

Dünnschichtchromatographie in der anorganischen Analyse

2. Mitt. Dünnschichtchromatographische Trennung einiger 1-Nitroso-2-naphthol-Metallchelate*

1-Nitroso-2-naphthol wird seit langem in der analytischen Chemie zum Nachweis von Kobalt² und zu dessen gravimetrischer Bestimmung³ verwendet. Ausser Kobalt bilden noch Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer und Palladium mit diesem Reagens Komplexe, die in Chloroform löslich sind⁴. Somit ist die Möglichkeit gegeben, diese mit Chloroform zu extrahieren.

Über die Abtrennung von Kobalt durch Extraktion mit 1-Nitroso-2-naphthol sind in der Literatur verschiedene Angaben zu finden. So extrahieren NASARENKO UND SCHITAREWA⁵ geringe Mengen Kobalt aus Wismut, ZELLE⁶ aus technischen Zinksulfatlösungen und CHWASTOWSKA UND SKORKO-TRIBULA⁷ aus Silber und Strontium. ASTACHOWA *et al.*⁸ untersuchten das Nickel-1-nitroso-2-naphtholat hinsichtlich seiner Stabilität und Verteilungsquotienten.

Es erschien aufschlussreich zu überprüfen, inwieweit sich die 1-Nitroso-2-naphthol-Komplexe dünnschichtchromatographisch trennen lassen, da im Gegensatz zu Natriumdiäthylthiocarbamat, Dithizon und 8-Oxychinolin das 1-Nitroso-2-naphthol nur mit wenigen Kationen reagiert und somit ein relativ spezifisches Reagens darstellt. Im Hinblick darauf, dass Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan im analytischen Trennungsgang zusammen anfallen, wurde zunächst versucht, die 1-Nitroso-2-naphthol-Komplexe dieser Elemente nach Solventextraktion dünnschichtchromatographisch zu trennen.

In der ersten Mitteilung wurden die Vorteile, die sich durch die dünnschichtchromatographische (DC) Trennung von Chelatkomplexen im Gegensatz zur DC von Metallionen ergeben, besprochen⁹. Eine Übersicht über die DC-Trennung von Chelatkomplexen wurde kürzlich veröffentlicht¹⁰.

Die Extraktion der Komplexe wurde bei pH 9 vorgenommen. Dabei ist zu beachten, dass Kobalt und Eisen in der dreiwertigen Form vorliegen müssen, was man durch Zugabe von Natriumnitrit oder Wasserstoffperoxid in essigsäurem Medium erreichen kann. Verwendet man Natriumnitrit zur Oxydation, ist die Abscheidung von Kobalt infolge Bildung des komplexen Anions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ nicht quantitativ³. Co^{2+} reagiert mit 1-Nitroso-2-naphthol, wobei es unter teilweiser Reduktion des Reagenses zu Co^{3+} oxydiert wird³. Die entstandenen Reduktionsprodukte wandern in dem angegebenen Fließmittel nicht und erschweren dadurch die Identifizierung des ebenfalls am Start verbleibenden Ni(II)-1-nitroso-2-naphtholats. Sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} reagieren mit 1-Nitroso-2-naphthol unter Komplexbildung. Der Fe(II)-Komplex löst sich in organischen Lösungsmitteln mit grüner, der Fe(III)-Komplex dagegen mit brauner Farbe¹¹. Da der Fe(II)-Komplex ebenfalls den R_F -Wert 0.00 hat und somit gleichfalls den Nachweis der Nickelverbindung erschwert, muss Fe^{2+} zunächst in Fe^{3+} überführt werden. Aus dem unterschiedlichen dünnschichtchromatographischen Verhalten der beiden Komplexe des Eisens ergibt sich somit eine Möglichkeit zur Unterscheidung von Fe^{2+} und Fe^{3+} (Fig. 1).

Im Verlaufe der Untersuchungen stellte es sich heraus, dass Kieselgel als Ad-

* 1. Mitt., siehe Lit. 1.

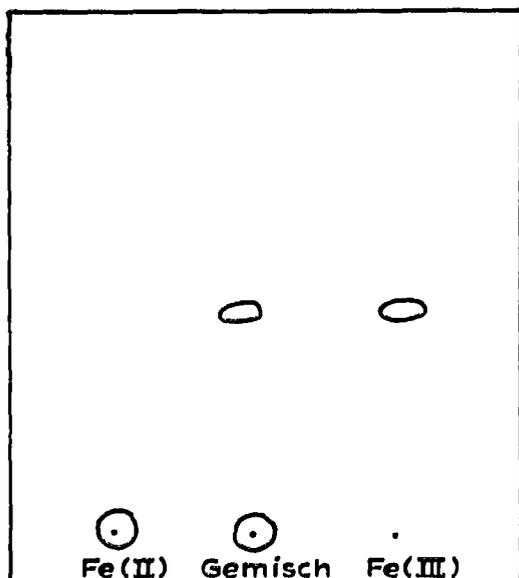


Fig. 1. DC-Trennung von Fe(II)- und Fe(III)-1-Nitroso-2-naphtholat.

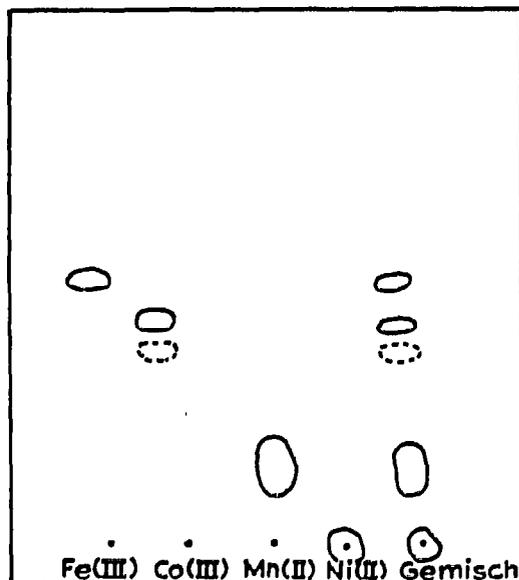


Fig. 2. DC-Trennung der 1-Nitroso-2-naphtholate von Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{2+} und Ni^{2+} .

sorbens zu Lösung dieses Trennproblems weniger geeignet ist. Verwendet man dagegen ein Gemisch von Kieselgel D* und Aluminiumoxid D* im Verhältnis 1 + 1, so werden mit Benzol als Fließmittel gute Trenneffekte erzielt (Fig. 2). Da die 1-Nitroso-2-naphthol-Komplexe über eine intensive Eigenfarbe verfügen, ist ein Sprühreagens zur Detektion nicht erforderlich.

Eine Unterscheidung der einzelnen Verbindungen kann in diesem Falle neben dem R_F -Wert auch anhand der verschiedenen Färbungen herbeigeführt werden. Obwohl, wie ausreichend bekannt ist, die R_F -Werte variieren können, geben sie doch Aufschluss über die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Substanzen und sollen deshalb in Tabelle I mit aufgeführt werden.

TABELLE I

FÄRBUNGEN UND R_F -WERTE DER 1-NITROSO-2-NAPHTHOLATE

Komplex	Farbe auf dem Chromatogramm	R_F -Wert
Co(III)-1-Nitroso-2-naphthol	orange	0.41
Ni(II)-1-Nitroso-2-naphthol	gelb	0.32
Mn(II)-1-Nitroso-2-naphthol	hellgelb	0.00
Fe(III)-1-Nitroso-2-naphthol	braun	0.19
Fe(II)-1-Nitroso-2-naphthol	grün	0.50
		0.00

Als Störungen kommen nur die Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe in Betracht. Es ist daher erforderlich, diese zunächst abzutrennen. Aus dem Zentrifugat kann man nach Verkochen von restlichem H_2S und Oxydation sofort extrahieren.

* Hersteller: VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau, D.D.R.

Die Nachweisempfindlichkeit für Ni^{2+} und Mn^{2+} ist nach diesem Verfahren 0.1 μg , für Co^{3+} und Fe^{3+} 0.06 μg .

Experimenteller Teil

Solventextraktion. 1 ml der jeweils 0.05 M Metallsalzlösung wurde mit 1.5 ml einer 1 %igen Lösung von 1-Nitroso-2-naphthol in Aceton und 2 ml einer $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pufferlösung vom pH 9 versetzt. Der ausgefallene Niederschlag wurde mit Chloroform extrahiert.

Dünnschichtchromatographie. Die Herstellung der Dünnschichtplatten erfolgte unter Verwendung eines Gemisches von Kieselgel D und Aluminiumoxid D im Gewichtsverhältnis 1:1. Da das Aluminiumoxid zur Sedimentation neigt, ist es erforderlich, die wässrige Suspension des Adsorbensgemisches gut zu rühren und sofort auf die Trägerplatte aufzubringen. Die Beschichtungstechnik ist die gleiche wie in der vorigen Mitteilung⁹. Als Fließmittel diene Benzol ohne Zusatz.

Reagentien. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffer vom pH 9: 54 g Ammoniumchlorid werden in 200 ml destilliertem Wasser gelöst, 70 ml 25 %iger Ammoniak zugefügt und zu 1000 ml aufgefüllt. Die Lösung hat etwa den pH 9.

Alle verwendeten Reagentien waren analytisch rein.

654 Stadtroda/Thür., Lohmberg 9 (D.D.R.)

H.-J. SENF

- 1 H.-J. SENF, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 363.
- 2 G. JÄNDER UND H. WENDT, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 3. Aufl., S. Hirzel, Leipzig, 1960, S. 341.
- 3 W. PRODINGER, *Die chemische Analyse*, Band 37, *Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse*, 4. Aufl., F. Enke, Stuttgart, 1957, S. 130 ff.
- 4 H. FISCHER, *Mikrochemie*, 30 (1942) 38.
- 5 W. A. NASARENKO UND G. G. SCHITAREWA, *Zavodsk. Lab.*, 24 (1958) 932.
- 6 A. ZELLE, *Przemysl Chem.*, 44 (1965) 192.
- 7 J. CHWASTOWSKA UND Z. SKORKO-TRIBULA, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 9 (1964) 123; zit. nach *Anal. Chem.*, 38 (1966) 131 R.
- 8 E. K. ASTACHOWA, A. M. SAWOSTINA UND W. M. PESHKOWA, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim.*, 19 (1964) 62; zit. nach *Anal. Chem.*, 38 (1966) 131 R.
- 9 H.-J. SENF, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 363.
- 10 H.-J. SENF, *Z. Chem.*, 6 (1966) 102.
- 11 M. ILINSKI UND G. V. KNORRE, *Chem. Ber.*, 18 (1885) 699.

Eingegangen den 5. September 1966

J. Chromatog., 27 (1967) 331-333