

CHROM. 4762

GELIONOPHORETISCHE TRENNUNG UND CHARAKTERISIERUNG
GEMISCHTER CYANO-THIOCYANATOCHROMATE(III)

E. BLASIUS, H. AUGUSTIN UND U. WENZEL

Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen am 2. April 1970)

SUMMARY

Separation and characterisation of mixed cyano-thiocyanatochromates(III) by gel ionophoresis

The mixed ligand complexes $[\text{Cr}(\text{SCN})_x(\text{CN})_{6-x}]^{3-}$ are separated by an electrophoretic apparatus consisting of a separating tube. The composition of the complexes is confirmed by elementary analysis and absorption spectra.

EINLEITUNG

Die papierionophoretische Untersuchung der Reaktion von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ mit KCN in Acetonitril, die zu Gemischen sämtlicher Gemischligandkomplexe $[\text{Cr}(\text{SCN})_x(\text{CN})_{6-x}]^{3-}$ ($x = 0, 1, \dots, 6$) führt, wurde bereits beschrieben¹. Die in Acetonitril leichtlöslichen Komplexe mit $x = 2, \dots, 6$ wurden als Komplexgruppe *a*, die drei in Acetonitril schwerlöslichen Komplexe ($x = 0, 1$ sowie das nicht zur Reihe gehörende Komplexion X^{n-}) als Komplexgruppe *b* bezeichnet. Einen ersten Beleg für die Zusammensetzung dieser Komplexe stellten die ermittelten R_B -Werte dar.

In der vorliegenden Arbeit werden die gemischten Cyano-Thiocyanatochromate (III) in der neu entwickelten Trennschlauchapparatur² getrennt. Als Hydrolyse ausschliessendes Trennmedium für die Komplexgruppe *a* dient ein Acetonitril-Alkohol-Gel, für Komplexgruppe *b* ein Formamid-Gel. Die Charakterisierung der einzelnen Komplexe erfolgt durch Elementaranalysen und UV-Spektren.

CHEMIKALIEN UND GERÄTE

Chemikalien

Acetylcellulose F 900 der Fa. Bayer/Dormagen, Acetonitril p.a. (0.3 % Wasser) der Fa. Schuchardt, alle anderen Substanzen pro-analyse-Präparate der Fa. Merck. Über die Darstellung der im Handel nicht erhältlichen Komplexsalze $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ wurde bereits berichtet³.

Messgeräte

Absorptionsspektralphotometer PM Q4 der Fa. Carl Zeiss (photometrische CrO_4^{2-} -Bestimmung), Absorptionsspektralphotometer DK 2A der Fa. Beckman (Aufnahme der Spektren).

*Trennschlauchapparatur*²

Sie enthält vier Trenneinheiten. Als Kühlaggregat dient der Ultrakryomat K DWN der Fa. Messgeräte Lauda, als Spannungsquelle das Gerät SX 2001 der Fa. Knott.

DARSTELLUNG DER GEMISCHTLIGANDKOMPLEXE

In einer vorhergehenden Veröffentlichung¹ sind die günstigsten Reaktionsbedingungen zur Darstellung des Gemisches sämtlicher Gemischtligandkomplexe angegeben. Durch gezielte Wahl der Reaktionsbedingungen können jedoch einzelne Komplexe der Komplexgruppe *a* im Überschuss dargestellt werden (Tabelle I). Sie sind auf den entsprechenden Pherogrammen durch starke Zonen gekennzeichnet.

TABELLE I

GEZIELTE REAKTIONSFÜHRUNG INNERHALB DER KOMPLEXGRUPPE *a*

Reaktions- temperatur (°C)	Reaktions- zeit (h)	CN ⁻ : [Cr(SCN) ₆] ³⁻	Komplex im Überschuss
81	2.5	1:1	[Cr(SCN) ₆ (CN)] ³⁻
68	3	3:1	[Cr(SCN) ₄ (CN) ₂] ³⁻
73	3	3:1	[Cr(SCN) ₃ (CN) ₃] ³⁻
81	3	4:1	[Cr(SCN) ₂ (CN) ₄] ³⁻

Es werden jeweils 5 mMol K₃[Cr(SCN)₆] mit KCN (maximal bis 20 mMol) in 10 ml Acetonitril umgesetzt.

