

CHROM. 6220

### Hochspannungspapierionophoretische Trennung gemischter Cyano-thiocyanatochromate(III) im Temperaturgradienten\*

In früheren Veröffentlichungen wurde die Trennung der chemisch sehr ähnlichen, teilweise hydrolyseempfindlichen Komplexionen  $[\text{Cr}(\text{NCS})_x(\text{CN})_{6-x}]^{3-}$ ,  $x = 0$  bis 6 durch Hochspannungspapierionophorese<sup>1</sup> und in grösseren Mengen durch Gelionophorese<sup>2,3</sup> beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass durch Anlegen eines Temperaturgradienten längs des Papierstreifens die Trennungen besser werden. Grundlage ist die Tatsache, dass der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeiten 2–3 %/Grad beträgt<sup>4</sup>. Während der Trennung werden die schneller wandernden cyanidreicheren Komplexanionen zusätzlich beschleunigt, während die langsameren thiocyanatreicheren stärker zurückbleiben.

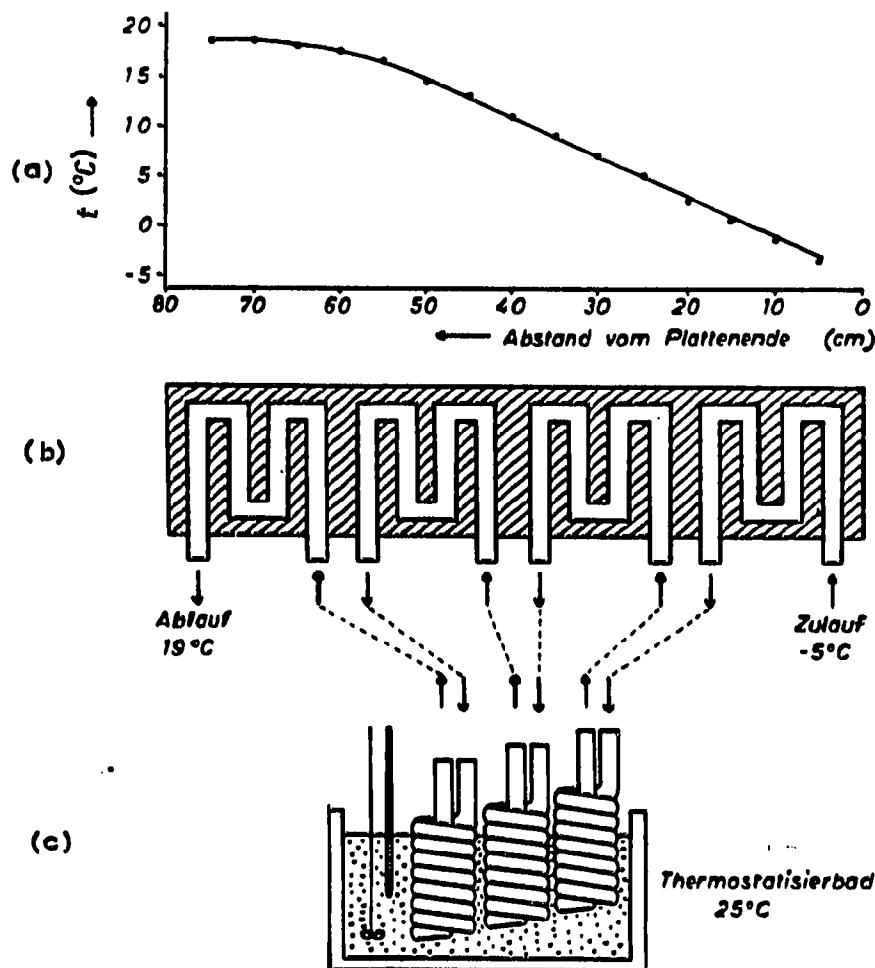


Fig. 1. Ionophoresisapparatur mit Temperaturgradienten. (a) Temperaturgradient, (b) Kühlplatte (Schnitt durch die Aufsicht); (c) Thermostatierbad.

\* Die Untersuchungen wurden im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 52 "Analytik" durchgeführt.

### Apparatur

Es wird eine Trennkammer in Anlehnung an eine bereits beschriebene<sup>5</sup> verwendet (Fig. 1).

Die Kanäle für die Kühlflüssigkeit in der Aluminiumplatte sind nach Fig. 1b angeordnet.

Die Kühlflüssigkeit aus dem Kryomaten wird direkt in den Zulauf der Kühlplatte gepumpt. Die Ausgänge der Kühlplatte stehen über Plastikschläuche mit spiralförmig gewundenen, 2 m langen Kupferrohren (Innendurchmesser 12 mm) in Verbindung. Diese Kupferspiralen tauchen in einen Thermostaten. Nach Wärmeaustausch wird die Kühlflüssigkeit über Plastikschläuche wieder in die Kühlplatte geführt. Über den Ablauf der Kühlplatte fließt die Kühlflüssigkeit in den Kryomaten zurück. Durch Verändern der Eintauchtiefe der Kupferspiralen (Fig. 1c) wird auf der Kühlplatte über 60 cm ein fast linearer Temperaturgradient erzeugt, wie Messungen mit einem Thermoelement zeigen (Fig. 1a).

