

## 295. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

7. Mitteilung

### Quantitative Bestimmung dünn-schicht-chromatographisch getrennter Kationen

von H. Seiler

(24. VIII. 63)

Chromatographisch getrennte Substanzen können entweder direkt im Chromatogramm oder nach Herauslösen quantitativ bestimmt werden. Letztere Arbeitstechnik weist jedoch, obwohl für die Bestimmung isolierter Substanzen in Lösung präzise Mikromethoden zur Verfügung stehen, einige Nachteile auf: Beim Herauslösen können Verluste auftreten; unter Umständen muss man die Eluate vor der Bestimmung konzentrieren; der Zeitaufwand ist relativ hoch.

Hingegen ist bei der erstgenannten Technik der zeitliche und apparative Aufwand bedeutend geringer. Auf Papierchromatogrammen sind zahlreiche solche Direktbestimmungen durchgeführt worden, u. a. nach folgenden Methoden:

1. Semiquantitativ durch visuellen Vergleich der Grösse und Farbintensität der erhaltenen Flecke oder Vergleich der Fleckenlängen mit Flecken bekannter Konzentration<sup>1)</sup> (die Fleckenlänge ist angenähert  $\log c$  proportional).

2. Genauer sind die Methoden, bei welchen die Fleckenfläche planimetrisch oder mit einer Rastermethode ermittelt wird. Die Fleckenfläche ist hierbei der Konzentration proportional<sup>2)</sup>.

3. Noch genauere Ergebnisse liefert die Photometrie der Flecke, in geeigneten Fällen direkt im UV.-Licht. Es kann entweder die Absorption im durchfallenden Licht<sup>3)</sup> oder die Reflektanz<sup>4)</sup> gemessen werden.

Die Messung der Absorption ist apparativ einfacher und lässt kontinuierliche Registrierung zu. Unregelmässigkeiten in der Struktur des Papiers stören hier jedoch stärker als bei der Messung der Reflektanz, wo sie praktisch keinen Einfluss haben.

<sup>1)</sup> R. B. FISHER, D. S. PARSONS & G. A. MORRISON, *Nature* 161, 764 (1948); A. D. FOWLER, *ibid.* 168, 1123 (1951).

<sup>2)</sup> H. SEILER, E. SORKIN & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* 35, 120 (1952); H. SEILER, M. SCHUSTER & H. ERLÉNMEYER, *ibid.* 37, 1251 (1954); andere Autoren fanden hingegen Proportionalität zwischen der Fleckenfläche und  $\log c$ : R. C. BRIMLEY, *Nature* 163, 215 (1949); R. B. FISHER, D. S. PARSONS & R. HOLMES, *ibid.* 164, 183 (1949); G. VENTURELLO & A. M. GHE, *Analyt. chim. Acta* 7, 261 (1952); C. BERGAMINI & W. VERSORESE, *ibid.* 10, 328 (1954).

<sup>3)</sup> A. LACOURT & P. HENDRYCKX, *Mikrochim. Acta* 1955, 61; 1956, 1211; C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 241, 54 (1955); *Nature* 176, 880 (1955); A. LACOURT, *Mikrochim. Acta* 1955, 824; 1957, 269; L. S. FOSDICK & R. Q. BLACKWELL, *Science* 109, 314 (1949); S. V. VAECK, *Nature* 172, 213 (1953); *Analyt. chim. Acta* 10, 48 (1954); 12, 443 (1955); E. M. CROOK, H. HARRIS, F. HASSAN & F. L. WARREN, *Biochem. J.* 56, 434 (1954); W. GRASSMANN & K. HANNIG, *Naturwiss.* 37, 496 (1950); A. PALACKY, *Experientia* 13, 377 (1957).

<sup>4)</sup> S. V. VAECK, *Nature* 172, 213 (1953); *Analyt. chim. Acta* 10, 48 (1954); R. B. INGLE & E. MINSHALL, *J. Chromatograph.* 8, 369, 387 (1962).