Die Komplexe der Gruppe *b* entstehen unter diesen Bedingungen nur in untergeordneten Mengen. Der Niederschlag, der bei diesen relativ langen Reaktionszeiten bräunlich ist, wird verworfen.

Zur Darstellung der Komplexe der Komplexgruppe *b* wird die Umsetzung unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Temperatur 81°; CN⁻: [Cr(SCN)₆]³⁻ = 10:1; Reaktionszeit 1 h. Die kurze Reaktionszeit von 1 h garantiert das Vorliegen der drei Komplexe nebeneinander ohne störende Polymerprodukte.

TRENNUNG DER KOMPLEXGRUPPE *a*

Die Auftrennung der Komplexionen der Komplexgruppe *a* ist auf zwei Arten möglich: (1) Ionophorese der wandernden Grenzflächen unter Verwendung eines Acetonitril-Gels und (2) Kombination von Zonenionophorese und Ionophorese der wandernden Grenzflächen unter Verwendung eines Acetonitril-Alkohol-Gels.

(1) *Ionophorese der wandernden Grenzflächen unter Verwendung eines Acetonitril-Gels.* In Acetonitril findet keine Solvolyse der Komplexe statt¹. Als schnellwanderndes Anion wird das Thiocyanation, als langsamwanderndes Anion das Benzoation benutzt. Das gemeinsame Gegenion aller Anionen (SCN⁻, Komplexionen, Benzoation) ist [N(CH₃)₄]⁺ (Lit. 4). Die Tetramethylammoniumsalze werden aus den bei der Darstellung anfallenden Kaliumsalzen der Komplexe durch Ionenaustausch an Amberlyst 15 in Acetonitril gewonnen. Im Trennschlauch ordnen sich die Komplexionen mit fallendem Thiocyanat-Gehalt hintereinander (Fig. 1).

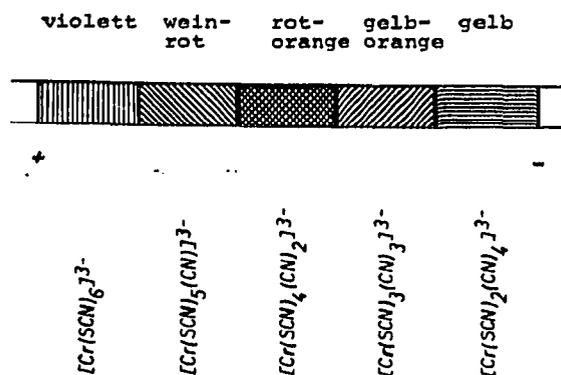


Fig. 1. Ionophorese der wandernden Grenzflächen der Komplexgruppe α in Acetonitril.

Der Durchsatz an Komplexionen in der Trennschlauchapparatur ist durch die geringe Löslichkeit des Tetramethylammoniumbenzoates und der cyanidreichen Komplexsalze in Acetonitril begrenzt. Eine präparative Trennung nach diesem Verfahren erfordert grossen Zeitaufwand. Vorteilhaft ist deshalb die primäre Anreicherung einzelner Komplexe durch gezielte Darstellung und eine Vortrennung nach dem Prinzip der Zonenionophorese.

(2) *Kombination von Zonenionophorese und Ionophorese der wandernden Grenzflächen unter Verwendung eines Acetonitril-Alkohol-Gels.* In einem Acetonitril-Alkohol-Gel können die bei der Darstellung anfallenden Gemische der Kaliumsalze der Komplexe direkt getrennt werden. Hier findet bei 0° selbst nach 100 h keine Solvolyse statt. Auf den Ionopherogrammen sind nur die fünf Zonen der Komplexgruppe α zu sehen.

