

CHROM. 3820

## Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen an reinem Zirkonhypophosphat

Zirkonhypophosphat (ZHP) ist ein Kationenaustauscher, der in mineral-sauren Lösungen ausgesprochene Affinität für hochgeladene Kationen zeigt<sup>1-4</sup>. Mit den feindispersen Produkten sind Dünnschichtplatten ohne Bindemittel, die das Studium der spezifischen Eigenschaften des in Wasser und starken Mineralsäuren praktisch unlöslichen ZHP ermöglichen, auf Mattglasscheiben herstellbar.

In dieser Mitteilung wird über Ergebnisse der aufsteigenden Chromatographie in salzsauren Lösungen berichtet.

### *Darstellung von Zirkonhypophosphat*

16.1 g  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$  (0.05 Mol) und 15.7 g  $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6 H_2O$  (0.05 Mol) werden jedes für sich in einer Mischung aus 200 ml HCl (0.5 N) und 20 ml konzentrierter HCl gelöst. Die Zirkonylchloridlösung wird auf etwa 50° erwärmt und die Natriumhypophosphatlösung unter Rühren langsam zugetropft. Die erkaltete Lösung wird abgesaugt, das ZHP gewaschen, bis das Waschwasser einen pH von etwa 2 hat, und bei 60° getrocknet. Auf diese Weise hergestelltes ZHP ist röntgenamorph. Für die unten beschriebenen Versuche wurde eine Verbindung mit  $Zr:P = 1:1.75$  verwendet.

### *Herstellung der Dünnschicht-Chromatographie-Platten*

Zur Herstellung der DC-Platten wurde das nach diesem Verfahren dargestellte ZHP ohne Bindemittel in einer Kugelmühle mit der nötigen Menge Wasser verrieben und die in herkömmlicher Weise gestrichenen Schichten an der Luft getrocknet. Als Träger für die Schichten verwendeten wir mattierte Glasplatten von  $5 \times 20$  cm. Diese Schichten sind mechanisch stabil und rissfrei. Die Schichtdicken unserer Platten schwankten zwischen 3 und 5 mg/cm<sup>2</sup>. Dagegen liefern Streichmassen, die aus Wasser und neutralgewaschenem ZHP hergestellt wurden auch auf Mattglasplatten Schichten, die beim Trocknen reissen.

### *Chromatographie*

Es wurde aufsteigend in einer Desaga-Trennkammer chromatographiert. Als Laufmittel wurden 0.5 N und 0.1 N Salzsäure verwendet. Die Laufstrecke war 10 cm, die Laufzeit betrug bis zu 3 Std. Am Start aufgetragen wurden jeweils etwa 0.1  $\mu$ Mol der Chloride der untersuchten Elemente.

### *Nachweise der Elemente*

$Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  und  $Pb^{2+}$  wurden mit einer 0.1% igen Lösung von Dithizon in  $CCl_4$ ,  $La^{3+}$  und  $Y^{3+}$  mit einer 0.1% igen Lösung von 1-(Pyridyl-2'-azo)-naphthol-(2) (PAN) in Äthanol identifiziert. Benutzt man PAN, so muss nach dem Besprühen die DC-Platte in einen Behälter gebracht werden, der  $NH_3$  enthält. Die dann sichtbar werdenden Flecke müssen sofort markiert werden, da nach kurzer Zeit auch das ZHP der Schicht unter Rotfärbung mit PAN reagiert.

Der Nachweis von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  erfolgte mit  $K_3[Fe(CN)_6]$  bzw.  $K_4[Fe(CN)_6]$  in 1 M wässriger Lösung.

TABELLE I

 $R_F$ -WERTE FÜR ZHP-SCHICHTEN

Ion	Laufmittel	
	0.1 N HCl	0.5 N HCl
Sn <sup>2+</sup>	0	0
Pb <sup>2+</sup>	0	0
Fe <sup>3+</sup>	0	0
La <sup>3+</sup>	0	0.10
Ga <sup>3+</sup>	0	0.09
Y <sup>3+</sup>	0	0.15
In <sup>3+</sup>	0	0.20
Cs <sup>+</sup>	0.05	0.10
Cu <sup>2+</sup>	0.05	0.55
Co <sup>2+</sup>	0.07	0.55
Cd <sup>2+</sup>	0.10	0.53
Fe <sup>2+</sup>	0.10	0.56
Ca <sup>2+</sup>	0.10	0.42
Zn <sup>2+</sup>	0.15	0.52
Ni <sup>2+</sup>	0.25	0.50
Ba <sup>2+</sup>	0.30	0.63
Na <sup>+</sup>	0.35	0.55
Sr <sup>2+</sup>	0.35	0.60
Hg <sup>2+</sup>	0.50	0.73

Die Identifizierung von Na<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> erfolgte durch radioaktive Markierung mit <sup>22</sup>Na, <sup>137</sup>Cs, <sup>45</sup>Ca, <sup>90</sup>Sr, <sup>90</sup>Y, <sup>140</sup>Ba, <sup>140</sup>La.

### Ergebnisse

Tabelle I enthält die  $R_F$ -Werte der untersuchten Ionen in 0.1 N HCl und 0.5 N HCl. Danach werden hochgeladene und kleine hydratisierte Ionen gut sorbiert. Mit steigender Grösse nimmt die Sorption der Ionen ab und dementsprechend steigen die  $R_F$ -Werte. Besonders deutlich sind diese Effekte in 0.1 N HCl, wo eine glatte Trennung der dreiwertigen Elemente sowie Sn<sup>2+</sup> und Pb<sup>2+</sup> von den übrigen und die Differenzierung der Elemente untereinander möglich ist. Für die vollständige Sorption von Sn<sup>2+</sup> und Pb<sup>2+</sup> am Startpunkt kann die Bildung von schwerlöslichen Hydrolyseprodukten bzw. schwerlöslichem Chlorid eine Rolle spielen.

### Dank

Wir danken der DECHEMA Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen für die Gewährung eines Paul Duden-Stipendiums und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Institut für anorganische Chemie der Universität  
Frankfurt am Main, Robert Mayer-Str. 7-9,  
Frankfurt am Main (Deutschland)

K.-H. KÖNIG  
K. DEMEL

1. K. H. KÖNIG, H. SCHÄFER, F. HOYER UND G. RASSL, *Radiochim. Acta*, 1 (1963) 213.
2. K. H. KÖNIG UND F. HOYER, *Atompraxis*, 11 (1965) 275.
3. H. SCHÄFER, *Dissertation*, Frankfurt/Main, 1962.
4. G. RASSL, *Dissertation*, Frankfurt/Main 1963.

Eingegangen am 4. Oktober 1968