

CHREV. 180

ELEKTROPHORETISCHE VERFAHREN ZUR TRENNUNG UND ISOLIERUNG VON POLYANIONEN UND GEMISCHTLIGANDKOMPLEXEN AUS HOMOLOGEN REIHEN

EIN ÜBERSICHTSREFERAT UNTER SPEZIELLER BERÜCKSICHTIGUNG EIGENER ERGEBNISSE

E. BLASIUS*, K. MÜLLER und K. ZIEGLER

Fachrichtung Anorganische Analytik und Radiochemie, Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einführung	161
2. Geräte	162
3. Polyanionen	163
3.1. Polysulfandisulfonate (Polythionate)	164
3.2. Polyselenandisulfonate (Selenopolythionate)	166
4. Komplexe	166
4.1. Gemischtligandkomplexe des Cr(III)	167
4.1.1. Trennung der Cyano-thiocyanato-chromate(III) im Temperaturgradienten	167
4.1.2. Trennung der wasserschwerlöslichen Cyanato-diaminchrom(III)-Komplexe in Dimethylformamid	168
4.2. Gemischtligandkomplexe von Platinelementen	169
4.2.1. Chloro-aquo-rhodium(III)-Komplexe	170
4.2.2. Chloro-bromo-iridate(IV)	172
4.3. Rutheniumkomplexe in radioaktiven Abfallösungen	175
4.3.1. Trennungen der kationischen Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe	176
4.3.1.1. Papier- und Säulenelektrophorese	176
4.3.1.2. Kapillarisotachophorese	176
4.3.1.3. Trägerfreie Durchflusisotachophorese	177
4.3.2. Verfolgung der Komplexgleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen und Lagerzeiten	182
5. Schlussbetrachtung	186
Literatur	186

1. EINFÜHRUNG

Die elektrophoretischen Verfahren sind heute ein wertvolles Hilfsmittel zur Trennung chemisch sehr ähnlicher Ladungsträger. Diese Trennverfahren, d.h. die Zonenelektrophorese auf Streifen, die Isotachophorese, die Elektrophoretische Ionenfokussierung und Kombinationen dieser Verfahren haben besonders in der Biochemie und Medizin eine erhebliche Bedeutung erlangt. Hierzu gehören die Analytik der Proteine, einschliesslich der medizinischen Diagnostik sowie die Isolierung bzw. Anreicherung wertvoller Proteine aus Vielkomponentengemischen für die Arzneimittelherstellung.

Der Beginn der Trennung von anorganischen Ionen geht auf die Jahre 1951

bis 1954 zurück, in denen Stram und Mitarbeiter¹⁻⁵ in den V S sowie Lederer und Mitarbeiter⁶⁻⁹ in Australien und Europa Arbeiten über die papierelektrophoretische Trennung von Elementkombinationen des klassischen qualitativen Trennungsganges veröffentlichten. So gelingt Lederer erstmals die Trennung der Ionen der Kupfergruppe^{6,7} und der Peroxverbindungen von Titan, Vanadin und Molybdan durch Papierelektrophorese⁸ sowie die von Lanthan und Actinium durch Elektrochromatographie⁹. In die Jahre 1957 bis 1961 fallen dann die grundlegenden Arbeiten von Schumacher¹⁰⁻¹² über den "Fokussierenden Ionenaustausch", heute als "Elektrophoretische Ionenfokussierung" bezeichnet.

Im vorliegenden Referat soll nun über Fortschritte des Arbeitsgebietes in dem folgenden Vierteljahrhundert berichtet werden.

Hinsichtlich isotachophoretischer Trennungen vorwiegend der üblichen einfachen anorganischen Kationen bzw. Anionen und ihre Anwendung zur Lösung praktischer Probleme sind vor allem die Arbeiten von Everaerts¹³⁻¹⁷ und Boček¹⁸⁻²² zu nennen. Von beiden Autoren werden auch die theoretischen Grundlagen behandelt. Unser Arbeitskreis befasst sich vor allem mit der Trennung von Polyamionen bzw. Gemischtligandkomplexen.

Elektrophoretische Untersuchungen von Reaktionslösungen, die eine Vielzahl chemisch ähnlicher Polyamionen bzw. kinetisch stabiler Gemischtligandkomplexe enthalten, gestatten einen guten Überblick über die Art und Anzahl der gebildeten Ionen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Anhand der analytischen Ergebnisse ist dann die präparative Isolierung von Einzelkomponenten möglich.

Zur Lösung analytischer Probleme haben sich besonders die Zonenelektrophorese auf Papierstreifen und die Kapillarisotachophorese, zur Lösung präparativer Probleme die Tragerfreie Durchflusisotachophorese bewährt. Da elektrophoretische Trennungen relativ schnell vor sich gehen, gelingt auch oft die Isolierung einzelner Komponenten aus Vielstoffsystemen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Allerdings muss die Einstellung der Gleichgewichte so langsam erfolgen, dass während der Trennung keine Umwandlungen stattfinden. Diese machen sich durch Nachziehen der Zonen bemerkbar. Da die Elektrophorese ausserdem bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden kann, lassen sich die Gleichgewichte auch einfrieren.

2 GERÄTE

Eingesetzt werden kaufliche Geräte und Eigenbaugeräte.

(a) Analytische Trennungen. An Eigenbaugeräten zur Zonenelektrophorese auf Papierstreifen ist die Trennkammer mit Peltierkühlung zu nennen²³. Sie gestattet auch das Anlegen eines Temperaturgradienten langs der Trennstrecke. Grundlage für die Verbesserung der Trenngüte ist die Tatsache, dass der Temperaturgradient der Ionenbeweglichkeit 2-3% pro °C beträgt²⁴. Organische Lösungsmittel lassen, bedingt durch ihren meist niedrigeren Schmelzpunkt gegenüber Wasser, einen grosseren Temperaturgradienten zu. So wird in wässriger Lösung ein maximaler Temperaturgradient von 0,75°C pro cm, in Formamid ein solcher von 1,5°C pro cm erzielt²³. Zur Trennung oxidationsempfindlicher Substanzen setzt man die Elektrophorese unter Schutzgasatmosphäre ein²⁵. Zur Kapillarisotachophorese wird der Tachophor 2127 mit UV- und Leitfähigkeitsdetektor, Hochspannungsgerät und 2-Kanalschreiber 2210, der Firma LKB (Bromma, Schweden) verwendet.

(b) Preparative Trennungen Für die preparative Isolierung von Einzelsubstanzen dient eine Eigenbauapparatur zur Saulenelektrophorese^{26,27}, die auch das Arbeiten mit nichtwässrigen Lösungsmitteln gestattet. Effektiver ist in vielen Fällen die Tragerfreie Durchflussisotachophorese mit einer Eigenbauapparatur nach Wagner und Mang^{28, 29}, die als Elphor VaP 21 der Firma Bender & Hobein (München, B R D) im Handel erhältlich ist. Zur Isolierung der Chloro-aquo-rhodium(III)-Komplexe werden auch die im Handel nicht mehr erhältlichen Apparaturen zur Elektrophorese (Elphor Va der Firma Bender & Hobein) und zur Preparativen Durchflussisotachophorese (Pheroplan der Firma Marggraf, Berlin, B R D) eingesetzt.

3 POLYANIONEN

Schwefel neigt zur Bildung kettenförmiger Verbindungen. So kennt man unter anderem die homologe Reihe der Polysulfandisulfonate (Polythionate), von der die ersten Glieder in Form ihrer Salze rein darstellbar sind. Bei den Polyselenandisulfonaten (Selenopolythionaten) sind Kettenschwefelatomen der Polythionate durch Selen ersetzt. Eine zusätzliche Variation ergibt sich bei Austausch der endständigen Sulfonsäuregruppen durch Phosphonsäuregruppen zu der homologen Reihe der Polysulfandiphosphonate. Vom Dekaborat, das ein geschlossenes, polyedrisches Borgerüst besitzt, leiten sich die entsprechenden Halogenhydroborate durch Ersatz des Wasserstoffs durch Halogenatome ab. Diese Verbindungen sind vor allem für Untersuchungen von Substituenteneffekten und von Reaktionsmechanismen von Interesse.

In Tabelle 1 sind die mit elektrophoretischen Methoden untersuchten Reihen und ihre allgemeinen Strukturformeln zusammengestellt. Alle Glieder einzelner Reihen zeigen in ihrem chemischen und analytischen Verhalten sehr grosse Ähnlichkeit, aber auch zwischen den Reihen sind die Unterschiede oft gering. Die Untersuchung entsprechender Reaktionslösungen bereitet daher erhebliche Schwierigkeiten. Hinzu kommt eine Abnahme der Stabilität der Verbindungen mit steigender Kettenlänge³⁹. Die Forderung nach einer einwandfreien Trennung der Substanzen ohne Nebenreaktionen während des Trennvorganges sowie nach Ermittlung der Zusammensetzung auch bisher unbekannter Verbindungen hat zur "Radiopapiererelektrophorese" geführt. Die Untersuchungen folgen dem in Fig. 1 gezeigten Schema. Von den in Tabelle 1 aufgeführten Untersuchungen können hier nur zwei exemplarische Beispiele

TABELLE 1

ELEKTROPHORETISCH UNTERSUCHTE HOMOLOGE REIHEN VON POLYANIONEN

<i>Formel</i>	<i>Name</i>	<i>Literatur</i>
$[O_3S-S_n-SO_3]^{2-}$	Polysulfandisulfonate (Polythionate)	30,31
$[O_3S-Se_n-SO_3]^{2-}$	Polyselenandisulfonate (Selenopolythionate)	32,33
$[O_3P-S_n-PO_3]^{4-}$	Polysulfandiphosphonate	34
$[O_3P-S_n-Se-PO_3]^{4-}$	Polysulfanselenandiphosphonate	35
$[O_3P-S_n-Te-PO_3]^{4-}$	Polysulfantellurandiphosphonate	35
$[O_3P-S_n-SO_3]^{3-}$	Polysulfanphosphonsulfonate	36
$[B_{10}H_{10-n}X_n]^{2-}$	Halogenonhydroborate (X = Cl, Br, I)	37,38

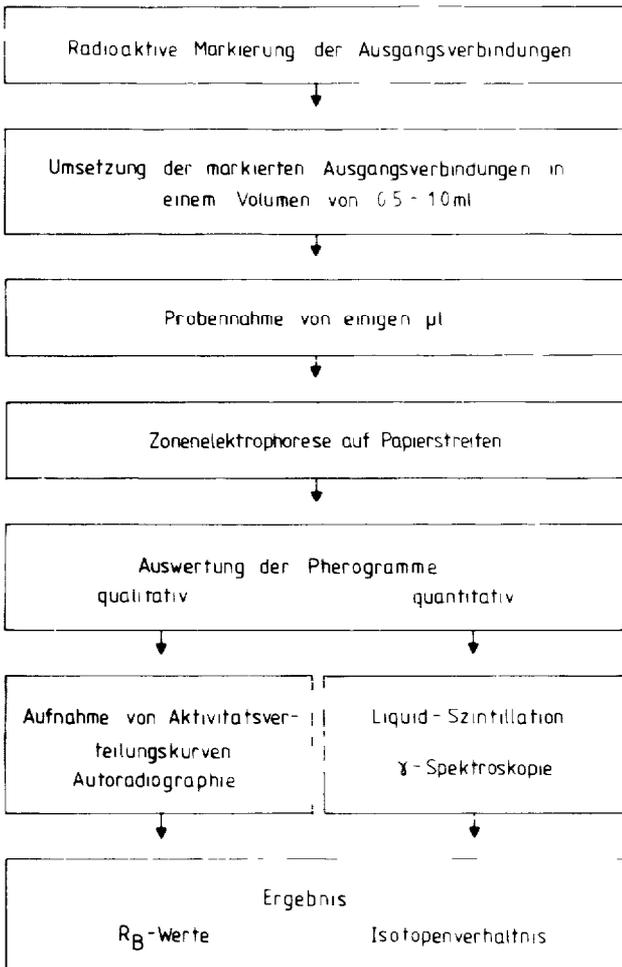


Fig 1 Schematischer Gang der "Papierelektrophorese radioaktiv markierter Verbindungen"

gebracht werden, und zwar die Trennung der Polysulfandisulfonate und der Polyselenandisulfonate

3.1 Polysulfandisulfonate (Polythionate)

Im Rahmen von Untersuchungen über die Wackenrodersche Lösung weisen 1965 Blasius und Kramer³¹ auf die Vorzüge der Papierelektrophorese hin. Schon in einer früheren Arbeit³⁰ gelingt es, in einem Modellgemisch aus $S_4O_6^{2-}$ und $S_2O_3^{2-}$ die Polythionate bis zum Nonathionat aufzutrennen (Fig 2)