Als langsamwanderndes Anion wird das Acetation eingesetzt. Kaliumacetat, Kaliumthiocyanat sowie die Kaliumsalze der Komplexe sind in dem Lösungsmittelgemisch genügend löslich, so dass grössere Komplexmengen getrennt werden.

Herstellung des Acetonitril-Alkohol-Gels

50 ml Acetonitril und 50 ml Alkohol werden mit 13.5 g Celluloseacetat (17 Gew.-%) und der entsprechenden Menge an Elektrolyt 1 h bei 60–65° unter Rückfluss gerührt. Bei Raumtemperatur ist dieses Gel dünnflüssig (Einfüllen in die Elektrodenträger und Schläuche), bei 0° wird es steif.

Durchführung der Trennung

Die Trennbedingungen lauten wie folgt:

Leitelektrolyt für Zonenionophorese	0.5 M KSCN
Schneller Elektrolyt für Ionophorese der wandernden Grenzflächen	0.5 M KSCN
Trennlösung	0.12 M Komplexe in K ⁺ -Form
Langsamer Elektrolyt	0.4 M CH ₃ COOK
Spannung	0.7 kV
Stromstärke	4 mA pro Schlauch
Trennzeit	10 h
Kühltemperatur	-4°
Schlauchlänge	maximal 1 m

Überschreitet die angelegte Spannung 700 V, so ergeben sich höhere Stromstärken als 4 mA pro Schlauch. Durch die Kühlsole wird dann nicht genug Joulesche Wärme abgeführt und es beginnt an der Verbindung Kathodentrog-Schlauch nach kurzer Zeit zu brennen.

Zonenionophorese. Zur Vortrennung durch Zonenionophorese enthält die gesamte Trenneinheit (Schlauch und Elektrodentröge) die gelierte KSCN-Lösung. Die bei der gezielten Darstellung vorliegenden 10 ml Komplexbgemisch werden mit absolutem Alkohol auf 20 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 1.5 ml in ein Schlauchstück von 20 cm Länge eingesaugt. Dies wird mittels zweier Glasrohre (3 mm Innendurchmesser) direkt vor den Kathodentrog in die Trenneinheit eingesetzt. Um selbst bei einer langen Trennstrecke eine Feldstärke von 7 V/cm nicht zu unterschreiten, wird wie folgt vorgegangen:

Ist die vorderste Komplexzone bis kurz vor den Anodentrog (etwa 3–5 cm) gewandert, wird der Trennschlauch hinter der letzten, langsamsten Komplexzone durchgeschnitten und dieses Ende mit einem frisch gefüllten Kathodentrog verbunden. Anschliessend wird das vordere Ende des Schlauches kurz vor der ersten Komplexzone durchgeschnitten. Hier schliesst man einen neu gefüllten Anodentrog mit Schlauch (maximal 1 m) an. Als Verbindungsstück dient ein kurzes Glasrohr.

Führt man diese Arbeitsoperation zweimal aus, können Trennstrecken bis zu 3 m bewältigt werden. Weiterhin wird die elektroosmotische Wanderung des durch anodische Oxydation von SCN^- entstehenden Schwefels in Richtung Kathode durch das Auswechseln des Anodentroges samt Schlauch jedesmal unterbunden. Dadurch entfällt die Verunreinigung der vordersten Komplexzone mit Schwefel.

Ionophorese der wandernden Grenzflächen. Die nach 30 h Zonenionophorese ausgebildete Zone des im Überschuss vorhandenen Komplexes wird aus dem Trennschlauch geschnitten und zur Reinigung von KSCN einer Ionophorese der wandernden Grenzflächen unterworfen.

Hierzu wird das eine Ende dieses Schlauchstückes direkt mit einem neuen Kathodentrog (jetzt CH_3COOK), das andere Ende mittels eines Glasrohres mit einem frisch gefüllten Anodenschlauch und Anodentrog (KSCN) verbunden. Nach weiteren 10–15 h Trennzeit ist alles KSCN aus der farbigen Komplexzone in Richtung Anode gewandert.

