

136. Anorganische Ionophorese in Agar-Agar

von B. Pfrunder, R. Zurflüh, H. Seiler und H. Erlenmeyer

Herrn Prof. Dr. F. E. LEHMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

(21. III. 62)

Die anorganische Ionophorese hat sich seit langem als ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Trennung von Ionengemischen bewährt¹⁾. Als Träger wurde bisher meist Papier verwendet. Nun weist Papier als Trägermaterial gewisse Nachteile auf. Die relativ grosse Grenzfläche bedingt eine Erhöhung der durch die JOULE'sche Wärme verursachten Verdunstung und damit eine Abnahme der Leitfähigkeit während des Trennvorgangs. Die Eigenleitfähigkeit des feuchten Papiers ist sehr gering, so dass der Zusatz eines Elektrolyten notwendig wird.

Es zeigte sich nun, dass Agar-Agar, welches als Träger in der Serum-Elektrophorese seit langem verwendet wird²⁾, auch bei der anorganischen Ionophorese ein günstiges Medium ist. Wir versuchten daher eine einfache Apparatur zu konstruieren, mit deren Hilfe in kurzer Zeit kleine Mengen verschiedener Ionen auf Agar-Agar getrennt werden könnten.

Agar-Agar wurde in 1 mm Schichtdicke auf Objektträger normaler Grösse gegossen. Als Stromquelle diente ein Regeltransformator, dessen Sekundärstrom durch eine Selenzelle gleichgerichtet wurde, ohne Zuschaltung einer Siebkette. Mit Hilfe dieser Anordnung war es möglich, Spannungen von 0–250 V stufenlos einzuregulieren.

Die beschichteten Objektträger wurden in ein Gestell aus Plexiglas eingelegt, welches mit zwei Haltebügeln versehen war. Diese Halter drücken auf die beiden Platin-Elektroden, womit ein guter Kontakt gewährleistet wird (vgl. Fig. 1).

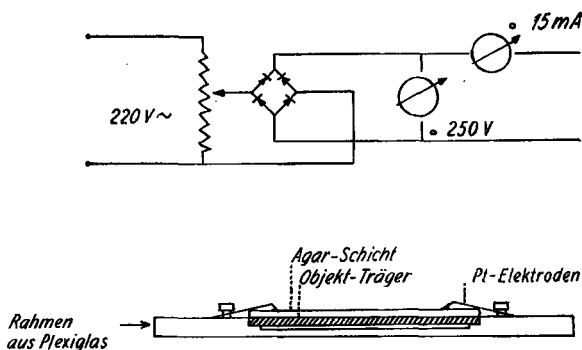


Fig. 1. Apparatur

¹⁾ Vgl. M. LEDERER *et al.*, Anorganische Chromatographie und Elektrophorese (Handbuch der Mikrochemischen Methoden, Bd. III), Springer-Verlag, Wien 1961; E. BLASIUS, Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (Die chemische Analyse, 46. Band), Verlag Enke, Stuttgart 1958 sowie die in diesen Monographien zitierte Literatur.

²⁾ Vgl. auch ERDSTRÖM & TEVNER (Lederer¹⁾, S. 54).

Zum Beschichten werden drei Objektträger nebeneinander auf einer Glasplatte in einen passenden Plexiglasrahmen gelegt, welcher 1 mm höher ist als die Objektträger. Man giesst nun die warme Agar-Lösung auf die Objektträger und lässt erkalten. Hierauf können die beschichteten Objektträger mit einem Messer herausgelöst und voneinander getrennt werden. Die so vorbereiteten Schichten können mehrere Tage in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre aufbewahrt werden.

Die zu untersuchenden Lösungen werden mit einer spitz ausgezogenen Glaskapillare durch Einstechen in das Gel aufgetragen.

In einem ersten Versuch wurden eine Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} sowie eine Fe^{3+} enthaltende Lösung an der Anodenseite aufgetragen. Es zeigte sich, dass die Leitfähigkeit eines Agar-Gels, welches aus Agar-Agar Ph.H.V. hergestellt war, ausreichend gross war und ein Zusatz von Puffer zum Gel sich erübrigte. Die angelegte Spannung betrug 120 V. Man liess ca. 10–12 Min. einwirken. Danach wurde der Objektträger mit dest. Wasser abgespült, ca. 20 Min. in eine mit NH_3 -Gas gefüllte Kammer eingelegt, und sodann 5 Min. in einer 1-proz. Lösung von Rubeanwasserstoff in Alkohol entwickelt. Es zeigte sich folgende Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten: $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe}$.

