

Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. V.* Chromatographie im System: Silikagel (mit Tributylphosphat imprägniert)—wäßrige LiCl-, NaBr- und NaI-Lösungen

A. MUCHOVÁ und V. JOKL**

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

Eingegangen am 7. März 1972

Gewidmet dem Professor RNDr. I. Krasnec zu seinem 60 Geburtstag

Es wurden 24 Metallionen auf mit Tributylphosphat imprägnierten Silikagelschichten chromatographiert. Als Fließmittel gelangten die wäßrigen Lösungen von LiCl, NaBr und NaI in abgestuften Konzentrationen zur Anwendung. Die R_F -Werte wurden als Funktion der Fließmittelkonzentration graphisch zusammengefaßt und anhand einiger Beispiele wurde ebenfalls die Abhängigkeit der R_M -Werte vom Logarithmus der Fließmittelkonzentration dargestellt.

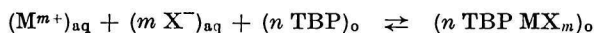
Ogleich die Ergebnisse mit den unter gleichen Bedingungen auf mit flüssigen Anionenaustauschern imprägnierten Schichten erzielten im Einklang sind, scheint doch nicht Ionenaustausch das chromatographische Verhalten der studierten Ionen zu bestimmen, sondern ein Extraktionsmechanismus nach dem Schema



Trennungsbeispiele von 3–6 gliedrigen Metallionengemischen wurden durchgeführt.

Chromatography of 24 metal ions on silica gel layers, impregnated with tributyl phosphate, was carried out. As mobile phases the aqueous solutions of LiCl, NaBr, and NaI were used. R_F values were summarized as a function of the concentration of mobile phase and on the basis of some examples dependence of R_M values upon the logarithm of mobile phase concentration was demonstrated.

Though the results correspond with those obtained under the same conditions on layers impregnated with liquid ion exchangers, it is presupposed that not ion exchange, but extraction mechanism according to the scheme



is responsible for the chromatographic behaviour of the studied ions.

Examples of separation of mixtures containing 3–6 metal ions were carried out.

* Teil IV siehe [8].

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

Eine den flüssigen Ionenaustauschern in bezug auf Chemismus und Wirkungsweise sehr nahestehende Stoffgruppe stellen die neutralen organischen Phosphorverbindungen dar. Aufgrund ihres organophilen Charakters, der durch am P-Atom haftende Alkoxygruppen bedingt ist, fand sie vielseitige Verwendung in der Extraktionschemie. So wurde in der Extraktionschromatographie der bekannteste Vertreter dieser Stoffgruppe, das Tributylphosphat (TBP), zur säulen-, papier- und dünnstschichtchromatographischen Auftrennung von seltenen Erden, radioaktiven Spaltprodukten, aber auch von gewöhnlichen Metallionen benutzt. Gegenüber zahlreichen Arbeiten aus dem Gebiete der Säulenchromatographie blieb jedoch die Zahl der Mitteilungen über die Papier- und Dünnstschichtchromatographie verhältnismäßig gering. Gerade diese Methoden aber erlauben die Auftrennung kleinster Substanzgemische in relativ kurzer Zeit, insbesondere im Falle der Dünnstschichtchromatographie. So gelang die Auftrennung von Se und Te [1] und Nb, Ta und den Edelmetallen [2] auf mit TBP imprägnierten Silikagelschichten unter Verwendung von HCl- bzw. ein Gemisch von HCl, NH_4SCN und Oxalsäure enthaltenden Fließmittelsystemen. *Pierce* und *Flint* [3] chromatographierten einige Metallionen auf TBP imprägnierten Silikagel- und Polyvinylchloridschichten mit HCl unterschiedlicher Konzentration als Elutionsmittel. Mehrere phosphororganische Verbindungen benutzten *Brinkman* und *Veltkamp* [4] zur Imprägnierung von Silikagelschichten. Das Verhalten von 25 Metallionen verfolgten sie in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration im Fließmittel. *Bark*, *Duncan* und *Graham* [5] bevorzugten für das Studium von 65 Metallionen in HCl-Systemen unterschiedlicher Konzentration Celluloseschichten als Trägermaterial des TBP. Sie stellten die Abhängigkeit der R_F -Werte von der Komplexbildungsfähigkeit der jeweiligen Metallionen mit HCl fest; die Bildung von Metallchlorokomplexen ist Voraussetzung für ihre Extraktion durch TBP. Aufgrund einer Analogie ihrer Ergebnisse mit den aus Arbeiten mit festen Anionenaustauscherharzen gewonnenen Daten gelangten sie zu der Annahme, daß das auf dem Schichtmaterial haftende TBP sich ähnlich wie ein flüssiger Anionenaustauscher verhält.