TRENNUNG DER KOMPLEXGRUPPE *b*

In Formamid als Lösungsmittel ist die Solvolyse der Komplexionen der Komplexgruppe *b* gering¹.

Herstellung des Formamid-Gels

100 ml Formamid werden mit 2.8 g Celluloseacetat (2.5 Gew.-%) und der entsprechenden Menge an schnellem bzw. langsamem Elektrolyten auf 140° erhitzt. Nach 14 min ist das fertige Gel durchsichtig klar. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur wird es starr und kann so gelagert werden. Zum Einfüllen in Elektrodentröge und Schläuche muss man es auf 90° erwärmen.

Durchführung der Trennung

Die Trennbedingungen lauten wie folgt:

Schneller Elektrolyt	0.66 M KBr
Trennlösung	0.2 M Komplexe in K ⁺ -Form
Langsamer Elektrolyt	0.66 M CH ₃ COOK
Spannung	1.5 kV
Stromstärke	5 mA pro Schlauch
Trennzeit	50 h
Kühltemperatur	-4°
Schlauchlänge	1.5 m

Es werden 360 mg Komplexbesatz, das sind bezogen auf K₃[Cr(SCN)(CN)₅] rund 1 mMol, in 5 ml Formamid gelöst. Dabei bleibt der grösste Teil des K₃[Cr(CN)₆] ungelöst. Nach Abzentrifugieren dieses schwerlöslichen Rückstandes wird die Lösung in die Trennschlauchapparatur gefüllt.

Die vorderste hellgelbe Zone enthält [Cr(CN)₆]³⁻. Sie ist sehr schlecht zu erkennen. Erstens ist infolge der Schwerlöslichkeit des K₃[Cr(CN)₆] in Formamid nur eine geringe Menge im Trennschlauch enthalten, zweitens ist der molare Extinktionskoeffizient ϵ im sichtbaren Bereich klein.

Die Auftrennung des gelben Komplexions [Cr(SCN)(CN)₅]³⁻ gegen das ebenfalls gelbe Komplexion Xⁿ⁻ ist optisch nicht wahrnehmbar. Deshalb wird K₃[Cr(SCN)₆] zur Trennlösung gegeben. Das violette [Cr(SCN)₆]³⁻ lagert sich zwischen den langsameren Komplex Xⁿ⁻ und den schnelleren Komplex [Cr(SCN)(CN)₅]³⁻ (Fig. 2).

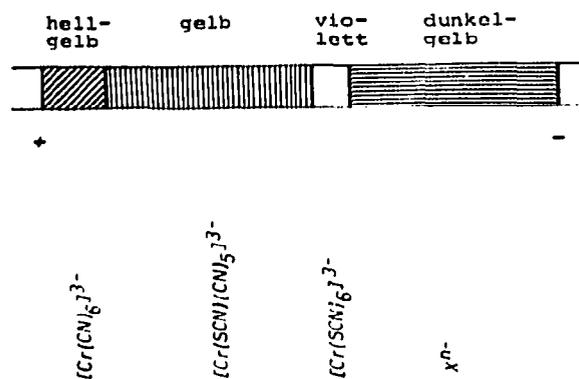


Fig. 2. Trennung der Komplexgruppe b.

Die Umkehr der Beweglichkeiten der Komplexionen in Acetonitril-Alkohol gegenüber denen in Wasser bzw. Formamid ist wahrscheinlich auf Primärdissoziations-effekte zurückzuführen².

ELUTION DER KOMPLEXE AUS DEN GELEN

Bei Versetzen der Gele mit Wasser flockt Celluloseacetat aus. Die wasserlöslichen Kaliumsalze der Komplexionen können somit leicht abgetrennt werden. Die Elution mit dem entsprechenden Gelpartner (Acetonitril-Alkohol bzw. Formamid) empfiehlt sich nicht, da zuviel Celluloseacetat gelöst wird. Im UV-Spektrum sind dann die charge-transfer-Banden der Komplexe durch die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden der freien Elektronenpaare von N und O des Celluloseacetats überlagert. Eine Trocknung der gelierten Zonen erhöht die Elutionszeit mit Wasser auf 1 h, so dass weitgehende Hydrolyse stattfindet.