### Trennung der Komplexe

In Fig. 2 ist die Trennung einiger Komplexe im Temperaturgradienten zwei Trennungen bei konstanter Temperatur der Kühlplatten gegenübergestellt. Zur Dokumentation sind die Zonenränder mit Tusche nachgezogen.

Die Trennparameter sind in Tabelle I aufgeführt.

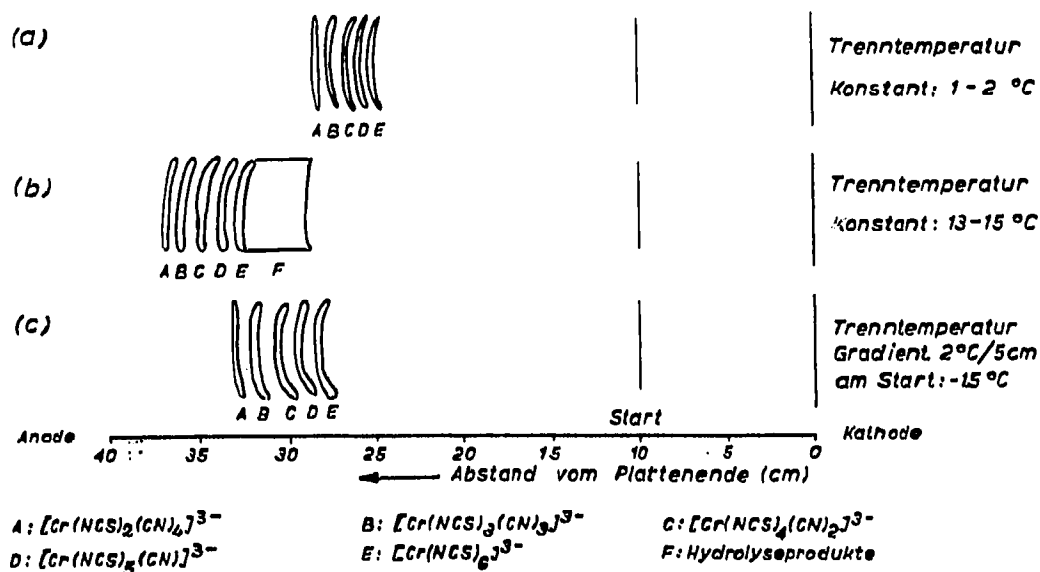


Fig. 2: Trennung der Komplexe  $[\text{Cr}(\text{NCS})_x(\text{CN})_{6-x}]^{3-}$ ,  $x = 2$  bis 6. (a) Konstante Trenntemperatur von  $1-2^\circ$ ; (b) Konstante Trenntemperatur von  $13-15^\circ$ ; (c) Temperaturgradient von  $2^\circ/5$  cm.

### TABELLE I

#### TRENNPARAMETER DER TRENNUNGEN IN Fig. 2

Grundelektrolyt:  $0.3 \text{ M KOOCCH}_3/0.1 \text{ M HOOCCH}_3$ , pH 4.7-5.0. Trenndauer: 45 min. Papier: Schleicher und Schüll 2043 bmgl.

| $t_{\text{Zulauf}} (^\circ\text{C})$ | $t_{\text{Ablauf}} (^\circ\text{C})$ | $t_{\text{Thermost.}} (^\circ\text{C})$ | $U$ (kV) | $i$ (mA) |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---|----------|----------|
| 1-2                                  | 2                                    | -8                                      | 4        | 30-47    |
| 12-14                                | 13-15                                | 5                                       | 4        | 45-63    |
| -5                                   | 19                                   | 25                                      | 4        | 30-45    |

Bei 1–2° (Fig. 2a) wandern die Komplexe langsamer als bei 13–15°. Bei der höheren Temperatur findet jedoch Hydrolyse und Zonenverbreiterung statt (Fig. 2b). Demgegenüber werden die Komplexe im Temperaturgradienten besser aufgetrennt als bei den beiden konstanten Trenntemperaturen. Hydrolyse tritt nicht ein, die hydrolyseempfindlichen thiocyanatreicheren Komplexe halten sich in Bereichen niedriger Temperatur auf (Fig. 2c).

Aufgrund dieser guten Trennergebnisse dürfte es möglich sein, auch Komplexgemische, in denen die einzelnen Komplexe in sehr unterschiedlichen Mengenverhältnissen vorliegen, besser aufzutrennen.

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

E. BLASIUS  
H. AUGUSTIN

- 1 E. BLASIUS, H. AUGUSTIN UND U. WENZEL, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 520.
- 2 E. BLASIUS UND U. WENZEL, *J. Chromatogr.*, 49 (1970) 527.
- 3 E. BLASIUS, H. AUGUSTIN UND U. WENZEL, *J. Chromatogr.*, 50 (1970) 319.
- 4 W. PRETZ, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 11, Heft 3 (1969) 375.
- 5 E. BLASIUS, A. KNÖCHEL, N. SPANNHAKE UND H. WAGNER, *J. Chromatogr.*, 70 (1972) 109.

Eingegangen am 26. Juni 1972

*J. Chromatogr.*, 73 (1972) 298–300