Es lag nun nahe, diese Annahme anhand von weiteren, von uns bereits an flüssigen Anionenaustauschern studierten anorganischen Komplexbildnern [6] zu untersuchen und die Anwendbarkeit von TBP-imprägnierten Silikagelschichten bei analytischen Auftrennungen von Metallionengemischen zu überprüfen. Es wurden daher 24 Metallionen unter Einsatz von HCl, LiCl, NaBr und NaI-Fließmittelsystemen abgestufter Konzentration auf TBP-imprägnierten Silikagelschichten chromatographiert.

Experimenteller Teil

Zur Imprägnierung des Silikagels diente eine 0,2 M Lösung von reinem Tributylphosphat (Produkt der UdSSR) in Benzol. In höheren TBP-Konzentrationen sanken die R_F -Werte der Metallionen ab, die Entwicklungsdauer des Chromatogramms stieg an, und die Chromatogramme blieben feucht (von 0,4 M-TBP an). Dagegen waren bei 0,1 M-TBP die Flecken langgezogen. Die 0,2 M Lösung des TBP in Benzol wurde direkt zur Imprägnierung des Silikagels benutzt, d. h. die bei den flüssigen Ionenaustauschern praktizierte Äquilibration mit den jeweiligen Fließmittelsystemen erübrigte sich, wie ebenfalls aus Vorversuchen hervorging.

Alle übrigen experimentellen Daten, wie Herstellung der Schichten, der Auftragslösungen, Fließmittelsysteme, die Chromatographie-Technik und Sichtbarmachung der chromatographierten Metallionen wurden in früheren Mitteilungen [6–8] beschrieben. Die zur Auftragung gelangenden Metallionengemische wurden zu gleichen Teilen aus den 0,2 M Lösungen der Metallionen hergestellt und beinhalteten in einer Auftragsmenge

von 2 μl etwa 2–20 μg der einzelnen Metallionen. Die als Fließmittel eingesetzten Salzlösungen waren bei allen Konzentrationen 0,1 M mit HClO_4 angesäuert. Die Laufzeit der Metallionen für eine 10 cm lange Laufstrecke des Fließmittels schwankte zwischen 65 und 180 Minuten. Nur bei hohen LiCl -Konzentrationen konnten extrem lange Laufzeiten beobachtet werden (10 M- LiCl – 6 Stunden).

Ergebnisse und Diskussion

HCl -Systeme wurden von uns 0,1–10 M eingesetzt und ergaben im großen und ganzen den eingangs zitierten Arbeiten [3–5] vergleichbare Ergebnisse. Es soll hier daher auf ihre Wiedergabe und Interpretation verzichtet werden.

LiCl -Systeme verfolgten wir in gleichmäßig abgestuften Konzentrationen 1–10 M, NaBr -Systeme 1–6 M und NaI -Systeme 0,5–6,6 M. In Abb. 1 sind die R_F -Werte der Metallionen als Funktion der Fließmittelkonzentration graphisch dargestellt. Von einigen Ausnahmen abgesehen (Fe(III) , Pb(II) , U(VI)) läßt sich ein Absinken der R_F -Werte in der Reihenfolge $\text{LiCl} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{NaI}$ feststellen. So befinden sich in LiCl -Systemen Sn(II) , in NaBr -Systemen Sn(II) und Tl(I) und in NaI -Systemen Sn(II) , Tl(I) , Cd(II) und Sb(III) bei allen Konzentrationen am Start.

Die Fleckenbildung war bei allen studierten Fließmittelkonzentrationen gut. Schwanzbildung trat bei Tl(I) in LiCl -Systemen, Ag(I) in LiCl - und NaBr -Systemen und Ba(II) in hohen LiCl -Konzentrationen auf. In allen Fließmittelsystemen trat eine zweite Front auf, die mit zunehmender Konzentration absank. In NaI -Systemen war unterhalb der zweiten Front die Sichtbarmachung einiger Metallionen (Be(II) , Ca(II) und Ce(III)) erschwert, weil in der angesäuerten Lösung die Oxidation des Jodids durch Luftsauerstoff und somit eine Gelbbraunfärbung der Schichten eintrat. Die Schichtqualität war besonders bei hohen Salzkonzentrationen nach dem Chromatographievorgang schlecht, so daß sowohl die Sichtbarmachung der Metallionen als auch die Dokumentation der Chromatogramme erschwert waren.