Bewährt hat sich folgende Methode: Die vereinigten identischen Zonen aus vier Trennschläuchen der Ionophorese der wandernden Grenzflächen werden schnell mit 10–15 ml Wasser von maximal 5° verrieben. Das Gemisch lässt man sofort durch ein Faltenfilter in ein 50 ml-Kölbchen laufen und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Diese Stammlösungen der einzelnen Komplexe werden für die folgenden Untersuchungen eingesetzt.

CHARAKTERISIERUNG DER GEMISCHTLIGANDKOMPLEXE

Die papierionophoretische Reinheitskontrolle der oben angegebenen Stammlösungen ergibt jeweils nur eine Zone.

Elementaranalysen

Photometrische CrO_4^{2-} -Bestimmung^{5,6}. 5 ml der jeweiligen Stammlösung mit einer Konzentration von etwa 1 mMol Cr/l werden mit 20 ml 10^{-1} M NaOH auf 60–70° erhitzt. Anschliessend wird dreimal im Abstand von 15 min 3 ml 30%-iges H_2O_2 zugetropft. Hierbei entsteht quantitativ CrO_4^{2-} . Nach Verkochen des überschüssigen H_2O_2 wird auf 22° abgekühlt, die Lösung in einem 50 ml-Messkolben aufgefüllt und ihre Extinktion bestimmt.

Argentometrische CN⁻- und SCN⁻-Bestimmung³. Zur Bestimmung gelangen 5 ml der jeweiligen Stammlösung. Die Mittelwerte aus fünf Bestimmungen je Komplex zeigt Tabelle II.

TABELLE II

ZUSAMMENFASSUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Komplex	Farbe	Atomverhältnis		
		Cr	SCN	CN
$[Cr(SCN)_5(CN)]^{3-}$	weinrot	1	4.91	0.98
$[Cr(SCN)_4(CN)_2]^{3-}$	rotorange	1	3.95	1.99
$[Cr(SCN)_3(CN)_3]^{3-}$	gelborange	1	2.97	2.97
$[Cr(SCN)_2(CN)_4]^{3-}$	gelb	1	1.94	3.97
$[Cr(SCN)(CN)_5]^{3-}$	goldgelb	1	0.97	4.96
X^{n-}	dunkelgelb	1	3.96	0.96

Spektren im sichtbaren und UV-Bereich

Die Konzentrationen für den sichtbaren Bereich betragen 10^{-3} Mol/l, die für

den UV-Bereich 10^{-5} – 10^{-4} Mol/l. Für den sichtbaren Bereich werden Glasküvetten der Dicke 1 cm, für den UV-Bereich Quarzküvetten der Dicke 1 mm benutzt. Eine mögliche Hydrolyse wird wegen der geringen Verweilzeit in den Küvetten nicht berücksichtigt.

Fig. 3–5 zeigen die Spektren sämtlicher untersuchter Komplexe im Bereich $15\,000$ – $50\,000\text{ cm}^{-1}$.

Langwellige d-d Banden. Bei den Komplexionen $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ sind lediglich die beiden ersten Laporte-verbotenen, spinerlaubten d-d Übergänge zu sehen: ${}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}(\text{F})$ als Bande I und ${}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$ als Bande II. Die dritte dieser d-d Banden, die dem Übergang ${}^4A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$ entspricht, wird wie allgemein bei Cr(III) Komplexen durch die breite Laporte-erlaubte charge-transfer-Bande im nahen UV verdeckt⁷.