Als Referenz dient in beiden Fällen das mit dem Nachweisreagens behandelte Papier. Die Fehlergrenze liegt je nach Substanz zwischen 0,5 und 5%.

4. Sehr empfindlich und genau ist die Bestimmung mit Hilfe radioaktiver Isotopen (Erfassungsgrenze  $10^{-2}$   $\mu\text{g}$ ), entweder in der «scanning»-Technik oder durch Messung der Strahlung des gesamten Flecks.

Die vorliegende Untersuchung hat die direkte Bestimmung von Kationen auf Dünnschicht-Chromatogrammen zum Gegenstand, und zwar mittels der Flecken-grösse, der Lichtabsorption im durchfallenden Licht, sowie durch Strahlungsmessungen.

Messungen an Dünnschicht-Chromatogrammen erfordern sorgfältiges Einhalten folgender Bedingungen:

1. Sehr reines Sorptionsmaterial von homogener Korngrösse und konstantem Aktivitätsgrad.

2. Gleichmässig aufgestrichene Schichten.

3. Konstante Dampfphase in den Trennkammern.

4. Auftragungen mit der grösstmöglichen Präzision, z. B. mit selbstfüllenden, mittels des Wasserwertes geeichten Kapillarpipetten.

5. Auftrageflecke gleicher Grösse, auch bei verschiedenem Gehalt. Nötigenfalls muss mehrmalige Auftragung gleicher Volumeinheiten vorgenommen werden, wobei zwischen jeder Auftragung zu trocknen ist.

6. Bei der Photometrierung dürfen die Schichten nicht durch den darübergleitenden Messkopf zerstört werden. Bei ersten Versuchen wurde das entwickelte Chromatogramm mit der zur Konservierung von Dünnschicht-Chromatogrammen entwickelten Kunststoffemulsion «Neatan» (MERCK) besprüht. Es gelang jedoch nicht, diese Schutzschicht genügend homogen aufzusprühen, ausserdem beeinträchtigte sie die Absorptionswerte. Die Referenzwerte schwankten stark.

Wir versuchten daher, durch Wahl eines neuen Bindemittels die Schichten abriebfest zu machen. Hierfür erwies sich eine 1-proz. Lösung von Stärke als geeignet. Eine Änderung der Trennfähigkeit gegenüber den Kieselgel-G-Schichten konnte nicht festgestellt werden, so dass wir dieses Schichtmaterial bei allen unseren Versuchen verwendeten.

25 g gereinigtes Kieselgel<sup>5)</sup> werden mit 60 ml 1-proz. Stärkelösung in einem Kolben gut geschüttelt, bis die Suspension völlig homogen ist. Hierauf werden die Schichten aufgestrichen und ca. 4 Std. bei 110° getrocknet.

**I. Bestimmung auf Grund der Fleckengrösse.** – Eine derartige Bestimmung setzt gut erkennbare Färbungsgrenzen voraus. Dass deren Lokalisierung subjektiv ist, dass ferner infolge verschieden starker Einwirkung des Nachweisreagens die Färbung sowohl der zu bestimmenden Substanz wie auch des Hintergrundes variieren, erschwert oft die Bestimmung. Mit Hilfe des «Photoprint»-Verfahrens (Herstellung einer Photokopie unter Verwendung eines Rasters) kann man die Fleckengrenzen durch Unterdrückung sehr schwacher Färbungen verschärfen und die Flecke recht genau umranden. Längliche Flecke ergeben bessere Resultate als kreisförmige, welche einen starken Konzentrationsgradienten aufweisen. Da die Flecke mehr oder weniger symmetrisch ausgebildet waren, konnten wir statt der zeit-

<sup>5)</sup> H. & M. SEILER, *Helv.* 43, 1939 (1960). Ein entsprechendes Kieselgel ist bei der Firma MACHEREY, NAGEL & Co., Düren, unter der Bezeichnung MN-Kieselgel-SHR erhältlich.

raubenden Planimetrierung eine angenäherte Bestimmung vornehmen, indem anstelle der Fleckenfläche das Produkt aus maximaler Länge und Breite gesetzt wurde. Getrennt und bestimmt wurden zunächst  $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ , sodann  $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ .

Zur *Trennung der Acetate von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$*  wurden vier Lösungen hergestellt, welche in bezug auf jedes dieser Ionen 0,14, 0,21, 0,28 bzw. 0,35 M waren und leicht mit Essigsäure angesäuert wurden. Von jeder Lösung wurde 0,001 ml nebeneinander aufgetragen und 20 Min. bei 110° getrocknet. Um eine einwandfreie Trennung zu garantieren, liess man das Fließmittel (100 ml abs. Äthanol + 2 ml Eisessig) etwas höher aufsteigen als bei den qualitativen Trennungen (Laufzeit ca. 90 Min.). Zur völligen Entfernung der Essigsäure wurde 30 Min. bei 110° getrocknet. Hierauf wurde 3mal unter jeweiligem Trocknen an der Luft mit 1-proz. wässriger Violursäure sorgfältig gesprüht, so dass die Schicht nie sichtbar feucht wird.

Zur Messung wurde von unten her beleuchtet, um eine maximale Kontrastwirkung zu erzielen. Für alle drei Ionen wurde innerhalb des gleichen Chromatogramms lineare Abhängigkeit der Fleckengrösse  $G$  von Gehalt  $c$  gefunden:  $G = k \cdot c$  (Fig. 1). Von einem Chromatogramm zum andern ist jedoch die Konstante  $k$  etwas verschieden. Diese Schwankungen sind durch Faktoren wie Schichtdicke, Laufzeit, Menge des Nachweisreagens, Temperatur und durch die subjektive Lokalisierung der Färbungsgrenze bedingt. Trägt man jedoch jeweils zwei Kontrollproben mit bekannten, aber verschiedenen Mengen auf, so wird Steigung und Achsenabschnitt der Linearbeziehung für das betreffende Chromatogramm festgelegt und der persönliche Faktor weitgehend eliminiert.

Mit dieser Methode konnten wir die Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  bestimmen (aufgetragene Mengen:  $\text{Na}^+$  6,44; 9,66; 12,87 und 16,09  $\mu\text{g}$  –  $\text{K}^+$  10,95; 16,42; 21,90 und 27,37  $\mu\text{g}$  –  $\text{Mg}^{2+}$  3,41; 5,11; 6,81 und 8,51  $\mu\text{g}$ ).

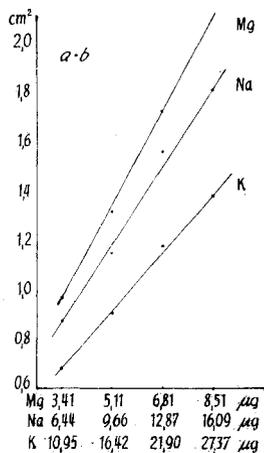


Fig. 1. Bestimmung von Na, K und Mg auf Grund der Fleckengrösse

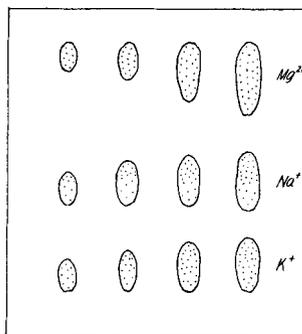


Fig. 2. Trennung der Alkali-Ionen

Zur Untersuchung der *Trennung und Bestimmung von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$*  wurden je 0,001 ml von mit Salzsäure schwach angesäuerten, in bezug auf jedes der Ionen 0,005; 0,01; 0,015 und 0,02 M Lösungen der Sulfate aufgetragen und nach 20 Min. in einer Mischung aus 100 ml Tetrahydrofuran und 0,5 ml konz. HCl während 20 Min. entwickelt. Die Chromatogramme wurden 20 Min. bei 100° getrocknet, mit 2 M  $\text{NH}_3$  abgesprüht, bis sie gerade feucht wurden, nochmals 15 Min. bei 100° getrocknet und mit möglichst wenig 0,1-proz. Rubeanwasserstoff in Äthanol/*n*-Butanol (1:1) so besprüht, dass sie überall sichtbar feucht wurden. Schliesslich wurde 20 Min. bei 100° getrocknet.

