

230. Untersuchung über die Verteilung von Substanzen in Dünnschichtchromatogrammen

von H. Seiler

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(16. VI. 72)

Summary. Densitometric techniques are common for the *in situ* quantitative investigations of thin-layer chromatograms. The present paper concerns investigations of the distribution of substances within their spots by the aid of radio-isotopes. The distribution depends on the kind of adsorption mechanisms.

Die quantitative Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen durch optische Messungen gewinnt immer mehr an Interesse, da bei dieser Arbeitstechnik keine durch Überführungsarbeiten, Wiederablösung vom Adsorbens und Lösungsmittelleffekten verursachten Fehler zu erwarten sind [1]. Die einfache Beziehung zwischen optischer Messgrösse und Konzentration der zu bestimmenden Substanz, nach dem *Beer-Lambert*'schen Gesetz, kann allerdings nicht verwendet werden, da die zu messenden Substanzen im Chromatogramm nicht in homogener Phase, sondern in feinverteilter Form an der Grenzfläche des Adsorbens vorliegen und in allen drei Dimensionen der dünnen Schicht Konzentrationsgradienten aufweisen. Man muss also bei der optischen Auswertung nicht nur die Absorption des Lichts durch das Adsorbens und durch die zu messende Substanz, sondern zusätzlich auch die Streuung an der Festkörpergrenzfläche berücksichtigen. Dieser Tatsache könnte durch Verwendung der *Kobulka-Munk*-Funktion Rechnung getragen werden [2]; diese Funktion gibt jedoch die optischen Verhältnisse nur für Pulver homogener Korngrösse und gleichmässiger Verteilung der adsorbierten Substanz exakt wieder. Für eine korrekte Auswertung müsste also die zu bestimmende Substanz im Chromatogramm über den ganzen von ihr besetzten Bereich gleichförmig verteilt sein. Weist dagegen die Substanz im Chromatogramm Konzentrationsgradienten in den drei Dimensionen der Schicht auf, so wird der Quotient des gestreuten zum absorbierten Licht eine stetige Änderung erfahren. Somit werden Messungen, auch bei Verwendung eines Doppelstrahlenspektrometers, im durchfallenden wie auch im reflektierten Licht keine eindeutige Beziehung zwischen der Konzentration der zu bestimmenden Substanz und der gemessenen optischen Grösse ergeben. Der reflektierte Anteil des Lichts wird im Fall einer mit Substanz unbesetzten oder nur teilweise besetzten Partikel des Adsorbens verschieden sein von dem, welcher bei einer mit Substanz vollständig besetzten Partikel erhalten wird. Um brauchbare Korrekturen durchführen zu können, müssten die Konzentrationsgradienten der Substanz innerhalb der Schicht bekannt sein.

Wir haben nun diese Konzentrationsgradienten innerhalb der Substanzflecke in den drei Dimensionen der Schicht mit Hilfe von Radioisotopen untersucht. Die Auswahl der radioaktiv markierten Substanzen erfolgte nach zwei Gesichtspunkten. Die verwendeten Substanzen sollen unterschiedliche chromatographische Eigenschaften aufweisen. Während die eine Substanz beim chromatographischen Prozess vorwie-

gend durch Ionenaustausch adsorbiert wird, wirkt das Adsorbens für die zweite Substanz lediglich als Träger einer stationären Phase. Andererseits müssen die verwendeten Radionuklide in bezug auf ihre Strahlungseigenschaften so ausgewählt werden, dass die durch das in grossem Überschuss vorliegende Adsorbens bewirkte Strahlenadsorption vernachlässigt und die Messung bei konstanter Geometrie durchgeführt werden kann. Die verwendeten Radionuklide müssen daher γ -Strahler sein. Da weder ^{14}C , ^{35}S noch ^3H γ -Strahler sind, war die Verwendung organischer Verbindungen als Testsubstanzen ausgeschlossen; die Untersuchungen mussten daher mit anorganischen Ionen durchgeführt werden. Am besten eigneten sich ^{24}Na und ^{64}Cu , die beide γ -Strahler sind (2,75; 1,37 MeV bzw. 1,34; 0,511 MeV).