Bark, *Duncan* und *Graham* folgerten aus den Ergebnissen ihrer Arbeit [5], daß das chromatographische Verhalten von Metallionen auf TBP-imprägnierten Celluloseschichten in HCl -Fließmittelsystemen durch ihre Fähigkeit, Chlorokomplexe zu bilden, bestimmt wird. Aufgrund ihrer Beobachtungen, daß nur diejenigen Metallionen, die leicht Chlorokomplexe bilden, niedrige R_F -Werte aufwiesen, gelangten sie zu der Erkenntnis, daß die Bildung von Chlorokomplexen Voraussetzung für die Extraktion eines Metallions durch TBP ist. Durch Einsatz von Komplexbildnern mit abgestuften komplexbildenden Eigenschaften konnten wir diese Annahme bestätigen. Wie bereits in den Ergebnissen angeführt, sinken die Beweglichkeiten des weitaus größten Teils der Metallionen in der Reihenfolge vom $\text{LiCl} \rightarrow \text{NaBr} \rightarrow \text{NaI}$ ab, was der in dieser Reihenfolge zunehmenden Komplexbildungstendenz der Halogenidionen entspricht. Das abweichende Verhalten des Fe(III) kann auf das in der gleichen Reihenfolge zunehmende Reduktionsvermögen der Halogenide zurückgeführt werden, so daß die Beweglichkeitskurve in NaI -Systemen dem Fe(II) entspricht.

Weiterhin brachten die gleichen Autoren [5] den Extraktionsprozeß von Metallionen durch TBP mit deren Anionenaustauschverhalten in HCl -Systemen in Zusammenhang und beobachteten eine gute Übereinstimmung. Sie gingen nun einen Schritt weiter, indem sie den Extraktionsmechanismus der Metallionen durch TBP in HCl -Systemen als Anionenaustausch definierten, bei welchem der Metallchlorokomplex gegen das am TBPH^+ ion-assoziierte Cl^- ausgetauscht wird

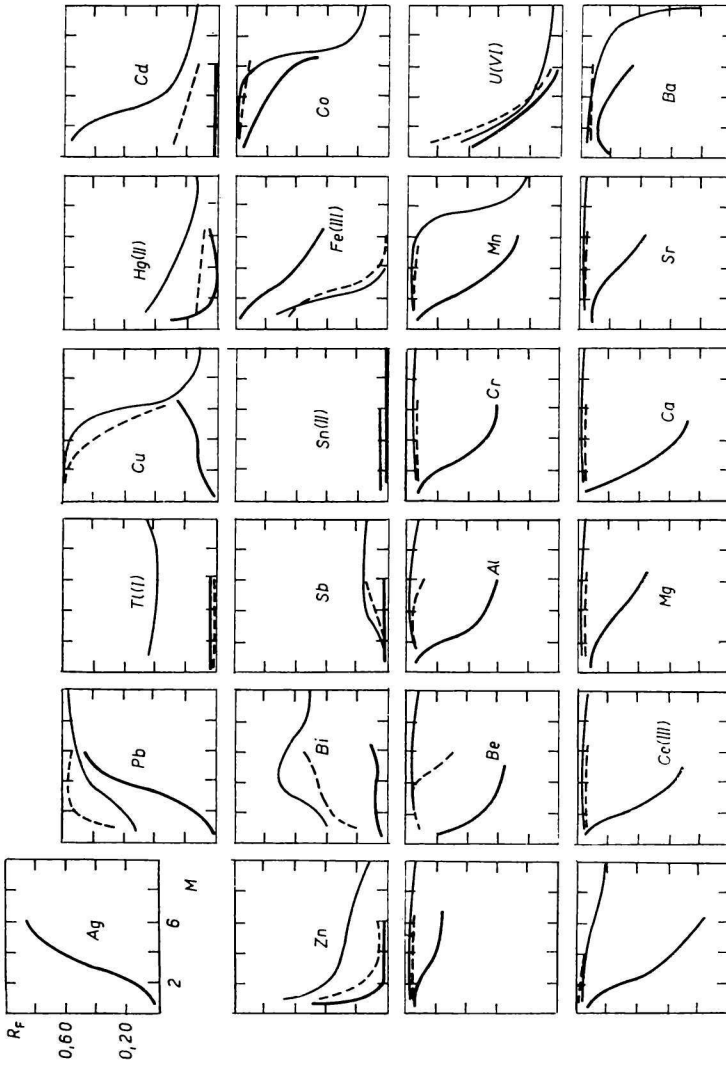
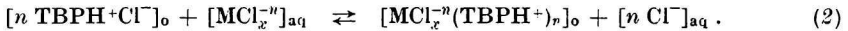
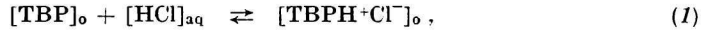


Abb. 1. R_f -Spektren für LiCl-Systeme — — —; NaBr-Systeme — — —; NaI-Systeme ———.