$\text{Cu}^{2+}$  ergibt einen grünen,  $\text{Co}^{2+}$  einen gelborangen und  $\text{Ni}^{2+}$  einen blauen Fleck. Aufgetragene Mengen:  $\text{Cu}^{2+}$  0,318; 0,635; 0,953; 1,271  $\mu\text{g}$  –  $\text{Co}^{2+}$  0,295; 0,589; 0,884; 1,179  $\mu\text{g}$  –  $\text{Ni}^{2+}$  0,294; 0,587; 0,881; 1,174  $\mu\text{g}$ .

Auch im Falle von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  hing die Fleckengrösse im untersuchten Bereich linear von der aufgetragenen Menge ab, die Genauigkeit ist jedoch etwas geringer als bei den Alkalien. Trotzdem liegt auch hier die Fehlerbreite bei ca.  $\pm 10\%$ , und die Beziehung  $G = k \cdot c$  bleibt gültig (Fig. 3). Auch hier müssen Kontrollmengen mitchromatographiert werden.

Bei  $\text{Ni}^{2+}$  versagt das Verfahren, da im angegebenen Fließmittel  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen kaum wandern.

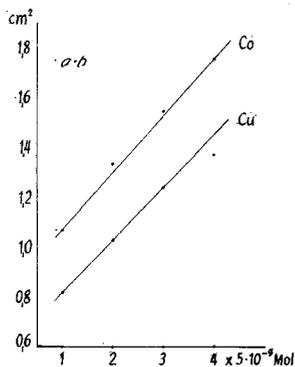


Fig. 3. Bestimmung von Cu und Co auf Grund der Fleckengrösse

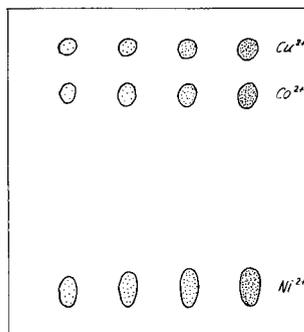


Fig. 4. Trennung von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$

**II. Photometrie im durchfallenden Licht.** – Es wurde zunächst untersucht, ob eine Messung des durchfallenden Lichtes möglich ist und nicht etwa die scharfe Projektion eines Punktes oder Spaltes durch das feinkristalline Material der Schicht mit in allen Lagen statistisch verteilten Reflektionsflächen verhindert oder durch Brechung, Reflexion und Absorption durch die Trägerplatte beeinträchtigt wird. Es zeigte sich, dass man bei genügender Lichtstärke und geeigneter Fokussierung im Sichtbaren eine scharfe Abbildung erhalten kann.

Die Messungen wurden mit einem «PHOTOVOLT»-Densitometer Typ 501 A/Mod. 52 durchgeführt, der mit einem Schlittensystem für die «Scanning»-Technik versehen war.

Es müssen möglichst Sprühreagenzien verwendet werden, die mit der Schicht keine schwerlöslichen Verbindungen bilden, da sonst die Flecke schrumpfen und sich nicht mehr für photometrische Auswertung eignen. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllbar, so sind die Messungen möglichst rasch vorzunehmen. Das Nachweisreagens muss gut dosiert und sehr sorgfältig aufgesprüht werden. Bei wässrigen Reagenslösungen werden die besten Resultate durch 3maliges schwaches Besprühen erzielt. Ist das Reagens in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel gelöst, so wird schwerer flüchtiges zugemischt, um sofortiges Verdampfen beim Besprühen zu verhindern, und nur einmal besprüht.