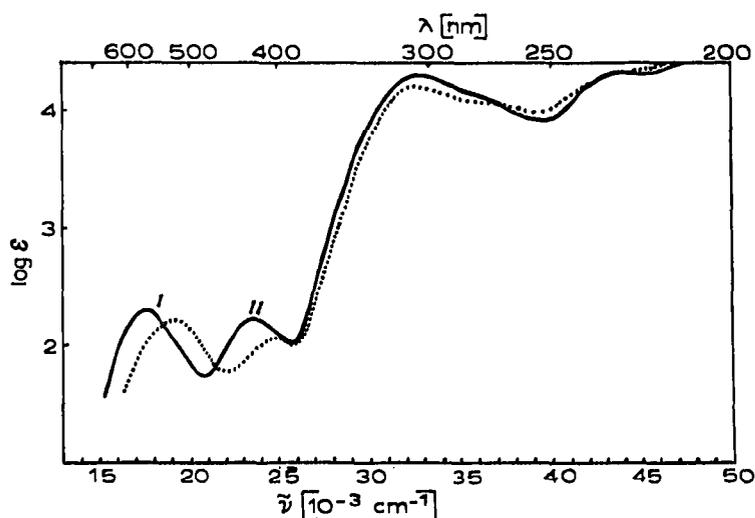


Fig. 3. Absorptionsspektren der Komplexionen $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (—) und $[\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{CN})]^{3-}$ (·····).

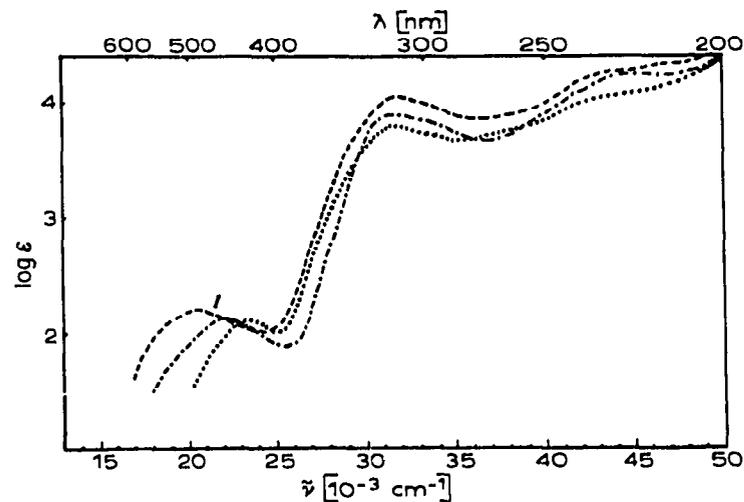


Fig. 4. Absorptionsspektren der Komplexionen $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{CN})_2]^{3-}$ (---), $[\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{CN})_3]^{3-}$ (-·-·-) und $[\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{CN})_4]^{3-}$ (·····).

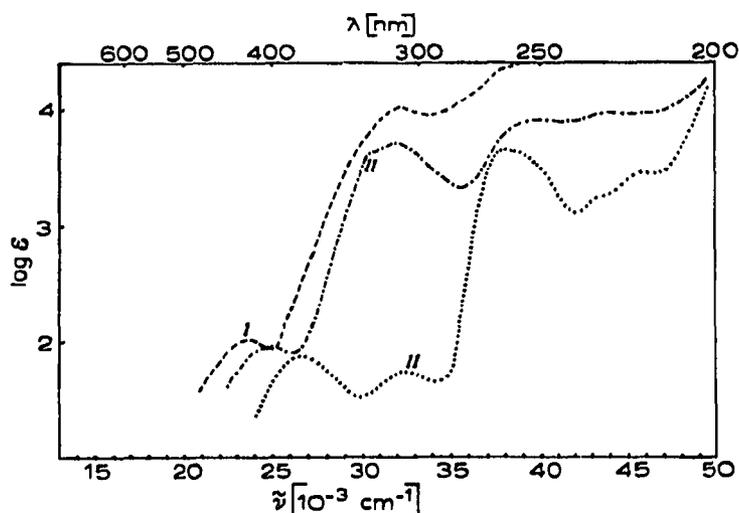


Fig. 5. Absorptionsspektren der Komplexionen X^{3-} (---), $[\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{CN})]^{3-}$ (-·-·-·-) und $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (·····).

