

Dünnschichtchromatographie in der anorganischen Analyse

Die dünnschichtchromatographische Trennung der Diäthylthiocarbamate der Elemente Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismut und Cadmium

Während die Papierchromatographie in der anorganischen Analytik bereits einen festen Platz einnimmt, hat die Dünnschichtchromatographie nur langsam Einzug in dieses Gebiet genommen. Die Ursachen hierfür liegen in der Schwierigkeit der Auswahl eines geeigneten Adsorbens und eines geeigneten Fließmittels.

Das von SEILER^{1,2} als Adsorbens verwendete Kieselgel G muss erst von Verunreinigungen, die die Detektion stören, befreit werden. Ferner sind polare, wasserhaltige Fließmittel erforderlich, die ein Ablösen der Schichten bewirken können. Man kann diese Unzulänglichkeiten umgehen, indem man entweder andere Schichtmaterialien, wie Cellulose³, Ionenaustauscherharze^{4,5} und zum Ionenaustausch befähigte anorganische Materialien⁶⁻⁹ verwendet, oder aber dem Fließmittel einen Komplexbildner zusetzt. So verwendet SEILER Fließmittel, die Acetonylaceton enthalten.

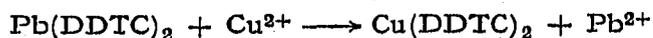
Es lag nahe, Metallkomplexe direkt auf dünnen Schichten zu chromatographieren. Hierbei kann man ein apolares Laufmittel verwenden, so dass die Schichten nicht mehr abplatzen. Ferner kann man auf eine Reinigung des Kieselgels verzichten, da man ein Sprühreagens wählen kann, das auf den organischen Liganden reagiert. Auf diese Weise wird die Detektion durch anorganische Verunreinigungen des Adsorbens nicht mehr gestört. Hiermit wären die oben erwähnten Schwierigkeiten im wesentlichen umgangen.

Auf dem Gebiet der dünnschichtchromatographischen Trennung von Chelatkomplexen sind schon Untersuchungen von verschiedener Seite durchgeführt worden. So extrahieren KÜNZI *et al.*¹⁰ und BÄUMLER UND RIPPSTEIN¹¹ Quecksilber in toxikologischen Fällen mit Dithizon und weisen das gebildete Quecksilberdithizonat dünnschichtchromatographisch nach. 0.1 μg lässt sich noch gut nachweisen¹¹. Auch WYSOCKA¹² verwendet diese Methode zum Nachweis von Quecksilber in biologischem Material. Systematische Trennungen auf dem Gebiet der Metaldithizonate sind von HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ *et al.*^{13,14} unter Verwendung von Kieselgel G als Adsorbens durchgeführt worden. Mit dem Fließmittel Benzol-Methylenchlorid (50 + 10) erreichten sie gute Trenneffekte. Da die Dithizonate intensiv gefärbt sind, erübrigte sich die Anwendung eines Sprühreagens.

Es lag nun nahe festzustellen, inwieweit sich auch andere Chelatkomplexe dünnschichtchromatographisch trennen lassen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Diäthylthiocarbamate herausgegriffen. Eingehende Untersuchungen über die Solventextraktion der Diäthylthiocarbamate (im folgenden als DDTC abgekürzt) sind von BODE¹⁵ durchgeführt worden. So können Silber, Wismut, Cadmium, Kobalt, Kupfer, Quecksilber, Nickel, Blei, Palladium, Thallium und Zink oberhalb pH 11, Eisen, Mangan, Antimon und Tellur bei pH 9 und Arsen, Selen, Zinn und Vanadium bei pH 6 extrahiert werden. Nach TSCHERNICHOW UND DOBKINA¹⁶ lassen sich sämtliche mit DDTC extrahierbaren Metalle bei pH 3 extrahieren. Es ist aber günstiger, die Extraktion möglichst im basischen oder aber nur im schwach sauren Bereich durchzuführen, da schon bei pH 3 erhebliche Mengen freie Diäthylthiocarbaminsäure extrahiert werden, die sich bei der Chromatographie nachteilig auswirkt. In der vor-

liegenden Untersuchung wurde ausschliesslich Citronensäure-Phosphat-Puffer nach McILVAIN vom pH 8 verwendet. Die Extraktion mit DDTC bietet gegenüber Dithizon noch einige Vorteile. Insbesondere sind zu erwähnen eine grössere Löslichkeit des Reagenses in Wasser und der entsprechenden Chelate in organischen Lösungsmitteln¹⁷.