Als Adsorbens wurde Kieselgel gewählt, da dieses sowohl Träger einer stationären flüssigen Phase sein kann als auch ausgeprägte Ionenaustauschereigenschaften besitzt. Beim chromatographischen Adsorptionsvorgang von Na^+ -Ionen wirkt Kieselgel besonders als Kationenaustauscher [3]. Die Wanderung der Na^+ -Ionen wird durch den sich während des Chromatographievorgangs ausbildenden pH-Gradienten des Fließmittels bestimmt, da das Austauschgleichgewicht jeweils direkt vom pH an diesem Ort abhängt. Für die Chromatographie der Cu^{2+} -Ionen wurde ein HCl-haltiges organisches Fließmittel gewählt. Bedingt durch den Cl^- -Gehalt des Fließmittels liegen die Cu^{2+} -Ionen nicht mehr als solche – solvatisiert – vor, sondern als negativ geladene Chlorokomplexe, die vom Kieselgel, das nur Kationen austauschen kann, nicht ausgetauscht werden. In diesem Falle ist Kieselgel nur Träger einer stationären wässrigen Phase, welche die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten der Chloridionen bewirkt. Man kann daher annehmen, dass der chromatographische Adsorptionsmechanismus an Kieselgel für Na^+ -Ionen ein Ionenaustausch, für Cu^{2+} -Ionen eine Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen ist.

Wir verwendeten Schichten aus Kieselgel mit einer Schichtdicke von ca. 0,5 mm. Nach der chromatographischen Entwicklung wurde das Fließmittel im Trockenschrank bei ca. 80° verdampft und das Chromatogramm mit einem geeigneten Nachweisreagens besprüht. Im gleichen Chromatogramm wurden mehrere Auftragungen sowohl gleicher als auch steigender Mengen der betreffenden Ionen chromatographiert. Die nach der Sichtbarmachung erhaltenen Flecke wurden sodann auf drei verschiedene Arten unterteilt und die erhaltenen Fraktionen aus der Schicht herausgelöst und gemessen: 1. Der Fleck wurde in der Wanderungsrichtung in mehrere gleich breite Streifen unterteilt und das gesamte Schichtmaterial jedes dieser Streifen vollständig herausgekratzt; 2. eine analoge Unterteilung wurde quer zur Wanderungsrichtung vorgenommen; 3. durch vorsichtiges Abschaben der sichtbaren Oberfläche des Flecks wurde dieser in mehrere vertikale Untereinheiten unterteilt. Das Gewicht der auf diese drei Arten erhaltenen Teile des im Bereich des Flecks entnommenen Adsorbens wurde genau bestimmt und die Stossrate der Strahlung unter konstanter Geometrie gemessen. Die spezifische Aktivität der erhaltenen Fraktionen steht in direkter quantitativer Beziehung zur Menge der chromatographierten Metallionen am jeweiligen Ort des Flecks im Adsorbens.

Es zeigte sich, dass die Verteilungskurven für Na^+ - und Cu^{2+} -Ionen voneinander verschieden sind. Bei Na^+ wurde im 1. Falle eine symmetrische Verteilung erhalten, wobei die höchste Konzentration in der Mitte des Flecks mit gleichförmigem Konzentrationsabfall nach beiden Seiten erhalten wird (Fig. 1). Bei der Auswertung nach der

2. Art wurde eine asymmetrische Kurve mit einem Konzentrationsmaximum im vordersten Drittel des Flecks in der Wanderungsrichtung mit exponentiellem Abfall, sowohl gegen das vordere als auch das hintere Ende des Flecks erhalten. Die Auswertung nach der 3. Art ergab praktisch keine Änderung der Konzentration von der Oberfläche der Schicht bis zur Grenzfläche Adsorbens-Trägerplatte. Aus diesen Ergebnissen lässt sich der Schluss ziehen, dass im Falle eines durch Ionenaustausch be-

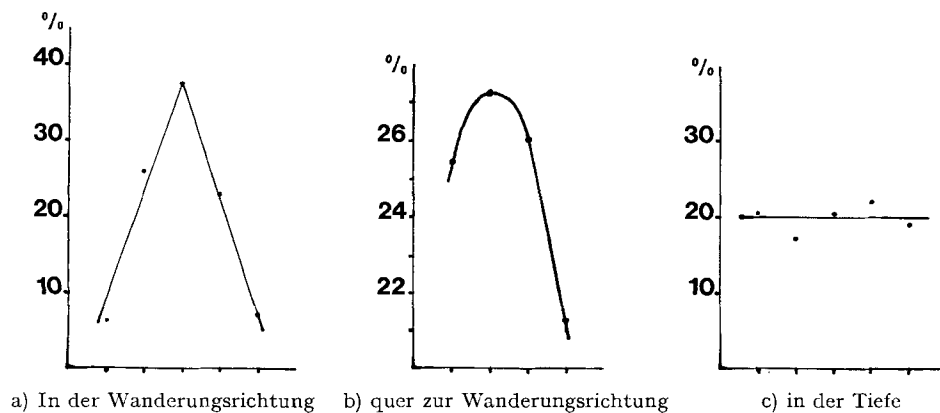


Fig. 1. Prozentuale Verteilung von Na⁺-Ionen innerhalb eines Chromatographie-Flecks

