

226. Über elektrophoretische Ionenfokussierung¹⁾X²⁾ Die Analyse von Seltenen Erdgemischen

von Walter Friedli und Ernst Schumacher

(31. VIII. 61)

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit der Ausarbeitung einer raschen Analysenmethode für Spaltproduktgemische³⁾ war zuerst das Teilproblem der Analyse der leichten Seltenen Erden (SE) La bis Gd + Y zu lösen. Frühere Veröffentlichungen dieser Reihe enthielten Beispiele erfolgreicher Trennungen von SE-Paaren nach unserem Verfahren, z. B. La-Tb-Tm, La-Y-Tb-Tm, Ce^{III}-Pr^{III}. Wir zeigen im folgenden einen repräsentativen Ausschnitt eines umfangreichen Versuchsmaterials über die Analyse aller in Spaltproduktgemischen auftretenden SE unter Einschluss von Y und den meisten Yttererden. Vielfach erprobte Laborvorschriften werden mitgeteilt, und eine Liste macht auf alle uns bekannten Störungserscheinungen, sowie deren Ursache und Vermeidung aufmerksam. Schliesslich versuchen wir, die komplexchemischen Voraussetzungen der Trennung zu diskutieren.

Die *Fokussierung* und Trennung der SE_{aq}³⁺-Ionen wird durch Ionenwanderung in einem pH-pL-Gradienten längs des elektrischen Feldes erreicht. Der komplexbildende Ligand L ist Nitrilo-triacetat (NTA), Äthylendiamin-tetraacetat (EDTA), Glycoläther-Komplexon (DETA), oder es werden Kombinationen von NTA + EDTA eingesetzt. Der pH-Gradient wird durch geeignete Auftragsbedingungen und Zusätze von schwachen Basen in die Kathodenraumlösung, sowie durch bestimmte HCl-, HClO₄- oder HNO₃-Konzentrationen in der Anodenraumlösung eingestellt. Bei einigen Beispielen dient ein Metall-Ion als Komplexzerstörer. Gegenüber früheren Arbeiten erfolgte eine Weiterentwicklung des Trennapparates, die ein schnelles, sauberes Arbeiten und eine gleichförmigere Kühlung des Papierstreifens ermöglicht.

Die *Identifikation* der Seltenen Erden im Fokussierungsspektrum geschieht ausschliesslich mit Hilfe bestimmter radioaktiver Isotope, die durch *Neutronenaktivierung* entweder der Probe oder des getrockneten Trennstreifens nach der Fokussierung erzeugt werden. Anhand der charakteristischen Strahlungen (γ -Spektrum, β -Absorptionskurven), der Zerfallsgeschwindigkeit und der Intensität (Vergleich mit Standard)

¹⁾ Wir verwenden in Zukunft den Namen «elektrophoretische Ionenfokussierung» für unser Trenn- und Analysen-Verfahren. Die frühere, von verschiedenen Autoren übernommene Bezeichnung «fokussierender Ionenaustausch» hat zu Verwechslungen und Missverständnissen in bezug auf Trennvorgänge an heterogenen Ionenaustauschsystemen Anlass gegeben.

²⁾ E. SCHUMACHER & W. FRIEDLI, Helv. 43, 1706 (1960): Über fokussierenden Ionenaustausch IX. Herstellung trägerfreier Aktivitäten von ⁹⁰Y, ¹⁴⁰La und ¹⁴⁴Pr aus Spaltprodukten in hoher radiochemischer Reinheit. (Im Titel dieser Arbeit steht irrtümlicherweise ⁹⁰Sr statt ⁹⁰Y; vgl. Errata, Helv. 43, 2256 (1960).)

³⁾ Vgl. E. SCHUMACHER & H. J. STREIFF, Helv. 41, 841 (1958), und eine demnächst erscheinende Arbeit von FRIEDLI & SCHUMACHER.

der lokalisierten Aktivitäten lässt sich die qualitative Analyse, die Ermittlung der Reinheit der Komponenten und ihre quantitative Analyse in *einem* Versuch erreichen. Diese Möglichkeit besteht bei keiner anderen Identifizierungsmethode gleichzeitig oder mit vergleichbarer Empfindlichkeit und drängt sich im Hinblick auf die radiochemische und geochemische Anwendung unserer Resultate auf. Bei diesen Problemen gibt es heute eine Reihe wissenschaftlich relevanter Fragestellungen, so dass wir uns methodisch darauf konzentriert haben.

Die *Gesamtmenge* des Trenngutes beträgt bei normaler Breite des Papierstreifens von 1 cm maximal 10 mg. Für die vollständige Analyse, Reinheitsprüfung und quantitative Bestimmung eines SE-Gemisches reicht jedoch eine Gesamtmenge von 10^{-8} g aus, wobei die einzelnen Komponenten im Durchschnitt mindestens in der Menge von 10^{-10} g (Ce $> 10^{-9}$ g, Eu, Dy $> 10^{-13}$ g) vorhanden sein müssen und eine Neutronenquelle von 10^{14} n [cm $^{-2}$ s $^{-1}$] bei einer Bestrahlungszeit von 10 Std. vorausgesetzt wird⁴). Bei der Analyse von Spaltproduktgemischen oder anderen nahezu trägerfreien Aktivitäten gelten natürlich diese Beschränkungen der Menge nicht.

Die *Dauer der Analyse* lässt sich aus den folgenden typischen Angaben ersehen:

Vorbereitung des Trennstreifens (Auftragen des Trenngutes, der Anoden- und Kathodenraumlösungen)	30 s
Ionenfokussierung 500 V Spannungsdifferenz	5–10 min
1000 V Spannungsdifferenz	3– 6 min
Trocknung	30 s
Trennung allein	4–11 min

Identifizierung und halbquantitative Reinheitsprüfung der getrennten Komponenten:

Radiogramm aktivierter Proben	5 s – 6 min
Autoradiogramm aktivierter Proben je nach Intensität	5 min – 1 h.

Eine Kontrolle der Identifizierung und der quantitativen Reinheitsprüfung bietet bei jeder Komponentenlinie die Aufnahme des γ -Spektrums (je nach Intensität, Isotop und Registriermethode 5 s – 1 h), der β -Absorptionskurve oder der Zerfallskurve. Hieraus ergeben sich detaillierte Informationen, deren Gewinnung grösseren Zeitaufwand erfordert. Die Identifikation der Linien ist jedoch bereits nach Aufnahme des Radiogramms auf Grund der Trennbedingungen eindeutig. Falls die Neutronenaktivierung erst nach erfolgter Trennung inaktiver SE-Gemische auf dem Papierstreifen geschieht, so ist die Trennzeit für die Identifizierung auch kurzlebiger Isotope belanglos.

Die wichtigsten Anwendungen der SE-Analyse betreffen heute die Geochemie der Seltenen Erden und ihrer Isotope sowie die SE-Metallurgie, vor allem die Kontrolle von Anreicherungs- und Trennverfahren und die Reinheitsprüfung getrennter SE. Unsere Ergebnisse stellen in bezug auf den zeitlichen Aufwand der Analyse, die quantitativen Kontrollmöglichkeiten jedes Teilschrittes, die simultane Erfassung aller SE sowie die relative Einfachheit der Methodik einen Beitrag zu beiden Anwendungsgebieten dar.

⁴) Wegen der Empfindlichkeit von Neutronenaktivierungsanalysen vgl. z. B. W. WAYNE MEINKE, Anal. Chemistry 37, 792 (1959).

2. Ausgangsmaterialien, Trennapparatur, Identifizierung der getrennten Seltenen Erden und quantitative Bestimmung

21) *Reagenzien für die Trennung.* – Komplexbildner:

NTA: Analytisches Komplexon I (Nitrilo-triessigsäure) = H_3NTA (SIEGFRIED AG., Zofingen) wird in verd. Ammoniak gelöst und die Lösung auf die gelbe Farbe von Methylrot eingestellt, pH = 6,2 entsprechend $\{(NH_4)_2HNTA\}$; Stammlösung 0,3 M in Polythenflasche.