Gemessen wurde unter Verwendung von Schmalbandfiltern bei der – jeweils vorher in homogener Lösung der Substanz bestimmten – Wellenlänge maximaler Absorption. Mit weissem Licht waren die Extinktionen bei schwachen Färbungen zu niedrig. Damit auch bei «scanning» der gesamte Lichtstrahl durch den Substanzfleck gelenkt wird, verwendet man eine punktförmige Lichtquelle (Lochblende) und nicht eine Spaltblende. Der Lichtstrahl wird längs der Symmetrieachse des Flecks in der Wanderungsrichtung geführt, und nach jedem mm Vorschub wird abgelesen. Bezugsgrösse war die Extinktion der mit Fließmittel und Reagens be-

handelten Schicht. Fehlerquellen wie zu starkes Besprühen werden so weitgehend ausgeschaltet. Bestimmt wurden Summe der Extinktionen längs der Symmetrieachse der Flecke und Maximal-Extinktion.

Die chromatographische Technik war dieselbe wie bei der Bestimmung der Fleckengröße.

*Bestimmung von Na, K und Mg.* Da die Mg-Violurat-Färbung nach einiger Zeit verblasst, muss sofort gemessen werden. Die Ausmessung erfolgte bei 530 m $\mu$ . Die Summe der Extinktionen längs der Symmetrieachse eines Flecks erwies sich als proportional zur Konzentration (Fig. 5). Somit ergibt sich  $\Sigma \Delta E = k \cdot c$ , wobei die

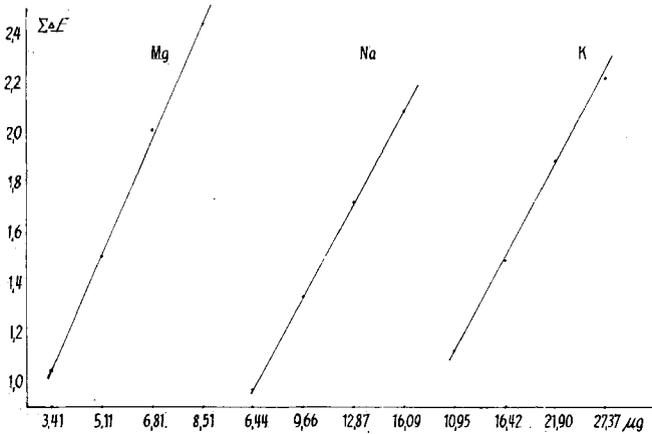


Fig. 5. Photometrische Bestimmung von Na, K und Mg

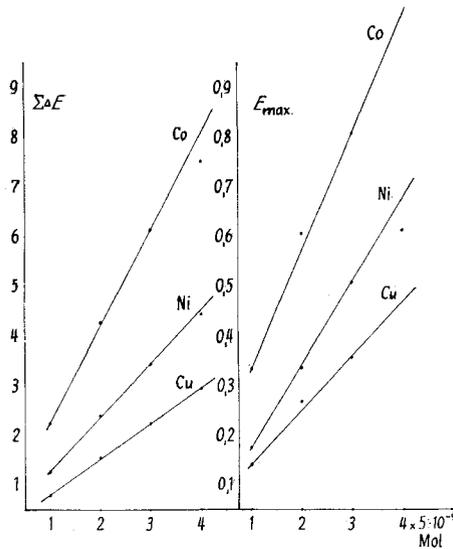


Fig. 6

Fig. 7

Photometrische Bestimmung von Cu, Co und Ni

von den Versuchsbedingungen abhängige Konstante  $k$  sich aus den Messwerten von zwei verschiedenen, mitaufgetragenen Kontrollmengen bestimmen lässt. Fehlerbreite  $\pm 4\%$ . Die Kurven der Fig. 5 stellen Mittelwerte aus 10 Versuchen dar.

