

CHROM. 588I

## Dünnschichtchromatographie anorganischer Kationen an kristallinem Cerium (IV)-phosphat-sulfat

Kristallines Cer(IV)-phosphat-sulfat (CePS) ist ein Kationenaustauscher, dessen Eigenschaften in Batch- und Säulenexperimenten eingehend untersucht wurden. Er zeigt in mineral-sauren Lösungen grosse Affinität für Kationen mit einem Debye-Hückel-Parameter  $a_i \leq 6 \text{ \AA}^{-1}$ .

Es konnten nun zur Chromatographie geeignete Dünnschichten auf mattierten Glasplatten ohne Bindemittel hergestellt werden, die die Eigenschaften dieses Kationenaustauschers auch unter den Bedingungen der Dünnschichtchromatographie (DC) einer Untersuchung unverfälscht zugänglich machen.

Im Folgenden werden Ergebnisse der aufsteigenden Chromatographie anorganischer Kationen in salzsaurer bzw. perchlorsaurer Lösung an CePS-Dünnschichten mitgeteilt.

Zur Herstellung der Dünnschichten wurde ein nach der Vorschrift von ECKSTEIN<sup>4</sup> dargestelltes CePS verwendet. Das Molverhältnis Ce : PO<sub>4</sub> : SO<sub>4</sub> betrug 1 : 1.21 : 0.29 (Lit. 5); seine Summenformel kann auf Grund eingehender Untersuchungen am besten wie folgt wiedergegeben werden: Ce<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>;SO<sub>4</sub>) · 3H<sub>2</sub>O.

### Herstellung von CePS-Dünnschichten

5 g des relativ grob kristallin vorliegenden CePS wurden in einem Porzellanmörser zerrieben und mit 25 ml eines Wasser-Alkohol(10:1) Gemisches suspendiert. Der grösste Teil des Suspensionsmediums wurde daraufhin mit Hilfe einer Glasfritte abgesaugt und der breiige Rückstand im Porzellanmörser erneut zerrieben. Nach wiederholter Suspension in obigem Wasser-Alkohol-Gemisch musste noch etwa 1/2 h mit wenig HCl gerührt werden, um eine vollständige Suspension zu erreichen. Streichmassen die nur mit Wasser suspendiert wurden lieferten Schichten, die beim Auftrocknen rissen.

Die beschichteten Platten wurden 2 h bei 70° getrocknet. Bei höheren Temperaturen sollten CePS-Schichten nicht getrocknet werden, da sich dann der Kristallwassergehalt des Austauschers irreversibel verringert<sup>9</sup>.

Es konnten Schichten bis zu 0.6 mm Dicke auf mattierte Glasplatten aufgetragen werden. Am günstigen erwiesen sich jedoch Schichten von 0.2 mm Dicke, wie am Beispiel von Ni<sup>2+</sup> durch eine Versuchsreihe gezeigt werden konnte. Die Schichten wurden in der gleichen Weise aufgetragen, wie dies von DEMEL UND KÖNIG<sup>7,8</sup> für Zirkonhypophosphat angegeben wurde.

### Chromatographie

Als Chromatographiegefäss diente eine Desaga-Kammer; als Laufmittel wurde nach mehreren Versuchen mit verschiedenen Normalitäten 0.2 N HCl bzw. HClO<sub>4</sub> bei Ag<sup>+</sup>-Ionen benutzt. Die Laufzeit betrug 1 h bei einer Laufstrecke von ca. 10 cm. Die Masse der aufgetragenen Elemente in Form ihrer Chloride betrug ca. 2 · 10<sup>-6</sup> Mol und lag damit innerhalb der normal verwendeten Grössenordnung<sup>9</sup>.

*Nachweis der Ionen*

Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> wurden mit einer 1% Na<sub>2</sub>S-Lösung als Sprühreagens nachgewiesen. Cr<sup>3+</sup> konnte, wenn auch schwach, an seiner Eigenfarbe erkannt werden. Fe<sup>3+</sup> wurde mit K<sub>4</sub>[(Fe(CN)<sub>6</sub>], Th<sup>4+</sup> mit Chinalizarin nachgewiesen. (Der durch den gebildeten Farblack aus Th<sup>4+</sup> und Chinalizarin blau erscheinende Substanzfleck ist trotz des ähnlich gefärbten Ce<sup>4+</sup>-Farblack bei vorsichtigem Anfärben zu erkennen.)

Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und Ca<sup>2+</sup> konnten mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählrohres auf Grund der Dotierung mit ihren Nukliden erkannt werden. Der apparative Aufbau wurde von DEMEL beschrieben<sup>7</sup>. Verwendete Isotope: <sup>110</sup>Ag, <sup>22</sup>Na, <sup>45</sup>Ca. Aufgetragene Aktivität: 1300–1500 I.p.m.

*Ergebnisse und Diskussion*

Tabelle I enthält die  $R_F$ -Werte der untersuchten Ionen in 0.2 N HCl. Der in ihr aufgezeigte Gang wird sofort verständlich, wenn man sie mit dem Debye-Hückel-Parameter der Ionen und der Austauschkapazität des benutzten CePS für einige Ionen in mineralsauren Lösungen vergleicht (Tabelle II).

Erwartungsgemäss werden kleine Ionen, die unter der Siebgrenze des CePS liegen, schon am Startpunkt vollständig adsorbiert. Merkliche Wanderung tritt erst bei Ionen mit  $a_i \geq 6 \text{ \AA}$  ein.

TABELLE I

$R_F$ -WERTE VON KATIONEN FÜR CEPS-DC SCHICHTEN  
Schichtdicke: 0.2 mm; Laufmittel: 0.2 N HCl, HClO<sub>4</sub>.

| <i>Ion</i>       | <i>R<sub>F</sub>-Werte</i> |
|------------------|----------------------------|
| Ag <sup>+</sup>  | 0.0                        |
| Na <sup>+</sup>  | 0.0                        |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.75                       |
| Hg <sup>2+</sup> | 0.9                        |
| Cd <sup>2+</sup> | 0.9                        |
| Co <sup>2+</sup> | 0.92                       |
| Ni <sup>2+</sup> | 0.91                       |
| Cr <sup>3+</sup> | 0.60                       |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.35                       |
| Th <sup>4+</sup> | 0.0                        |

TABELLE II

AUSTAUSCHKAPAZITÄTEN VON CEPS UND DEBYE-HÜCKEL-PARAMETER FÜR KATIONEN

| <i>Ion</i>       | <i>Austausch-<br/>kapazität (mVal/g)</i> | <i>a<sub>i</sub> (Å)</i> |
|------------------|--|--------------------------|
| Ag <sup>+</sup>  | 0.9                                      | 2.5                      |
| Na <sup>+</sup>  | 0.8                                      | 4                        |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.43                                     | 6                        |
| Co <sup>2+</sup> | 0.04                                     | 6                        |
| Fe <sup>3+</sup> | 0.0                                      | 9                        |

Demnach ist auch bei der DC das Prinzip des Ionensiebs bestimmend. Eine Ausnahme bildet das  $\text{Fe}^{3+}$ , das nach seinem Wert für  $a_i$  und der Austauschkapazität null keine Adsorption und damit den  $R_F$ -Wert *ca.* 1 haben sollte. Sein Verhalten in der Dünnschicht könnte mit der Bildung von in HCl schwerlöslichem  $\text{FePO}_4$  gedeutet werden.

*Institut für anorganische Chemie I, Universität Frankfurt am Main,  
Robert-Mayer-Strasse 7-9,  
Frankfurt am Main (B.R.D.)*

K.-H. KÖNIG  
H. GRAF

- 1 K.-H. KÖNIG UND E. MEYN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1153.
- 2 K.-H. KÖNIG UND E. MEYN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1519.
- 3 K.-H. KÖNIG UND G. ECKSTEIN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1179.
- 4 G. ECKSTEIN, *Dissertation*, Frankfurt/M., 1970.
- 5 U. EHMCKE, Privatmitteilung.
- 6 S. SCHMIDT, Privatmitteilung.
- 7 K. DEMEL, *Diplomarbeit*, Frankfurt/M., 1968.
- 8 K. H. KÖNIG UND K. DEMEL, *J. Chromatogr.*, 39 (1969) 101.
- 9 E. STAHL, *Dünnschichtchromatographie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1967.

Eingegangen am 20. Dezember 1971

*J. Chromatogr.*, 67 (1972) 200-202