EDTA: Analytisches Komplexon II (Äthylendiamin-tetraessigsäure) = H_4EDTA (SIEGFRIED AG., Zofingen) wird in verd. Ammoniak gelöst und auf pH 3,5–4 eingestellt, entsprechend $\{(NH_4)_2H_2EDTA\} + \{(NH_4)H_3EDTA\}$; Stammlösung 0,3 M in Polythenflasche.

DETA: Ein Präparat von Sequestren DE⁵⁾ wird wie EDTA behandelt.

Lösungen zum Einstellen des pH-Gradienten:

Natriumacetat, Natriumchloracetat, Natriumdichloracetat, Natriumtrichloracetat: aus Handelsprodukten, oder die entsprechenden Ammoniumsalze aus analysenreinen Säuren durch Neutralisation mit Ammoniak.

Stammlösungen werden frisch bereitete und in Polythenflaschen aufbewahrt.

Essigsäure: 0,5 M Stammlösung.

Komplexzerstörerlösungen:

Salzsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure: je 0,5 M Stammlösungen.

Kupfernitrat: Stammlösung 0,2 M $\{Cu(NO_3)_2\}$.

22) *Trenngut.* – *Seltene Erden*: Über 99,9-proz. SE-Oxide der Firma LINDSAY CHEMICAL DIVISION, West Chicago (Illinois⁶⁾), werden in verdünnter Salpetersäure gelöst. Stammlösungen je nach Erde ca. 0,01–0,1 M.

Verwendete Radioisotope

SE	Radioisotope	Halbwertszeit	Strahlung	Empfindlichkeit pS
La	¹⁴⁰ La	40,0 h	β, γ	9,9
Ce	¹⁴³ Ce	33 h	β, γ	8,1
	¹⁴⁴ Ce	282 d	β, γ	Fission
Pr	¹⁴² Pr	19,2 h	β, γ	10,4
	¹⁴⁴ Pr	17,5 m	$\beta(\gamma)$	Fission
Nd	¹⁴⁷ Nd	11,3 d	β, γ	8,2
	¹⁴⁹ Nd	1,8 h	β, γ	9,0
Pm	¹⁴⁷ Pm	2,6 a	β	Fission
Sm	¹⁵³ Sm	47 h	β, γ	10,4
Eu	¹⁵² Eu	9,2 h (13a)	β, γ	12,2
Gd	¹⁵⁹ Gd	18 h	β, γ	9,2
Tb	¹⁶⁰ Tb	76 d	β, γ	8,8
Dy	¹⁶⁵ Dy	140 m	β, γ	12,4
Ho	¹⁶⁶ Ho	27,3 h	β, γ	10,8
Er	¹⁷¹ Er	7,5 h	β, γ	9,5
Tm	¹⁷⁰ Tm	120 d	β, γ	9,0
Yb	¹⁷⁵ Yb	100 h	β, γ	9,6
	¹⁷⁷ Yb	1,8 h	β, γ	9,6
Lu	¹⁷⁷ Lu	7 d	β, γ	11,2
Y	⁹⁰ Y	64,0 h	β	Fission

⁵⁾ Dieses Präparat wurde von der J. R. GEIGY AG., Basel, überlassen, wofür wir bestens danken. Es handelt sich um ein von dieser Firma synthetisiertes Komplexon mit einer Glykoldiäthyläther-Brücke zwischen 2 N-Atomen.

⁶⁾ Wir danken der LINDSAY CHEMICAL DIVISION, Chicago, für die Überlassung von 1 g Proben aller SE-Oxide.

Radioisotope: Die vorstehenden Radioisotope werden durch Neutronenaktivierung eingewogener SE-Oxide im Saphir-Reaktor des Eidgenössischen Institutes für Reaktorforschung in Würenlingen hergestellt⁷⁾.

Die Empfindlichkeit pS ist für eine Neutronenquelle von $10^{13} n[cm^{-2}s^{-1}]$ und eine Bestrahlungszeit von 10 h angegeben. Sie ist gleich dem negativen Logarithmus der Menge des Elementes in g, die unter diesen Bestrahlungsbedingungen eine Aktivität von 60 ipm des betreffenden Isotops nach Aufarbeitung und bei der üblichen Zählausbeute einer β -Zähleinrichtung (GEIGER-MÜLLER-Rohr) liefert⁴⁾. Die mit Fission angeschriebenen Isotope sind Uran-Spaltprodukte oder stammen von solchen: ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{90}Y , und werden aus Amersham, Buckinghamshire, England, bezogen. ^{90}Y ist bei allen Trennbeispielen trägerfrei, ^{144}Pr ist es bei einigen Versuchen, bei denen $Ce + Pr$ eingesetzt wird.

23) *Apparatur für elektrophoretische Ionenfokussierung.* – Fig. 1 zeigt ein dreiteiliges Trennsystem aus Polyvinylchlorid, in dem drei Gradientensysteme unabhängig nebeneinander vorliegen und gleichzeitig zur Fokussierung verwendet werden können. Die kleinen Elektrodenraumgefässe sind wie früher⁸⁾ über getränkte Filterkartonbrücken mit dem Trennraum verbunden. Dieser besteht aus einer $40 \times 120 \times 28$ mm³ grossen Kammer, deren Seitenwände mit einer Wasserkühlung für die Kühlflüssigkeit CCl_4 versehen sind. Der Papierstreifen von maximal 20 mm Breite und 14 cm Länge wird in einem Polyvinylchlorid-Bügel zwischen geschlitzten Teflonstangen gehalten. Den beladenen Bügel steckt man in zwei Bohrungen am Boden des Trennraumes, wobei sich die benetzten Streifenenden von selbst an die Filterkartonbrücken anlegen und damit den elektrischen Kreis schliessen. In diesem neuen Trennsystem stehen die Papierstreifen *senkrecht* im Kühlbad, wodurch eine gleichmässige Konvektionskühlung erzielt und die früher bei horizontaler Lagerung aufgetretene Bildung haftender Gasblasen vermieden wird. Dafür erfordert dieses System eine sorgfältigere Benetzung des Papierstreifens, damit hydrodynamische Störungen unterbleiben, vgl. S. 1849. Die Elektroden bestehen aus Batteriekohlestiften oder, bei spurenanalytischen Arbeiten, aus Platin. Eine durchsichtige, oben offene Polyvinylchlorid-Haube wird seitlich an die Ventilation einer Kapelle angeschlossen. Ein schwacher Luftstrom verhindert so das ständige Einatmen von CCl_4 -Dampf⁹⁾. Das elektrische Speisegerät liefert Gleichstrom von maximal 750 V/120 mA und vermag gleichzeitig drei bis sechs Trenneinheiten zu speisen. Von diesen ist jede einzeln schaltbar. Für höhere Spannungen bis 1600 V wird gelegentlich ein Röhrengleichrichter herangezogen.

24) *Identifikation der getrennten Seltenen Erden.* – Die durch Neutronenaktivierung gewonnenen SE-Aktivitäten sind nach der Trennung in charakteristischen Linien, dem Ionenfokussierungsspektrum, längs des Papierstreifens verteilt. Das Material haftet während und nach der Trocknung verlässlich auf dem Filterpapier, so dass selbst bei der (vorsichtigen) Manipulation unbedeckter Streifen keine Kontaminations- oder Verlust-Gefahr besteht. Für alle Messoperationen werden aber beidseitig und an den Rändern überstehende dünne Haftfolien (z. B. scotch tape) angebracht. Diese Abdeckung und das Papier bewirken eine Absorberdicke von einigen mg/cm² für die β -Strahlung.