Für die Wanderungsgeschwindigkeiten und damit Beweglichkeiten geladener Teilchen im elektrischen Feld gelten die in Fig 3 wiedergegebenen Beziehungen. Im Idealfall ist die Wanderungsgeschwindigkeit eines geladenen Teilchens im elektrischen Feld proportional seiner Ladung und umgekehrt proportional seinem Ionen-

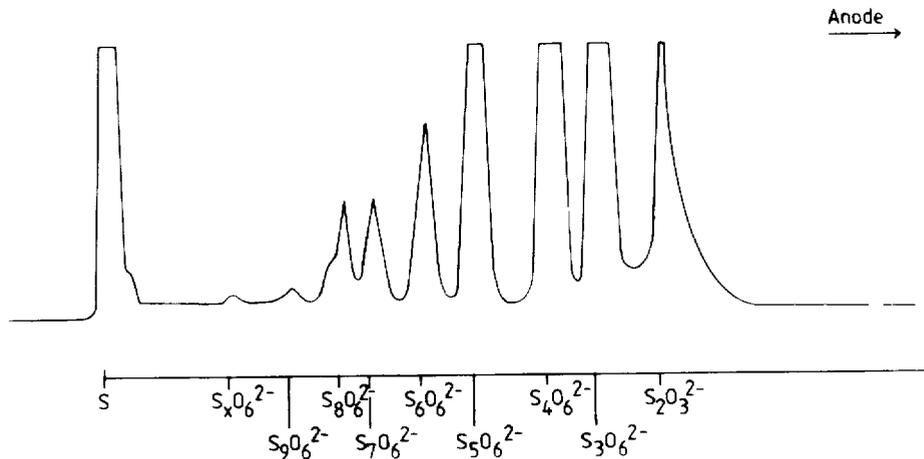


Fig 2 Trennung ³²S-markierter Polythionate durch Papirelektrophorese Trennbedingungen Träger Papier, Schleicher & Schull 2043 Mgl Grundelektrolyt 0.8 mol/l Citronensäure und 0.8 mol/l NaH₂PO₄. Probe 3 µl einer Mischung aus 0.5 ml 0.1 mol/l S₄O₆²⁻-Lösung, 0.5 ml 0.3 mol/l ³²S₂O₃²⁻-Lösung und 10 Tropfen 15% HClO₄ Reaktionstemperatur 20°C Reaktionszeit 1 min, Feldstärke 37.5 V/cm Trennzeit 2 h Trenntemperatur 0°C

radius⁴⁰ Andere Autoren berechnen die Beweglichkeit von chemisch-physikalisch sehr ähnlichen Ionen gleicher Ladung im elektrischen Feld (z.B. Rubidium- und Cäsiumisotope) aus Ansätzen der kinetischen Gastheorie. Danach sind die Beweglichkeiten umgekehrt proportional den Wurzeln aus den Ionenmassen⁴¹

Für die Wanderungsgeschwindigkeiten und damit Beweglichkeiten ($u^{\pm} = \frac{w^{\pm}}{E}$) geladener Teilchen im elektrischen Feld gelten folgende Beziehungen

Martin	Lindemann
$u^{\pm} = \frac{z^{\pm} e}{6 \pi \eta r}$	$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$
bzw	
$\frac{u_1}{u_2} = \frac{r_2 z_1}{r_1 z_2}$	

- u^{\pm} Beweglichkeit des Teilchens [cm² v⁻¹ s⁻¹]
- w^{\pm} Wanderungsgeschwindigkeit des Teilchens [cm s⁻¹]
- E Feldstärke [V cm⁻¹]
- z^{\pm} Ladung des Teilchens
- e Elementarladung
- η Viskosität
- r Radius des hydratisierten Teilchens
- M molare Masse

Fig 3 Abhängigkeit der Beweglichkeiten von Ladung, Radius und Masse der geladenen Teilchen

Die Trennungen der gleichgeladenen Polyanionen sind sowohl mit der Radien- als auch mit der Massenbeziehung qualitativ zu beschreiben. Somit ist über die Wanderungsstrecke eine eindeutige Zuordnung der Ionen in eine homologe Reihe gewährleistet.

3.2 Polyselenandisulfonate (Selenopolythionate)

Zu dem Spektrum der Polyselenandisulfonate gelangt man durch Umsetzung von ^{35}S und ^{75}Se doppelmarkiertem $^{75}\text{Se}^{35}\text{S}_2\text{O}_6$ mit $^{75}\text{SeO}_3^{2-}$ gleicher spezifischer ^{75}Se -Aktivität³³.

Innerhalb von 25 min bilden sich Selenandisulfonate mit bis zu sieben Se-Atomen in der Kette. Ausserdem treten SeSO_3^{2-} und als Oxidationsprodukt SO_4^{2-} auf (Fig. 4).

4 KOMPLEXE

Bei kinetisch stabilen Komplexen ist eine Auftrennung der Gleichgewichtssysteme in die einzelnen Komponenten durch Elektrophorese möglich. Die Untersuchung der Einzelkomplexe, z. B. auf ihre Zusammensetzung oder ihr spektrophotometrisches Verhalten, kann meist nur nach ihrer Isolierung erfolgen. Ausserdem kann

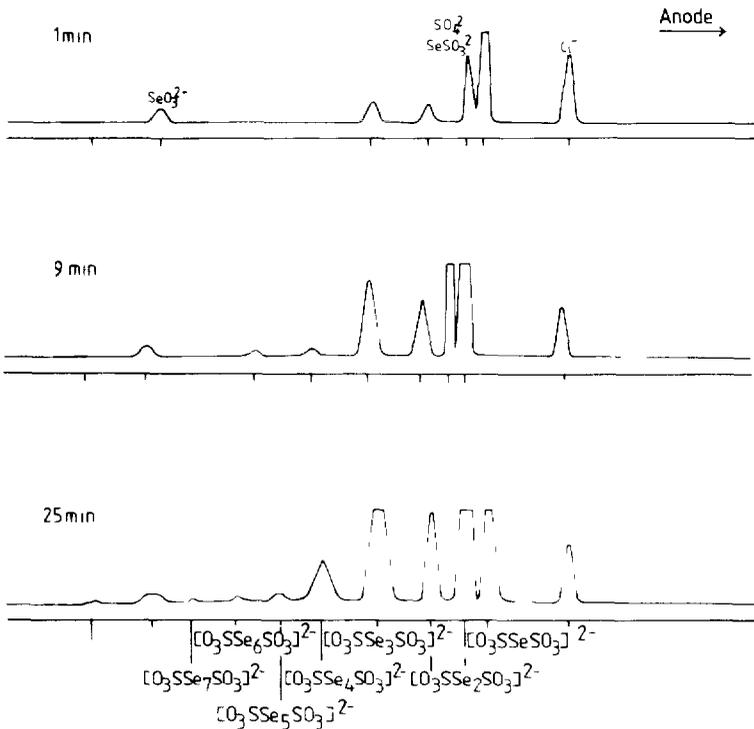


Fig. 4 Trennung ^{35}Se - und ^{75}Se -markierter Selenopolythionate durch Papierelektrophorese. Trennbedingungen: Trägerpapier, Schleicher & Schüll 2043 b Mgl, Grundelektrolyt 0.1 mol/l H_2SO_4 und 0.1 mol/l Glykokoll, Probe 3 μl einer Mischung aus 0.15 ml 0.3 mol/l $\text{K}_2^{75}\text{Se}^{35}\text{S}_2\text{O}_6$ und 0.1 ml 0.3 mol/l $\text{H}_2^{75}\text{SeO}_3$, Reaktionstemperatur 20°C, Feldstärke 37.5 V/cm, Trennzeit 2 h, Trenntemperatur 0°C.

TABELLE 2

ELEKTROPHORETISCH UNTERSUCHTE HOMOLOGE REIHEN GEMISCHTER Cr(III)-KOMPLEXE

Formel		Name	Literatur
$[\text{Cr}(\text{CN})_n(\text{NCS})_{6-n}]^{3-}$	$n = 0-6$	Cyano-thiocyanato-chromate(III)	42,44
$[\text{Cr}(\text{CN})_n(\text{NCSe})_{6-n}]^{3-}$	$n = 0-6$	Cyano-selenocyanato-chromate(III)	23,45,46
$[\text{Cr}(\text{NCS})_2n(\text{en})_{3-n}]^{-2n+3}$	$n = 0-3$	Selenocyanato-ethylendiamin-chrom(III)-Komplexe	49
$[\text{Cr}(\text{CN})(\text{NCS})_{2n-1}(\text{en})_{3-n}]^{-2n+3}$	$n = 1 \text{ und } 2$	Cyano-thiocyanato-ethylendiamin-chrom(III)-Komplexe	50
$[\text{Cr}(\text{NCO})_{2n}(\text{en})_{3-n}]^{-2n+3}$	$n = 0-3$	Cyanato-ethylendiamin-chrom(III)-Komplexe	23,51
$[\text{Cr}(\text{NCO})_2(\text{AA})_2]^{+*}$		Dicyanato-diamin-chrom(III)-Kation	52
$[\text{Cr}(\text{NCO})_{2n}(\text{AA})_{3-n}]^{-2n+3**}$	$n = 0-3$	Cyanato-diamin-chrom(III)-Komplexe	53
$[\text{Cr}(\text{NCS})_{2n}(\text{AA})_{3-n}]^{-2n+3**}$	$n = 0-3$	Thiocyanato-diamin-chrom(III)-Komplexe	53,54

* AA = 1,2-Diaminopropan 1,2-Diaminocyclohexan

** AA = 1,3-Diaminopropan Pyridin-2-carboxylat 8-Hydroxychinolin 1,10-Phenanthrolin, 2,2'-Bipyridin
oder A = Pyridin, 2-Aminopyridin, 2-Amino-methylpyridin

man die Komplexgleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur und den Konzentrationen der Liganden verfolgen

4.1 Gemischtligandkomplexe des Cr(III)

Die Gemischtligandkomplexe des Cr(III) sind kinetisch ausreichend stabil und lassen sich aus einem Reaktionsgemisch gut elektrophoretisch trennen. Hydrolyseempfindliche bzw. wasserschwerlösliche Komplexe werden in nichtwässrigen Lösungsmitteln getrennt. In Tabelle 2 sind die untersuchten homologen Reihen der Gemischtligandkomplexe des Cr(III) zusammengestellt.

Da durch Papierelektrophorese eine vollständige Auftrennung der Reaktionsgemische gelingt, sind zunächst Aussagen über die Optimierung der Reaktionsbedingungen, die zu möglichst hoher Ausbeute an dem gewünschten Einzelkomplex führen, möglich. Die Zonenelektrophorese auf Papierstreifen erfüllt hier für die Synthese anorganischer Verbindungen die gleiche Kontrollfunktion wie die Dunnschichtchromatographie für die Synthese organischer Verbindungen. Die präparative Darstellung der einzelnen Komplexe erfolgt dann entweder mit Hilfe der Säulenchromatographie bzw. der Säulenelektrophorese.

Die folgenden ausgewählten zwei Beispiele stellen den Einfluss des Temperaturgradienten [Reihe der Cyanato-thiocyanato-chromate(III)] und die Anwendung von nichtwässrigen Lösungsmitteln für die Trennung wasserschwerlöslicher Komplexe [Reihe der Cyanato-diamin-chrom(III)-Komplexe] heraus.

4.1.1 Trennung der Cyano-thiocyanato-chromate(III) im Temperaturgradienten

Bei der Umsetzung von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ mit KCN entstehen die gemischten Cyano-thiocyanato-chromate(III). Eine Verbesserung der Trenngute erfolgt durch Elektrophorese im Temperaturgradienten.

Fig. 5 zeigt die Gegenüberstellung papierelektrophoretischer Trennungen der gemischten Komplexe bei konstanter Temperatur und im Temperaturgradienten⁴⁴. Die Ionenmasse der gleich geladenen Ionen bestimmt auch hier den Wanderungsweg.

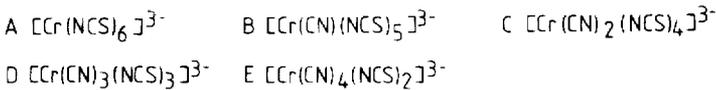
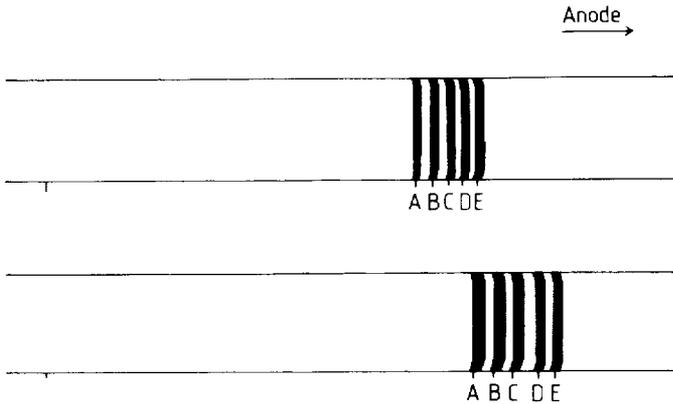


Fig. 5 Trennung von Cyanothiocyanatochromaten(III) durch Papierelektrophorese. Trennbedingungen: Trägerpapier, Schleicher & Schüll 2043 b Mgl, Grundelektrolyt 0,3 mol/l KCH_3COO und 0,1 mol/l CH_3COOH , Probe: Lösung der Kaliumsalze in Wasser, Feldstärke 50 V/cm, Trennzeit 45 min, Trenntemperatur oben bei konstanter Temperatur von 1 °C, unten im Temperaturgradienten von 2 °C/5 cm, am Start -1,5 °C.