Die Maximalextinktion ist bei den Alkalivioluraten kein Mass für die aufgetragene Menge; die Extinktion erwies sich für fast die gesamte Fleckenlänge als konstant und wenig abhängig von der Auftragungsmenge.

*Bestimmung von Cu, Co und Ni.* Die Flecke von Cu und Ni werden bei 570  $m\mu$ , diejenigen von Co bei 420  $m\mu$  ausgemessen. Auch hier hing die Summe der Extinktionen linear von den aufgetragenen Mengen ab (Fig. 6). Fehlerbreite  $\pm 3\%$ . Bei sehr hohen Extinktionswerten nimmt jedoch die Ablesegenauigkeit des Instruments ab.

Eine weitere Möglichkeit bietet hier die Messung der Maximalextinktion, da die Flecke von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  (im Gegensatz zu den Alkalivioluraten) einen hohen Extinktionsgradienten aufweisen und bei Steigerung der Konzentration die Fleckengrösse nur wenig, die optische Dichte jedoch stark zunimmt. Bis zu mittleren optischen Dichten zeigt sich tatsächlich eine angenähert lineare Beziehung zwischen Maximalextinktion und Konzentration:  $E_{\max} = k \cdot c$ . Mit steigender Extinktion nimmt der Fehler zu. Fehlerbreite im untersuchten Bereich  $\pm 10\%$ .

### III. Radiometrische Bestimmung von Na und K mit Hilfe der Isotope $^{24}\text{Na}$ und $^{42}\text{K}$

Die verwendeten Isotope wurden im Reaktor des Physikalischen Instituts der Universität Basel durch Bestrahlung von jeweils 25 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  z. A. bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  z. A. (1 Std. bei 2 kW Leistung) hergestellt. Das bestrahlte Material (Aktivität 8  $\mu\text{C}$  für  $^{24}\text{Na}$  und 0,64  $\mu\text{C}$  für  $^{42}\text{K}$ ) wurde in 5 ml 2N Essigsäure gelöst.

Die Messanordnung bestand aus einem 64-Scaler «TRACERLAB» und einem Endfensterzählrohr (Spannung 1,4 kV) mit Glimmerfenster ( $2r = 29$  mm) Typ TGC-2 «TRACERLAB».

Da die auf den Chromatogrammen zur Ausmessung gelangenden Aktivitäten sehr klein waren (1,6–6,4  $\cdot 10^{-3}$   $\mu\text{C}$  für  $^{24}\text{Na}$  und 0,12–0,48  $\cdot 10^{-3}$   $\mu\text{C}$  für  $^{42}\text{K}$ ), war es nicht möglich, die «Scanning»-Technik anzuwenden. Da die Trennung sehr gut war, konnte durch Verwendung einer Blende, welche den Einfluss der Nachbarflecke ausschloss, jeweils die totale Strahlung eines Flecks gemessen werden. Die Flecke waren genügend klein, um unter dem Zählrohrfenster – Abstand 4 mm – Platz zu finden. Die Abschirmblende bestand aus einem Bleiblech von 2 mm Stärke mit einer Öffnung von 17  $\cdot$  40 mm.

*Untersuchung des Auftragsfehlers.* Die Steigerung der Konzentration wurde hier durch mehrmaliges Auftragen gleicher Volumina mit 1- $\mu\text{l}$ -Kapillarpipetten erreicht, was allerdings den Pipettenfehler vergrössert. Bei mehrmaligem Auftragen auf der gleichen Stelle besteht auch die Gefahr, dass etwas vom Schichtmaterial abgelöst wird. Der bei den Auftragungen entstehende Fehler betrug jedoch, wie unsere Resultate zeigen, weniger als 1% des Volumens (Fig. 8).