Radiograph: Die Lokalisierung, Intensitäts- und Trennschärfe-Bestimmung der SE-Linien im Fokussierungsspektrum geschieht durch einen Radiographen, vgl. Fig. 2 und 3. Der Papierstreifen wird zwischen zwei Haftfolien auf einen 25 mm \varnothing Bleizylinder aufgeklebt, der sich, an seiner Achse durch einen Synchronmotor angetrieben, unter einem 0,5 mm breiten Spalt vorbeidreht. Ein darüber angebrachtes GEIGER-MÜLLER-Zählrohr oder ein $\{NaI\}(TI)$ -Szintillationsdetektor registrieren die Strahlung unter dem Spalt. Ein Ratemeter gibt die integrierte Impulsrate an einen Schreiber weiter. Der Zylinder dreht sich normalerweise mit einer Periode von 6 min. Für kurzlebige Isotope mit $T_{\frac{1}{2}} \leq 1$ min kann der Motor ausgewechselt werden. Die rascheste Registrierung, die wir realisieren können, dauert 6 oder 12 s, wobei die Zeitkonstante des

⁷⁾ Wir möchten dem REAKTORINSTITUT, insbesondere den Herren PD. Dr. P. BAERTSCHI, Dr. P. SCHMID, Dr. P. TEMPUS und H. HÜGLI für die vielfachen Aktivierungen bestens danken.

⁸⁾ E. SCHUMACHER & H. J. STREIFF, *Helv. 41*, 1774 (1958).

⁹⁾ Wir danken den Herren E. BÜHLER und A. FRAEFEL für die Ausführung der Konstruktion des Apparates und für Mithilfe beim Entwurf. Unser neuer Trennapparat mit der abgebildeten elektrischen Speiseeinheit wird von der Firma METROHM AG., Herisau, hergestellt.

Ratemeters 0,1 s beträgt und ein Kathodenstrahloszillograph statt des Schreibers verwendet wird. Sie ist natürlich nur bei genügend aktiven Proben einzusetzen.

Der Untergrund zwischen den Linien des Radiogrammes ergibt wegen des unvollständigen Auflösungsvermögens des Spaltsystems, besonders bei starken γ - und β -Strahlern, kein absolutes Mass für die Trennschärfe. Die Linienhöhe oder besser die Fläche unter den Maxima sind jedoch proportional der Aktivität und somit ein Konzentrationsmass. Anhand eines Goniometers am Radiographen lassen sich die registrierten Maxima auf ± 1 mm genau auf dem Streifen lokalisieren. Eine Schublade mit Al-Absorboren zwischen Zählrohr und Spalt (Fig. 3) erlaubt die Aufnahme

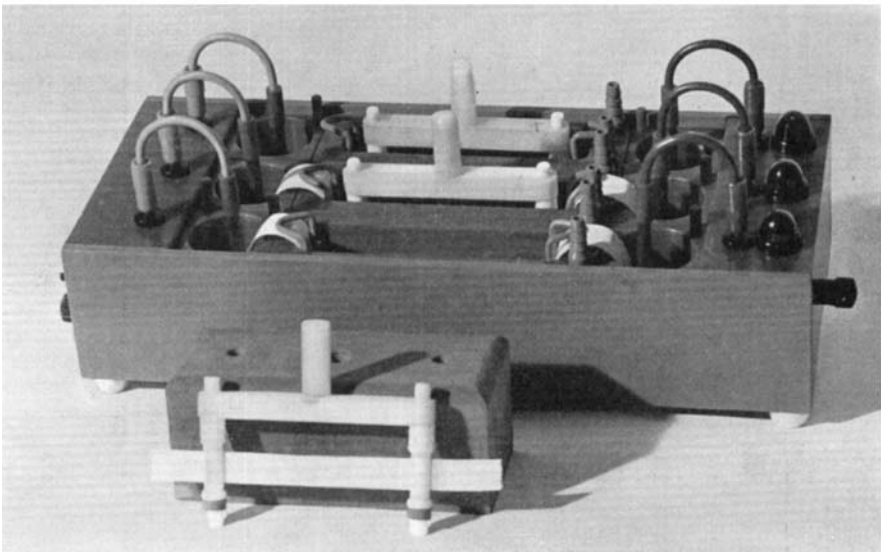
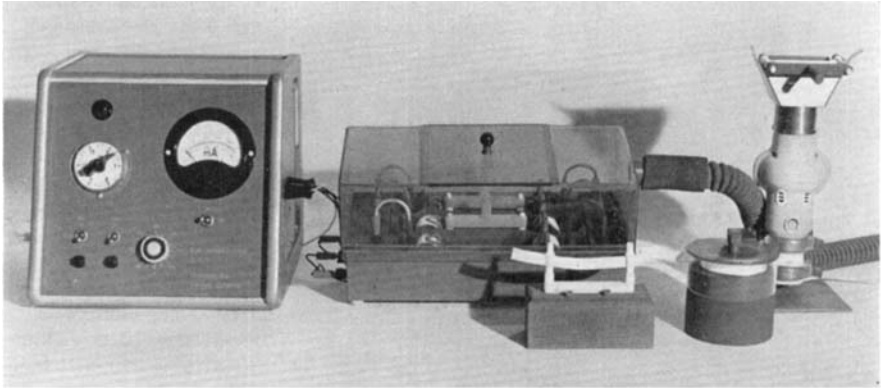


Fig. 1a (oben). *Apparatur für elektrophoretische Ionenfokussierung*

Trennapparat mit Absaughaube (Mitte), elektrisches Speisegerät (links), Föhn mit Aufsatz zur Trocknung der Papierstreifen (rechts) und Bügel mit Vorratsrolle des Papierbandes (Vordergrund).

Fig. 1b (unten). *Trennapparat mit drei Trenneinheiten, bestehend aus Kathodenraum mit Elektrode, Kühlbad (Mitte) und Anodenraum mit Elektrode; dazwischen Filterkartonbrücken.*

Im Vordergrund Bügel mit Papierstreifen von 12 mm Breite beladen, der, wie in der zweiten und dritten Einheit sichtbar, in das Kühlbad eingesteckt wird. Der ganze Apparat ist aus Kunststoff hergestellt. Die Halterungen des Bügels bestehen aus Teflon, was für spurenanalytische Arbeiten unerlässlich ist. Die Flüssigkeiten sind auf der Figur nicht eingezeichnet.

von β -Absorptionskurven. Durch automatische Repetition der Registrierung werden Zerfallskurven von Isotopen aufgenommen.

Autoradiographien: Bei dieser Arbeit hat die Autoradiographie der Trennstreifen wieder wichtige Informationen geliefert. Man erfährt über die Trennschärfe und die Radioaktivitätsverteilung, evtl. über Störungen des Fokussierungsspektrums, mehr als mit dem Radiographen.

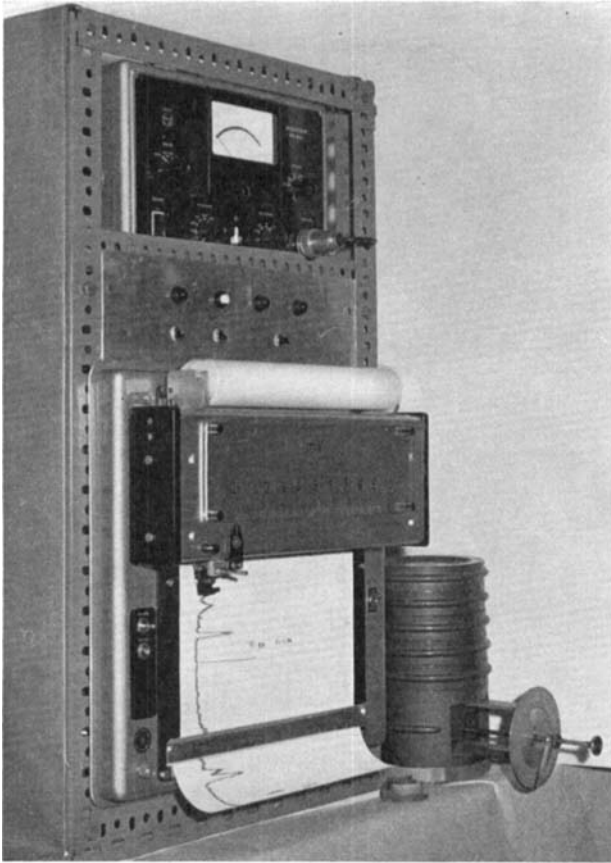


Fig. 2. Radiograph zur Aufnahme der Radioaktivitätsverteilung auf dem Papierstreifen nach Ionenfokussierung

