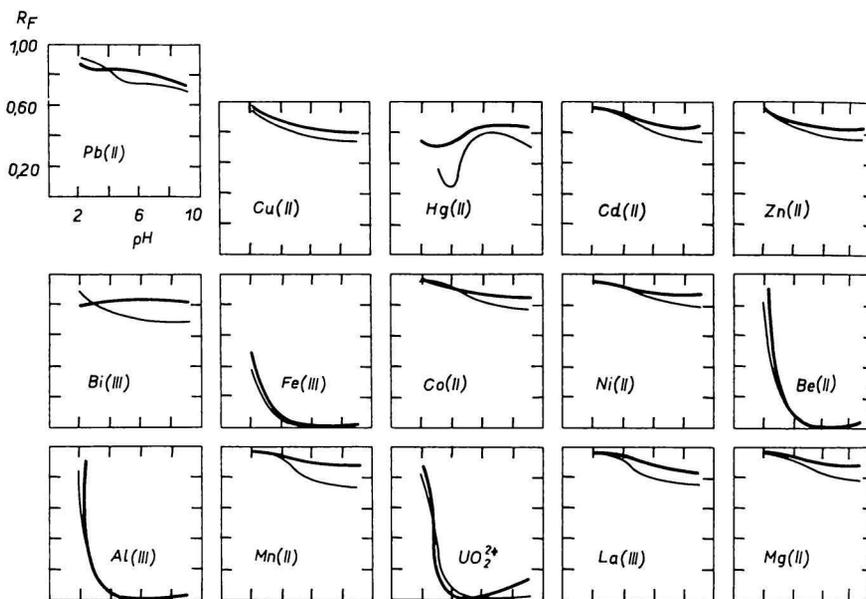


Abb. 11.  $R_F$ -Spektren für HIDA-Systeme [0,1 M]; pH-Abhängigkeit; — TnOA-Schichten, — LA-1-Schichten.

## EDTA-Systeme

Ein von den bisher besprochenen Komplexen sehr unterschiedliches Bild zeigen die Kurven, die die Abhängigkeit der  $R_F$ -Werte von der Azidität EDTA enthaltender Fließmittelsysteme darstellen (Abb. 12). Al(III), Be(II) und  $UO_2^{2+}$  befinden sich auch bei niedrigen pH-Werten des Fließmittels am Start bzw. in Startnähe, die Beweglichkeit des Fe(III) wird kaum durch pH-Veränderungen beeinflusst. Bei den meisten untersuchten Ionen läuft mit Ansteigen des pH-Wertes ein Ansteigen der Beweglichkeit parallel. Nur Mn(II) und die Erdalkalimetalle verhalten sich umgekehrt. Infolge der Komplexbildung der EDTA mit Ni(II) und Ca(II) war die Sichtbarmachung dieser Ionen auf dem Chromatogramm erschwert. Bei einigen Ionen, Pb(II) und Cu(II) (auf TnOA- und LA-1-Schichten), Bi(III) (auf TnOA-Schichten) begegnen wir wieder bei niedrigen pH-Werten Doppelflecken.

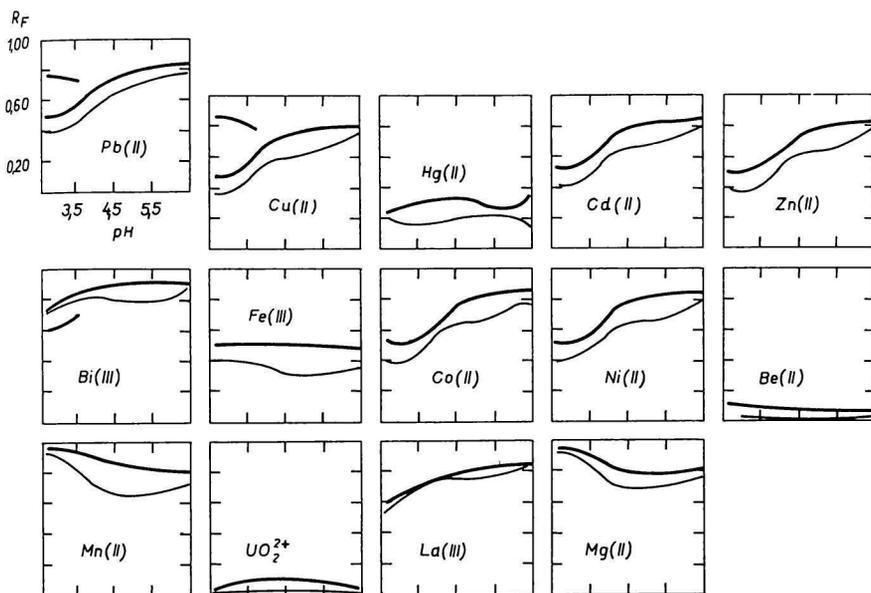


Abb. 12.  $R_F$ -Spektren für EDTA-Systeme [0,01 M]; pH-Abhängigkeit; — TnOA-Schichten, - - - LA-1-Schichten.