Suffix „o“ bezieht sich auf die organische Phase. Suffix „aq“ auf die wäßrige Phase. In der organischen Phase befindet sich der Metallchlorokomplex als $(\text{TBPH}^+)_n(\text{MCl}_x)^{n-}$, und seine Stabilität und Affinität zum TBP bestimmen die R_F -Werte der Metallionen.

Unsere mit LiCl-, NaBr- und NaI-Systemen erzielten Ergebnisse befinden sich ebenfalls im Einklang mit den unter gleichen Bedingungen auf mit flüssigen Anionenaustauschern imprägnierten Schichten erhaltenen Ergebnisse [6]. Es ist jedoch kaum wahrscheinlich, daß es unter unseren Bedingungen, d. h. in nur schwach angesäuerten Salzlösungen, zur Protonation einer so schwachen Base wie TBP käme. Von nur einigen wenigen Ausnahmen abgesehen, sinken die R_F -Werte mit zunehmender Fließmittelkonzentration ab. Wenn es sich um einen ausgeprägten Ionenaustausch-Mechanismus handeln würde, sollte man wenigstens bei hohen Ligandkonzentrationen im Fließmittel wieder ein Ansteigen der R_F -Werte erwarten, im Sinne einer Verlagerung des Gleichgewichtes (2) nach links. Dies war jedoch keineswegs der Fall. Wir nehmen deshalb an, daß das chromatographische Verhalten der studierten Ionen unter den gegebenen Bedingungen vielmehr durch einen Extraktionsmechanismus geregelt wird, etwa im Sinne des Schemas



($\text{X}^- = \text{Cl}^- \text{ Br}^- \text{ oder } \text{I}^-$)

Als ein Kriterium für diese Annahme kann der Verlauf der R_M -Werte angesehen werden. Es gilt eine direkte Proportionalität zwischen der Größe $[(1/R_F) - 1]$ und dem Nernst'schen Verteilungskoeffizienten D . In logarithmischer Darstellung

$$\log \left(\frac{1}{R_F} - 1 \right) = R_M = \log k + \log D \quad (4)$$

Der Verteilungskoeffizient für M läßt sich mittels der Gleichgewichtskonstante der Extraktion (3) ausdrücken:

$$D = \frac{[n \text{ TBP MX}_m]_o}{[\text{M}^{m+}]_{aq}} = K_e [\text{TBP}]^n [\text{X}]^m. \quad (5)$$

Unter Berücksichtigung einer konstanten Konzentration von TBP gilt dann:

$$R_M = k' + m \log [\text{X}]. \quad (6)$$

Die Funktion $R_M = f(\log [\text{X}])$ ist tatsächlich in den meisten Fällen linear und ihr Richtungskoeffizient trägt ein positives Vorzeichen (Abb. 2). Negative Vorzeichen tragen nur die Richtungskoeffizienten von Pb(II) in LiCl-Systemen, von Pb(II), Bi(III) und Sb(III) in NaBr-Systemen und von Ag(I) und Pb(II) in NaI-Systemen. Da auch diese Ausnahmen, insbesondere im Falle des Ag(I) und Pb(II), durch Fällungsreaktionen bedingt sind, findet man den Reaktionsmechanismus der Metallionen weniger durch Ionenaustausch begründet als vielmehr durch Komplexbildungsgleichgewichte und Affinität der Metallkomplexe zum TBP. Aus den Werten der Richtungskoeffizienten lassen sich auf die Zusammensetzung der extrahierbaren Komplexe ohne näheres Studium keine eindeutigen Schlüsse ziehen.

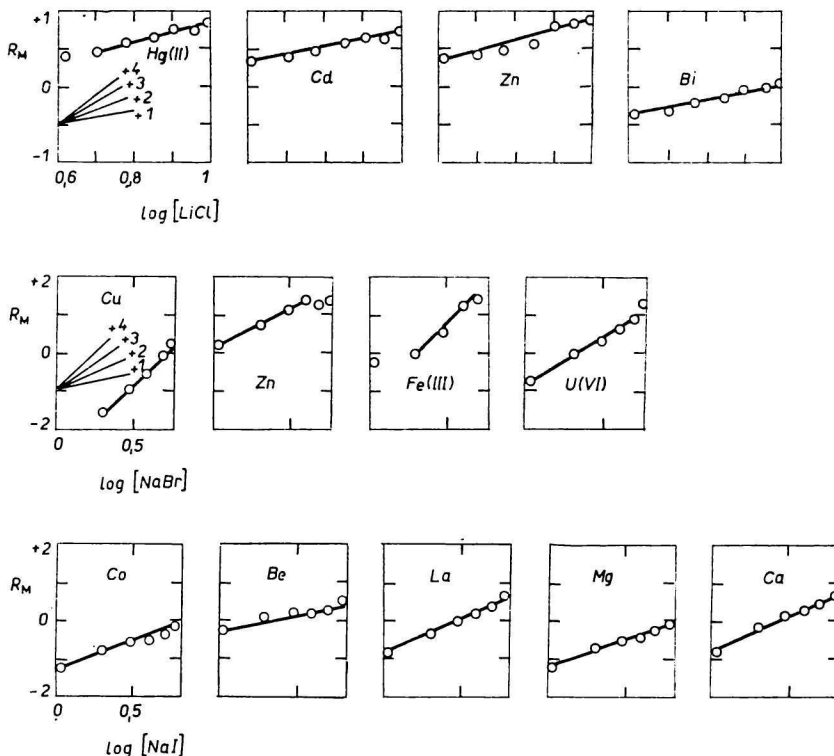


Abb. 2. Graphische Darstellung von $R_M = f(\log [X])$.
 $X = \text{LiCl}, \text{NaBr}$ oder NaI .

Die vorzüglichen analytischen Eigenschaften des TBP – bunte R_F -Spektren der untersuchten Metallionen und scharfe Fleckenbildung – bestätigten sich an einer Auswahl von Metallionengemischen. Die angeführten Beispiele stellen nur einen geringen Teil der Trennungsmöglichkeiten dar:

Fließmittel: 3 M-LiCl

1. Cu(II)–Cd(II)–Hg(II)–Sb(III),

2. Mn(II)–Cd(II)–Zn(II)–Fe(III);

4 M-LiCl

Mn(II)–Bi(III)–Zn(II)–U(VI)–Fe(III);

5 M-LiCl

Co(II)–Cu(II)–Bi(III)–Cd(II)–U(VI)–Fe(III);

1 M-NaBr

1. Cu(II)–Pb(II)–Zn(II)–Bi(III)–Tl(I),

2. Cu(II)–Fe(III)–Zn(II)–U(VI)–Bi(III)–Ag(I),

3. Al(III)–Fe(III)–U(VI)–Cd(II)–Sn(II),

4. Mn(II)–Fe(III)–Zn(II)–Bi(III)–Sn(II);

4 M-NaBr

1. Co(II)–Cu(II)–Bi(III)–U(VI)–Zn(II),

2. Pb(II)–Cu(II)–Bi(III)–Hg(II);

3 M-NaI

1. Co(II)–Fe(III)–Mn(II)–U(VI)–Zn(II),

2. Ba(II)–Mg(II)–Be(II)–U(VI)–Zn(II);

4 M-NaI

Sr(II)–Ca(II)–Tl(I);

5 M-NaI

Ni(II)–Fe(III)–Mn(II)–Cu(II)–Zn(II).

Die Metallionen sind nach ihren sinkenden R_F -Werten angeordnet.

Literatur

1. Chih-Te, Hu und Cheng-Li, Liu, *Kó Hsueh T'ung Pao* **1964**, 1103; *Chem. Abstr.* **63**, 7f (1965).
2. Chih-Re, Hu und Cheng-Li, Liu, *Hua Hsueh Hsueh Pao* **31**, 267 (1965); *Chem. Abstr.* **63**, 15525f (1965).
3. Pierce, T. B. und Flint, R. F., *J. Chromatogr.* **24**, 141 (1966).
4. Brinkman, U. A. Th. und Veltkamp, H., *J. Chromatogr.* **24**, 489 (1966).
5. Bark, L. S., Duncan, G. und Graham, R. J. T., *Analyst* (London) **92**, 347 (1967).
6. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **25**, 280 (1971).
7. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **26**, 289 (1972).
8. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **26**, 303 (1972).

Übersetzt von A. Muchová