Auf der Suche nach einem geeigneten Fließsmittel stellte sich heraus, dass die besten Trenneffekte in dem System *n*-Hexan-Chloroform-Diäthylamin (20 + 2 + 1) erreicht werden. Als Adsorbens diente Kieselgel D der Firma VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau (DDR). Die Laufstrecke beträgt 9 cm und die Laufzeit 20 min. 0.1 µg jeder Verbindung lässt sich noch gut nachweisen. Da die DDTC nicht so intensiv gefärbt sind (von wenigen Ausnahmen abgesehen) wie die Dithizonate, war zur Detektion ein Sprühreagens erforderlich. Es ist bekannt, dass Kupfer mit DDTC einen besonders stabilen, braun gefärbten Komplex bildet. Darauf gründet sich auch die colorimetrische Bestimmung des Kupfers unter Verwendung von Pb(DDTC)₂¹⁸. Hierbei findet folgende Umsetzung statt:



Es lag deshalb nahe, eine wässrige Kupfersulfatlösung als Sprühreagens anzuwenden. Da jedoch das im Laufmittel enthaltene Diäthylamin mit Kupfer auch einen Komplex bildet, ist es erforderlich, erst kurze Zeit zu dessen Entfernung zu erwärmen. Beim Besprühen erscheinen die DDTC sämtlich als braune Flecke, so dass eine Differenzierung nur durch die R_F -Werte erfolgen kann.

Folgende R_F -Werte wurden ermittelt: Pb(DDTC)₂ 0.00; Bi(DDTC)₃ 0.27; Cd(DDTC)₂ 0.34; Cu(DDTC)₂ 0.44; Hg(DDTC)₂ 0.56 (Fig. 1).

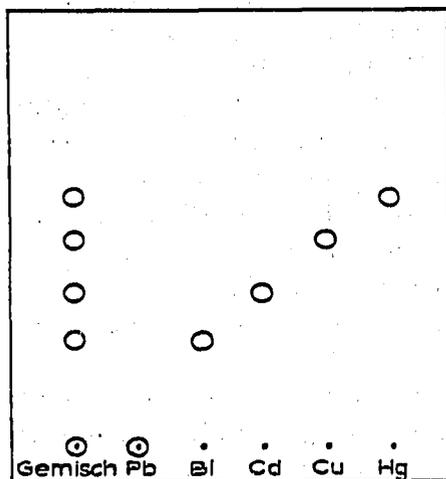


Fig. 1. Trennung der DDTC von Hg, Cu, Cd, Bi und Pb.

Die Resultate wurden an Modellversuchen gewonnen. Bei Anwesenheit anderer Elemente, insbesondere Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan, ist mit Störungen zu rechnen. Diese kann man wie folgt umgehen: Bei Anwendung eines Puffers vom pH-Wert grösser als 11 werden Eisen und Mangan nicht mit extrahiert. Kobalt und Nickel lassen sich durch Komplexon maskieren¹⁵. Jedoch wird hierbei auch Blei und Cadmium mit maskiert. Es empfiehlt sich daher, bei Anwesenheit dieser Elemente einen Puffer vom pH > 11 zu verwenden und noch eine zweite Extraktion unter

Verwendung von Komplexon als Maskierungsreagens vorzunehmen. $\text{Co}(\text{DDTC})_2$ und $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$ haben höhere R_F -Werte als $\text{Pb}(\text{DDTC})_2$ und $\text{Cd}(\text{DDTC})_2$; sie befinden sich vielmehr in Höhe des Kupfers und des Quecksilbers. Da Kupfer und Quecksilber durch Komplexon bei pH 11 nicht maskiert werden, sondern nur Kobalt, Nickel, Cadmium und Blei, ist so ein einwandfreier Nachweis möglich.