*Untersuchung der Vollständigkeit der K-Na-Trennung.* Es wurden steigende Mengen einer inaktiven K-Acetat-Lösung und darauf zusätzlich steigende Mengen einer  $^{24}\text{Na}$ -Acetat-Lösung aufgetragen. Die Messung ergab bei den  $^{24}\text{Na}$ -Flecken die erwartete Impulszahl, während bei den K-Flecken keine Erhöhung des Null-effekts festzustellen war. Es kann hieraus geschlossen werden, dass praktisch kein  $\text{Na}^+$  im  $\text{K}^+$  zurückgehalten wird. Der umgekehrte Fall – Retention von  $\text{K}^+$  im  $\text{Na}^+$  –

ist sehr unwahrscheinlich, da die Begrenzungen der  $K^+$ -Flecke an der Front sehr scharf waren und nur geringe «Schwanz»-Bildung zu beobachten war.

*Bestimmung von Na und K.* Wir versuchten, Na und K, die sich relativ leicht durch  $n, \gamma$ -Prozesse in ihre aktiven Isotopen  $^{24}\text{Na}$  und  $^{42}\text{K}$  umwandeln lassen, mittels der Vergleichsmethode auf Dünnschicht-Chromatogrammen zu bestimmen, wo ihre Trennung als quantitativ betrachtet werden kann. Es zeigte sich, dass bei steigenden Auftragemengen die gemessenen, nicht korrigierten Impulswerte den Konzentrationen direkt proportional sind, da Geometrie- und Absorptions-Faktor innerhalb eines Chromatogramms konstant bleiben.

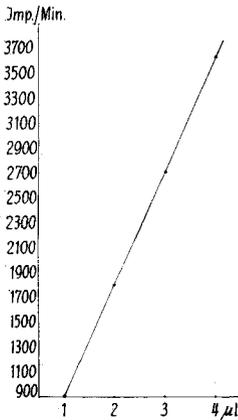


Fig. 8. Radiometrische Untersuchung des Auftragefehlers

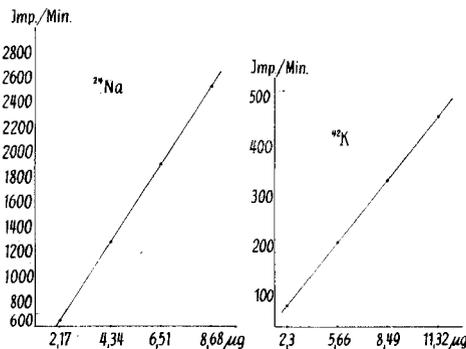


Fig. 9. Radiometrische Bestimmung von Na und K

Zur Bestimmung der Proportionalitätskonstanten wurden zwei Auftragen bekannter, aber verschiedener Aktivität mitchromatographiert (Fig. 9). Die Messzeit pro Fleck betrug 5 Min., d. h. weniger als 5% der Halbwertszeit, so dass eine Zerfallskorrektur nicht nötig war. Wurde jedoch ein Chromatogramm mit 8–16 Flecken ausgemessen, so war es notwendig, diese Korrektur zu berechnen, um die Messwerte untereinander vergleichbar zu machen. Die Zählraten werden in Impulsen/Min. angegeben. Verwendete Mengen:  $\text{Na}^+$  2,17; 4,34; 6,51; 8,68  $\mu\text{g}$  –  $\text{K}^+$  2,3; 5,66; 8,49; 11,32  $\mu\text{g}$ . Die spezifische Aktivität betrug  $7,37 \cdot 10^{-4}$  C/g für  $^{24}\text{Na}$  und  $4,52 \cdot 10^{-5}$  C/g für  $^{42}\text{K}$ .

Die Genauigkeit der Bestimmung hängt stark von der Aktivität der verwendeten Isotope ab, da die Relation zwischen Messgenauigkeit und Messzeit durch die Anzahl der Impulse/Min. bestimmt ist. Um die Fehlerbreite klein zu halten, muss man genügend hohe Aktivitäten für die Bestimmungen einsetzen. Im Falle kurzlebiger Nuclide muss die Bestimmung rasch vorgenommen werden, will man nicht mit sehr hohen Anfangsaktivitäten arbeiten.