Rechts im Bleigehäuse befindet sich auf einer Achse ein Bleizylinder (eben noch nicht ganz hineingefahren), auf den der Streifen geklebt wird. Die Achse wird hinten (nicht sichtbar) über eine magnetische Kuppelung an einen Synchronmotor angeschlossen und trägt vorne einen Zeiger über einem Goniometer. Über dem Zylinder ist die Al-Absorber-Schublade zu sehen. Im Bleiturm darüber befindet sich das β -Zählrohr (Endfenster- oder Proportional-Zählrohr). Das PHILIPS-Ratemeter PW 4041 und ein mV-Schreiber stellen die Registriereinrichtung dar. Bei normaler Registriergeschwindigkeit wird das Fokussierungsspektrum etwa 1,5-mal vergrößert. (Es wird gerade das Radiogramm der Fig. 24 einen Tag nach der Trennung registriert: Eu, Tb, Dy, Tm; man erkennt, dass die Dy-Aktivität zwischen dem breiteren Tb- und schmalen Tm-Maximum verschwunden ist.)

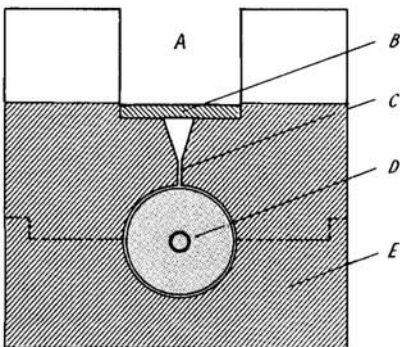


Fig. 3. Schematischer Schnitt durch den Bleieinsatz mit dem Probenzylinder von Fig. 2

A Zählrohrraum; B Absorber-Schublade; C Spalt $0,5 \times 15$ mm, 5 mm hoch; D Bleizylinder 25 mm $\varnothing = 78$ mm Umfang für die Ionenfokussierungsstreifen; E Bleikammer, die anstelle des Probengestells in das PHILIPS-Bleigehäuse eingeschoben wird.

Dafür sind Mengenschätzungen anhand der Schwärzungen nur ungenau. Die Ionenfokussierungs-Streifen werden auf die Packung der RÖNTGEN-Filme 9×12 ILFORD «Ilflex», Schichtseite, aufgeklebt. Darauf legt man den Film zwischen zwei Bleiplatten und exponiert je nach Aktivitätspegel, der aus dem Radiogramm entnommen wird, 1' bis 15'. Die Papierkopien werden auf Lupex Hart Papier derart ausgeführt, dass der visuelle Eindruck des Films sich mit demjenigen der Kopie möglichst deckt. Die Reproduktion der Autoradiogramme im Druck ist mit dem teilweisen Verlust der feineren Gradation verbunden.

Identifikation durch Isotopenverdünnung: Der Zusatz von (gemessenen) Aktivitäten einzelner SE-Isotope bei aufeinanderfolgenden Ionenfokussierungs-Trennungen der gleichen Probe ergibt eine einfache Möglichkeit der Identifikation, vgl. Fig. 27. Die Messung des Aktivitätsverhältnisses vor und nach der Zugabe, z. B. im Radiogramm, erlaubt ausserdem eine quantitative Bestimmung einzelner Komponenten durch eine Art Isotopenverdünnungsanalyse, worauf (S. 1836) zurückzukommen ist.

Zerfallskurven: Abschnitt 3 zeigt verschiedene Analysenbeispiele, bei denen zu einem oder mehreren späteren Zeitpunkten das Radiogramm wiederholt wurde. Anhand der bekannten Halbwertszeiten oder Zuwachsraten von Tochterisotopen ist derart sowohl eine Identifikation wie eine Reinheitsprüfung bestimmter SE-Linien möglich. Durch Ausschneiden der Linien und genaues Auszählen der getrennten Aktivitäten kann man ihre radiochemische Reinheit in quantitativ zuverlässiger Weise bestimmen. Da die Neutronenaktivierung nach Vergleich mit einem Standard (vgl. S. 1836) die spezifische Radioaktivität festzulegen erlaubt, ist mit der radiochemischen Reinheit auch die analytische Reinheit der inaktiven Hauptmenge der SE-Komponenten bekannt.

β -Absorptionskurven: Die Schwächung jeder SE-Linie im Radiogramm bei der Aufnahme mit verschiedenen Al-Absorbern ist charakteristisch für die emittierte β -Strahlung und somit eine rasche Identitätskontrolle und Reinheitsprüfung.

γ -Spektrum: Die SE-Aktivitäten zeigen linienreiche γ -Spektren, die sich ausgezeichnet zur Identifikation und quantitativen Reinheitsprüfung eignen. Während dies für das schwierigere Problem der Identifikation aller Spaltproduktaktivitäten wesentlich ist, haben wir in dieser Arbeit die γ -Spektroskopie nur gelegentlich herangezogen. Das verwendete Einkanal- γ -Spektrometer mit einer {NaI}(Tl)-Szintillationssonde der PHILIPS AG. kann auf die folgende Weise eingesetzt werden:

1. Aufnahme der γ -Spektren ausgeschnittener, durch Radiogramm lokalisierter Linien: Identifikation und Reinheitsprüfung.

2. Kombination des Radiographen mit dem γ -Spektrometer. Das Radiogramm wird bei einigen charakteristischen Kanalhöhen des Diskriminators aufgenommen, wodurch sich in einem Vielkomponenten-Ionenfokussierungs-Spektrum bei genügend kleiner Kanalbreite jeweils nur eine oder zwei bestimmte Linien abzeichnen. Man kann damit bei genügend hohem Auflösungsvermögen des Spaltsystems des Radiographen die Verteilungskurve jeder Aktivität unabhängig von den anderen registrieren. Voraussetzung für eine speditive Erhebung dieser Befunde ist eine genügend hohe Aktivität.

25) *Quantitative Bestimmung der getrennten Seltenern Erden.* – Die quantitative Bestimmung fast aller SE nebeneinander ist bei relevanten geochemischen Fragestellungen stets ein spurenanalytisches Problem. Auf dieses haben wir uns bei dieser Arbeit methodisch konzentriert. Bei der SE-Metallurgie hat man grosse Mengen von Gemischen und kann sich konventionellerer Analysemethoden¹⁰⁾ bedienen, obwohl sich unsere Methode auch für rasche Routineanalysen vorteilhaft einsetzen lässt, sofern eine Reaktorstation für die Aktivierung in der Nähe ist. Besonders im Hinblick auf die Isotopengeochemie der SE¹¹⁾ wünscht man ausser der Trennung der

¹⁰⁾ Ein neuer Vorschlag dazu stammt von G. BRUNISHOLZ & J. P. QUINCHE, *Chimia* 14, 343 (1960), und R. MORET & G. BRUNISHOLZ, *ibid.* 15, 313 (1961), ein Vorschlag welcher allerdings nach unserer Nachprüfung (zusammen mit Herrn W. TRUEB) zu optimistische Genauigkeitsangaben macht und bei Konzentrationsunterschieden zweier benachbarter Erden um mehr als den Faktor 10 systematische Fehler aufweist und für die Spurenanalyse in der gegenwärtigen Form nicht geeignet ist. Weitere Vorschläge: F. CLANET, *J. Chromatogr.* 5, 356 (1961); I. FIDELIS & S. SIEKIERSKI, *ibid.* 4, 60 (1960); 5, 161 (1961).

¹¹⁾ E. SCHUMACHER, *Colloquium Spectroscopicum Internationale VIII*, 29 (1959).