stimmten Chromatographieprozesses für die Verteilung und Besetzungsdichte der adsorbierten Substanz der diffusions- und pH-kontrollierte Ionenaustauschprozess und die im Adsorbens zur Verfügung stehenden Koordinationsstellen verantwortlich sind. Die Verteilung wird also über grössere Bereiche homogen sein. Die obere Konzentrationsgrenze ist durch die Beschaffenheit der Kieselgel-Oberfläche gegeben. Durch das Trocknen des Chromatogramms nach der chromatographischen Entwicklung sind keine Veränderungen der Konzentration innerhalb der Schicht zu erwarten, da die jeweilig vorliegenden Bindungsverhältnisse der Substanz an der Oberfläche weitgehend unabhängig sind von der jeweiligen Zusammensetzung des Fließmittels an dem betreffenden Ort. Dies ist insofern verständlich, als der pH-Gradient, welcher sich während der chromatographischen Entwicklung einstellt, nur in der Laufrichtung eine Änderung aufweist, während er in der Schichttiefe konstant sein wird.

Die Auswertung der chromatographischen Verteilung von Cu²⁺-Ionen ergab bei den Auswertungen nach der 1. und 2. Art ähnliche Resultate wie bei Na⁺-Ionen, d. h. symmetrische Verteilungskurven in der Wanderungsrichtung und exponentiellen Anstieg und Abfall der Konzentration quer zur Wanderungsrichtung (Fig. 2). Hingegen wies die Verteilung der Cu²⁺-Ionen in der Schichttiefe, verglichen mit derjenigen der Na⁺-Ionen, grosse Unterschiede auf: Es wurde ein exponentieller Konzentrationsabfall in der Schichttiefe festgestellt. Dieser Befund könnte so erklärt werden, dass im Falle einer Verteilung zwischen einer mobilen und einer stationären flüssigen Phase – wobei das Adsorbens lediglich Träger der stationären flüssigen Phase ist – der Verteilungsvorgang rein diffusionskontrolliert ist. Während der chromatographischen Entwicklung ist die Verteilung der Cu²⁺-Ionen innerhalb der Tiefe der Schicht wahrscheinlich homogen, da – bedingt durch die dünne Schicht – die Konzentration der

Cl⁻-Ionen an keinem Ort einen Gradienten aufweisen sollte. Beim Trocknen des entwickelten Chromatogramms wird sich jedoch ein Konzentrationsgradient der Cl⁻-Ionen nach der Tiefe ausbilden, da die einzelnen Komponenten des Fließmittelmischs einen unterschiedlichen Dampfdruck aufweisen. Mit fortschreitendem Trocknungsprozess wird eine erhebliche Erhöhung der Cl⁻-Ionen-Konzentration gegen die Oberfläche des Chromatogramms eintreten, wodurch das Bildungsgleichgewicht des [CuCl₄]²⁻-Komplex-Ions beeinflusst wird. Eine Maximalbesetzung der Oberfläche des Adsorbens kann in diesem Falle nicht erwartet werden.

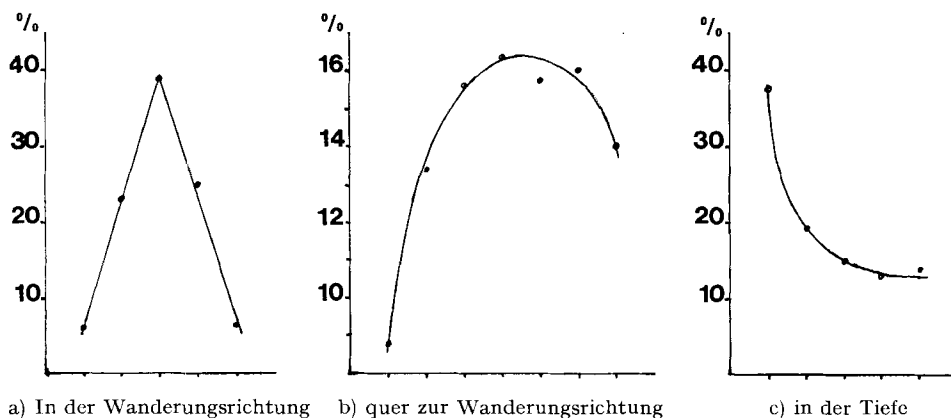


Fig. 2. Prozentuale Verteilung von Cu²⁺-Ionen innerhalb eines Chromatographie-Flecks