In einem zusammenfassenden Vergleich der Ergebnisse kann weitgehende Parallelität festgestellt werden. Ein Unterschied besteht nur in der Wanderungsgeschwindigkeit, die mit der Komplexstabilität der einzelnen Ionen mit dem jeweiligen Komplexan im engen Zusammenhang steht. Im niedrigen pH-Bereich bestehen infolge der bunten  $R_F$ -Spektren die besten Trennungsmöglichkeiten, während in mittleren pH-Bereichen die Fleckenschärfe zunimmt. Für den alkalischen Bereich sind sowohl langgezogene Flecken als auch geringe Unterschiede der  $R_F$ -Werte charakteristisch. Die EDTA ist mit ihren Ergebnissen ( $R_F$ -Werte um 0,5) am besten für analytische Trennungen geeignet, aber auch mit Hilfe der übrigen Komplexane können zahlreiche Analysen bis zu 5gliedrigen Ionengemischen ausgeführt werden. Als Trennungsbeispiele werden angeführt:

auf TnOA-Schichten:

0,1 M-IDA	Fe(III) — $UO_2^{2+}$ — Be(II) — Zn(II) — Mn(II);
0,1 M-IDA	Sb(III) — Fe(III) — Bi(III) — Cu(II) — Co(II);
	Hg(II) — Bi(III) — Cu(II) — Cd(II);
0,05 M-NTA pH 2,58	Al(III) — Hg(II) — Cu(II) — Co(II);
0,05 M-NTA pH 3,06	$UO_2^{2+}$ — Be(II) — Bi(III) — Zn(II) — Mn(II);
	$UO_2^{2+}$ — Al(III) — Bi(III) — Pb(II) — Ni(II);
0,1 M-HIDA pH 2,01	Fe(III) — $UO_2^{2+}$ — Co(II);
0,1 M-HIDA pH 3,06	Fe(III) — Bi(III) — Cu(II) — Mn(II);
0,1 M-HIDA pH 3,52	Al(III) — Hg(II) — Cu(II) — Mn(II);
0,01 M-EDTA pH 3,00	Be(II) — Zn(II) — La(III) — Bi(III) — Mn(II);
0,01 M-EDTA pH 4,08	Be(II) — Fe(III) — Cu(II) — Bi(III);

auf LA-1-Schichten:

0,1 M-IDA pH 4,52	Be(II)–Bi(III)–Ni(II)–Pb(II)–Mn(II);
0,1 M-IDA pH 6,55	Fe(III)–Bi(III)–Pb(II)–Cu(II);
0,1 M-HIDA pH 2,01	Fe(III)–Be(II)–Mn(II);
0,1 M-HIDA pH 2,51	Fe(III)–UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> –Bi(III)–Cu(II);
0,1 M-HIDA pH 3,06	Al(III)–UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> –Bi(III)–Cu(II)–Co(II);
0,1 M-HIDA pH 3,52	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> –Be(II)–Bi(III)–Pb(II)–Mn(II);
0,01 M-EDTA pH 3,00	Be(II)–Fe(III)–La(III)–Bi(III)–Mn(II);
0,01 M-EDTA pH 4,08	Be(II)–Fe(III)–Pb(II)–Bi(III);
	Be(II)–Fe(III)–Co(II)–Cd(II)–La(III)–Bi(III).

### Literatur

1. Muchová A., Jokl V., *Chem. zvesti* **25**, 280 (1971).
2. Arnold R., Ritchie J. F., *J. Chromatogr.* **10**, 205 (1963).
3. Heininger C., Jr., Lanzafame F. M., *Anal. Chim. Acta* **30**, 148 (1964).
4. Sherma J., Cline C. W., *Anal. Chim. Acta* **30**, 139 (1964).
5. Sherma J., *J. Chromatogr.* **19**, 458 (1965).
6. Werner G., *J. Chromatogr.* **22**, 400 (1966).
7. Vieles P., Pascal M., Sequin J., *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **238**, 1819 (1954).

Übersetzt von A. Muchová