4.1.2 Trennung der wasserschwerlöslichen Cyanato-diamin-chrom(III)-Komplexe in Dimethylformamid

Die Cyanato- bzw. Thiocyanato-diamin-chrom(III)-Komplexe sind in Wasser schwerlöslich. Unter Verwendung nichtwässriger Lösungsmittel kann man sie elektrophoretisch trennen. So werden insgesamt neunzehn neue Verbindungen nachgewiesen und somit weitere interessante Beiträge zur Komplexchemie der Übergangselemente geliefert.⁵³

Zur Darstellung der gemischten Cyanato(8-Hydroxychinolin)-chrom(III)-Komplexe werden die Reaktionspartner in Acetonitril unter Rückfluss gekocht. Zur Ermittlung der optimalen Reaktionszeiten entnimmt man der Reaktionslösung nach gewissen Zeitabständen Proben, die in Dimethylformamid elektrophoretisch aufgetrennt werden.

Fig. 6 zeigt die Auftrennung des Reaktionsgemisches aus $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{NCO})_6]$ und 8-Hydroxychinolin (Hox). Bei der Substitution von zwei CNO^- gegen ein einfach negativ geladenes 8-Hydroxychinolinat (ox^-) verringert sich die Ladung der Komplexe und damit ihr Wanderungsweg sukzessiv. Somit fallen die Zonen des ungeladenen Komplexes und die des zur Berücksichtigung der Endosmose zugesetzten Azobenzols zusammen.

Zu Beginn der Reaktion tritt neben der dunkelgrünen Zone des Ausgangskomplexes $[\text{Cr}(\text{NCO})_6]^{3-}$ noch eine gelbgrüne Zone auf, die aufgrund ihrer Lage dem Komplex $[\text{Cr}(\text{NCO})_4\text{ox}]^{2-}$ entspricht. Nach 5 min ist der Ausgangskomplex vollständig verschwunden und es hat sich ein neuer Komplex mit gelber Farbe gebildet, dem die Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{NCO})_2(\text{ox})_2]^-$ zukommt. Später treten im Bereich dieser Zone noch zwei weitere gelbe auf, bei denen es sich um strukturisomere Kom-

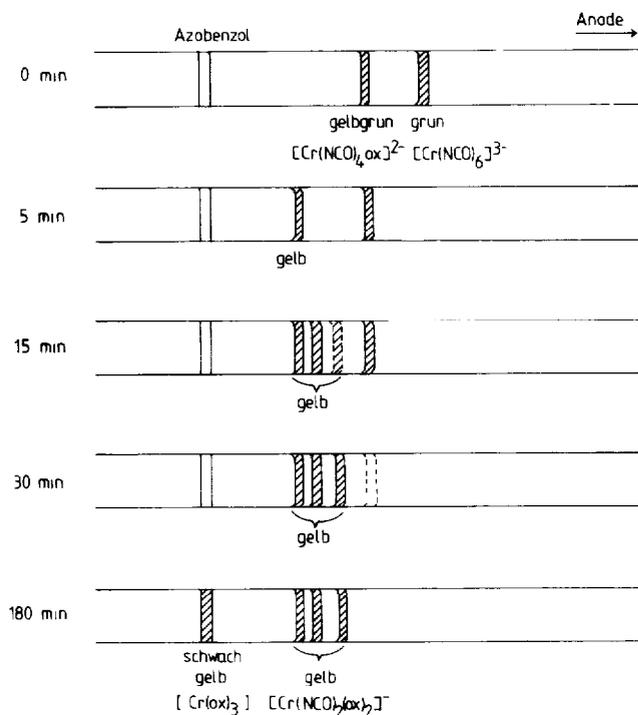


Fig 6 Auftrennung eines Reaktionsgemisches aus $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(NCO)_6]$ und 8-Hydroxychinolin in Dimethylformamid durch Elektrophorese auf Glasfaserpapier Trennbedingungen Trager Glasfaserpapier, Schleicher & Schull Nr 6, Grundelektrolyt 0.2 mol/l NaSCN in Dimethylformamid, Probe 5 μ l des Reaktionsgemisches aus 0.1 g $[(C_4H_9)_4N]_3[Cr(NCO)_6]$ und 0.05 g 8-Hydroxychinolin in 1 ml Acetonitril, Feldstarke 50 V/cm, Trennzeit 15 min, Trenntemperatur 0°C

plexe handeln dürfte 8-Hydroxychinolin stellt einen unsymmetrischen Liganden dar, sodass bei $[Cr(NCO)_2(ox)_2]^-$ drei Isomere der *cis*-OCN-Form und zwei Isomere der *trans*-OCN-Form denkbar sind

Zur präparativen Isolierung der Einzelkomplexe werden aus einem grossen Ansatz Proben nach entsprechenden Zeiten entnommen und mit Hilfe der Säulenchromatographie bzw Säulenelektrophorese getrennt Die isolierten Salze lassen sich dann durch CHN-Analysen, Chrombestimmung sowie Spektren im UV, VIS und IR charakterisieren

4.2 Gemischtligandkomplexe von Platinelementen

Die Chemie der Platinelemente in Lösung wird durch ihre starke Tendenz zur Komplexbildung bestimmt Es liegen in vielen Fällen Systeme kinetisch stabiler Komplexe vor Über das Verhalten der Komplexverbindungen der Platinelemente in Wasser und gewöhnlichen Mineralsäuren geben elektrophoretische Untersuchungen umfassende Aussagen So verfolgen Lederer und sein Mitarbeiter Shukla schon ab 1958 das Verhalten von Rh(III)- und Ru(III)-Komplexen in wässrigen Lösungen und bei Gegenwart verschiedener Säuren (HCl, $H_2C_2O_4$, $HClO_4$, H_2SO_4 , HNO_3) papier-elektrophoretisch⁵⁵⁻⁶⁰ Die Reaktion der Chlorokomplexe mit den Bestandteilen des

TABELLE 3

ELEKTROPHORETISCH UNTERSUCHTE HOMOLOGE REIHEN GEMISCHTER PLATIN-ELEMENT-KOMPLEXE

Formel	Name	Literatur
$[\text{MCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ M = Rh(III), Ir(III)	Chloro-aquo-rhodium(III)-Komplexe Chloro-aquo-iridium(III)-Komplexe	56,61-64 59
$[\text{PtCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{4-n}$	Chloro-aquo-platin(IV)-Komplexe	61-63
$[\text{MX}_n\text{Y}_{6-n}]^{2-}$ M = Os(IV), Ir(IV), Pt(IV), Re(IV) X \neq Y = Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ n = 0, 1 6	Chloro-bromo- } rhenate(IV), osmate(IV) Chloro-iodo- } iridate(IV), platnate(IV) Bromo-iodo- }	32,61-63,65
$[\text{OsCl}_n\text{Br}_m\text{I}_{6-n-m}]^{2-}$	Chloro-bromo-iodo-osmate(IV)	66
$[\text{MF}_6]^{2-}$ M = Os(IV), Ir(IV), Pt(IV)	Hexafluoroosmat(IV) Hexafluoroiridat(IV) Hexafluoroplatinat(IV)	67
$[\text{Os}_n\text{Br}_{2n+4}(\text{NH}_2)_{2n-2}]^{2-}$ n = 2, 3 4, 5	mehrkernige Bromo-amido-osmate(IV)	68

Wassers zu Aquo- und Hydroxo-Komplexen ist jedoch nur ein spezieller Fall Grundsätzlich kommt es über Ligandenaustausch auch mit anderen in Lösung vorhandenen Ionen zur Gleichgewichtseinstellung und Bildung von Gemischtligandkomplexen Auch Stereoisomere sind denkbar Hierüber ist von Blasius⁶¹ schon 1962 anlässlich eines von Lederer veranstalteten Kolloquiums des Consiglio Nazionale delle Ricerche in Rom berichtet worden

Tabelle 3 enthält die Zusammenstellung der bisher untersuchten homologen Reihen entsprechender Gemischtligand-Komplexe Die Glieder dieser Reihen lassen sich elektrophoretisch trennen und charakterisieren Als Beispiele werden die Chloro-aquo-rhodium(III)-Komplexe und die Chloro-bromo-iridate(IV) einschliesslich der *cis*- und *trans*-Isomeren näher behandelt

4 2 1 Chloro-aquo-rhodium(III)-Komplexe

Die Papierelektrophorese ist eine gute Methode, um die Hydrolyse der Chlorokomplexe der Platinelemente in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration der Ausgangslösung direkt sichtbar zu machen Als Beispiel dient die Hydrolyse der Chlorokomplexe von Rh(III) RhCl_3 wird längere Zeit mit konz HCl gekocht, dann eingedampft, der Rückstand mit Wasser bzw mit HCl verschiedener Konzentration aufgenommen und 1 Woche bei 40°C zur Einstellung der entsprechenden Gleichgewichte stehen gelassen Auf allen Pherogrammen (Fig 7) sieht man deutlich mehrere Zonen

In wässriger Lösung tritt nur eine anionische Zone auf Ab etwa 2 mol/l HCl erkennt man drei anionische Zonen Auffallend ist, dass auch noch bei mittelstarken Saurekonzentrationen, bei denen schon drei anionischen Zonen festzustellen sind, noch die neutrale und eine kationische Zone auftreten Für die weniger regelmässige

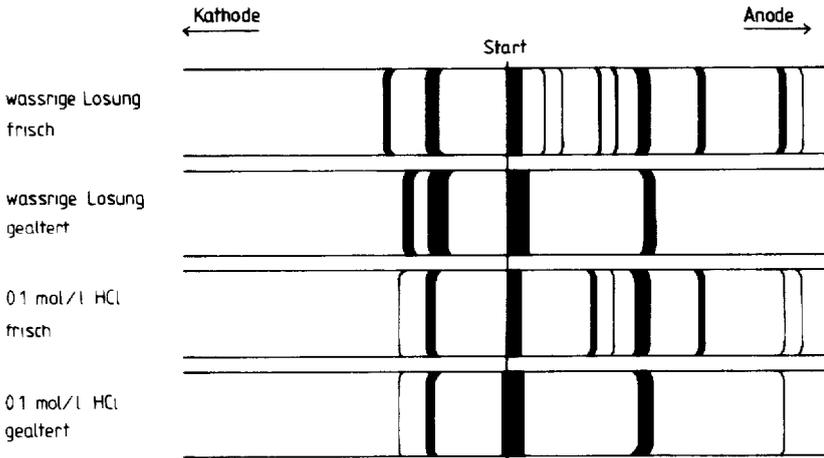


Fig 8 Trennung frischer und gealterter Rh(III)-chloridlosungen durch Papierelektrophorese Trennbedingungen Träger Papier, Schleicher & Schull 2043 b Mgl, Grundelektrolyt 0 3 mol/l CH_3COOH und 0 2 mol/l NaCH_3COO , Probe 0 1 mol/l RhCl_3 in Wasser bzw HCl , Feldstärke 37 5 V/cm, Trennzeit 30 min, Trenntemperatur 0°C , Nachweisreagenz 5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0 2$ g KI in 100 ml 3 5 mol/l HCl

parative Durchflusselektrophorese) Bei beiden Verfahren wird senkrecht zur Fliessrichtung des Grundelektrolyten und der Analysenlösung ein elektrisches Feld angelegt Bei der Elektrochromatographie dient ein Papierbogen als Träger Die Preparative Durchflusselektrophorese arbeitet tragerfrei mit dem kapillaren Grundelektrolytstrom Auf diese Weise sind Störungen durch die Trägermedien, etwa Adsorptions- und Reduktionsvorgänge, ausgeschaltet Weil nur sehr verdünnte Lösungen eingesetzt werden können, sind die Trennleistungen gering