Da die Entwicklungszeit ( $1\frac{1}{2}$  Std.) der Dünnschicht-Chromatogramme – im Gegensatz zu Papierchromatogrammen (12–14 Std.) – im Vergleich zur Halbwertszeit relativ kurz ist, kann man mit kleinen Aktivitäten arbeiten, ohne grosse Fehler in Kauf nehmen zu müssen. Wie aus Fig. 9 ersichtlich wird, ist die Fehlerbreite bei dieser Art der Bestimmung kleiner als  $\pm 1\%$ .

Wir danken den Herren Proff. H. ERLNMEYER und S. FALLAB für ihr Interesse an dieser Arbeit.

## SUMMARY

Inorganic cations separated by thin-layer chromatography have been determined without isolation, using area of spots, photometric measurements and radionuclides.

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

## 296. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

8. Mitteilung

### Trennung von *cis-trans*-isomeren Kobaltkomplexen

von H. Seiler, Chr. Biebricher und H. Erlenmeyer

Herrn Professor Dr. THÉODORE POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(18. IX. 63)

*Cis-trans*-Formen von Komplexen unterscheiden sich vielfach durch Löslichkeit, Dipolmoment sowie differenziertes Bestreben, Ionenpaare zu bilden; in vielen Fällen auch in ihren chemischen Reaktionen. Auf Grund dieser Eigenschaften war es schon früh möglich, solche *cis-trans*-Formen zu trennen und rein zu isolieren.

Andererseits stehen die beiden Formen im Gleichgewicht, und reine Präparate enthalten nach dem Wiederauflösen immer sehr rasch einen Anteil der isomeren Form. Ist die Isomerisierungsgeschwindigkeit gross, so lassen sich auf klassische Art die beiden Formen nur sehr schwer oder gar nicht trennen.

Da Löslichkeit, Dipolmoment sowie Ionenpaarbildung in der Chromatographie wesentliche Faktoren sind, war zu erwarten, dass sich diese Methode zur Trennung von *cis-trans*-Isomeren eignet. So untersuchten verschiedene Autoren isomere Komplexe mittels Papierchromatographie<sup>1</sup>). Diese ist jedoch wegen der langen Entwicklungszeit für die Trennung von Isomeren mit hoher Isomerisierungsgeschwindigkeit ungünstig. Da die Dünnschichtchromatographie wesentlich kürzere Entwicklungszeiten benötigt, schien sie für diesen Zweck eher geeignet<sup>2</sup>).

Erste Versuche mit  $[\text{Co en}_2\text{Cl}_2]_x$  ( $x = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ) und Fließmitteln ohne Elektrolyt-Zusatz führten zu schlechten Ergebnissen, vor allem zu starker Schwanzbildung. Jedoch konnte beobachtet werden, dass die *trans*-Isomeren schneller laufen als die entsprechenden *cis*-Formen. Versuche unter Zusatz von wechselnden Mengen HCl ergaben ebenfalls unbefriedigende Resultate. Sogar Komplexe, die sich aus HCl umkristallisieren lassen, zersetzen sich im Chromatogramm. Der gleiche Effekt wurde auch bei Zusatz von NaCl beobachtet. Gute Ergebnisse werden hingegen in Gegenwart eines chloridfreien Acetatpuffers vom pH 4–6 erzielt. Als bestes Fließ-

<sup>1</sup>) Y. YAMAMOTO, A. NAKAHARA & R. TSUCHIDA, J. chem. Soc. Japan, pure Chemistry Sect. 75, 232 (1954); G. STEFANOVIC & T. JANJIC, Analyt. chim. Acta 11, 550 (1954).

<sup>2</sup>) *cis-trans*-Isomere organischer Verbindungen wurden von G. PASTUSKA & H. J. PETROWITZ, J. Chromatogr. 10, 517 (1963), und E. TYIHAK, D. VAGUJFALVI & P. L. HAGONY, *ibid.* 11, 45 (1963), getrennt.