SE quantitative Angaben über die Reinheit der Komponenten und über ihr Häufigkeitsverhältnis zu erhalten. In bezug auf die quantitative Bestimmung wird bei geochemischen Anwendungen eingegangen, so dass die folgende Skizzierung hier genügt:

1. Bei der Neutronenaktivierung eines SE-Gemisches sind bei festgelegter Bestrahlungszeit und konstantem Neutronenfluss des Reaktors die Komponentenaktivitäten je proportional der Menge des Elementes. Nach Aufnahme des Radiogrammes können die einzelnen Linien jeweils auf einen konstanten Aktivierungsquerschnitt und Sättigungsfaktor reduziert und mit dem bekannten Massenspektrum auf die Elementmenge umgerechnet werden. Daraus ergibt sich das Mengenverhältnis. Bei Zugabe einer einzigen abgemessenen Standardsubstanz, z. B. einer in der Probe fehlenden SE, lässt sich das relative Mengenspektrum auf ein absolutes umrechnen. Das skizzierte Verfahren ist zeitraubend und nur richtig, wenn der Neutronenfluss zeitlich konstant ist. Ausserdem sind die Aktivierungsquerschnitte der Elemente nicht sehr genau bekannt und vom Neutronenenergiespektrum am Aktivierungsort abhängig.

2. Man verwendet daher zweckmässig interne Standards wie bei anderen Anwendungen der Neutronenaktivierungsanalyse¹²⁾. Es wird ein Standardgemisch aus reinen SE eingewogen und davon ein Aliquot mit den Analysenproben aktiviert. Durch Vergleich des Standard-Radiogrammes mit dem Analysen-Radiogramm ist die quantitative Analyse auf etwa $\pm 5\%$ genau für alle Komponenten möglich bei Gesamt Mengen von $> 10^{-8}$ g. Eine genauere Bestimmung wird durch Ausschneiden und Auszählen der einzelnen Linien erhalten.

3. Einzelne SE im Ionenfokussierungs-Spektrum werden durch «Isotopenverdünnung» bestimmt. Eine gewogene Menge des Elementes wird unter den gleichen Bedingungen wie die Probe aktiviert. Davon fokussiert man dann ein gemessenes Aliquot unter den gleichen Bedingungen wie die Probe oder gibt es besser der Probe bei und wiederholt deren Ionenfokussierung. Das Verhältnis α der Aktivitäten der Linie vor und nach der Zugabe liefert die Menge P der betreffenden SE in der Probe: $P = \alpha S / (1 - \alpha)$, wobei S die Menge des zugegebenen Aliquots bedeutet.

Diese Verfahren sind wohlbekannt¹²⁾, so dass der quantitativen Anwendung unserer SE-Analyse keine Probleme erwachsen.

26) *Neutronenaktivierung nach Ionenfokussierung.* – Bei spurenanalytischen Arbeiten oder grösseren Anzahlen von Routineanalysen mag es zweckmässig sein, die Fokussierungen zuerst mit dem inaktiven Material herzustellen. Dadurch wird das analytische Labor «inaktiv». Die Papierstreifen werden zusammen mit Standardstreifen am gleichen Ort des Reaktors bestrahlt, hierauf mit Haftfolien abgedeckt und ausgewertet. Man hat es in diesem Fall auch bei der Auswertung nicht mit offenen Aktivitäten zu tun, so dass besondere radiochemische und Schutz-Einrichtungen für unsere SE-Analysenmethode unnötig sind.

Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Reagenzien oder das Filterpapier keine leicht aktivierbaren Elemente enthalten. Dies ist der Fall für die

Anodenraumlösung: HNO_3 statt HCl oder HClO_4 .

Kathodenraumlösung: Nur Ammoniumsalze der Komplexbildner und Ersatz der Chloressigsäuren durch Fluorressigsäuren.

Trenngut: Nitrate der SE.

Papier: Mit Fluorwasserstoff gewaschenes, aschefreies Papier.

Die Auswertung ist identisch mit der oben unter 24) und 25) erwähnten.

3. Ergebnisse der Ionenfokussierung von Gemischen Seltener Erden anhand von Radiogrammen, Autoradiogrammen und anderen Auswertemethoden

31) *Experimentelle Methodik der Ionenfokussierung von Seltenern Erden.* – Im folgenden wird die radiochemische Arbeitstechnik nicht erwähnt, die bei der Behandlung offener Aktivitäten nötig ist. Die Übertragung des Vorgehens bei inaktiven Proben auf das für aktive gültige gehört zur Standardpraxis der Radiochemie¹³⁾.

¹²⁾ Bibliographie zur Neutronenaktivierungsanalyse bis 1957: D. GIBBONS, B. A. LOVERIDGE & R. J. MILLETT, A.E.R.E. I/R 2208; seither: W. W. MEINKE, Übersichtsartikel, Anal. Chemistry 28, 736 (1956); 30, 686 (1958), sowie 32, 104 R (1960).

¹³⁾ Monographien neueren Datums z. B. R. LINDNER, Kern- und Radiochemie, Springer, 1961.

Vorbereitung der Probe: Die wässrige Nitratlösung der SE soll möglichst kleine Mengen von Inertsalzen enthalten. Die Gesamtkonzentration der SE darf 0,5M und die überschüssige HNO_3 -Konzentration diejenige der Anodenraumlösung nicht überschreiten. Wenn die Säurekonzentration zu gross sein sollte, gibt man eine äquivalente Menge von mit Acetat beladenem Anionentauscherharz, z. B. Dowex 1, zu und pipettiert ab.

Vorbereitung des Papierstreifens: Aus der staubfrei aufbewahrten Rolle des 1–2 cm breiten Filterpapieres (in Faserrichtung zerschnitten, je 10 m Band enthaltende Rollen, Nr. 2043 a, b der Firma SCHLEICHER & SCHUELL) wird der Bügel, Fig. 1, ohne Berührung mit der Hand beschickt. Auf beiden Seiten des Bügels lässt man 2 cm des Bandes vorstehen. Nun trägt man mit einer Glaskapillaren (ohne Anritzen des Papiers, was z. B. durch einen eingelegten Baumwollfaden verhindert wird) oder mit einer Lambda-Pipette durch gleichmässiges Streichen quer zum Papierband eine ungefähr 1 cm breite feuchte Zone auf. Der Auftragungsort hängt von der Zahl der erwarteten Komponenten und von der Bewegungsrichtung des Gradientensystems während der Fokussierung ab und wird jeweils bei den Analysenbeispielen angegeben. Das Befeuchten mit den Anoden- und Kathodenraumlösungen erfolgt mit Hilfe von Filterkartons etwa derselben Breite wie das Papierband in der Weise, dass man zuerst bei der Halterung ansetzt und dann langsam gegen die Trenngutzone, aber nur bis auf 2 mm davor, streicht. Die verbliebene trockene Zone wird in einigen Sekunden durch die kapillare Wirkung der Papierfasern überbrückt. Schliesslich befeuchtet man noch die vorstehenden Enden des Papiers und kontrolliert, ob die Papierbahn in der Halterung ebenfalls Elektrolytlösung trägt. Die ganze Operation wird in kurzer Zeit einfache Routine. Sie soll bei korrekter Ausführung zu einem gleichmässig feuchten, jedoch nicht nassen Papierband führen. Dieses sitzt leicht gespannt in der Halterung.

Ausführung der Fokussierung: Der Bügel wird in den Kühltrog eingesteckt und der Flüssigkeitskontakt mit den Papierbrücken (Karton SS 2071) kontrolliert (evtl. mit Glasstab nachhelfen). Dann schaltet man die Trenneinheit ein und wählt die Spannung so hoch wie möglich, reguliert jedoch derart, dass der Strom dauernd unterhalb 20 mA bei 1 cm Breite des Bandes bleibt. Nach 3–10 min je nach Bedingungen nimmt man den Bügel heraus und trocknet sofort bei *horizontaler* Lage des Bandes mit Warmluft von unten über einem Föhn. Sobald der Streifen zwischen den Halterungen trocken ist, wird er herausgeschnitten und dann nach 24)–26) ausgewertet.