(b) Zonenelektrophorese auf breiten Papierstreifen Dazu beschickt man die analytische Kammer mit einer breiten Papierbahn (bis 25 cm breit) und trägt an drei Stellen mit einem Abstand von 15–20 cm voneinander jeweils 0 05 ml Analysenlösung wie üblich mit einer Gesamtkonzentration zwischen 0 05 und 0 1 mol/l auf Nach der Trennung werden die Zonen aus dem Pherogram ausgeschnitten, mit möglichst wenig Wasser eluiert und gegebenenfalls die einzelnen Komplexionen mit einem geeigneten Reagenz ausgefällt Auf diese Weise erhält man Milligramm-Mengen an Komplexen

(c) Tragerfreie Durchflusisotachophorese Am besten geeignet ist die Tragerfreie Durchflusisotachophorese (Kap 4 3 1 3) Hier fallen die Komplexe ohne Verunreinigung durch den Grundelektrolyten an Die isolierten Einzelkomplexe werden durch Elementaranalyse, UV-, VIS- und IR-Spektren charakterisiert

4 2 2 Chloro-bromo-iridate(IV)

Gemischtligandkomplexe der allgemeinen Formel $[\text{MCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Os}, \text{Pt}, \text{Re}, n = 0, 1 \dots 6$) bilden sich bei erhöhter Temperatur durch Ligandenaustausch in Lösungen, die neben dem Komplex $[\text{MCl}_6]^{2-}$ noch freie Br^- -Ionen enthalten⁶⁹

Die Papierelektrophorese wässriger bzw salzsaurer Lösungen der Komplexsalzgemische bringt die gewünschte Auftrennung^{61 62 64 65} In Fig 9 ist die Trennung der Chloro-bromo-Komplexe von Ir(IV) wiedergegeben Hinsichtlich der Wande-

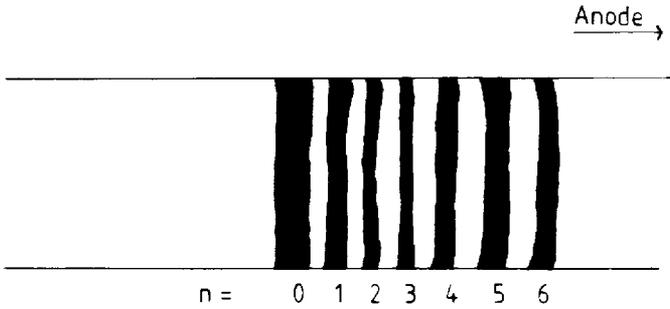


Fig 9 Trennung von Komplexen der Reihe $[\text{IrCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ durch Papierelektrophorese Trennbedingungen Trager Papier, Schleicher & Schull 2043 b Mgl, Grundelektrolyt 0.3 mol/l CH_3COOH und 0.2 mol/l NaCH_3COO , Probe Losung der Kaliumkomplexe in Wasser, Feldstarke 37.5 V/cm Trennzeit 1.5 h, Trenntemperatur 0°C

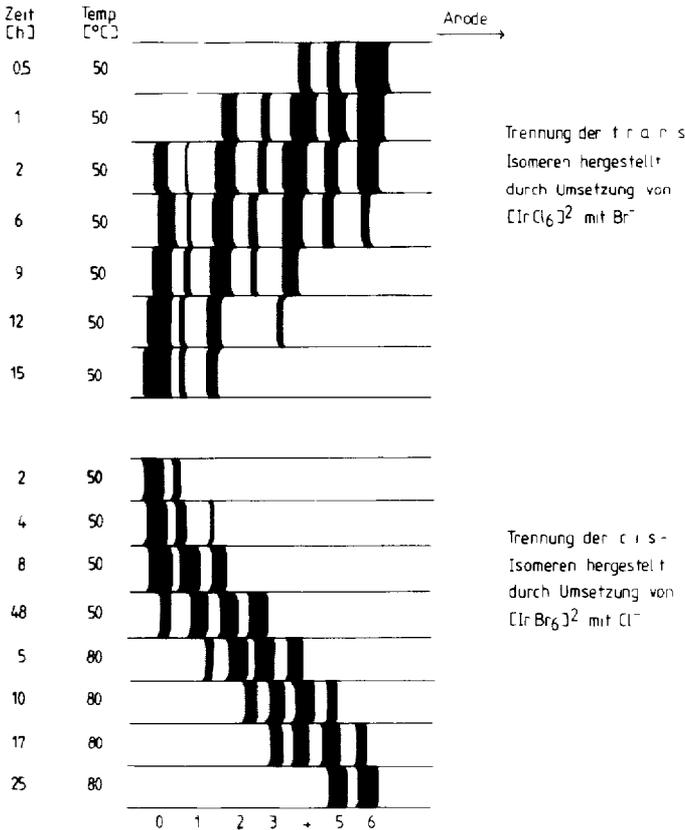
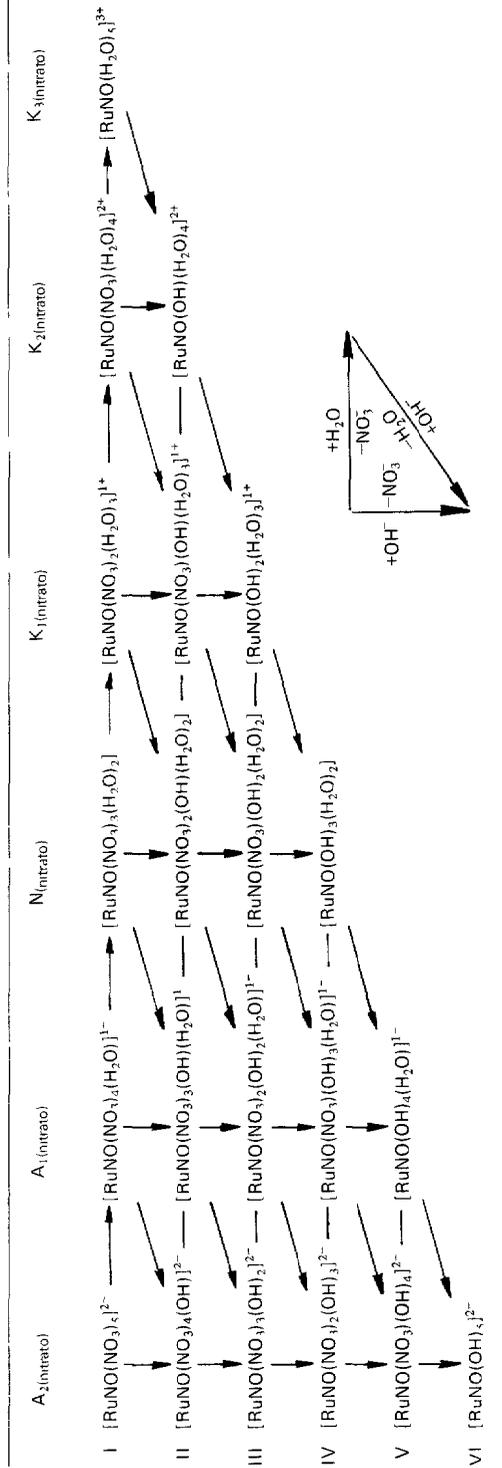


Fig 10 Trennung der *trans*- bzw *cis*-Isomeren der Reihe $[\text{IrCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ durch Papierelektrophorese Trennbedingungen Trager Papier, Schleicher & Schull 2043 b Mgl, Grundelektrolyt 0.3 mol/l CH_3COOH und 0.2 mol/l NaCH_3COO (um die Reduktion des Ir(IV) zu verhindern, wird etwas Chlorwasser zugesetzt), Probe Kaliumsalze in Wasser, Feldstarke 37.5 V/cm, Trennzeit 2 h, Trenntemperatur 0°C

TABELLE 4
 ZUSAMMENSTELLUNG ALLER EINKERNIGEN RUTHENIUMNITROSYL-NITRATO-KOMPLEXE OHNE BERÜCKSICHTIGUNG VON
 STELLUNGSISOMEREN



rungswege dieser gleichgeladenen Komplexionen ist die Massenbeziehung (Fig 4) gut erfüllt^{61,62}

Prinzipiell ist eine grosse Zahl von Komplexen (Tabelle 3) mit gemischten Liganden darstellbar und rein zu isolieren, z B auch die interessanten Chloro-bromiodo-osmate(IV), die drei verschiedene Liganden enthalten⁶⁶ Bei Komplexen der allgemeinen Form $[MCl_nBr_{6-n}]^{2-}$ mit $n = 2, 3$ und 4 sollten auch *cis*- und *trans*-Isomere auftreten. Der Versuch, solche Stereoisomeren auf Grund eventueller Unterschiede in ihren Ionenbeweglichkeiten papierelektrophoretisch zu trennen, ergibt keine reinen Isomeren^{61,62} 64 Eine Möglichkeit, gezielt reine *cis*- oder *trans*-Isomere darzustellen, ist dagegen der gerichtete Ligandenaustausch und anschliessende Elektrophorese⁶⁵

Der gerichtete Ligandenaustausch ist auf den 1926 von Tschernayev entdeckten *trans*-Effekt⁷⁰ zurückzuführen. Setzt man z B $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ mit Br^- -Ionen um, so entstehen durch sukzessiven Ligandenaustausch die *trans*-Komplexe. Bei der Umsetzung von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ mit Cl^- -Ionen bilden sich dagegen die *cis*-Komplexe.

Fig 10 zeigt die Pherogramme von Lösungen der Umsetzung von $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ mit Br^- (oben) bzw von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ mit Cl^- (unten). Deutlich zu erkennen ist der sukzessive Ligandenaustausch über die Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit durch die Ionenmasse.

Zur präparativen Darstellung werden die einzelnen Zonen aus den Pherogrammen ausgeschnitten, die Komplexe mit wenig Wasser eluiert und in der Kalte mit Rb^- -Ionen ausgefällt (Kap 4 3 1 b).

4 3 Rutheniumkomplexe in radioaktiven Abfalloesungen

Bei der Kernspaltung treten neben einer Reihe anderer Spaltprodukte auch die Radioisotope ^{103}Ru und ^{106}Ru auf. Die bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennelemente anfallenden mittel- und hochaktiven Abfalloesungen enthalten dieses Ruthenium in Form zahlreicher anionischer, neutraler und kationischer Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe, die sich ineinander unwandeln^{27,71,72} (Tabelle 4). Ausserdem liegen, jedoch nur in geringen Mengen, die entsprechenden Nitro- und Nitro-nitrato-Komplexe vor⁷³. Über die gezielte Darstellung des Rutheniumnitrosyl-tetranitro-Komplexes und seine elektrophoretische Abtrennung berichtete Lederer bereits 1961⁵⁷.

Das Verhalten der Rutheniumkomplexe im Purex (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction)-Prozess ist unterschiedlich und stört somit die Dekontamination erheblich. Bei der Aufarbeitung zur Abfallendlagerung stellt besonders die Rutheniumverfluchtigung beim Konzentrieren, Calcinieren und Verglasen ein grosses Problem dar.

Durch Papierelektrophorese kann man die Proben von mittelaktiven Abfalloesungen trotz der hohen H^+ - und Na^+ -Konzentration gut trennen. Für Saulenelektrophorese, Kapillarisotachophorese und Tragerfreie Durchflusisotachophorese dürfen die Probeloesungen jedoch höchstens $0,1 \text{ mol/l HNO}_3$ enthalten. Die Verringerung der HNO_3 -Konzentration von 1 auf $0,1 \text{ mol/l}$ erhöht den Anteil der kationischen Komplexe geringfügig²⁷. Dementsprechend dient die Kapillarisotachophorese zur Optimierung der Arbeitsbedingungen für die präparative Isolierung der Einzelkomplexe mit Hilfe der Tragerfreien Durchflusisotachophorese⁷⁴. Weiterhin wird

das Umwandlungsverhalten einzelner Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe mit Hilfe der Kapillar isotachophorese untersucht

4.3.1 Trennung der kationischen Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe

Nach eigenen Untersuchungen²⁷ liegen in den mittelaktiven Abfallösungen trotz der hohen HNO_3 -Konzentration von 1 bis 3,5 mol/l überwiegend die sechs kationischen Komplexe (90–80%) vor. Der Anteil an anionischen Komplexen ist < 2%. Den restlichen Anteil von 8–18% machen die neutralen Komplexe aus. Die neutralen Komplexe lassen sich durch Extraktionschromatographie⁷⁵, die geladenen Komplexe durch Elektrophorese gut trennen. Aufgrund des geringen Anteils der anionischen Komplexe sind hauptsächlich die kationischen Komplexe von Interesse.

4.3.1.1 Papier- und Saulenelektrophorese Bei der Papier- und Saulenelektrophorese ist die Verwendung von Al^{3+} im Grundelektrolyten vorteilhaft. Durch Ionenpaarbildung verbessert sich die Trennung. Die Aufspaltung aller kationischen Komplexe gelingt bei Einsatz eines Temperaturgradienten vollständig (Fig. 11).

Durch Saulenelektrophorese an LiChroprep Si 60 gelingt es, die sechs kationischen Komplexe preparativ zu trennen und durch Elementaranalyse ihre Zusammensetzung zu bestätigen²⁷.