Experimenteller Teil

Herstellung der Dünnschichtplatten. Auf Glasplatten des Formates 6×10 cm wurde eine Suspension von 0.7 g Kieselgel D in 2 ml Wasser unter Zuhilfenahme eines Glasstabes gleichmässig verteilt. Nach kurzem Vortrocknen an der Luft wurden die Platten 10 min bei 105° aktiviert.

Citronensäure-Phosphat-Puffer nach McILVAIN. Stammlösung I: 21.008 g Citronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) auf 1000 ml Wasser; Stammlösung II: 35.62 g Dinatriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) auf 1000 ml Wasser. Zur Bereitung einer Lösung des pH-Wertes 8 mischt man 2.75 ml Stammlösung I mit 97.25 ml Stammlösung II.

Solventextraktion. 0.3 ml der 0.05 molaren Metallsalzlösung wurden mit 2 ml Pufferlösung und 1 ml einer 0.1 proz. wässrigen Lösung von NaDDTC versetzt. Der ausgefallene Komplex wurde zweimal mit je 5 ml Chloroform extrahiert.

Sprühreagens. 5 proz. wässrige Lösung von Kupfersulfat.

Alle verwendeten Reagentien waren analytischen Reinheitsgrades.

Städtroda/Thür., Lohmberg (D.D.R.)

H.-J. SENF

- 1 H. SEILER, in E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1962, S. 481 ff.
- 2 H. SEILER UND M. SEILER, *Helv. Chim. Acta*, 43 (1960) 1939.
- 3 F. W. H. M. MERKUS, *Pharm. Weekblad*, 98 (1963) 947.
- 4 J.-A. BERGER, G. MEYNIEL UND J. PETIT, *Bull. Soc. Chim. France*, (1964) 3176, 3179.
- 5 J.-A. BERGER, G. MEYNIEL UND J. PETIT, *Compt. Rend.*, 259 (1964) 2231.
- 6 K. BUCHTELA UND M. LESIGANG, *Mikrochim. Acta*, (1965) 67.
- 7 M. LESIGANG, *Mikrochim. Acta*, (1964) 34.
- 8 M. LESIGANG UND F. HECHT, *Mikrochim. Acta*, (1964) 508.
- 9 B. A. ZABIN UND C. B. ROLLINS, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 534.
- 10 P. KÜNZI, J. BÄUMLER UND J. I. OBERSTEG, *Deut. Z. Ges. Gerichtl. Med.*, 52 (1962) 605.
- 11 J. BÄUMLER UND S. RIPPSTEIN, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, 54 (1963) 472.
- 12 B. WYSOCKA, *Dissertationes Pharm.*, 17 (1965) 99.
- 13 M. HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ, I. PEJKOVIĆ-TADIĆ UND K. JAKOVLJEVIĆ, in G. B. MARINI-BETTÒLO (Herausgeber), *Thin-Layer Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1964, p. 221 ff.
- 14 M. HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ, I. PEJKOVIĆ-TADIĆ UND I. MILJKOVIĆ-STOJANOVIC, *Mikrochim. Acta*, (1965) 141.
- 15 H. BODE, *Z. Anal. Chem.*, 143 (1954) 182.
- 16 YU. A. TSCHERNICHOW UND B. M. DOBKINA, *Betriebs-Lab. (UdSSR)*, 15 (1949) 1143.
- 17 R. G. MONK, *Anal. Chim. Acta*, 28 (1963) 217.
- 18 V. SEDIVEĆ UND V. VASAK, *Chem. Listy*, 45 (1951) 435; aus *Z. Anal. Chem.*, 137 (1952/53) 268.

Eingegangen den 16. August 1965

J. Chromatog., 21 (1966) 363-365