Bemerkungen: Als Träger für die analytische Ionenfokussierung hat sich bisher nur Filterpapier bewährt. Glasfaserpapier ist zu brüchig, Polyester- oder Polyvinylchlorid-Faserpapiere benetzen sich im CCl_4 -Bad nicht genügend mit Wasser. Dünnschicht-Plättchen mit SiO_2 -aq-Gel oder anderen Trägern halten der enormen Wärmedissipation nicht ohne Aufblättern stand. Dasselbe trifft für Agar-, Stärke- und andere Gele zu.

32) *Gradientensysteme.* – Wie in früheren Arbeiten erwähnt wurde¹⁴⁾, muss der pH-pL-Gradient sorgfältig geformt werden, wenn Komponenten mit nur kleinen Unterschieden in der Komplexstabilität fokussiert und getrennt werden sollen. Wegen der Teilnahme der den Gradienten aufbauenden Elektrolyte an der Ionenwanderung – Mineralsäure im Anodenraum, Komplexe im Kathodenraum – und der sich dadurch im System dauernd abspielenden Protonenübertragungen ist es nicht möglich, die sich einstellende Konzentrationsverteilung aus den vorgegebenen Komponenten zu berechnen (schon in Abwesenheit chemischer Reaktionen ist dies kaum realisierbar). Die unten dargestellten Analysenergebnisse sind deshalb durch Variation der Zusammensetzung hauptsächlich der Kathodenlösung gewonnen worden. Die Einfachheit der Zusammensetzung der Lösungen täuscht vielleicht darüber hinweg, dass eine grosse Arbeit nötig war, gleichzeitig gute Trennbedingungen für *alle* SE zu finden, während sich dies für einzelne SE-Paare mit unserer Methode schon nach wenigen Versuchen realisieren lässt. Natürlich liegt der Variation der Kathodenlösungsbestandteile ein definierter Plan zugrunde, der auf die von SCHUMACHER & STREIFF¹⁴⁾ ermittelte pH-Verteilung längs des Papierbandes zurückgeht, vgl. S. 1853. Da die Trennung aber auf kleine Variationen dieser Verteilung empfindlich anspricht, mussten die Konzentrationsabstufungen von schwachen Basen-Zusätzen in der Kathodenlösung empirisch gefunden werden.

Anodenlösung: 0,1–0,5M HCl, HNO_3 oder HClO_4 , meist 0,3M. Die Konzentration ist nicht kritisch, ausser bei den schwersten Yttererden.

¹⁴⁾ E. SCHUMACHER, *Helv.* 40, 2322 (1957); *id.* & H. J. STREIFF, *Helv.* 41, 824 (1958); siehe auch ²⁾.

Kathodenlösung (mit NTA ist das Anion NTA^{3-} , mit EDTA das Anion EDTA^{4-} symbolisiert):

Leichte SE: (1) 0,15M $\{(\text{NH}_4)_2\text{HNTA}\}$; 0,15M $\{\text{CH}_2\text{ClCOO}(\text{NH}_4)\}$; 0,20M $\{\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)\}$;
+ Essigsäure bis pH 5.

oder (2) 0,30M $\{(\text{NH}_4)_2\text{HNTA}\}$; 0,30M $\{\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)\}$.

oder (3) 0,10M $\{(\text{NH}_4)_2\text{HNTA}\}$; 0,10M $\{\text{CCl}_3\text{COOH}\}$; 0,20M $\{\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)\}$.

Schwere SE: (4) 0,06M $\{(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}\}$; 0,20M $\{\text{CCl}_3\text{COOH}\}$; 0,26M $\{\text{CH}_2\text{ClCOONa}\}$; 0,37M $\{\text{CH}_3\text{COONa}\}$.

oder (5) 0,10M $\{(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}\}$; 0,10M $\{(\text{NH}_4)_2\text{HNTA}\}$; 0,20M $\{\text{CCl}_3\text{COO}(\text{NH}_4)\}$;
 $\{\text{CHCl}_2\text{COOH}\}$.

33) *Ergebnisse der qualitativen Analyse von Gemischen Seltener Erden.* – Wir können im folgenden nur einen kleinen Ausschnitt des vorliegenden Versuchsmaterials zeigen. Die Fig. 4 bis 26 führen Radiogramme, Autoradiogramme und Abfallkurven von getrennten Gemischen vor, während die Fig. 27 am Beispiel La, Pr, Sm Radiogramme, Autoradiogramme, γ -Spektren und Halbwertszeit als Kontrolle demonstriert. Diese Kontrollen sind auch bei vielen anderen Trennungen durchgeführt worden, um Sicherheit in der Interpretation der Radiogramme und Autoradiogramme zu gewinnen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der auf den verschiedenen Figuren gezeigten Gemische.

Übersicht der auf Fig. 4–27 gezeigten Gemische

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Komplexbildner
Fig. 4	La	Ce	Pr														NTA
5		Ce	Pr	Nd													NTA
6		Ce	Pr		Pm		Eu										NTA
7						Sm	Eu										NTA
8				Nd					Gd								NTA
9	La		Pr				Eu										NTA
10				Nd		Sm											NTA
11									Gd		Dy						EDTA
12		Ce	Pr	Nd					Gd	Tb							NTA
13											Dy	Ho	Er				EDTA
14											Dy				Yb		EDTA
15														Tm	Lu		DETA
16	La	Ce	Pr			Sm	Eu										NTA
17	La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu										NTA
18		Ce	Pr				Eu			Tb				Tm			NTA
19	La		Pr			Sm	Eu	Y		Tb				Tm			EDTA
20	La	Ce	Pr			Sm	Eu	Y		Tb				Tm			NTA
21	La		Pr	Nd		Sm	Eu		Gd								NTA
22	La		Pr			Sm		Y		Tb				Tm			NTA
23	La		Pr	Nd		Sm		Y		Tb				Tm			NTA
24							Eu			Tb	Dy						NTA + EDTA
25							Eu			Tb	Dy	Ho		Tm			NTA + EDTA
26							Eu			Tb	Dy	Ho		Tm	Lu		NTA + EDTA
27	La		Pr			Sm											NTA

Man findet jedes SE-Paar mindestens einmal, mit Ausnahme von Pm/Sm, (Y/Gd) und Yb/Lu; bei ähnlichen Gemischen können die Reproduzierbarkeit der Ionenfokussierungs-Spektren und eine Reihe weiterer Phänomene gezeigt werden, welche von den speziellen Analysenbedingungen abhängen (vgl. die Figurenunterschriften, welche teilweise kurze Kommentare zu den Beobachtungen enthalten).

Die wesentlichsten Folgerungen, welche mit dem ganzen uns zur Verfügung stehenden Versuchsmaterial in Übereinstimmung stehen, sind:

7) Mit NTA lassen sich die leichten SE von La bis Gd besser trennen als mit EDTA; der Grund dafür liegt teilweise im Fokussierungsmechanismus, teilweise in der leichteren Formbarkeit des pH-Gradienten, was mit der grösseren Löslichkeit von H_3NTA zusammenhängen dürfte, vgl. Abschnitt 5.

2) Ein Vergleich von Fig. 19 und 20 macht auf den eben erwähnten Sachverhalt aufmerksam, zeigt aber weiterhin, dass Y, Tb, Tm mit NTA nur schlecht oder nicht voneinander geschieden werden, wohl aber mit EDTA. Daraus ergibt sich dann die Notwendigkeit, für benachbarte Yttererden (Fig. 24–26) ein Gemisch von NTA mit EDTA einzusetzen, falls die leichten SE ebenfalls abgetrennt werden sollen, was mit EDTA allein wieder schlecht geht.

3) Die übrigen Bestandteile der Kathodenlösungen sind für eine zweckmässige Form des pH-Gradienten in abgewogenen Mengenverhältnissen nötig. Es ist durchaus möglich, dass mit EDTA evtl. unter NTA-Zusatz bei Verwendung längerer Papierstreifen und noch feiner abgestuftem pH-Verlauf sich alle SE simultan trennen lassen. Wir sind mit den beiden Kathodenlösungen (1) und (5) jetzt in der Lage, je die Gemische La bis Dy und Eu bis Lu zu analysieren. Dies kann in unserem dreiteiligen Trennapparat gleichzeitig geschehen, in dem beide Gradientensysteme ständig vorrätig gehalten werden.