4.3.1.2 Kapillar isotachophorese Bei der Isotachophorese verwendet man im Gegensatz zur Zonenelektrophorese keinen gemeinsamen Grundelektrolyten. In Trennrichtung wird vor dem Trenngemisch ein Leitton mit höherer Ionenbeweglichkeit (L^+ = leading ion) und hinter dem Trenngemisch ein Nachfolgeion mit niedrigerer Ionenbeweglichkeit (T^+ = terminating ion) als die der Ionen des zu trennenden Gemisches eingesetzt (Fig. 12).

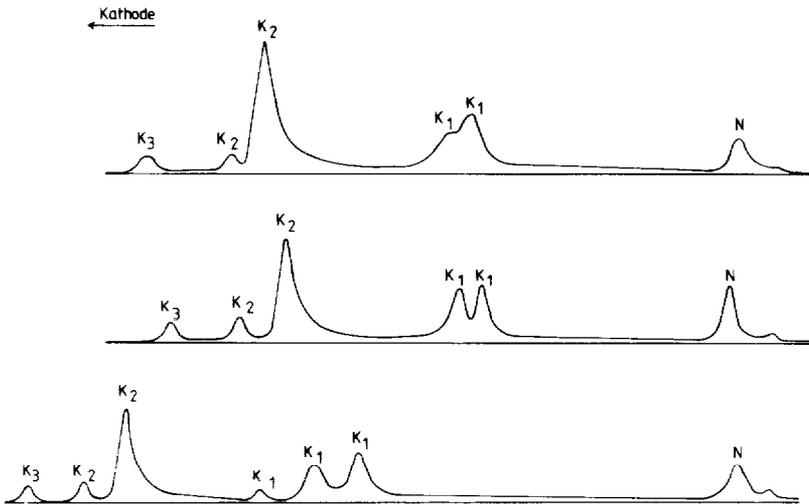
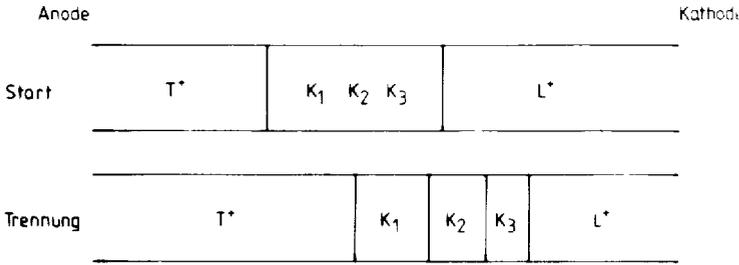


Fig. 11 Optimierung der Trennung von ^{106}Ru -markierten Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexen durch Papierelektrophorese. Trennbedingungen: Grundelektrolyt oben 0,2 mol/l KNO_3 -0,2 mol/l HNO_3 (4:1), Mitte 0,05 mol/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -0,2 mol/l HNO_3 (4:1), unten 0,05 mol/l $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -0,2 mol/l HNO_3 (4:1), im Temperaturgradienten von 0,4°C/cm. Probe 5 μl des Komplexgemisches in 1,35 mol/l HNO_3 gelöst, hergestellt aus $\text{Ru}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$ (ref. 27), Felstarke oben und Mitte 20 V/cm, unten 50 V/cm, Trennzeit oben und Mitte 180 min, unten 210 min. Trenntemperatur oben und Mitte -4°C, unten 0°C an der Anodenseite und +15°C an der Kathodenseite.



Bei der isotachophorese ordnen sich die Kationen nach ihren Ionenbeweglichkeiten ($u_{K_1} < u_{K_2} < u_{K_3}$) Es treten keine Leerzonen auf. Im stationären Zustand gilt für die Konzentrationen in den aneinandergrenzenden Zonen die Beziehung nach

Kohlrausch

$$\sum \frac{c_i}{T_i} = \text{const}$$

c_i = Konzentrationen
 T_i = Überföhrungszahlen

Fig 12 Modell zur Kationentrennung durch Kapillarisotachophorese

Im Zustand der Trennung haben sich die Ionen nach ihren Beweglichkeiten angeordnet und alle Zonen wandern mit gleicher Geschwindigkeit. Wegen des Fehlens eines gemeinsamen Grundelektrolyten entstehen keine Leerzonen. Die Zonen enthalten demnach nur die reinen Verbindungen.

Die Detektion der Zonen erfolgt entweder durch Leitfähigkeitsmessung oder UV-Photometrie, z.B. bei 254 nm. Damit die isotachophoretischen Trennungen durch UV-Photometrie besser auszuwerten sind, werden oft Spacersubstanzen mit unterschiedlichen Ionenbeweglichkeiten eingesetzt, die bei 254 nm keine oder nur geringe UV-Aktivität zeigen⁷⁶. Bei dieser Spacer-Technik lagern sich die einzelnen Spacerionen zwischen die zu trennenden Ionen und schieben deren Zonen auseinander (Fig 13).

Tabelle 5 enthält die speziell zur isotachophoretischen Trennung der Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe entwickelte Spacermischung^{74, 77}. Alle eingesetzten Spacersubstanzen müssen als Nitrate vorliegen, eine Komplexbildung zwischen den Kationen der Spacermischung und der Rutheniumnitrosyl-nitrato-Gruppe ist auszuschließen. Fig 14 gibt die mit dieser Spacermischung erzielten Trennergebnisse wieder.

Mit Hilfe der Aufstockungsmethode bei der Kapillarisotachophorese sowie durch Ru³⁺-Nachweis in den durch Tragerfreie Durchflusisotachophorese erhaltenen Fraktionen ergibt sich, dass das Trinitrat der Firma Ventron ca. 7% freies Ru³⁺ enthält. Von den restlichen neun Komplexzonen sind drei auf Einzelkomplexe, die anderen sechs auf drei Isomerenpaare zurückzuführen (Fig 15). So gelingt mit der Kapillarisotachophorese auch die Trennung von Stellungsisomeren.

4.3.1.3 Tragerfreie Durchflusisotachophorese Zur preparativen Trennung der Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe wird die Tragerfreie Durchflusisotachophorese nach Wagner^{28, 29} eingesetzt. Dieses Verfahren integriert auch die Gegenstromisotachophorese, so dass lange Trennzeiten möglich sind.

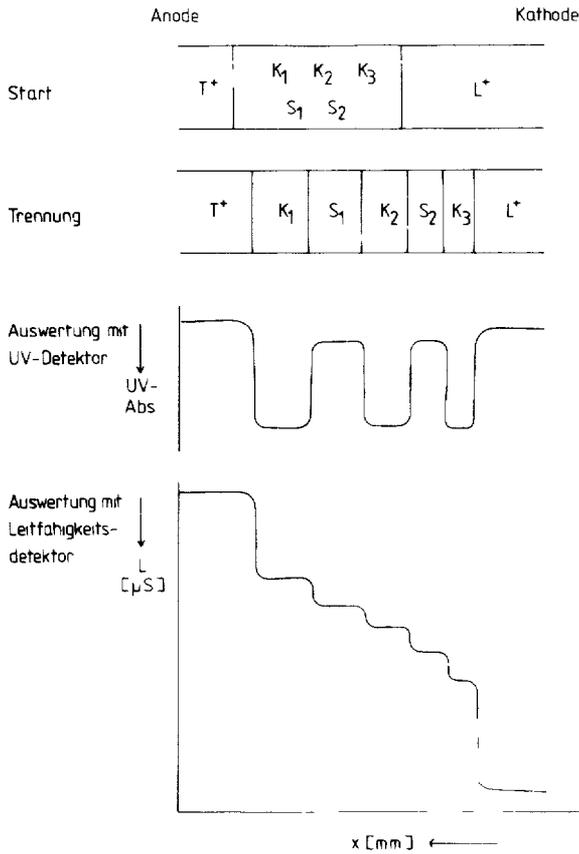


Fig 13 Modell zur Kationentrennung durch Kapillar isotachophorese mit Spacer-Technik

Fig 16 zeigt das Schema der eingesetzten Eigenbauapparatur. Der Kathodenelektrolyt ist mit dem Leitelektrolyt und ebenso mit dem Gegenstromelektrolyt identisch. Der 0,5 mm hohe Trennspace wird durch je eine gekühlte Plexiglas- und Messingplatte sowie PTFE-Abstandhalter gebildet. Im Trennspace fließt Leitelektrolyt, Probe und Nachfolgeelektrolyt senkrecht zur angelegten Hochspannung. Der Gegenstromelektrolyt wird den zu trennenden Ionen entgegengepumpt.

(a) Trennung ohne Spacerioneneinsatz. Das Trennschema für die trägerfreie Durchfluss isotachophorese ohne Spacerioneneinsatz enthält Fig 17. Bei der salpetersauren Gleichgewichtslosung von einkernigen kationischen Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexen ergibt sich die beste Auftrennung mit einer Konzentration des Leitelektrolyten von 8 mmol/l HNO_3 und des Nachfolgeelektrolyten von 5 mmol/l $(C_4H_9)_4NNO_3$ (Fig 18). Kapillar isotachophoresen der einzelnen Fraktionen machen deutlich, dass man oft schon ohne Spacerioneneinsatz Fraktionen von Einzelkomplexen erhält (Fig 19). Da die einzelnen Komplexzonen in unmittelbarer Berührung miteinander wandern und die Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe sehr ähnliche UV-Absorption zeigen, stellt die Spacer-Technik jedoch eine große Hilfe dar.

(b) Trennung bei Zusatz von Spacerionen. Das Trennschema für die träger-

TABELLE 5

GEEIGNETE SPACERSUBSTANZEN FÜR DIE TRENNUNG DER EINKERNIGEN KATIONISCHEN RUTHENIUMNITROSYL-NITRATO-KOMPLEXE DURCH KAPILLARISOTACHOPHOSE

κ = Leitfähigkeit (bei Konzentration 10 mmol/l) M = molare Masse, h = Stufenhöhe des Leitfähigkeitssignals, u^+ = relative Ionenbeweglichkeit bezogen auf K^+

Verbindung	κ ($\mu S/cm$)	Kation		
		M (Kation, g/mol)	h (mm)	u_{rel}^+
KNO_3	1220	39.1	25	1.00
$NaNO_3$	1190	23.0	40	0.62
$(CH_3)_3N(CH_2)_6N(CH_3)_3(NO_3)_2$	1640	202.0	44	0.56
$(CH_3)_4NNO_3$	1010	74.1	49	0.51
$LiNO_3$	980	6.9	55	0.45
$2-BrC_2H_4(CH_3)_3NNO_3$	970	168.0	58	0.43
$(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7)NNO_3$	950	116.1	61	0.41
$(C_2H_5)_4NNO_3$	940	130.1	65	0.38
$(HOCH_2)_3CNH_2 \cdot HNO_3 \cdot 4H_2O$ (v/v)	270	122.0	72	0.35
$C_6H_5-CH_2(CH_3)_2HOC_2H_4NNO_3$	900	180.2	72	0.35
$C_6H_5-CH_2(C_2H_5)_3NNO_3$	880	192.7	80	0.31
$(C_4H_9)_4NNO_3$	830	242.4	145	0.17

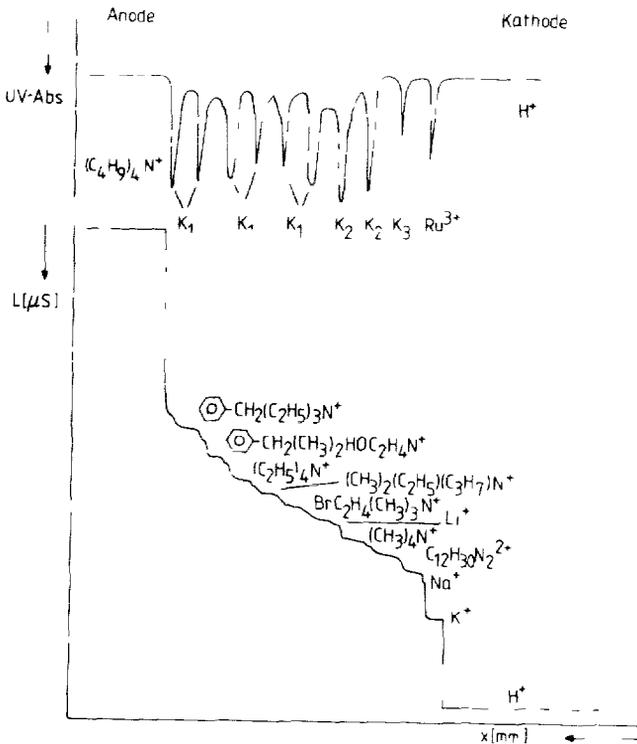


Fig 14 Trennung der kationischen Rutheniumnitrosyl-nitrate-Komplexe in einer ausreichend gealterten Probelösung bei Zugabe von Spacersubstanzen durch Kapillarisotachophorese. Trennbedingungen: Leit-elektrolyt 0.01 mol/l HNO_3 , Nachfolgeelektrolyt 0.01 mol/l $(C_4H_9)_4NNO_3$, Probe 3.5 μl Spacermis-
 chung und 1 μl Komplexgemisch, bestehend aus 4.01 g/l $RuNO(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (Ventron) in 0.01 mol/l
 HNO_3 , Spannung ca 11.000 V, Stromstärke 75 μA , Kapillarlänge 610 mm, Trennzeit 50 min, Trenn-
 temperatur 5 $^\circ C$

