

durch wird der Bereich des Potentiometers zur Messung von $\log_{10} E$ an den beiden Enden etwas eingeschränkt, kann jedoch ausserhalb dieser Grenzpunkte zur linearen Darstellung der Transmission gebraucht werden.

Durch Anbringen einer zweiten, beweglichen Skala parallel zur $\log_{10} E$ -Skala, deren Nullpunkt um den Betrag von $\log_{10} p$ vom Nullpunkt der $\log_{10} E$ -Skala verschoben ist, wird die direkte Ablesung der Kurvenwerte in $\log_{10} \epsilon$ möglich, entsprechend Gl. (2).

Die Darstellung der Absorptionskurven mit dem neuen Potentiometer wird in Fig. 1 der bisher üblichen Registrierung in Fig. 2 gegenübergestellt. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass sich zwei Kurven der gleichen Substanz bei verschiedener Konzentration durch einfaches Verschieben der Skala ($\log p$) zur Deckung bringen lassen, was sehr oft wünschenswert ist, was in der Darstellung mit handelsüblichen Spektrophotometern jedoch nicht der Fall sein kann (Fig. 2).

Die Konstruktion des Potentiometers ist so gewählt, dass es einen absoluten Bereich von rund $2 \log \epsilon$ -Einheiten umfasst, so dass die Absorptionsmessungen in den meisten Fällen mit einer einzigen Lösungskonzentration durchgeführt werden können. Dadurch können Verdünnungsfehler vermieden und Arbeitszeit eingespart werden.

SUMMARY

The construction of a double-logarithmic precision potentiometer is described, which permits the recording of u. v. absorption curves directly, as the logarithm of the molar extinction coefficient in a linear function, on commercially available, recording spectrophotometers.

Pharmazeutische Abteilung SANDOZ, Spektralanalytisches Labor, Basel

191. Über fokussierenden Ionenaustausch VII¹⁾ Quantitative Mikroanalyse von Schwermetallen und seltenen Erden

von Ernst Schumacher und Hans Jakob Streiff

(25. VIII. 58)

1. Voraussetzungen

Fokussierender Ionenaustausch erzeugt gleichzeitig eine Trennung verschiedener Metallionen voneinander und ihre Anreicherung auf eine schmale Zone, z. B. auf einem Papierstreifen²⁾.

¹⁾ VI. Eine Apparatur zur präparativen Trennung von Metallionen *Helv.* **41**, 1572 (1958).

²⁾ Im Artikel I⁵⁾ und IV⁶⁾ sind die charakteristischen Unterschiede des fokussierenden Ionenaustausches gegenüber der Ionentausch-Chromatographie an Harzsäulen und gegenüber der elektrophoretischen Trennung durch Beweglichkeitsunterschiede von Ionen ausführlich herausgearbeitet worden. Um einige Missverständnisse in Übersichtsartikeln der

Die in der anorganischen Papierchromatographie üblichen Methoden³⁾ erlauben dann nach Ausschneiden der Zonen und Elution eine quantitative Bestimmung jedes einzelnen Ions, etwa durch Tüpfeln und Vergleichen mit einer Eichreihe. Dieser umständliche Weg wird durch die folgende, direkt auf dem Trennstreifen durchführbare Methode abgekürzt: Wenn der (quasi-)stationäre Zustand der Trennung nicht abgewartet wird, erweist sich unter den in Tab. 1 für Cu^{2+} näher angegebenen Bedingungen die entstehende Zonenbreite als annäherndes Mass für die aufgetragene Menge des Metallions. Es ist damit eine halb-quantitative Cu^{2+} -Bestimmung auf etwa $\pm 50\%$ im Bereich von 0,01–100 μg möglich. Ähnliche Resultate sind bei anderen der Fokussierung zugänglichen Ionen zu erhalten.

Tabelle 1. *Halbquantitative Cu^{2+} -Bestimmung durch Ermittlung der Breite nicht-stationärer Linien bei fokussierendem Ionenaustausch.* Bedingungen: 0,1-m. $\text{HCl}/0,46\text{-m. } \{\text{Na}_3\text{X}\}$; 3 min bei 500 V; Auftragungszone 25 mm; Streifenbreite 5 mm

$\mu\text{g Cu}^{2+}$	2,9	5,8	11,5	23,0	46,0
Breite der Linie, mm	1,0	1,6	3,5	7,2	9,0

Das im vorangehenden Artikel¹⁾ mitgeteilte Phänomen der stationären Doppelfokussierung von Ionen⁴⁾ bei der Anwesenheit zweier verschieden starker Komplexbildner mit entsprechenden Konzentrationsgradienten ergibt die Grundlage zu einer Reihe quantitativer Anwendungen, deren Genauigkeit im Mikro- und Nanogramm-Bereich der eben angedeuteten Methode überlegen und anderen mikrochemischen Verfahren mindestens ebenbürtig ist.

Im System: Anodenraum 0,1–0,5-m. HCl ; Kathodenraum 0,5-m. $\{\text{NaCH}_3\text{COO}\}$; wird eine mehrere cm breite Cu^{2+} -Zone auf eine Linie von ca.

