

die Struktur eines normalen Chelats, sondern z. B. eine solche nach III oder IV zukommt¹⁸⁾.

Herrn Professor H. ERLIENMEYER danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Herrn Professor S. FALLAB und Herrn Dr. B. PRIJS sei für wertvolle Anregungen sowie für Mithilfe bei der Abfassung des Manuskriptes bestens gedankt. Der Kommission für Atomwissenschaft des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sagen wir für gewährte Unterstützung unseren Dank.

SUMMARY

The stability constants of the complexes between ATP and the metal ions Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} have been discussed in terms of ion pair formation.

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

¹⁸⁾ Die Formeln deuten nur die formale Struktur der Assoziante, und nicht etwa die Richtung ihres Aufbaus bzw. Zerfalles an. Beim Aufbau der Assoziante wird möglicherweise das zwischen Metall-Ion und Ligand gebundene H_2O von letzterem in das Ionenpaar eingebracht. Gewisse Befunde⁶⁾ sind nur unter dieser Voraussetzung mit Struktur III oder IV vereinbar.

109. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

2. Mitteilung

Nachweis von U^{VI} und Ga^{III} in Kationen-Gemischen

von H. und M. Seiler

(24. III. 61)

In einer vorhergehenden Mitteilung¹⁾ berichteten wir über die Trennung von Kationengemischen mittels Dünnschicht-Chromatographie nach vorhergehender üblicher Auftrennung in die analytischen Gruppen. Nun ist es aber mitunter von Interesse, nur ein einzelnes Ion – ohne Rücksicht auf die begleitenden Elemente – nachzuweisen. So versuchten wir, UO_2^{2+} in einem Gemisch der Ionen von Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Al und Th zu identifizieren, wobei die Konzentration der begleitenden Kationen bedeutend grösser war als die des Urans.

Gleicherweise wurde versucht, Ga^{3+} in Gegenwart eines grossen Überschusses von Al^{3+} abzutrennen und zu identifizieren.

Zur Abtrennung von UO_2^{2+} wurde auf einem wie früher¹⁾ beschrieben gereinigten Kieselgel-Gips-Gemisch chromatographiert. Als Fliessmittel wurde ein Gemisch von 50 ml frisch dest. Essigester und 50 ml mit Wasser gesättigtem Äther, unter Zusatz von 2 ml Tri-n-butylphosphat, verwendet. Die Auftragelösungen waren 4,7N an HNO_3 . Im angegebenen Fliessmittelgemisch bildet sich ein Uranylнитrat-(Tri-n-butylphosphat)-Solvatkomplex aus²⁾, während die anderen Kationen bei diesem pH keine vergleichbaren Komplexe ausbilden. Sie werden am Startpunkt – oder nur wenig darüber – zurückgehalten, der Uran-Komplex wird hingegen gegen die Fliessmittelfront getragen und kann mit Pyridyl-azo-naphtol nachgewiesen werden. 1 γ Uran lässt sich so noch gut abtrennen und nachweisen.

¹⁾ H. & M. SEILER, *Helv.* 43, 1939 (1960).

²⁾ H. T. HAHN, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4625 (1957).

Aus einer Aufschlusslösung eines natürlichen Urangesteines, welches 0,12% Uran enthielt, konnten wir mit dieser Methode das Uran sehr gut abtrennen und identifizieren (Fig. 1).

Zur Trennung des Ga^{3+} von einem grossen Überschuss an Al^{3+} wurde ebenfalls gereinigtes Kieselgel-Gips-Gemisch verwendet. Als Fließmittel diente ein Gemisch von 100 ml frisch dest. Aceton und 0,5 ml konz. HCl. Im Fließmittelgemisch bildet sich GaCl_3 , welches stark homöopolaren Charakter hat und so gegen die Front der Fließmittelverteilung getragen wird, während Al^{3+} am Startpunkt zurückbleibt. Beide Ionen werden nach Sprühen mit Oxin im UV.-Licht nachgewiesen.

Es ist mit dieser Methode möglich, noch 0,5% Ga^{3+} neben Al^{3+} mit Sicherheit abzutrennen und 1 γ Ga^{3+} zu identifizieren.

Die Methode zeigte bei einem technischen Aluminiumoxidhydrat, welches 0,6% Ga enthielt, guten Erfolg (Fig. 2).

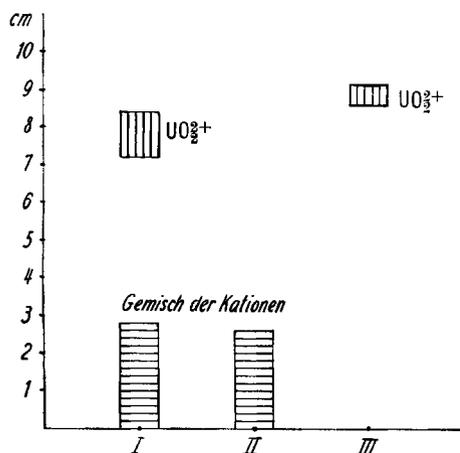


Fig. 1

Trennung von UO_2^{2+} aus einem Kationengemisch

- I Gemisch der Kationen
Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Al, Th
unter Zusatz von UO_2^{2+}
II Dasselbe, ohne UO_2^{2+}
III UO_2^{2+} ohne das Kationengemisch