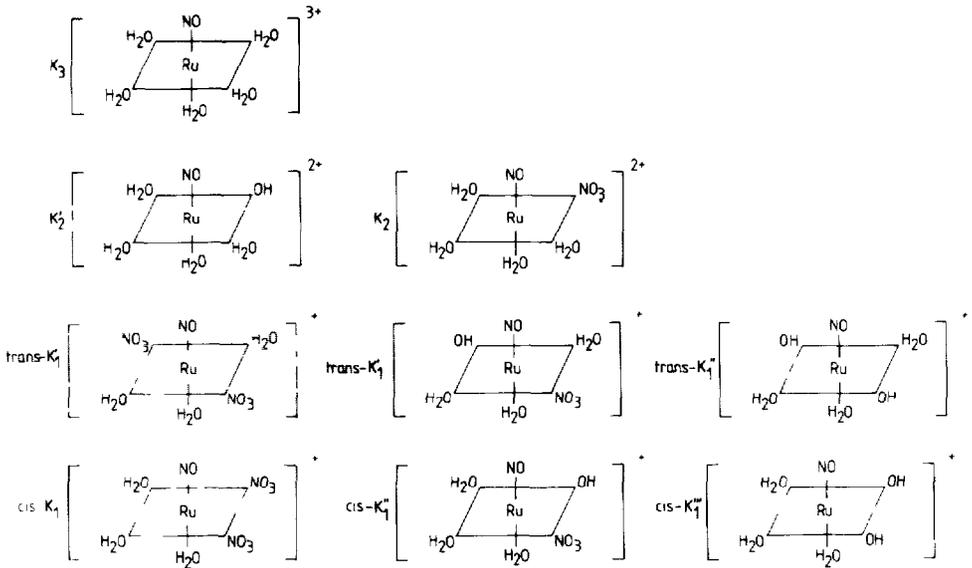


Fig 15 Kationische Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe unter Berücksichtigung von Stellungsisomeren

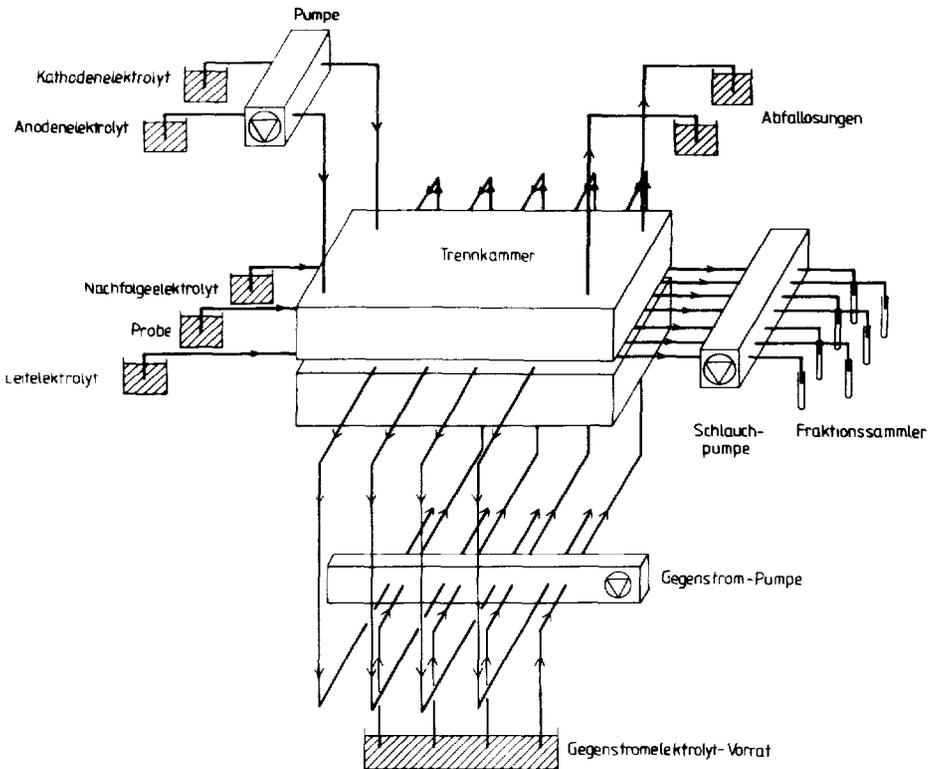


Fig 16 Apparatur zur Trägerfreien Durchflussisotachophorese Schema des Versuchsaufbaus

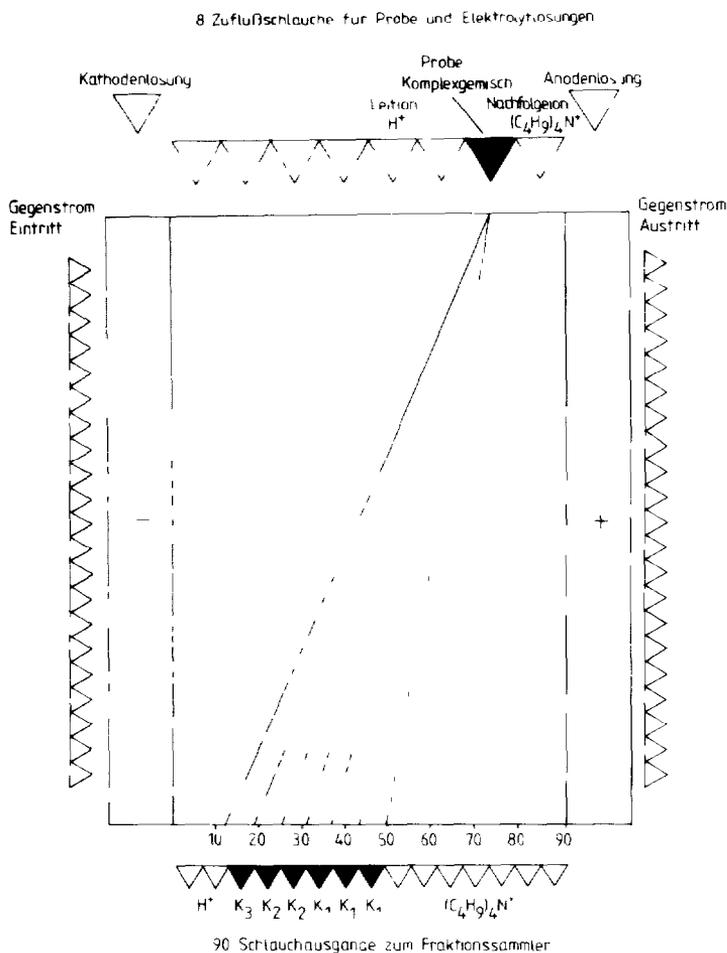


Fig 17 Schema zur Trennung der einkernigen kationischen Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe mittels Trägerfreier Durchflusisotachophorese

freie Durchflusisotachophorese mit Spacerionen gibt Fig 20 Der Zusatz von Spacerionen gestattet die Isolierung von einzelnen kationischen Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexen zwischen Spacerpaaren Fig 21 gibt die Isolierung von K_1''' zwischen den Spacerionen Li^+ und $(CH_3)_2(C_2H_5)(C_3H_7)N^+$ wieder Quartäre Ammoniumionen, die als Spacerionen eingesetzt werden sowie das Nachfolgeion $(C_4H_9)_4N^+$ lassen sich gut mit Dragendorffs Reagenz in den einzelnen Fraktionen nachweisen Der Nachweis von Na^+ und Li^+ geschieht flammenphotometrisch Die in den Fraktionen vorliegenden Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe werden mittels Kapillarisotachophorese kontrolliert

(c) Trennung ausgewählter Fraktionen einer Vortrennung bei Zusatz von Spacerionen Zu einer Reihe aufeinanderfolgender Fraktionen aus einer Vortrennung ohne Spacereinsatz nach (a) setzt man Spacer zu Die anschliessend durchgeführte Durchflusisotachophorese liefert zwischen einem Spacer-Paar eine grossere Anzahl

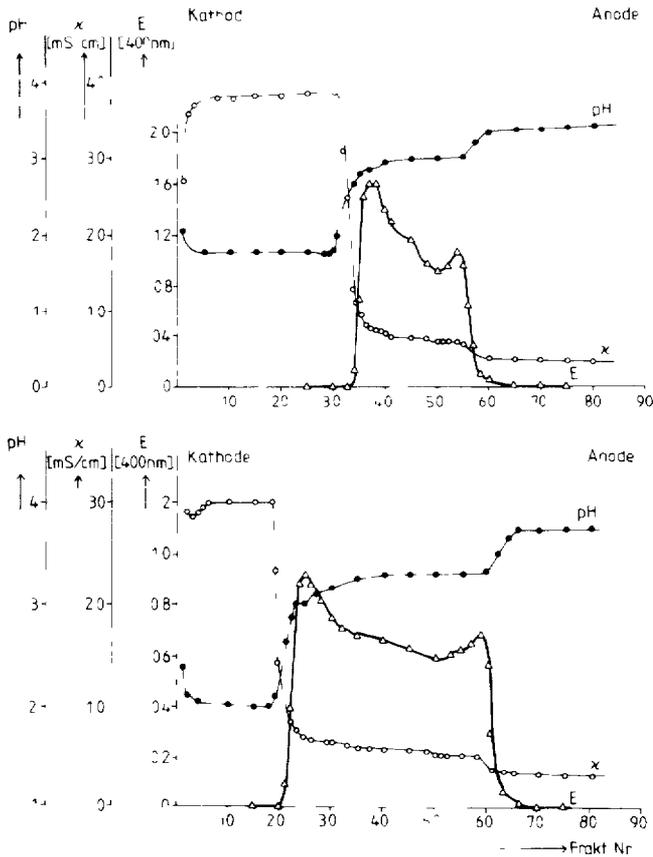


Fig 18 Preparative Trennung der einkernigen kationischen Rutheniumnitrosyl-nitrate-Komplexe mittels Tragerfreier Durchflussisotachophorese Trennbedingungen Lentelektrolyt oben 10 mmol/l HNO_3 mit Nachfolgeelektrolyt 10 mmol/l $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NNO}_3$, unten 8 mmol/l HNO_3 mit Nachfolgeelektrolyt 5 mmol/l $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NNO}_3$, Probe 10 mmol Rutheniumnitrat (Heraeus) in 10 mmol/l HNO_3 (1 l), Probendurchsatz 5.5 ml/h, Spannung 980 V, Anodenelektrolyt 8 mmol/l $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NNO}_3$ + 2 mmol/l $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$, Gegenstromung 35 ml/h, Verweilzeit 48 min, Trenntemperatur 0°C

Fraktionen, die nur noch einen einzigen Komplex enthalten. Eingesetzt werden die Fraktionen 49–60 der Vortrennung. Als Spacer dient $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}^+$ und als Nachfolgeion $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ selbst. Fig 22 veranschaulicht die preparative Trennung. Auch hier erfolgt eine weitere Kontrolle der vorliegenden Rutheniumnitrosyl-nitrate-Komplexe mittels Kapillarisotachophorese.

4.3.2 Verfolgung der Komplexgleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen und Lagerzeiten

Die Zusammensetzung einer frisch angesetzten salpetersauren Rutheniumnitrosyl-nitrate-Komplexlösung ändert sich bis ca. 45 Tagen nach ihrer Herstellung stark. Das Gleichgewicht wird auch von der Säure- und Nitrat-Konzentration beeinflusst. Mit steigender Temperatur nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit erheblich zu^{74,77}.