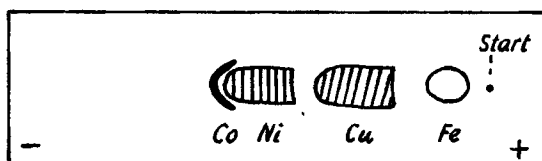


Fig. 2

Weiterhin gelang es, Pb^{2+} , Hg^{2+} und Cd^{2+} nach dieser Methode zu trennen. Es wurden während 10 Min. 110 V angelegt. Nach Spülen mit dest. Wasser und Behandeln mit NH_3 -Gas wurde während 10 Min. in einer 1-proz. Lösung von Diphenylcarbazid in Äthanol entwickelt. Es ergab sich folgende Reihenfolge der Wanderungsgeschwindigkeiten: $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Hg}$.

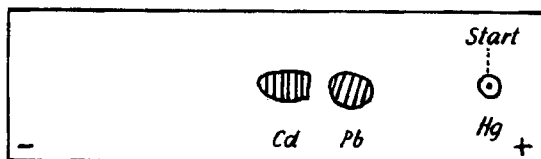


Fig. 3

Als nächstes versuchten wir die Trennung von Mn, Ni und Cr in Gegenwart eines grossen Überschusses an Fe^{3+} . Hierbei zeigte sich, dass Fe^{3+} zu diffus wanderte und die andern Ionen verdeckte. Wir versuchten daher, das Fe^{3+} zu fixieren. Versuche mit verschiedenen Konzentrationen von Ammoniumcarbonat zeitigten keinen Erfolg. Jedoch liessen sich die Ionen gut trennen, wenn dem Gel kleine Mengen eines $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ -Puffers zugesetzt wurden.

Mn und Cr wurden bei diesen Versuchen in ihrer höchsten Oxydationsstufe als Anionen aufgetragen. Die Auftragungen erfolgten daher in der Mitte der Schicht.

Fe und Ni wandern als Kationen, Mn und Cr als Anionen. Es wurde während 20 Min. 80 V Spannung angelegt. Es ergab sich folgende Reihenfolge der Wanderung: $\text{Cr} > \text{Mn}$ und $\text{Ni} > \text{Fe}$.

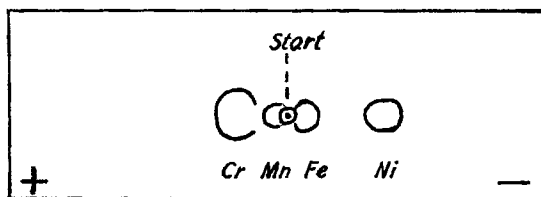


Fig. 4

Der Nachweis erfolgte so, dass zuerst die Schicht während 3 Min. NH_3 -Gas ausgesetzt und sodann in eine 1-proz. Lösung von Dimethylglyoxim in Äthanol eingelegt wurde (1–2 Min.). Ni erscheint als roter Fleck, Fe ist durch die braune Färbung seines Hydroxids sichtbar. Hierauf wurde die Schicht nochmals NH_3 -Gas ausgesetzt (3 Min.) und sodann in eine 0,05-proz. Lösung von Benzidin in 10-proz. Essigsäure eingelegt. Mn erscheint sofort als blauer Fleck, während Cr erst nach einiger Zeit – ebenfalls blau – sichtbar wird. Diese Methode zeigte noch gute Ergebnisse bei einem Verhältnis von $\text{Fe} : \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ni} = 100 : 1$. Die Erfassungsgrenze liegt bei dieser Methode bei ca. 1γ Ion.

Experimentelles. – *Herstellen der Schichten:* 4 g Agar-Agar Ph.H.V. (*pulvis*) wurden unter Rühren in kleinen Portionen zu 150 ml dest. Wasser gegeben, so dass eine vollkommen homogene Lösung entstand. Bis zum Giessen der Schichten wurde die Lösung im Wärmeschrank bei 80–100° aufbewahrt.

Für Trennungen in Gegenwart von grossem Überschuss an Fe^{3+} wurden an Stelle des dest. Wassers 150 ml einer Pufferlösung, hergestellt aus 1 Teil 2M NH_3 , 9 Teilen 2M NH_4Cl und 190 Teilen dest. Wasser, zugesetzt.

Nachweisreagenzien:

- a) 1-proz. Lösung von Rubeanwasserstoff in 96-proz. Äthanol;
- b) 1-proz. Lösung von Diphenylcarbaid in 96-proz. Äthanol;
- c) 1-proz. Lösung von Dimethylglyoxim in 96-proz. Äthanol;
- d) 0,005 g Benzidin in 10 ml Eisessig gelöst und mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt.

SUMMARY

Ionophoresis inside Agar-agar is applied to the separation and identification of several inorganic ions.

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel