

CHROM. 4031

Das Verhalten kinetisch stabiler Komplexionen bei der Ionophorese in flüssigem Ammoniak

In der Literatur findet man nur wenig Arbeiten, die sich mit der ionophoretischen Trennung in nichtwässrigen Lösungsmitteln befassen. Eingehender wurde nur das Verhalten der Alkaliionen in verschiedenen organischen Medien untersucht¹. Es gelangen einige interessante Trennungen, und gegenüber wässrigen Elektrolyten wurde mitunter die Umkehrung der Wanderungsgeschwindigkeiten beobachtet.

Mit dem Ziel der Trennung und Isolierung kinetisch stabiler Komplexionen sind nichtwässrige Lösungsmittel bisher nicht eingesetzt worden. Ihre Verwendung ist nur dann gerechtfertigt, wenn die beiden folgenden Anforderungen erfüllt sind: (1) Die kinetische Stabilität der zu trennenden Komplexionen muss mindestens ebenso, möglichst aber grösser als im wässrigen System sein. (2) Der Unterschied der Ionenbeweglichkeiten zwischen zu trennenden Ionen muss gleich oder grösser als in wässriger Lösung sein.

Bei der Auswahl des Lösungsmittels ist daher folgendes zu berücksichtigen:

(1) Die Verwendung von Lösungsmitteln mit niedrigem Schmelzpunkt ermöglicht das Arbeiten bei tiefen Temperaturen. Da die Geschwindigkeit von Ligandensubstitutionsreaktionen mit fallender Temperatur stark abnimmt, lässt sich so eine Erhöhung der kinetischen Stabilität erreichen. Es ist anzunehmen, dass auch solche Teilchen gut trennbar werden, die in wässrigen Lösungen nur mässige Stabilität besitzen. Gleichzeitig dürfen jedoch Solvolysvorgänge gegenüber der Hydrolyse nicht bevorzugt sein.

(2) Da es bei der Trennung stabiler Komplexionen darauf ankommt, die unter bestimmten Bedingungen entstandenen Teilchen unverändert zu isolieren, muss die Sekundärdissoziation (Dissoziation des Komplexions) vollkommen ausgeschaltet sein. Auch chemische Umwandlungen, die durch Masse- oder Ladungsänderungen die Wanderungsgeschwindigkeit beeinflussen, scheiden aus. Nur wenn eine spezifische Abhängigkeit der Primärdissoziation der Komplexsalze vom Lösungsmittel existiert, ist die gezielte Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit erreichbar. Daher ist dem Solvationsverhalten und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels besondere Beachtung zu schenken.

Unter Berücksichtigung der angeführten Gesichtspunkte wurde flüssiges Ammoniak (Siedepunkt, -33.4° ; Schmelzpunkt, -77.7° ; Dielektrizitätskonstante, 22) als Lösungsmittel für die ionophoretische Untersuchung des Verhaltens der Chloro- und Bromkomplexe von Osmium(IV) gewählt.

Diskontinuierliche Zonenionophorese in flüssigem Ammoniak

Ionophoretische Trennungen in nichtwässrigen Medien erfordern nur dann Änderungen der apparativen Ausrüstung, wenn sich das Lösungsmittel in seinen physikalischen Eigenschaften wesentlich von Wasser unterscheidet. Für den Temperaturbereich des flüssigen Ammoniaks ist ein wirksames Kühlsystem erforderlich.

Ionophoreseapparatur

Die Trennapparatur (Fig. 1) besteht aus zwei von Kühlsole (Methanol) durch-

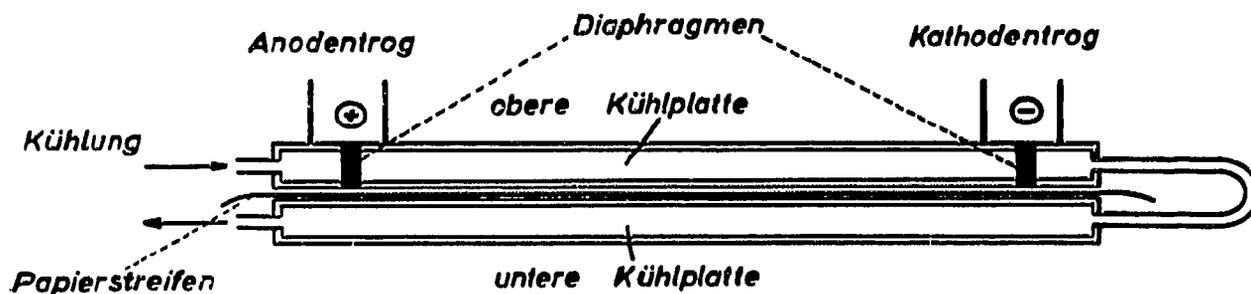


Fig. 1. Ionophoresceapparatur.

strömten Glasplatten der Grösse 10×40 cm. Durch die obere Platte führen mehrere Bohrungen mit PVC-Hülsen, die Asbestwolle als Diaphragma enthalten. Sie stellen die direkte, im Kühlbereich liegende elektrolytische Verbindung der Elektrodenröge mit dem Träger her. Zur intensiven Kühlung des Papierstreifens werden die beiden Platten mit Klammern fest aneinander gepresst. Die tiefstmögliche Arbeitstemperatur ist -50° , weil darunter der die Platten verbindende Kunststoffschlauch seine Elastizität verliert.

Arbeitstechnik

Wegen der starken Geruchsbelästigung durch verdampfendes Ammoniak, aber auch zum Ausschluss der Luftfeuchtigkeit, wird die Ionophoresekammer in eine durchsichtige Glovebox gestellt, in der alle Operationen ausgeführt werden. Die Kühlung des gesamten Arbeitsraumes ist wegen der hohen Verdampfungsenthalpie des Ammoniaks nicht erforderlich. Um die Bildung explosiver Ammoniak-Sauerstoffgemische zu verhindern, empfiehlt sich die Spülung mit Stickstoff.

Das für die Herstellung der Grundelektrolyt- und Analysenlösung benötigte flüssige Ammoniak wird gasförmig einer Stahlflasche entnommen, in Adsorptionsgefässen mit festem KOH getrocknet, in einem solegekühlten Dimrothkühler (-60°) kondensiert und in einem ebenfalls gekühlten graduierten Vorratsgefäss aufgefangen. Für die Füllung der Elektrodenröge und als Grundelektrolyt dient eine im Dewargefäss hergestellte etwa $0.1 N$ NH_4NO_3 -Lösung. Die Analysenprobe, etwa 0.5 mg, wird in einem vorgekühlten Reagensglas mit einigen Tropfen flüssigen Ammoniaks gelöst.

Der trockene Papierstreifen (40×3 cm) liegt bei geöffneter Apparatur auf der Unterplatte zum Vorkühlen aus. Mit einem Tropftrichter, der an seinem Auslauf einen Nylonbausch trägt, bringt man die Grundelektrolytlösung möglichst gleichmässig und schnell auf den Träger. Die Trennlösung wird mit Hilfe eines feinen Kapillarröhrchens als schmale Zone auf den feuchten Papierstreifen aufgetragen.

Trennung von $[OsCl_6]^{2-}$ - und $[OsBr_6]^{2-}$ -Ionen

Die Trennbedingungen sind:

Gleichspannung: 1500 V;

Feldstärke: ca. 50 V/cm;

Trennzeit: 20 min;

Kühltemperatur: -50° ;

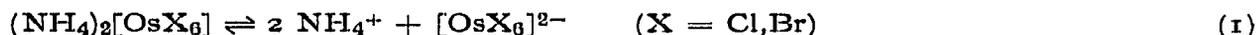
Grundelektrolyt: $0.1 N$ NH_4NO_3 -Lösung.

In umgekehrter Reihenfolge wie in Wasser wandert unter diesen Bedingungen $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 12 cm, $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ 13.5 cm weit. Je nach Feuchtigkeitsgrad des Trägers fällt die Wanderungstrecke grösser oder kleiner aus, das Verhältnis ist aber in allen Fällen gleich.

Dass die Umkehrung der Ionenbeweglichkeiten nicht durch eine chemische Veränderung der Komplexionen bedingt ist, liess sich durch ionophoretischen und spektrophotometrischen Vergleich der vom Trägerstreifen eluierten Komplexzonen mit den reinen Ausgangssubstanzen eindeutig nachweisen.

Diskussion

$[\text{OsBr}_6]^{2-}$ besitzt in wässrigen Systemen eine um etwa 12% kleinere Beweglichkeit als $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, in flüssigem Ammoniak dagegen eine um etwa 10% grössere. Dieses Phänomen kann nicht durch unterschiedliche Solvatation in den beiden Lösungsmitteln erklärt werden. Die Ursache dürfte in der verschiedenen Primärdissoziation der Komplexsalze zu suchen sein. Während diese in wässrigen Medien für alle Komplexe im allgemeinen vollständig ist, muss das für das schwächer ionisierend wirkende flüssige Ammoniak nicht gelten. Für die verwendeten Ammoniumkomplexsalze, die in flüssigem Ammoniak als Säureanaloge aufzufassen sind, ist das Gleichgewicht der Primärdissoziation merklich nach der linken Seite verschoben:



Besitzt das freie Komplexion die Beweglichkeit u_a , so beobachtet man in Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad α die Nettobeweglichkeit u_n :

$$u_n = u_a \cdot \alpha = \frac{u_a \cdot c_{[\text{OsX}_6]^{2-}}}{c_{(\text{NH}_4)_2[\text{OsX}_6]} + c_{[\text{OsX}_6]^{2-}}} \quad (2)$$

Der im wässrigen System für das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten massgebliche Unterschied in den Ionenmassen²⁻⁴ wird in flüssigem Ammoniak durch die unterschiedliche Primärdissoziation überkompensiert. Der grössere Hexabromo- zeigt gegenüber dem kleineren Hexachlorokomplex die stärkere Dissoziation. Das steht im Einklang mit dem, was auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkung von Ionen gleicher Ladung aber unterschiedlicher Grösse zu erwarten ist.

Bei Komplexsalzen kann demnach eine lösungsmittelabhängige Primärdissoziation auftreten, die zu bemerkenswerten Veränderungen in den Verhältnissen der Ionenbeweglichkeiten führt. Die richtige Auswahl des Lösungsmittels ist daher bei der Auffindung optimaler Trennbedingungen für die Isolierung kinetisch stabiler Komplexionen wichtig. Zur Klärung des Zusammenhangs zwischen der Primärdissoziation von Komplexen und den Eigenschaften des Trennmediums sind weitere nichtwässrige Lösungsmittel zu untersuchen.

Dank

Wir danken dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. BLASIUS, für

häufige Beratung. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung.

*Institut für Analytische Chemie und Radiochemie
der Universität des Saarlandes,
66 Saarbrücken (B.R.D.)*

W. PREETZ
H. L. PFEIFER

- 1 M. M. TUCKMAN UND H. H. STRAIN, *Anal. Chem.*, 32 (1960) 695.
- 2 W. PREETZ UND E. BLASIUS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 332 (1964) 140.
- 3 E. BLASIUS UND W. PREETZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 335 (1965) 16.
- 4 W. PREETZ, *Fortschritte der chemischen Forschung*, 11 (1969) 375.

Eingegangen am 27. Februar 1969

J. Chromatog., 41 (1969) 500-503