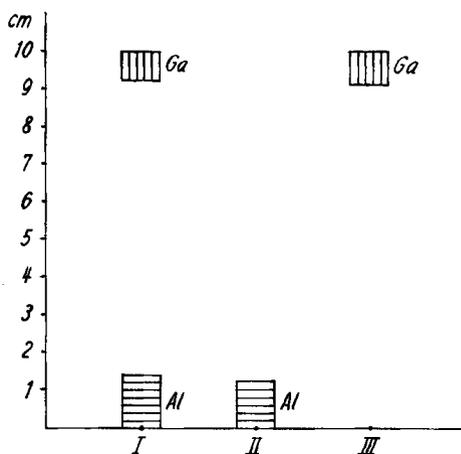


Fig. 2

Trennung von Ga^{3+} und Al^{3+}

- I Gemisch Ga^{3+} + Al^{3+}
II Al^{3+}
III Ga^{3+}

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

Experimentelles. — *Urantrennung.* Die Platten wurden wie in der vorhergehenden Mitteilung¹⁾ beschrieben präpariert.

Auftragelösungen: Es wurde eine Lösung 0,2M an FeCl_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 4,7N HNO_3 und eine Lösung von 0,527 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml 4,7N HNO_3 verwendet. Aufgetragen wurden 0,002 ml der Lösung der Kationen und steigende Mengen der UO_2^{2+} -Lösung.

Fließmittel: 50 ml frisch dest. Essigester, 50 ml Äther, gesättigt mit Wasser, und 2 ml Tri-n-butyl-phosphat. — *Nachweisreagens:* 0,25-proz. Pyridyl-azo-naphthol in Äthanol. — *Laufzeit:* 10–15 Min.

Galliumtrennung. Platten wie oben.

Fliessmittel: 100 ml Aceton, 0,5 ml konz. HCl. – Auftragslösung: Es wurden 0,001 ml einer Lösung aufgetragen, welche 1 M an Al^{3+} und 0,01 M an Ga^{3+} war. – Nachweisreagens: 0,5-proz. Oxin in 60-proz. Äthanol, NH_3 -Dampf, Betrachtung im UV. – Laufzeit: 10–15 Min.

SUMMARY

The thin layer method is applied to the chromatographic separation and identification of UO_2^{2+} from other cations, and of Ga^{3+} from Al^{3+} .

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

110. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

3. Mitteilung

Trennung der Alkali-Gruppe

von H. Seiler und W. Rothweiler

(24. III. 61)

In vorhergehenden Mitteilungen^{1) 2)} berichteten wir über die Möglichkeit der Trennung und Identifizierung anorganischer Kationengemische mittels Dünnschicht-Chromatographie. Nach vorhergehender Trennung in die klassischen analytischen Gruppen wurden die Elemente der einzelnen Gruppen chromatographisch getrennt und identifiziert.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir nun über die Trennung und Identifizierung der sog. Alkali-Gruppe, d. h. der Li^+ -, Na^+ -, K^+ - und Mg^{2+} -Ionen. Da die Identifizierung mit Violursäure durchgeführt wurde, erwies es sich als nötig, die Schicht anders zu präparieren, als dies früher¹⁾ beschrieben wurde. Zuerst wurde das Schichtmaterial wie früher beschrieben von Eisen gereinigt. Wir stellten jedoch fest, dass der Nachweis mit Violursäure durch die Anwesenheit von Gips als Bindemittel gestört wird. Daher wurde die Reinigung mit Salzsäure 3mal durchgeführt, um sicher allen Gips aus dem Schichtmaterial zu entfernen. Alsdann wurde als Bindemittel Stärke zugesetzt.

Als Fliessmittel wurde ein Gemisch von 100 Teilen abs. Äthanol und 0,5–1 Teil Eisessig verwendet. Es wurden die Lösungen der Acetate aufgetragen. Die Laufzeit betrug für 10 cm Steighöhe der Fliessmittelfront ca. 50 Min.

Es zeigte sich, dass die Ionen der Alkali-Gruppe auf solchen Platten gut zu trennen und anhand der verschiedenen Färbungen mit Violursäure leicht zu identifizieren sind, falls sie in Form ihrer Acetate vorliegen.

Es ergibt sich folgende Reihenfolge der Steighöhen: $\text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (Fig.).

Alkalisalze starker Säuren können nach 2 Methoden in Acetate übergeführt werden. Einmal können sie mittels eines Anionenaustauschers in der Acetatform behandelt werden, was jedoch eine starke Volumenvergrößerung mit sich bringt und eine nachträgliche Konzentrierung nötig macht.

Wir versuchten daher den Anionen-Austausch auf der Platte selbst durchzuführen. Bei unseren Versuchen hatte es sich gezeigt, dass Barium-Ionen im ange-

¹⁾ H. & M. SEILER, *Helv.* 43, 1939 (1960).

²⁾ H. & M. SEILER, *Helv.* 44, 939 (1961).