Die Bande II wird ausserdem nur bei den Komplexen $[\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{CN})]^{3-}$ und $[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{CN})_5]^{3-}$ als Schulter beobachtet. Wegen der spektrochemischen Verschiebung in Richtung kürzerer Wellenlängen durch sukzessiven Ersatz einer SCN- gegen eine CN-Gruppe kommt auch diese Bande in das Gebiet der starken charge-transfer-Bande $\text{Cr} \rightarrow \text{NCS}$ zu liegen, so dass sie bei den übrigen Gemischtligandkomplexen nicht mehr aufgelöst werden kann.

Die Aufspaltung des ${}^4T_{2g}$ -Termes des oktaedrischen Ligandenfeldes in die C_{4v} , C_{2v} , D_{4h} bzw. C_{3v} -Komponenten bei tetragonaler bzw. trigonaler Ligandenfeldsymmetrie kann nicht festgestellt werden, obwohl SCN und CN in der spektrochemischen Reihe ziemlich weit auseinanderstehen. In guter Näherung kann also oktaedrische Symmetrie O_h des Ligandenfeldes für sämtliche hier betrachteten Gemischtligandkomplexe angenommen werden. In diesem speziellen Fall gilt die Regel der mittleren Umgebung⁸.

$$Dq_{[\text{Cr}(\text{SCN})_x(\text{CN})_{6-x}]^{3-}} = \frac{x}{6} \cdot Dq_{[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}} + \frac{6-x}{6} \cdot Dq_{[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}}$$

Die nach dieser Formel berechneten Bandenlagen sind zusammen mit den experimentellen Bandenlagen des Überganges ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ mit $\bar{\nu} = 10 Dq$ in Tabelle III aufgeführt. Die Übereinstimmung ist gut.

TABELLE III

BERECHNETE UND EXPERIMENTELLE BANDENLAGE DER d-d-BANDE I

Komplex	$\bar{\nu}_{ber.}$	$\lambda_{ber.}$	$\bar{\nu}_{exp.}$	$\lambda_{exp.}$
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	—	—	17 730	564
$[\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{CN})]^{3-}$	19 231	520	19 200	521
$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{CN})_2]^{3-}$	20 736	482	20 500	488
$[\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{CN})_3]^{3-}$	22 233	450	22 000	454
$[\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{CN})_4]^{3-}$	23 734	421	23 500	425
$[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{CN})_5]^{3-}$	25 235	396	24 800	402
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	—	—	26 738	374

Ligandenbande Cr → NCS. Die Cr → NCS-charge-transfer-Bande der gemischten Thiocyanato-Ammin-Chrom(III)-Komplexionen, die zwischen 300 und 318 nm liegt, gibt die Zahl der SCN-Gruppen je Cr an⁹. Lg ε wächst linear mit jeder neu hinzukommenden SCN-Gruppe.

Auch für die hier behandelten gemischten Cyano-Thiocyanatochromate(III) erhält man diese lineare Beziehung zwischen lg ε bei 305 bis 318 nm und der Zahl der SCN-Gruppen im Komplex (Fig. 6).

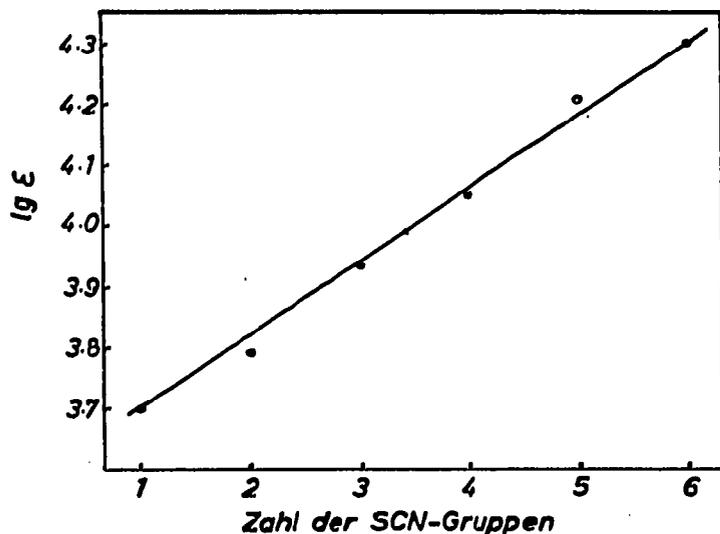


Fig. 6. Lg ε als Funktion der Zahl der SCN-Gruppen.