Anal. Chemistry April 1958, Part II, zu beseitigen (H. H. STRAIN, Anal. Chemistry 30, 625 (1958); W. W. MEINKE, *ibid.*, p. 697; PH. W. WEST, *ibid.*, p. 749), sei hier das Wesentliche unserer Methode noch einmal kurz charakterisiert: Ein gelöstes Metall liegt längs einem örtlichen Konzentrations-Gradienten eines Komplexbildners teils als Kation, teils als Anion in flüssiger Phase vor. Unter der Wirkung eines mit dem Gradienten gleich laufenden elektrischen Feldes wird das Metall an einem bestimmten Ort stationär angereichert, an dem Kationen und Anionen ungefähr gleich häufig sind. Dieser Ort hängt praktisch nur von der Stabilitätskonstante des an der Fokussierung beteiligten komplexen Anions ab. Die Ionenbeweglichkeit ist für die Ursache der Trennung belanglos, können doch z. B. Mg^{2+} und Cu^{2+} mit identischen Beweglichkeiten (45,9 [$\text{cm}^2\text{Ohm}^{-1}\text{Val}^{-1}$] bei 18° und sehr verd. Lg.) unter den in ⁵⁾ ⁶⁾ angegebenen Bedingungen leicht weit auseinander getrennt werden. Innerhalb der Anreicherungszone mit Konzentrierungsfaktoren bis 60 finden laufend Ionenaustauschvorgänge am «homogenen Ionenaustauscher», dem mehrfach negativ geladenen Liganden, statt. Die Trenn«kolonne», meist ein Papierstreifen, ist nur konvektionsarmer Träger des flüssigen Systems, vgl. ¹⁾.

³⁾ Vgl. z. B. E. & M. LEDERER, Chromatography, 2. Auflage (1957), S. 519.

⁴⁾ *Doppelfokussierung*: Es treten zwei getrennte Linien beim fokussierenden Ionenaustausch für dasselbe Metall aus einer gemeinsamen Auftragungszone auf. Dies ist der Fall, wenn das Metall zwei verschiedene stabile Komplexe zu bilden vermag: a) bei der Anwesenheit zweier verschiedener Liganden; b) bei der Anwesenheit zweier Wertigkeitsstufen des Metalls und einem Liganden. Weiterhin sind nicht-stationäre Doppelfokussierungen im Verlaufe von Trennungen häufig zu beobachten. Sie werden durch Inhomogenitäten des elektrischen Feldes bedingt und verschwinden am Schluss der Trennung meist vollständig. Es bleibt dann nur noch eine Linie pro Metall.

⁵⁾ E. SCHUMACHER, Helv. 40, 221 (1957).

⁶⁾ E. SCHUMACHER, Helv. 40, 2336 (1957).

0,2 mm fokussiert. Enthält die aufgetragene Cu^{2+} -Lösung etwas Komplexon⁷⁾ oder fügt man dieses dem Papierstreifen nachträglich zu, so entsteht am stark sauren Ende des pH-Gradienten eine zweite scharfe Cu-Linie, deren Intensität der Komplexonmenge proportional ist. Beide Linien bleiben über ein Vielfaches der normalen Fokussierungsdauer stationär erhalten. Die linke Linie – Anodenraumseite – bewegt sich praktisch nicht. Die rechte wandert langsam gegen den Kathodenraum infolge der Verschiebung des pH-Gradienten nach rechts⁸⁾. Das Verteilungsverhältnis $[\text{Cu}]$ links/ $[\text{Cu}]$ rechts ist konstant und nur abhängig von der verfügbaren Komplexonmenge.

Diese Erscheinung zeigen alle Ionen, deren Stabilitätskonstanten in Bezug auf das verwendete Komplexon einen Mindestwert überschreiten. Sie lässt sich verwenden

- 1) zur externen Endpunktsindikation komplexometrischer Makrotitrationen von Metallionen;
- 2) zur direkten Mikrotitration von μg - und ng -Mengen auf dem Papierstreifen;
- 3) zur Substitutionstitration auf dem Papierstreifen und zu einigen qualitativen Trennungen.

Im folgenden werden diese analytischen Möglichkeiten anhand von Beispielen beschrieben und ihre Grundlage diskutiert.

2. Externe Endpunktsindikation komplexometrischer Titrationen

Ausführung: Eine Lösung von etwa 1 mMol des zu bestimmenden Metalls und einer in der Komplexometrie üblichen Konzentration⁹⁾ wird mit 0,1- oder 0,01-m. $\{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Z}\}$ -Lösung titriert. Puffer und Hilfskomplexbildner sind nicht nötig; die Lösung darf mineral-sauer sein. Im Laufe der Titration evtl. auskristallisierende H_4Z wird durch Zugabe von etwas konz. NH_3 wieder in Lösung gebracht. Von Zeit zu Zeit, besonders aber in der Nähe des Äquivalenzpunktes, werden mit einer Schmelzpunktskapillare Proben von etwa $5 \mu\text{l}$ der Lösung entnommen, in der Mitte eines 5 mm breiten Filterpapierstreifchens einsickern gelassen und unter den folgenden Bedingungen der Fokussierung unterworfen: Anodenraum: 0,1–0,5-m. HCl ; Kathodenraum 0,4-m. $\{\text{NaAc}\}$ mit evtl. 10% HAc ; Spannung 500 V; Streifenlänge 12 cm; Zeit 4 min. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die Doppelfokussierung verschwindet und nur noch die Komplexon-fokussierte Linie vorhanden ist. Dies wird durch das Ausbleiben eines qualitativen Nachweises der Acetat-fokussierten Linie angezeigt.

Apparative Hilfsmittel zur Fokussierung vieler Proben: Fig. 1. – 1) Halterung der Streifchen Fig. 1 a. Zwei Glasstabstücke sind an die Enden eines rechtwinklig gebogenen Flachglas-Bügels angeschmolzen. Daran wird ein einzelnes oder ein Doppel-Streifchen mit übergestülpten, längs eingeschlitzten Teflon-Hülsen 1 b gehalten.

2) Die rasche Befeuchtung der Streifen mit den Elektrodenraumlösungen geschieht durch Tupfen auf den Tampons Fig. 1 c.

3) Nach Auftragen des Probetröpfchens von ca. $5 \mu\text{l}$ erfolgt in der Anordnung Fig. 1 d die Trennung. Nach 4' wird der Bügel herausgenommen, über einem Föhn eingespannt und das Papier getrocknet. Es können gleichzeitig zwei Bügel in den Trennapparat gestellt werden.

⁷⁾ Als Komplexe werden benutzt: Nitrotriessigsäure H_3X ; EDTA mit H_4Z bezeichnet; 1,2-diamino-cyclohexan-N,N',N'-tetraessigsäure mit H_4CD bezeichnet; H_4L allgemeines Symbol.

⁸⁾ E. SCHUMACHER & H. J. STREIFF, *Helv.* **41**, 829 (1958).

⁹⁾ G. SCHWARZENBACH, *Die komplexometrische Titration*, 3. Auflage (1957).

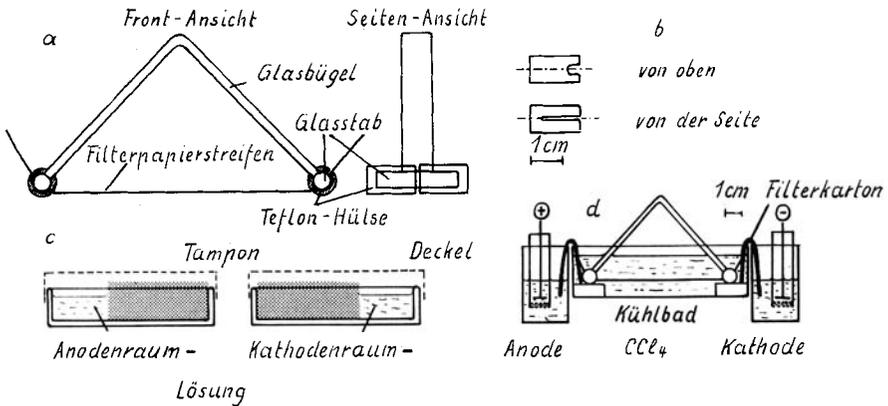


Fig. 1

Apparative Hilfsmittel zur raschen Ausführung von Trennungen. a) Halterung der Papierstreifen; b) Teflon-Hülsen; c) Tampons zum Befeuchten der Streifen mit Elektrodenraumlösungen; d) schematischer Aufbau des Trennsystems

Resultate

21. *Titration einer Cu²⁺-Lösung*: Zuerst erfolgt eine annähernde Endpunktsbestimmung z. B. mit Murexid⁹⁾. Hierauf wird bis nahe an den Äquivalenzpunkt Reagens zugegeben und dann tropfenweise titriert, gut umgerührt und nach jedem Tropfen eine Probe entnommen und dem fokussierenden Ionentausch unterworfen. Die Streifen werden nachher mit 1-proz. alkoholischer Rubeanat-Lösung¹⁰⁾ besprüht.

ml Lösg.	Molarität Cu ²⁺	Nr.	Titratör	Doppel-fokus	mg Cu ²⁺ /ml vorhanden	mg Cu ²⁺ /ml gefunden
20,00	0,1044	1.1	21,8 ml	+	6,64	6,664 ± 0,007
			0,0947-m. Z			
		1.7	+ 0,276 ml	+		
		1.8	+ 0,322 ml	+		
		1.9	+ 0,368 ml	-		
		1.10	+ 0,414 ml	-		
20,00	0,1044	2.8	21,0 + 0,98 ml	+	6,64	6,634 ± 0,021
		2.9	+ 1,12 ml	-		
1,00	0,2611	3.8	2,59 ml	+	16,60	16,50 ± 0,03
			0,1000-m. Z			
		3.9	2,60 ml	-		

Bemerkungen: Das Verschwinden der rechten Linie ist innerhalb von weniger als 1⁹/₁₀₀ des Titratorvolumens zu beobachten. Diese Unsicherheitsgrenze hängt von der Empfindlichkeit der Nachweisreaktion und von der zum fokussierenden Ionentausch verwendeten Cu²⁺-Menge ab. Auf einem 5 mm breiten Streifen ist die Nachweisgrenze einer Linie von 0,2 mm Breite mit

¹⁰⁾ F. FEIGL, Spot Tests, Vol. I (1954), S. 84.

Rubeanat ca. 10 ng Cu^{2+} . Die jeweils entnommene Cu^{2+} -Probe soll mindestens 15 μg betragen, könnte aber proportional der Streifenbreite reduziert werden. Wenn die Probe erheblich kleiner ist, wird gerne übertitriert. Bei Annahme exakten stöchiometrischen Verlaufs des Verschwindens der Doppelfokussierung ergibt sich unter den Bedingungen der Titrations 1 und 2 eine Empfindlichkeit der Endpunktindikation von $\pm 0,6\%$. Der oben angegebene Fehler entspricht der halben Volumendifferenz zweier aufeinanderfolgender Indikationsproben. Durch Verwendung grösserer Cu-Proben kann die Empfindlichkeit gesteigert werden. Die zur Titration eingesetzte Gesamtmenge sollte etwa 100 mg Cu^{2+} betragen, damit die zur Fokussierung entnommenen Proben $< 1\%$ ausmachen.

22. Titration von Fe^{3+} : Nachweisreagens: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oder $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$.

ml Lösg.	Molarität	Nr.	Titratoren	Doppelfokus
10,00	0,291 Fe^{3+}	8	31,2+ 0,506 ml	+
		9	0,0918-m. Z + 0,552 ml	-

Äquivalenzpunkt: Sollwert 31,70 ml
Gefunden 31,752 \pm 0,029 ml

23. Titrations von Co^{2+} mit Z ergeben Übertitration, der Acetat-Fokus verschwindet nicht exakt am Äquivalenzpunkt. Pb^{2+} ergibt nahezu richtige Endpunkte; der Nachweis erfolgt mit H_2S in der Gasphase.

24. Anwendungen: Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass die Stöchiometrie für Ionen erfüllt zu sein scheint, die Z-Komplexe mit Stabilitätskonstanten $\log K > 18$ bilden. Nitrilotriessigsäure ergibt in keinem untersuchten Fall exaktes stöchiometrisches Verschwinden des Acetat-Fokus (Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , UO_2^{2+}). H_4CD verspricht besser brauchbar zu sein als H_4Z , vgl. S. 1780.

Natürlich ist externe Indikation wesentlich umständlicher als die Titrations mit Metallindikatoren⁹⁾. Möglicherweise nimmt man diesen Nachteil gelegentlich wegen der grossen Genauigkeit in Kauf.

3. Radiometrische Endpunktindikation auf dem Papierstreifen und direkte Mikrotitration

31. Titration von Yttrium mit H_4Z . Herstellung von trägerfreiem ^{90}Y : Ein Tropfen mit 0,1 mC ^{90}Sr wird unter den Bedingungen: 0,1-m. HCl ; 0,1-m. H_2ME^{2-} ; 8 min, 500 V (H_4ME : Diamino-diäthyläther-N, N, N', N'-tetraessigsäure) fokussiert. Die abgetrennte ^{90}Y -Linie schneidet man aus und verascht im Pt-Tiegel; die radiochemische Reinheit beträgt über 99,9%. Hierauf gibt man eine mineralisaure Lösung von inaktivem Y hinzu und stellt 2,00 ml ca. 0,05-m. Y^{3+} her.

Titration: 2,00 ml der Y-Lösung mit 0,0954-m. $\{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Z}\}$. Nach Zugabe von je 4 Tropfen (= 0,187 ml bei der verwendeten Bürettenspitze) wird eine Probe zum fokussierenden Ionenaustausch entnommen. Messung: Die Aktivitätsverteilung des ^{90}Y auf den Streifen wird im Radiographen ermittelt⁸⁾. Durch Integration der Verteilungskurve erhält man die Y-Menge des rechten und linken Maximums. Bei einer anderen Messreihe werden die Streifen nach Lokalisierung der Maxima zerschnitten und die Aktivitäten einzeln unter

einem β -Endfenster-Zählrohr in definierter Geometrie auf einen statistischen Standardfehler von $< \pm 3\%$ ausgezählt. Diese Messweise ist exakter aber umständlicher. Zusammengehörige Aktivitäten werden wegen der kleinen Halbwertszeit des ^{90}Y (64 h) unmittelbar nacheinander gemessen.

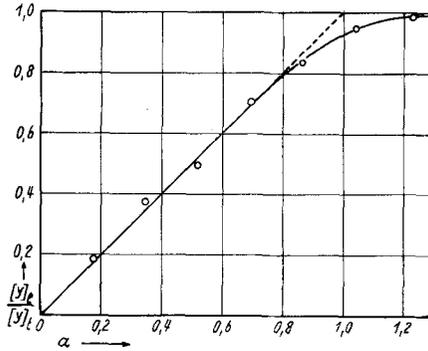


Fig. 2

Titration von Y^{3+} mit EDTA und radiometrischer Endpunktsindikation; Abszisse: Titrationsgrad α ; Ordinate: Verteilungsverhältnis von Y auf die beiden Linien der Doppelfokussierung, gemessen durch die Aktivität des ^{90}Y auf der linken Linie dividiert durch die Gesamtaktivität. Die gestrichelte Gerade gibt den stöchiometrischen Verlauf an.

Resultat: Fig. 2 zeigt den Zusammenhang A_1/A_t (A = Aktivität, 1 links, t total) mit $[Z]/[Y]_t$ in der Lösung. Die rechte Y-Linie verschwindet proportional zur zugefügten Z-Menge, jedoch nicht ganz mit dem stöchiometrischen Faktor 1; in der Nähe des Endpunktes wächst die linke Y-Linie langsamer. Fig. 3 gibt die Radiogramme einiger Messpunkte wieder.

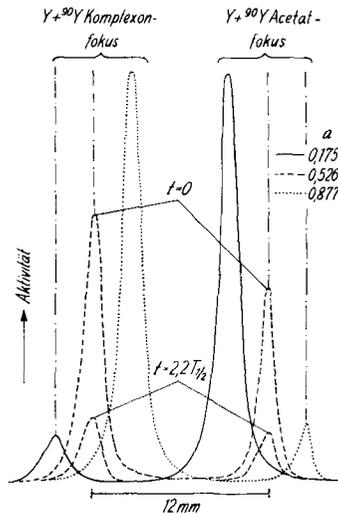


Fig. 3

Radiogramme zur Titration von Y bei den Werten $\alpha = 0,175; 0,526; 0,877$

32. *Titration von Kobalt mit H₄Z*: 2,00 ml 0,0975-m. Co²⁺ werden mit ⁶⁰Co markiert und mit 0,0954-m. Z titriert.

Messung: Die beiden Co-Linien sind gut sichtbar, so dass sie sauber ausgeschnitten werden können. Die Messung der Aktivitäten erfolgt mit einem Szintillationsdetektor (Tl-aktivierter {NaI}-Kristall) in konstanter Geometrie auf den Standardfehler von ± 1%.

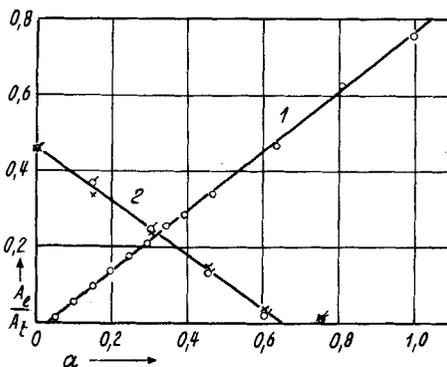


Fig. 4

1: Direkte Mikrotitration von Co²⁺ mit H₄Z und radiometrischer Indikation durch ⁶⁰Co.
2: Substitutions-Mikrotitration von Cu²⁺ (Kreise mit Strich) und Pb²⁺ (Kreuze) mit CoZ²⁻.

Resultat: Siehe Tab. 2. Die Titrationskurve Fig. 4,1 verläuft gerade, aber nicht mit stöchiometrischer Neigung, wie schon die Titration mit qualitativer Endpunktsindikation vermuten lässt. Beim Titrationsgrad 1 ist erst ca. 76% des Co auf der linken Linie. Dieser Wert ist innerhalb eines Faktors 4 unabhängig von der verwendeten Gesamtmenge Co. Auch die HCl-Konzentration des Komplexzerstörers ist zwischen 0,1-1,0-m. ohne wesentlichen Einfluss.

33. *Titration von Kobalt mit H₄CD*: Lösungen: 2,00 ml Co²⁺ 0,0975-m. mit ⁶⁰Co markiert; 0,0960-m. {(NH₄)₂H₂CD}. Messung: wie 32. Resultat: Tab. 2 Fig. 5,1 zeigt die Titrationskurve mit ähnlichem Verlauf wie die H₄Z-Titration Fig. 4,1.

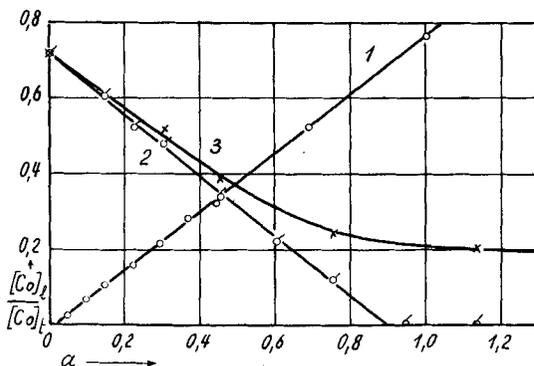


Fig. 5

1: Direkte Mikrotitration von Co²⁺ mit H₄CD und radiometrische Indikation durch ⁶⁰Co.
2: Substitutionstitration von Cu²⁺ (Kreise mit Strich) und 3: von Pb²⁺ (Kreuze), beide mit CoCD²⁻

Tabelle 2. Direkte Mikrotitration von Co^{2+} mit H_4Z und H_4CD ; radiometrische Indikation

Val Titrator H_4Z	0,049	0,098	0,148	0,196	0,245	0,294	0,343	0,392	0,466	0,637	0,809	1,00	Fig. 4,1
$[\text{Co}]_i/[\text{Co}]_t$	0,0118	0,0565	0,0976	0,138	0,174	0,210	0,254	0,281	0,338	0,466	0,625	0,755	
Val Titrator H_4CD	0,049	0,0985	0,148	0,222	0,295	0,369	0,443	0,690	1,00				Fig. 5,1
$[\text{Co}]_i/[\text{Co}]_t$	0,0244	0,0690	0,105	0,159	0,218	0,283	0,322	0,523	0,766				

Tabelle 3. Substitutions titrationen von Cu^{2+} , Pb^{2+} mit CoZ^{2-} bzw. CoCD^{2-}

Titrator	$[\text{H}_4\text{L}^-]/[\text{Co}]_t$ a)	Titrand	$[\text{M}]/[\text{Co}]_t$ b)										Fig.
CoZ^{2-}	0,615	Cu^{2+}	0	0,148	0,227	0,303	0,454	0,605	0,756	0,945	1,135	4,52	
CoZ^{2-}	0,615	Pb^{2+}	0,459 c)	0,368	-	0,247	0,129	0,018	0,012	-	-	-	4,2
CoCD^{2-}	0,935	Cu^{2+}	0,714	0,599	0,522	0,481	0,333	0,220	0,121	0,077	0,047	-	5,2
				0,606			0,342						
							0,343						
CoCD^{2-}	0,935	Pb^{2+}	0,714	-	-	0,521	0,388	-	0,245	-	0,204	0,0368	5,3
						0,513							

a) Ausgangsverhältnis des zugefügten Komplexbildners zur Gesamtkonzentration an Co

b) $[\text{Co}]_t = [\text{CoL}] + [\text{Co}] = [\text{Co}]_l + [\text{Co}]_r$; l = linke, r = rechte Fokussierungc) Zahlenwerte $A_l/A_r = [\text{Co}]_l/[\text{Co}]_t$; A = Aktivität

34. *Mikrotitration auf dem Papierstreifen*: Bei der Messung der Punkte der Y- und Co-Titrationskurven werden zum fokussierenden Ionenaustausch Proben von ca. 10 μg des entsprechenden Elementes verwendet. Es ist möglich, solche und noch erheblich kleinere Mengen direkt auf dem Papierstreifen zu titrieren.

Dazu trägt man ein Tröpfchen von einigen μl der zu bestimmenden Metallionenlösung auf ein 2–10 mm breites Streifchen auf. Aus einem Mikrodosimeter wird eine gemessene unterschüssige H_4Z - oder H_4CD -Lösung auf die gleiche Stelle gebracht und hierauf unter den üblichen Bedingungen fokussiert. Durch Auszählen der Aktivität der beiden entstehenden Linien wird ein Punkt der Titrationsgeraden bestimmt, der die Metallmenge auf einige % genau liefert.

Reproduzierbarkeit von Co^{2+} -Mikrotitrationsen: 1. Eine vorgegebene Menge von ca. 6 μg Co^{2+} , mit ^{60}Co markiert, wird mit 93,5 Mol% H_4CD versehen und fokussiert.

Streifen	Aktivität links ipm	Aktivität rechts ipm	% Co links
1	1814	751	70,7
2	1977	823	70,6
3	2001	751	72,7
4	1843	753	71,1
5	1835	722	71,8
Mittelwert: $71,4 \pm 1,0\%$ ($P = 95\%$)			

2. Eine analoge Messreihe wird mit Zusatz von 61,5 Mol% H_4Z ausgeführt.

Streifen	Aktivität links ipm	Aktivität rechts ipm	% Co links
1	2840	3234	46,7
2	3094	3710	45,6
3	3063	3677	45,5
Mittelwert: $45,9 \pm 1,0\%$ ($P = 95\%$)			

Die Fokussierung und Auswertung lassen sich gut reproduzieren. Die angegebenen Fehler gelten für eine Sicherheitsschwelle von 95% (t-Test). Mit ein wenig Übung vermag man aus Lambda-Pipetten μl -Mengen mit etwa 2% Fehler reproduzierbar auf das Papier zu übertragen. Die direkte Titration radioaktiv indizierter Metalle ist somit auf etwa $\pm 3\%$ durchzuführen. Die untere Grenze liegt für Co ca. bei 50 ng ($5 \cdot 10^{-8}$ g).

4. Radiometrische Substitutionstitration; Mikromethode auf dem Papierstreifen

Die Methode des vorherigen Abschnittes ist nur ausführbar, wenn für jedes zu bestimmende Metallion ein radioaktiver Indikator zur Verfügung steht. Die folgende Überlegung reduziert dieses Erfordernis auf eine einzige radioaktive Masslösung.

Die Doppelfokussierung von Co mit H_4Z oder H_4CD und Acetat wird durch Zugabe von Metallionen verändert, welche stabilere Komplexe als Co^{2+} bilden. Aus der Komplexon-fokussierten linken Co-Linie wird eine dem zugegebenen Fremdion entsprechende Co-Menge verdrängt. Dieses Phänomen ist der Substitutionstitration der Komplexometrie⁹⁾ ähnlich. Als Masslösung dient ca. 0,05–0,01-m. CoZ^{2-} oder $CoCD^{2-}$, die mit ^{60}Co markiert ist und eine etwa vergleichbare Konzentration freies Kation enthält. ^{60}Co lässt sich sowohl mit β -Endfenster-Zählrohr, GM- γ -Zählrohren wie mit Szintillationsdetektoren messen und hat eine angenehm lange Halbwertszeit von 5,2 a. Weiterhin eignet sich Co als Masslösung, weil noch in μg -Mengen gut sichtbare und in ng-Mengen mit Rubeanat entwickelbare Fokussierungen entstehen, so dass das Herausschneiden der Aktivitäten sauber durchgeführt werden kann ohne Zuhilfenahme eines Radiographen. Endlich sind die Stabilitätskonstanten von CoZ^{2-} und $CoCD^{2-}$ an der unteren Grenze für das Auftreten brauchbarer Doppelfokussierungen. Die Auswahl der durch Substitution titrierbaren Ionen wird deshalb recht gross.

41. *Titrationen von Cu^{2+} und Pb^{2+} mit CoZ^{2-} und $CoCD^{2-}$:* Die Wertepaare der Titrationen von Cu, Pb mit CoZ^{2-} sind auf Tab. 3 und Fig. 4, 2, diejenigen der Titrationen von Cu, Pb mit $CoCD^{2-}$ auf Tab. 3 und Fig. 5, 2 bzw. 3 angegeben. Zur Fokussierung wird jeweils eine Gesamtmenge von ca. 10 μg Co^{2+}/CoL^{2-} auf einem 10 mm breiten Streifen verwendet; die Fokussierungsbedingungen sind gleich wie in Abschnitt 2 beschrieben.

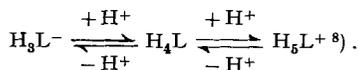
Die Kurven Fig. 4, 2 und 5, 2 verlaufen gleich wie die entsprechenden direkten Titrationskurven von Co^{2+} mit H_4Z bzw. H_4CD , nur mit umgekehrter Neigung. Substitution von Co durch Pb im $CoCD^{2-}$ -Fokus verläuft nicht quantitativ, Fig. 5, 3.

42. Die Resultate dieser Titrationen und weiterer quantitativer und qualitativer Versuche zeigen, dass auf die gleiche Weise noch 50–100 ng-Mengen von Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Y^{3+} und Schweren Seltenen Erden auf wenige % genau bestimmt werden können. Die Anwesenheit von Kationen, die mindestens 100mal weniger stabile Komplexe als Co^{2+} bilden, stört nicht. Zur Tarnung anderer Kationen sind nur wenige der in der Komplexometrie⁹⁾ üblichen Methoden brauchbar. Störionen müssen entweder vor der Titration entfernt oder in stark saurem Milieu mit einem Hilfskomplexbildner als ungeladene oder «irreversibel» negativ geladene Komplexe blockiert werden.

5. Phänomenologische Diskussion der stationären Doppelfokussierung und einige weitere Anwendungen

Die hier zur quantitativen Bestimmung verwendete Doppelfokussierung ist ein nach den früheren Beschreibungen des Fokussierungsmechanismus⁶⁾ nicht ohne weiteres verständliches Phänomen. Merkwürdig daran ist vor allem die Tatsache, dass mit einer beschränkten, kleinen Komplexonmenge überhaupt eine stationäre, definierte Fokussierung auftritt. Wir können mit den bisherigen Beobachtungen folgendermassen argumentieren. Eine beschränkte Kom-

plexonmenge vermag unter den angegebenen Bedingungen, also im pH-Gradienten, auf dem Streifen eine stationäre Linie zu bilden infolge der Vorgänge



Dadurch entsteht auf der sauren Seite der Auftragungszone des Analysengutes ein eng begrenztes Gebiet mit Komplexbildungsvermögen für Metallionen. Seine Wirksamkeit ist durch die Konzentrationsverteilung des Komplexons, den pH-Gradienten und die Aciditätskonstanten (vor allem $\text{pK}_5: \text{H}_5\text{L}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{L}$) der Komplexbildnersäure bestimmt. Das Chelierungspotential (durch L^{4-} -Konzentration bestimmt) steigt von links nach rechts wegen des in dieser Richtung stark zunehmenden pH-Wertes⁸⁾ erheblich an und fällt am Ende der Komplexonzone rasch gegen Null ab. Werden nun Kationen in dieses Gebiet hineingebracht, so sind drei Verhaltensweisen möglich. (1) die Komplexbildung ist wegen der kleinen scheinbaren Stabilitätskonstanten (Def. vgl. z. B.⁹⁾) bei $\text{pH} \leq 1$ so unvollständig, dass nur ein kleiner Bruchteil der M^{2+} -Ionen als Komplexe ML^{2-} , MHL^- u. a. vorliegen, z. B. Ca^{2+} , Fe^{2+} . In diesem Fall wandern die M^{2+} -Ionen nach rechts weg, gelangen in den ansteigenden Acetat-Konzentrationsgradienten und bilden u. U. einen Acetat-Fokus. (2) die scheinbare Stabilitätskonstante ist in der Mitte der Komplexonzone von der Grössenordnung 1, so dass Metalle mit dieser Eigenschaft (Co^{2+} , Seltene Erden, Pb^{2+} u. a.) durch den Mechanismus $\text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{ML}^{2-}$, MHL^- zurückgehalten werden können, wenn überschüssiges Komplexon anwesend ist. Dieses bewirkt an der rechten Flanke des lokalen Komplexbildungsgradienten eine genügend hohe scheinbare Stabilitätskonstante, so dass die freie Kationenkonzentration sehr klein wird. Auf der sauren, linken Seite entstehen dauernd M^{2+} -Ionen und der dabei abgespaltene Komplexbildner wandert als H_5L^+ wieder in die Mitte der Zone zurück. Möglicherweise übernehmen auch Teilchen $\text{MH}_3\text{L}^{+11}$) diese Aufgabe. Das Verhältnis $[\text{H}_4\text{L}]_t$ zu $[\text{M}]_t$ ist > 1 und praktisch unabhängig von der Totalkonzentration. (3) für Ionen, bei denen ein exaktes stöchiometrisches Verhältnis 1:1 im linken Fokus verwirklicht ist, z. B. bei Cu^{2+} , ziehen wir den Mechanismus $\text{MH}_3\text{L}^+ \rightleftharpoons \text{MH}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{MHL}^-$ zur Fokussierung in Betracht. Obwohl die Teilchen MH_3L^+ wahrscheinlich nur eine kurze Lebensdauer besitzen, ist das für die Fokussierung kein Nachteil, sondern eher günstig⁶⁾. Sie verändern sich entweder durch Protolyse allein: $\text{MH}_3\text{L}^+ \rightarrow \text{MH}_2\text{L} \dots$ oder durch Komplexzerfall: $\text{MH}_3\text{L}^+ (+ 2 \text{H}^+) \rightarrow \text{M}^{2+} + \text{H}_5\text{L}^+$. Beide Reaktionen führen zum gleichen Resultat, da sich ein äquivalentes Gemisch von M^{2+} , H_5L^+ in Bezug auf die Fokussierung wie MH_3L^+ verhält. Alle drei Teilchen wandern ja in derselben Richtung.

Mit diesen Vorstellungen können die folgenden Beobachtungen beschrieben werden:

1. Mit $\text{HCl}/\text{H}_3\text{X}/\text{Ac}^-$ ergibt Co^{2+} keine Doppelfokussierung und Cu^{2+} eine unvollständige, d. h. das Verhältnis $[\text{H}^3\text{X}]/[\text{Cu}]_t$ ist etwas grösser als 1. Co^{2+}

¹¹⁾ CH. M. COOK & F. A. LONG, J. Amer. chem. Soc. 80, 33 (1958), haben kinetische Argumente für die Existenz von NiH_3Z^+ mitgeteilt.

wird mit H_3X bei einfacher Fokussierung nicht innerhalb des linken pH-Sprungs ($H_2X^- \rightleftharpoons H_3X \rightleftharpoons H_4X^+$)⁸⁾ angereichert, während dies für Cu^{2+} gerade zutrifft.

2. Das Konzentrationsverhältnis $[H_4L]/[M]_i$ liegt bei H_4Z für Co^{2+} bei etwa 1,3, während es für Pb^{2+} mit einem 54mal und vor allem Cu^{2+} mit einem 310mal stabileren Z-Komplex sehr nahe bei 1 liegt. Alle drei Metalle werden bei der einfachen Fokussierung im Z-Gradienten innerhalb des linken pH-Sprungs ($H_3Z^- \rightleftharpoons H_4Z \rightleftharpoons H_5Z^+$) in der angegebenen Reihenfolge von rechts nach links nebeneinander fokussiert.

3. Für H_4CD sind die Verhältnisse fast gleich wie für H_4Z mit der Ausnahme, dass der Pb^{2+} -Komplex nur 5,8mal stabiler als der $CoCD^{2-}$ -Komplex ist¹²⁾. Dementsprechend ist die Substitution des Co^{2+} weniger vollständig als diejenige mit Cu^{2+} , dessen Komplex 250mal beständiger ist als $CoCD^{2-}$, vgl. Fig. 5,2 und 3.

4. Stellt man sich eine Fokussierung mit Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} im System HCl/Ac^- her, so kann man bei allmählichem Zusatz von H_3X nacheinander zuerst Fe^{3+} , dann Cu^{2+} und ganz unvollständig Pb^{2+} in eine 15 mm links liegende Linie überführen. Dasselbe geschieht mit H_4Z und H_4CD , wobei Pb^{2+} vollständig und Co^{2+} unvollständig mit in die linke Linie wandern. Dieser Fokus ändert seine Lage auch nicht bei normaler Fokussierung mit unbeschränktem Nachschub von Komplexen aus dem Kathodenraum. Durch die gestaffelte Überführung der Ionen in den linken Fokus ist eine neue, qualitativ auswertbare Möglichkeit gegeben, die ungünstige Trennung der im linken pH-Sprung fokussierenden Ionen zu umgehen. Auch der umgekehrte Versuch gelingt gut: Liegt ein Komplexen-Fokus mit beschränkter Komplexmenge von Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} vor, so lassen sich diese Ionen durch Zusatz von Fe^{3+} gestaffelt in den Acetat-Fokus überführen, wobei Co^{2+} zuerst verdrängt wird. Beide Möglichkeiten versprechen auch bei der kontinuierlichen Trennung interessant zu werden. Man kann dadurch eine ganze Anzahl von Ionen mit verschiedenen Stabilitätskonstanten sukzessive mit Komplexen titrieren, oder mit Fe^{3+} oder einem andern Ion aus dem schon gebildeten Komplex verdrängen, wobei jeweils die bereits titrierten oder verdrängten Ionen vom Rest abgetrennt werden. Hiermit scheinen praktisch beliebige Schnitte und somit Trennungen innerhalb von Gruppen ähnlicher Metallionen möglich zu sein.

Von einer Variation des Hilfskomplexbildners haben wir bis jetzt keinen Gebrauch gemacht, obwohl wir aus vielen Versuchen wissen, dass z. B. Chloracetat, Lactat, α -Hydroxy-isobutyrat und viele andere Anionen eine ähnliche oder bessere Wirkung als Acetat ausüben.

Bei dieser Arbeit sind wir unterstützt worden durch: Die *Jubiläumsspende für die Universität Zürich* bei der Beschaffung von Radioisotopen; Herrn Prof. P. KARRER und die *Schweizerische Studienkommission für Atomenergie* beim Einrichten eines Szintillationsmessplatzes; die Firma J. R. GEIGY AG mit Komplexbildnern. Allen diesen Stellen möchten wir für ihre Hilfe bestens danken.

¹²⁾ Stabilitätskonstanten: J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLÉN, *Stability Constants, part I*, London 1957.

SUMMARY

1. Focusing ion exchange as a method of separation of metal-ions, taking place in homogeneous solution in the presence of a complex-formation- and an electrical potential-gradient, is again confronted with heterogeneous ion-exchange and ionophoresis and the distinctions are stressed.

2. The phenomenon of "double-focusing", meaning the stationary existence of two lines of the same metal in the presence of two complexing agents (one of which is an amino-poly-acetic acid), offers a possibility for the estimation of μg - and ng -amounts of various metals, incl. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Y^{3+} , and heavy rare earths. This can not be realized with ordinary ion-exchange nor electrophoresis.

3. One of the lines of a double-focus, being located on the acid side of a pH-gradient, changes its intensity proportionally to the added amount of a chelating agent (NTA, EDTA, Chel CD). Macro-chelatometry, using external indicators, direct and substitution titrations of metal-traces on a filter-paper strip, are described. The method is more accurate than various micro-chemical procedures.

4. A phenomenological treatment of double-focusing is given.

Chemisches Institut der Universität Zürich

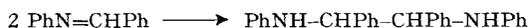
192. Macrocycles synthétiques.

I. Action du sodium sur les *o*, *o'*-polyméthylène-dioxy-bis-(benzylidène-anilines)¹⁾

par **R. Jaunin** et **R. Holl**

(25 VIII 58)

On sait que les aniles réagissent avec le sodium en milieu indifférent pour donner suivant les cas, soit l'amine secondaire correspondante, soit un produit de réduction bimoléculaire²⁾. A partir de la benzylidène-aniline, il se forme essentiellement le produit de réduction bimoléculaire, le dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthane²⁾³⁾:



Nous avons pensé qu'en partant de dianiles appropriés, il devait être possible d'utiliser cette réaction pour préparer des composés macrocycliques. Afin de vérifier cette hypothèse, nous nous sommes proposé d'étudier l'action du

¹⁾ Communication préliminaire: R. JAUNIN & R. HOLL, *Chimia* **11**, 312 (1957).

²⁾ W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL & A. THAL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **47**, 484 (1914); W. SCHLENK & E. BERGMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **463**, 281 (1928).

³⁾ R. JAUNIN, *Helv.* **39**, 111 (1956).