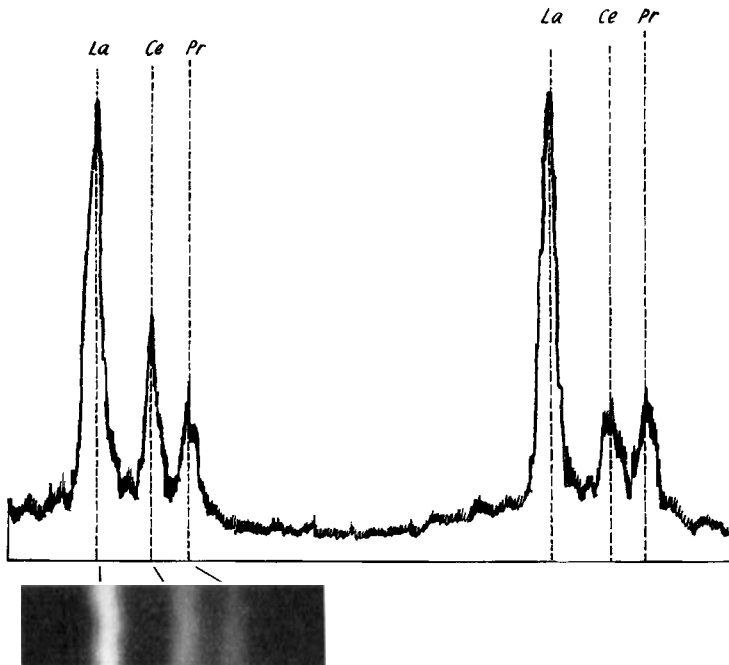


Fig. 4. Nr. 3761; La, Ce, Pr; 500 V, 10 min, 10 mA

Trennbedingungen: AL 0,3M HCl; KL (1). Rechtes Radiogramm 8' nach Trennung, linkes 6' später. Der Abfall der ^{144}Pr - und der Zuwachs der ^{144}Ce -Linie durch Nachlieferung des ^{144}Pr sind deutlich; das Autoradiogramm ist 20' nach der Trennung aufgenommen, so dass die Pr-Linie bereits schwach ist.

Zu den Figurenunterschriften:

AL: Anodenraumlösung.

KL: Kathodenraumlösung; die eingeklammerten Zahlen (z. B. (1)) beziehen sich auf die auf S. 1837, 1838 angegebenen Gemische.

500 V: Spannung zwischen Anode/Kathode.

10 min: Trennzeit.

12 mA: Strom, nach dem sich der Gradient quasi-stationär eingestellt hat.

Alle Maßstäbe sind gleich, ausser bei den Fig. 7, 9, 12, 18, 21, 22 und 27, die einen etwas kleineren Maßstab aufweisen.

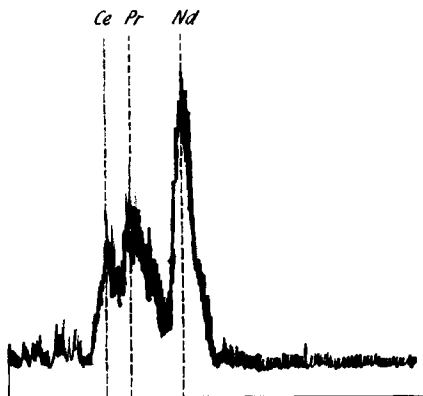


Fig. 5. Nr. 3296; Ce, Pr, Nd; 600 V; 9 min;
12 mA

Trennbedingungen: AL 0,1M HClO₄; KL (3); das Autoradiogramm zeigt etwas schräge Linien von Ce, Pr, daher im Radiogramm schlecht getrennt.

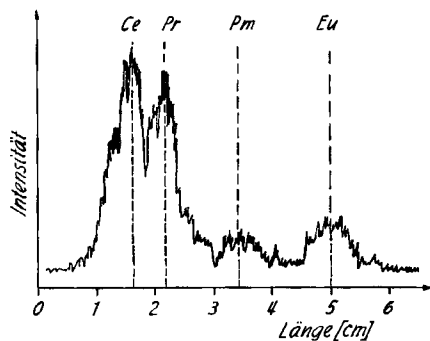


Fig. 6. Nr. 1804; Ce, Pr, Pm, Eu; 1000 V;
12 min, 7 mA

Trennbedingungen: AL 0,1M HCl; KL (2); das ¹⁴⁷Pm mit nur 0,23 MeV β_{max} -Energie wird schlecht registriert.

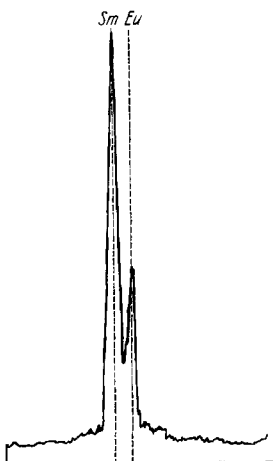


Fig. 7. Nr. 2238; Sm^{III}, Eu^{III}; 700 V; 5 min;
12 mA

Trennbedingungen: AL 0,1M HCl; KL (2); das Autoradiogramm zeigt getrennte Linien.

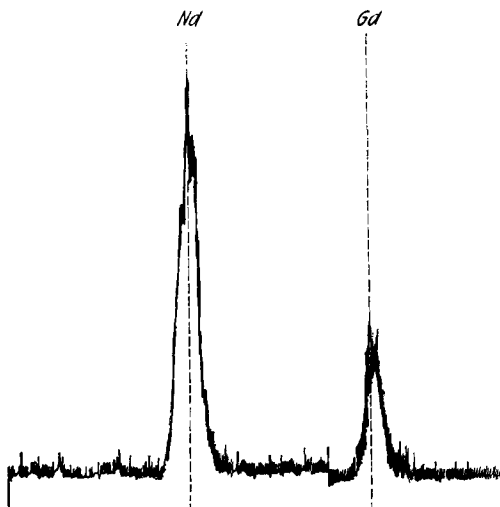


Fig. 8. Nr. 3369; Nd, Gd; 500 V; 5 min, 17 mA
Trennbedingungen: AL 0,3M HClO₄; KL (1); die beiden Linien sind je 3 mm breit und 3,25 cm voneinander entfernt (Auftragungszone wie stets ca. 1 cm breit).

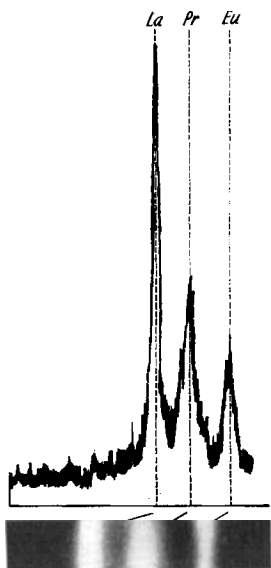


Fig. 9. Nr. 3406; La, Pr, Eu; 500 V; 4 min, 16 mA

Trennbedingungen: AL 0,3M HClO₄; KL (1); die kürzere Trennzeit gegenüber Fig. 8 verkleinert die Abstände.

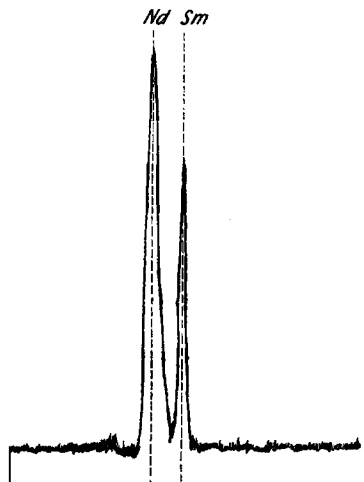


Fig. 10. Nr. 3049; Nd, Sm; 600 V; 4 min, 12 mA
Trennbedingungen: AL 0,5M HCl; KL 0,1M (NH₄)₂HNTA.