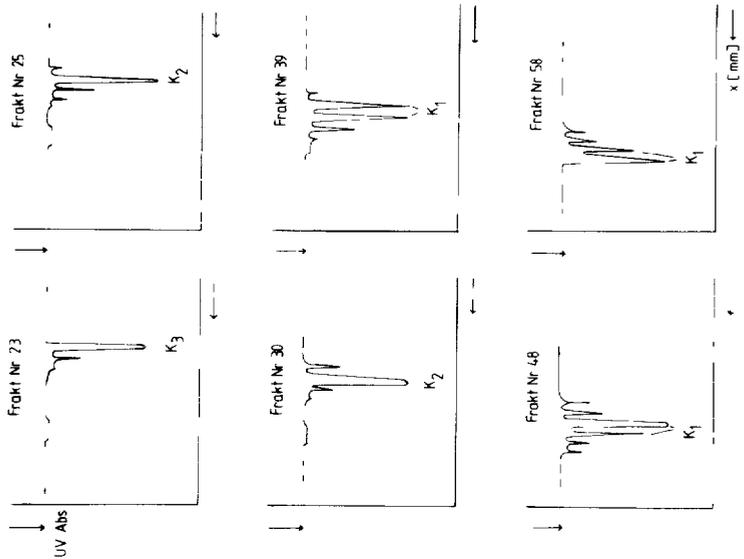
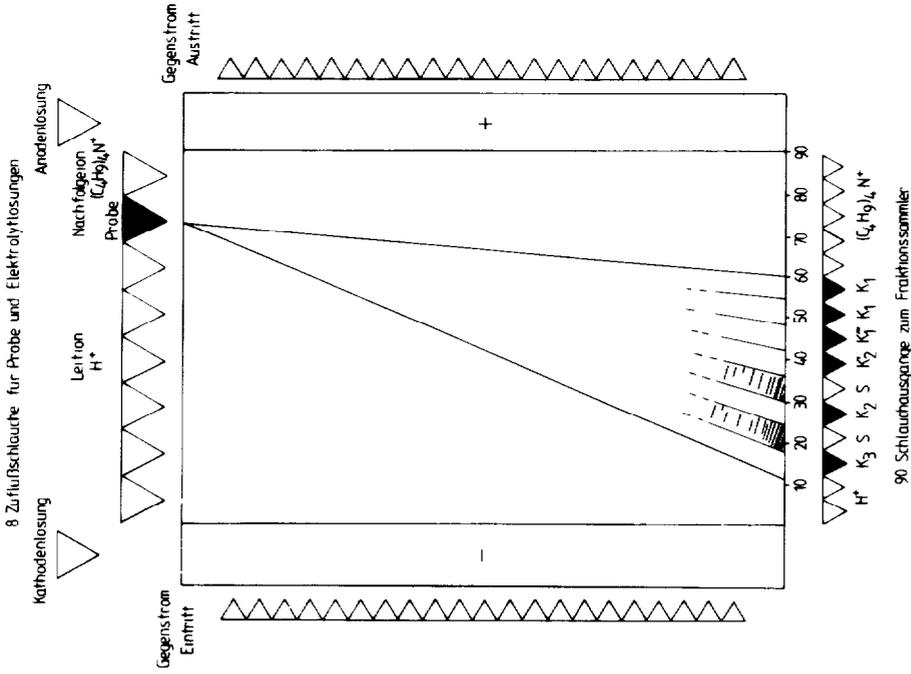


Fig 19 Kapillarsotachophorese von Fraktionen der Tragerfreien Durchflusssotachophorese Trennbedingungen Lettelektrolyt 0.01 mol/l HNO₃, Nachfolgeelektrolyt 0.01 mol/l (C₄H₉)₄NNO₃, Probe 1.5 µl Rutheniumnitrosyl-nitrat-Komplexlösung der angegebenen Fraktionen + 3 µl Spacermischung, Spannung ca 10 000 V, Stromstärke 90 µA, Kapillarlänge 610 mm, Trennzeit 40 min, Trenntemperatur 3 °C

Fig 20 Schema zur Trennung der enkernigen kationischen Rutheniumnitrosyl-nitrat-Komplexe bei Einsatz von Spacersubstanzen mittels Tragerfreier Durchflusssotachophorese

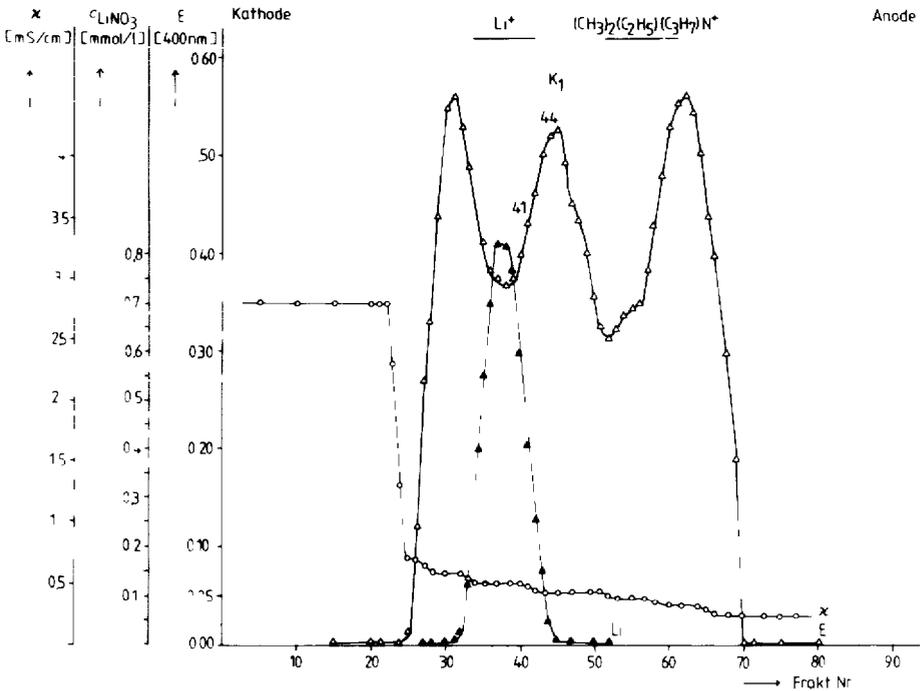


Fig 21 Preparative Trennung der einkernigen kationischen Ruthenumnitrosyl-nitrato-Komplexe bei direktem Einsatz der Spacerionen Li^+ und $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}^+$ mittels Tragerfreier Durchflusisotachophore Trennbedingungen Lenelektrolyt 7 mmol/l HNO_3 , Nachfolgeelektrolyt 5 mmol/l $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NNO}_3$, Probe 10 mmol/l LiNO_3 10 mmol/l $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NNO}_3$ -0.015 mol/l $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 0.01 mol/l HNO_3 (1:18, v/v/v), Probendurchsatz 6.2 ml/h, Spannung 1350 V, Stromstärke 29 mA, Anodenelektrolyt 8 mmol/l $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NNO}_3$ + 2 mmol/l $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$, Gegenstromung 58 ml/h, Verweilzeit 42 min, Trenntemperatur 0°C

Fig 23 gibt die durch Kapillarisotachophore aufgenommene Gleichgewichtseinstellung einer Lösung von 4.01 g/l $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Ventron) in 0.01 mol/l HNO_3 wieder. Im Gleichgewichtszustand findet man bei Zimmertemperatur für die kationische Komplexe die angegebenen Anteile. Der Anteil der neutralen Komplexe beträgt $N = 13\%$, der der anionischen Komplexe $A = 0.6\%$.

Ein besonderes Problem stellt die Handhabung und Aufbewahrung der mittels Tragerfreier Durchflusisotachophore gewonnenen Lösungen einzelner Ruthenumnitrosyl-nitrato-Komplexe dar. Die Trennung selbst erfolgt bei 0°C . Bereits vortrennte Probelösungen werden ebenfalls bei 0°C gehalten. Sonst wird jeder Tropfen Lösung, der die Trennkammer verlässt, in dem mit einem CO_2 - CH_3OH -gemisch gekühlten Fraktionssammler sofort eingefroren. Tiefgefroren bleiben die Einzelkomplexe über längere Zeit (> 40 Tage) stabil, während beim Auftauen der Lösung je nach Temperatur langsamer oder schneller der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Fig 24 verdeutlicht dies am Beispiel der Ruthenumnitrosyl-nitrato-Komplexe K_3 , K'_2 und K''_1 . Der pH-Wert der untersuchten Lösungen beträgt etwa 3.5. Das Gegenion ist NO_3^- .

Die Komplexumwandlung findet bei höherer Temperatur bereits sehr schnell statt. So tritt z.B. bei den Komplexen K'_2 und K'_1 bei 100°C bereits innerhalb 1 min weitgehend Umwandlung ein.

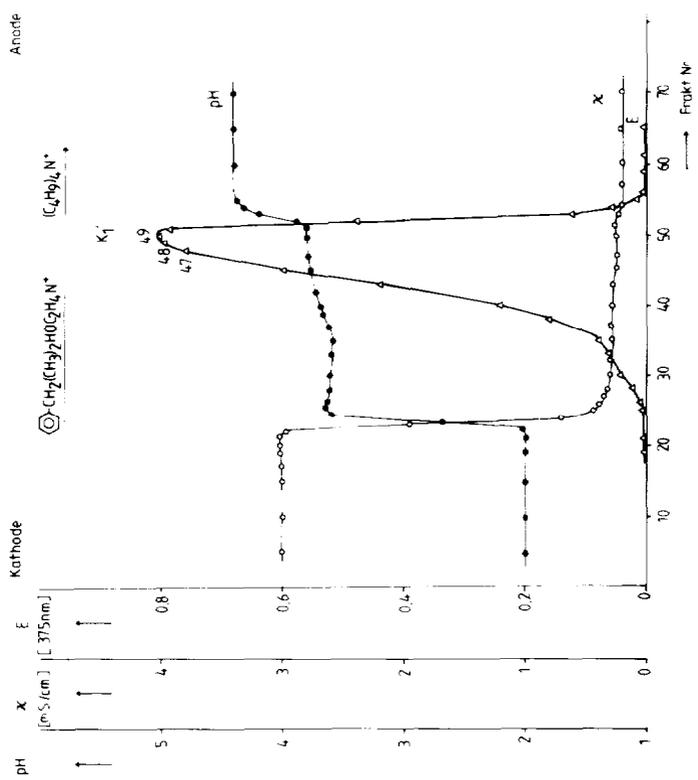
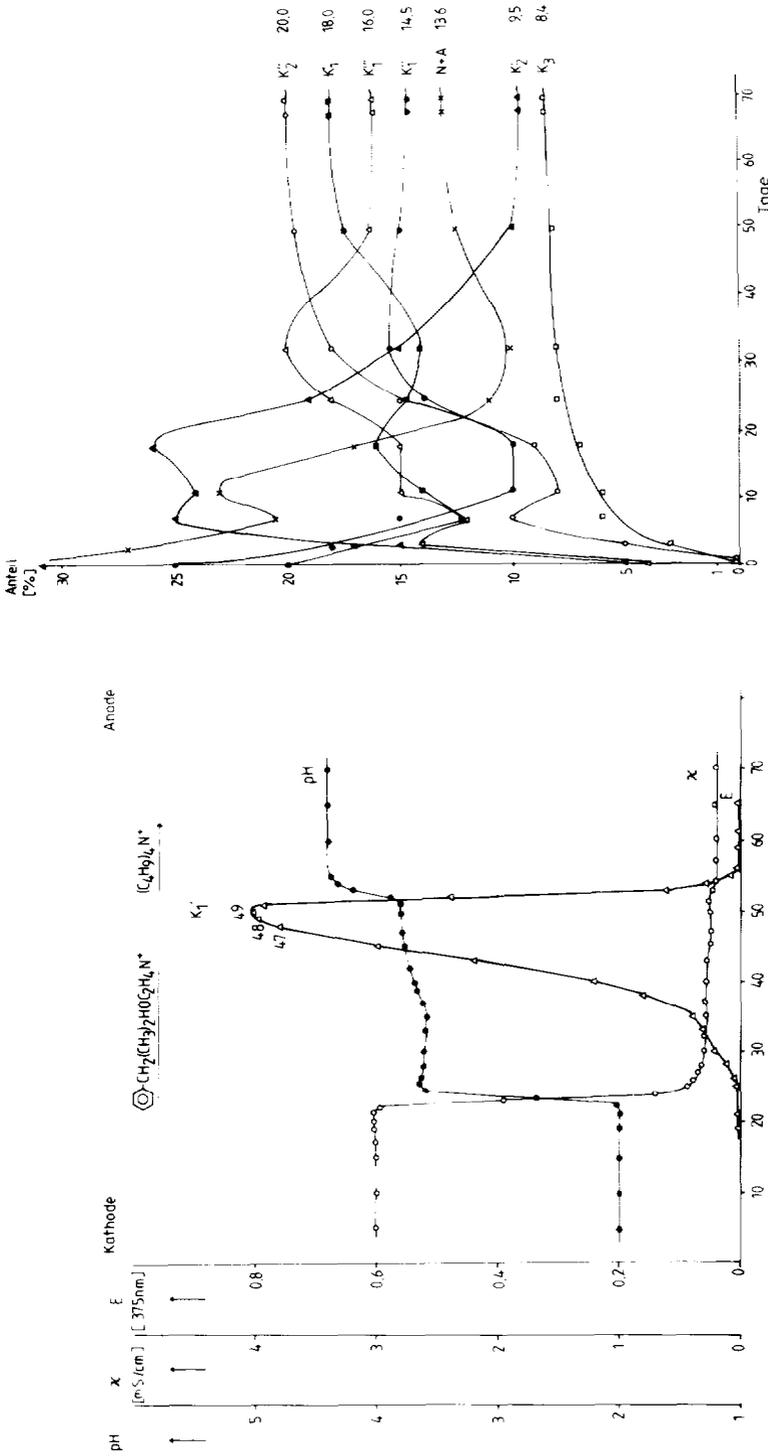


Fig. 22. Präparative Trennung ausgewählter Fraktionen (Nr 49-60) mit Spacerzusatz mittels Trägerfreier Durchflusisotachophorese. Trennbedingungen: Leitelektrolyt: 8 mmol/l HNO₃; Nachfolgeelektrolyt: 5 mmol/l (C₄H₉)₄NNO₃; Probe: 5 mmol/l C₆H₅-CH₂(CH₃)₂C₂H₄OHNNNO₃ + Komplexfraktion; Probendurchsatz: 7.3 ml/h; Spannung: 1650 V; Stromstärke: 24 mA; Anodenelektrolyt: 8 mmol/l (C₄H₉)₄NNO₃ + 2 mmol/l (C₄H₉)₄NOH; Gegenströmung: 35 ml/h; Verweilzeit: 36 min; Trenntemperatur: 0°C.