Aus den Ergebnissen dieser Versuche lässt sich schliessen, dass bei chromatographischen Trennungen je nach Art der Substanzen, Fließmittel und Adsorbentien unterschiedliche Verteilungen der getrennten Substanzen im Adsorbens zu erwarten sind. Bei reinen Ionenaustauschprozessen kann eine gleichförmige Besetzung der Grenzflächen des Adsorbens auf jeder Tiefe der Schicht erwartet werden, während bei Verteilungen zwischen zwei flüssigen Phasen ein Konzentrationsgradient zu erwarten ist. Sind beide Verteilungsmechanismen im gleichen Chromatographiesystem wirksam, so werden gemischte Effekte auftreten. Somit aber werden Korrekturen, welche den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung tragen, bei der Direktauswertung von Dünnschichtchromatogrammen mittels lichtoptischer Methoden nur in seltenen Fällen zu ermitteln sein. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, kann auch bei Verwendung der *Kobulka-Munk*-Funktion keine eindeutige Aussage über die wirklichen Konzentrationsverhältnisse in der Schicht des Adsorbens gemacht werden, da im Falle nur teilweiser Besetzung der Oberfläche des Adsorbens mit der zu bestimmenden Substanz eine Über- bzw. Unterkompensation der Messwerte durch Referenzwerte erfolgt.

Experimenteller Teil. – Schicht: MN Kieselgel SHR, Schichtdicke 0,5 mm. Auftragslösung: a) 0,03 g Na₂CO₃ wurden im Reaktor des physikalischen Instituts der Universität Basel während 3 Std. mit Neutronen (Fluss $3 \cdot 10^{10}$ n.sec⁻¹ cm⁻²) bestrahlt, danach in 0,5 ml 2 N Essigsäure gelöst; b) 0,1 g CuSO₄ · 5 H₂O wurden während 2 Std. unter gleichen Bedingungen mit Neutronen bestrahlt und in 0,3 ml dest. H₂O (gesättigte Lösung) gelöst. Es wurden jeweils steigende Volumina der betr. Lösungen in Portionen von 1 μl aufgetragen. – Fließmittel: a) Na⁺: 100 ml abs. Äthanol

+ 2 ml Eisessig; b) Cu^{2+} : 100 ml Tetrahydrofuran + 0,5 ml konz. HCl. – Nachweis: a): Na^+ 1,5proz. Lösung von Violursäure in H_2O ; b) Cu^{2+} : verd. NH_3 und 0,1proz. Lösung von Rubeanwasserstoffsäure in Alkohol.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *H. Seiler*, *Helv.* **46**, 2629 (1963); *J. G. Kirchner*, *J. Chromatogr.* **63**, 73 (1971).
[2] *V. Pollak & A. A. Boulton*, *J. Chromatogr.* **45**, 189 (1969); **50**, 19, 30, 39 (1970); *R. Klaus*, *J. Chromatogr.* **62**, 99 (1971); *R. W. Frei*, *J. Chromatogr.* **64**, 285 (1972).
[3] *H. Seiler*, *Helv.* **45**, 381 (1962).

231. Iridium (I) and Platinum (II) Complexes with Cyanine Dye Base Ligands¹⁾

by **T. Winkler** and **C. Mayer**

Department of Physics, Stanford University
Stanford, California 94305, USA

(18. 7. 72)

Summary. The preparation of cyanine dyes by coordination of cyanine dye bases with transition metals is described. The significance of these complexes for the realization of an excitonic high temperature superconductor is discussed.

Introduction. – We are concerned with the design and the preparation of possible high temperature superconductors built according to *Little's* theory [1], which requires a one dimensional conductor, the so-called spine, to which polarizable groups are attached. The polarizable groups have to exhibit a very intense ($\log \epsilon \approx 5$) and narrow absorption in the visible or near infrared [1]. Systems with such characteristics are cyanine dyes, squarylium dyes and azulonium dyes. *Little* proposed a long ($> 100 \text{ \AA}$) polyene as the spine. Due to the considerable synthetic difficulties and the expected low stability of the dye substituted polyenes, *Collman* [2] proposed later to form the spine by an intermetallic chain. The metal atoms of such a chain may either be covalently bonded to one another or simply associated in the solid state through crystal packing forces [2]. Planar d^8 complexes of second and third row transition metals such as $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ [3], $\text{Pt}(\text{dmg})_2$ [4] and *cis*- $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ [5] are often stacked in the crystalline state resulting in metallic chains. Such substances have been found to be highly anisotropic semiconductors [5]. However, it has also been suggested [6] that impurities may play a certain role in determining the unusual conductivity of these complexes. Partial oxidation of such planar complexes sometimes results in non-stoichiometric compounds, which consist of more strongly associated intermetallic chains as evidenced by shorter intermetallic distance ($\approx 2.85 \text{ \AA}$ as compared with 3.25 \AA for second and third row d^8 complexes [7]). An example is $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Such partially oxidized complexes exhibit higher conduc-

¹⁾ Work supported in part by *Bonneville Power Administration*, Contract 14-03-79569, and *Advanced Research Projects Agency*, Contract N00014-67-A-0112-0056.