Die Zahl der SCN-Gruppen pro Cr-Atom des Komplexes X^{n-} lässt sich mit $\lg \epsilon = 4.03$ zu 3.7 angeben.

Allgemein können bei Gemischtligandkomplexen des Ligandenverhältnisses 4:2, 3:3 und 2:4 Stereoisomere vorliegen. Bei der Umsetzung von $K_3[Cr(SCN)_6]$ mit KCN sind auf Grund der *trans*-Reihe von TSCHERNAJEW¹⁰ die *trans*-Isomeren zu erwarten. Die experimentellen Daten geben jedoch keinen Hinweis für das ausschliessliche Vorliegen der *cis*- oder *trans*-Form.

Komplexzusammensetzung

Sowohl die Elementaranalysen als auch die Elektronenbandenspektren bestätigen die auf Grund der R_B -Werte¹ der Hochspannungspapierionophorese vermutete Zusammensetzung der gemischten Cyano-Thiocyanatochromate(III).

Der mit X^{n-} bezeichnete, gelbe, in Acetonitril schwerlösliche Komplex könnte als $[Cr_2(SCN)_8(CN)_2]^{4-}$ formuliert werden. Darauf weist einerseits sein gleichzeitiges Auftreten mit $[Cr(SCN)_5(CN)]^{3-}$ bei der Darstellung des Komplexgemisches¹ als auch die Elementaranalyse hin. Diese Formulierung wird weiterhin durch den molaren Extinktionskoeffizienten der Cr → NCS-charge-transfer-Bande bei 310 nm gestützt. Entsprechend der Zahl von vier SCN-Gruppen pro Cr-Atom (experimentell 3.7 SCN-Gruppen) beträgt die molare Extinktion an dieser Stelle $\epsilon = 10700$.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Trennung der Gemischtligandkomplexe $[\text{Cr}(\text{SCN})_x(\text{CN})_{6-x}]^{3-}$ ($x = 0, 1, \dots, 6$) wird mit Hilfe einer früher beschriebenen Trennschlauchapparatur vorgenommen. Beweise für die Zusammensetzung der Komplexionen erbringen Elementaranalysen und Absorptionsspektren.

DANK

Für die Bereitstellung von Mitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, für Diskussion des Themas Herrn Priv. Doz. Dr. W. PREETZ.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 E. BLASIUS, H. AUGUSTIN UND U. WENZEL, *J. Chromatog.*, 49 (1970) 520.
- 2 E. BLASIUS UND U. WENZEL, *J. Chromatog.*, 49 (1970) 527.
- 3 E. BLASIUS UND H. AUGUSTIN, *Z. Anal. Chem.*, 250 (1970) 191.
- 4 U. WENZEL, *Dissertation*, Saarbrücken, 1969.
- 5 W. OELSCHLÄGER, *Z. Anal. Chem.*, 145 (1955) 81.
- 6 F. D. SNELL UND C. T. SNELL, *Colorimetric Methods of Analysis*, Vol. II, Van Nostrand, London, 1963.
- 7 C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon, Oxford, London, New York, Paris, 1962.
- 8 H. L. SCHLÄFER UND G. GLIEMANN, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, 1967.
- 9 F. SEEL, A. HAUSER UND D. WESEMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 283 (1956) 351.
- 10 J. J. TSCHERNAJEW, *Ann. Inst. Platine (U.S.S.R.)*, 4 (1926) 243, 261.

J. Chromatog., 50 (1970) 319-328