Fig. 23. Gleichgewichtseinstellung einer reinen Rutheniumnitrosyl-nitrate-Komplexlösung in 0.01 mol/l HNO₃ bei Zimmertemperatur.

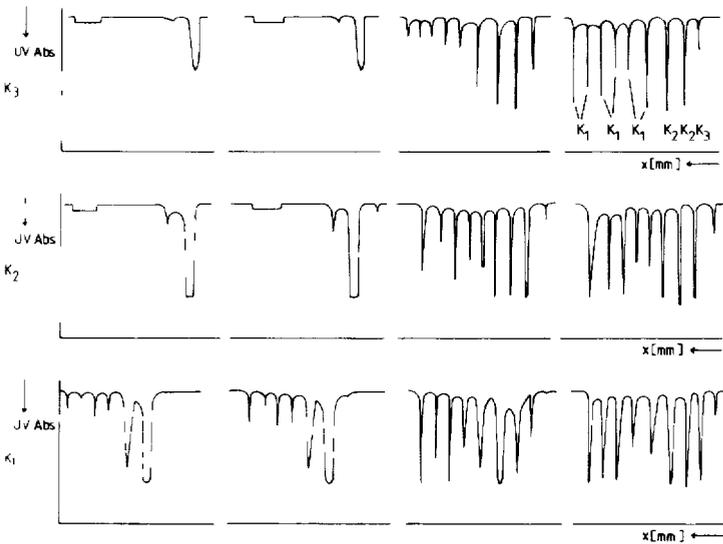


Fig 24 Untersuchung der Gleichgewichtseinstellung einzelner Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexlösungen bei verschiedenen Temperaturen und Lagerzeiten durch Kapillarisotachophorese, von links nach rechts ca 3 h bei 0°C, 45 Tage bei -36°C, 45 Tage bei 3°C, 4 h bei 100°C Trennbedingungen Leitelektrolyt 0 01 mol/l HNO₃, Nachfolgeelektrolyt 0 01 mol/l (C₄H₉)₄NNO₃, Probe 4 µl einer Lösung, bestehend aus Komplex + Spacer im Überschuss, Spannung ca 10,000 V, Stromstärke 75 µA, Kapillarlänge 610 mm, Trennzeit 40 min, Trenntemperatur 5°C

5 SCHLUSSBETRACHTUNG

An der Trennung von Vielkomponentensystemen, das heisst an ausgewählten, repräsentativen und anschaulichen Reihen von Polyanionen bzw Metallkomplexen, ist herausgestellt worden, welche Bedeutung heute den elektrophoretischen Trennmethode für die Analytik zukommt Während man viele der gebrachten Beispiele der Grundlagenforschung zuordnen kann, sind die Untersuchungen über die Rutheniumnitrosyl-nitrato-Komplexe anwendungsorientiert Sie besitzen für die Vorbereitung zur Lagerung bzw Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe erheblich praktische Bedeutung

Nicht behandelt wurde die für die Umweltanalytik bedeutungsvolle kontinuierliche elektrophoretische Ionenfokussierung von Metallkationen, wobei man Anreicherungsfaktoren bis zu 25 erzielt⁷⁸⁻⁸⁰

Lederer schrieb 1951 in der ersten in der Einleitung erwähnten Arbeit⁶ "These two examples strongly suggest that, for every paper chromatographic separation of ions, equally efficient ionophoretic procedures are possible"

Diese Vorhersage hat sich nicht nur bestätigt, sondern ist weit übertroffen worden

LITERATUR

- 1 T R Sato, W P Norris und H H Strain, *Anal Chem* 24 (1952) 776
- 2 T R Sato, H Diamond W P Norris und H H Strain, *J Amer Chem Soc*, 74 (1952) 6154
- 3 H H Strain und J C Sullivan *Anal Chem* 23 (1951) 816

- 4 H H Strain *Anal Chem* 24 (1952) 356
- 5 G H Evans und H H Strain, *Anal Chem* 28 (1956) 1560
- 6 M Lederer, *Nature (London)* 167 (1951) 864
- 7 M Lederer und F L Ward, *Anal Chim Acta* 6 (1952) 355
- 8 M Lederer, *Anal Chim Acta*, 8 (1953) 259
- 9 M Lederer, *Anal Chim Acta*, 11 (1954) 145
- 10 E Schumacher, *Helv Chim Acta* 40 (1957) 2322
- 11 E Schumacher und H J Streiff, *Helv Chim Acta*, 40 (1957) 228
- 12 W Fridl und E Schumacher, *Helv Chim Acta*, 44 (1961) 1829
- 13 F M Everaerts, J L Beckers und T P E M Verheggen, *Isotachophoresis*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1976, S 287
- 14 F M Everaerts, T P E M Verheggen und F E P Mikkers *Sep Purif Methods*, 6 (1977) 287
- 15 F M Everaerts, T P E M Verheggen und F E P Mikkers, *J Chromatogr* , 169 (1979) 21
- 16 F E P Mikkers und F M Everaerts, in F M Everaerts (Editor), *Analytical Isotachophoresis* Elsevier Amsterdam Oxford, New York, 1981, S 1
- 17 F E P Mikkers, F M Everaerts und T P E M Verheggen, *J Chromatogr* , 169 (1979) 11
- 18 P Boček, B Kaplanova, M Deml und M J Janak, *J Chromatogr* , 153 (1978) 287
- 19 P Boček, P Gebauer und M Deml, *J Chromatogr* , 217 (1981) 209
- 20 P Boček, P Gebauer und M Deml, *J Chromatogr* , 219 (1981) 21
- 21 P Boček, *Fortschr Chem Forsch* , 95 (1981) 131
- 22 P Gebauer und P Boček, *Collect Czech Chem Commun* , 47 (1982) 1802
- 23 E Blasius und G Klemm *J Chromatogr* 135 (1977) 323
- 24 W Preetz, *Fortschr Chem Forsch* , 11 (1969) 375
- 25 E Blasius und T Ehrhardt, *Talanta* 26 (1979) 713
- 26 E Blasius, C Schreier und K Ziegler, *Talanta*, 26 (1979) 641
- 27 E Blasius J P Glatz und W Neumann, *Radiochim Acta*, 29 (1981) 159
- 28 H Wagner und V Mang, in F M Everaerts (Editor), *Analytical Isotachophoresis* Elsevier, Amsterdam, New York Oxford 1981, S 41
- 29 H Wagner und V Mang, in C J Holloway (Editor), *Analytical and Preparative Isotachophoresis*, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1984 S 357
- 30 E Blasius und H Thiele, *Z Anal Chem* 197 (1963) 347
- 31 E Blasius und R Kramer, *J Chromatogr* 20 (1965) 367
- 32 E Blasius und G Schonhard, *J Chromatogr* 28 (1967) 385
- 33 E Blasius und A Knochel, *J Radioanal Chem* 13 (1973) 363
- 34 E Blasius und N Spannhake, *Z Anorg Allg Chem* , 399 (1973) 315
- 35 E Blasius und N Spannhake *Z Anorg Allg Chem* 399 (1973) 331
- 36 E Blasius und N Spannhake *Z Anorg Allg Chem* , 399 (1973) 321
- 37 K G Buhrens und W Preetz, *J Chromatogr* , 139 (1977) 291
- 38 K G Buhrens und W Preetz, *Angew Chem, Int Ed Engl* , 89 (1977) 195
- 39 M Schmidt *Angew Chem* , 73 (1961) 394
- 40 H Martin, *Chimia*, 14 (1960) 202
- 41 F A Lindemann *Proc Roy Soc London Ser A*, 99 (1921) 102
- 42 E Blasius H Augustin und U Wenzel, *J Chromatogr* , 49 (1970) 520
- 43 E Blasius, H Augustin und U Wenzel, *J Chromatogr* 50 (1970) 319
- 44 E Blasius und H Augustin, *J Chromatogr* 73 (1972) 298
- 45 E Blasius und H Augustin, *Z Anorg Allg Chem* 417 (1975) 47
- 46 E Blasius und H Augustin, *Z Anorg Allg Chem* , 417 (1975) 55
- 47 A Botar E Blasius und H Augustin, *Z Anorg Allg Chem* , 417 (1975) 89
- 48 A Botar, E Blasius und H Augustin, *Z Anorg Allg Chem* , 417 (1975) 93
- 49 A Botar, E Blasius und H Augustin, *Z Anorg Allg Chem* , 419 (1976) 171
- 50 A Botar E Blasius und H Augustin *Z Anorg Allg Chem* , 422 (1976) 54
- 51 E Blasius und G Klemm *Z Anorg Allg Chem* , 428 (1977) 254
- 52 E Blasius und G Klemm *Z Anorg Allg Chem* 443 (1978) 265
- 53 E Mernke, *Dissertation* Universität des Saarlandes Saarbrücken, 1982
- 54 E Blasius und E Mernke *Z Anorg Allg Chem* 509 (1984) 167
- 55 A M Kristjanson und M Lederer, *J Less Common Met* 1 (1959) 245
- 56 M Lederer, *The Contribution of Chromatographic and Electrophoretic Methods to the Study of the*

Chemistry of Aqueous Solutions of Metal Salts Conferenza tenuta al IV Corso Estivo di chimica Inorganica avanzata Varenna Italy 1959

- 57 M Lederer und S K Shukla, *J Chromatogr* , 6 (1961) 429
58 S K Shukla und M Lederer, *J Less Common Met* , 1 (1959) 255
59 S K Shukla, *J Less Common Met* 1 (1959) 333
60 S K Shukla, *J Chromatogr* , 8 (1962) 96
61 E Blasius, *Metodi di separazione nella chimica inorganica, Corso Estivo tenuto a Roma, Academia Naz dei Lincei, 17 27 settembre 1962*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome, 1963, S 141
62 E Blasius und W Preetz, *Chromatogr Rev* , 6 (1964) 191
63 E Blasius und W Preetz, *Z Anorg Allg Chem* 335 (1965) 1
64 E Blasius und W Preetz, *Z Anorg Allg Chem* , 335 (1965) 16
65 W Preetz, *Z Anorg Allg Chem* , 348 (1966) 151
66 W Preetz und H Homborg, *Z Anorg Allg Chem* , 407 (1974) 1
67 W Preetz und Y Petros, *Angew Chem* , 24 (1971) 1019
68 W Preetz und H L Pfeifer, *Z Anorg Allg Chem* , 377 (1970) 11
69 W Preetz und E Blasius, *Z Anorg Allg Chem* 332 (1964) 140
70 I I Tschernayev, *Izv Inst Izuch Plantiny Drugikh Blagorodn Met Akad Nauk S S S R* , 4 (1926) 243
71 W Ruhle, *Dissertation*, Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg, 1972
72 R Sperfeld, *Dissertation*, Ruprecht-Karl-Universität, Heidelberg, 1969
73 E Blasius, H J Luxenburger und W Neumann *Radiochim Acta*, (1984) im Druck
74 E Blasius, *Z Anal Chem* , 315 (1983) 448
75 E Blasius, H J Luxenburger und W Neumann, *Z Anal Chem* , 319 (1984) 38
76 E Blasius, K Müller und H Wagner, *Z Anal Chem* , 311 (1982) 192
77 K Müller, *Dissertation*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1984
78 H Wagner und D Neupert, *J Chromatogr* 147 (1978) 281
79 H Wagner und D Neupert, *J Chromatogr* 156 (1978) 219
80 H Wagner und H Blatt, *Z Anal Chem* , 306 (1981) 208