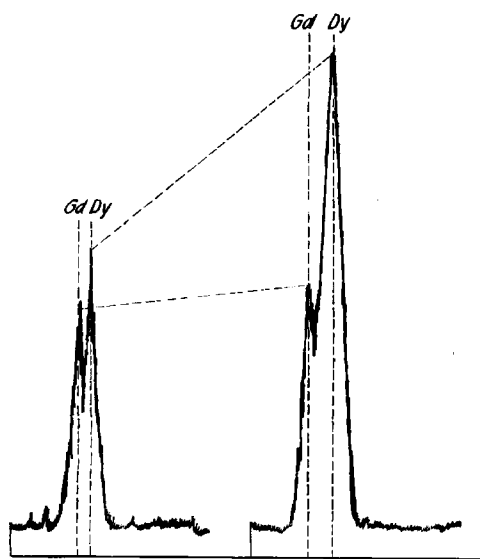


Fig. 11. Nr. 3741; Gd, Dy; 500 V; 9 min, 7 mA
Trennbedingungen: AL 0,05M HCl; KL (4); das linke Radiogramm ist 4 h nach dem rechten aufgenommen worden, wodurch der Abfall des ¹⁶⁵Dy mit $T_{\frac{1}{2}} = 140$ min gut sichtbar wird, während ¹⁵⁹Gd mit $T_{\frac{1}{2}} = 18$ h nur schwach absinkt.

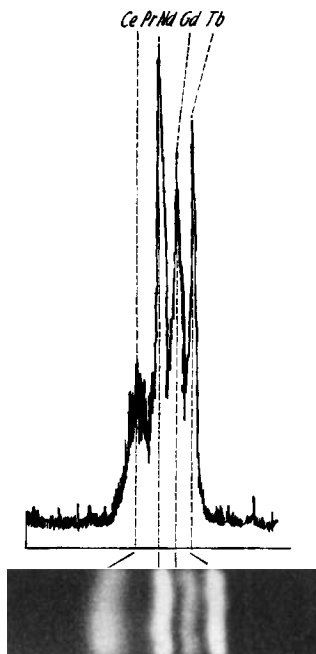


Fig. 12. Nr. 3298; Ce|Pr, Nd, Gd, Tb; 600 V; 8 min, 7 mA

Trennbedingungen: AL 0,05M HClO₄; KL (3); scharfe Linien, aber geringe Verschiebung auf Grund der kleinen AL-Konzentration.

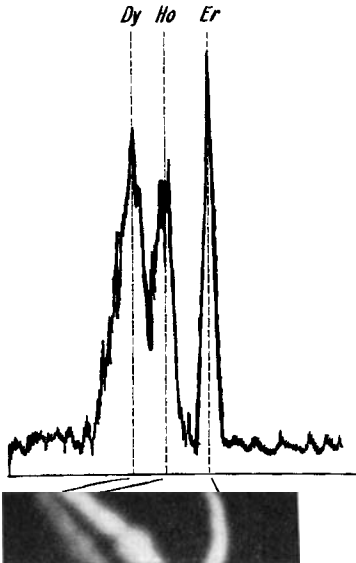


Fig. 13. Nr. 3690; Dy, Ho, Er; 400 V; 9 min, 20 mA

Trennbedingungen: AL 0,3 M HCl; KL 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{EDTA}$, 0,1 M CH_2ClCOOH , 0,2 M CH_3COONa ; vgl. Fig. 28 wegen der Störung, zu der auch der zu hohe Strom beiträgt. Die KL-Konzentration ist zu hoch; das Radiogramm täuscht in diesem Fall eine ganz unvollständige Trennung vor.

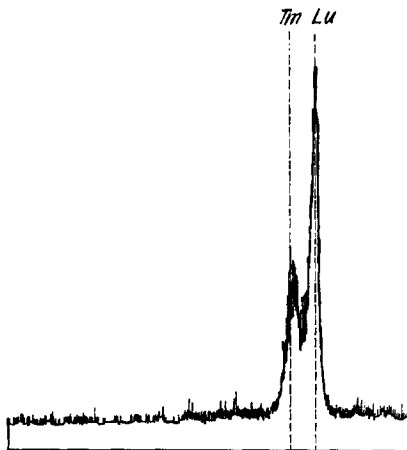


Fig. 15. Nr. 3562; Tm, Lu; 500 V; 6 min, 5 mA
Trennbedingungen: AL 0,5 M HCl; KL 0,15 M $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{DETA}$, 0,1 M CH_3COONa + CHCl_2COOH bis pH = 5.

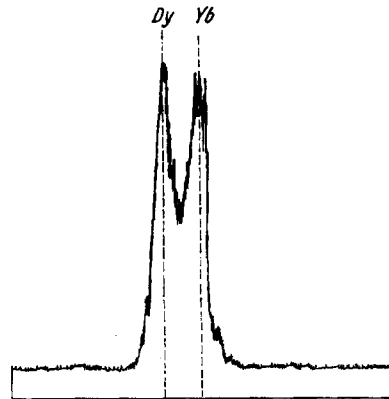


Fig. 14. Nr. 3733; Dy, Yb; 500 V; 12 min, 12 mA
Trennbedingungen: AL 0,05 M HCl; KL (4).

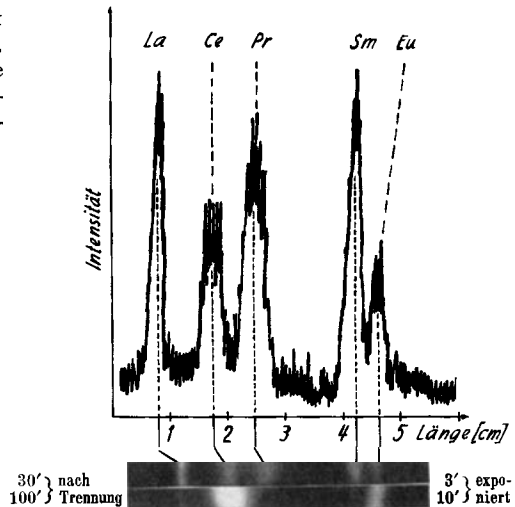


Fig. 16. Nr. 3457; La, Ce, Pr, Sm, Eu; 550 V; 10 min; 10 mA

Trennbedingungen: AL 0,1 M HClO_4 ; KL (1); das untere Autoradiogramm zeigt die Linienverbreiterung durch Überexponieren des RÖNTGEN-Films, was in diesem Beispiel zur Demonstration des völligen Verschwindens (Reinheitskontrolle!) des ^{144}Pr dient; man erkennt auch den starken Abfall der ^{153}Sm - und ^{140}La -Aktivitäten.

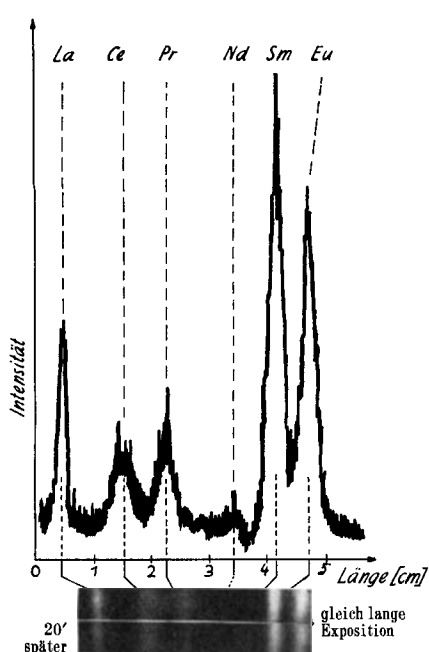


Fig. 17. Nr. 3455; La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; 500 V; 10 min; 10 mA
Trennbedingungen: AL 0,1 M HClO₄; KL (1); die Eu-Aktivität ist gegenüber Fig. 16 erhöht.

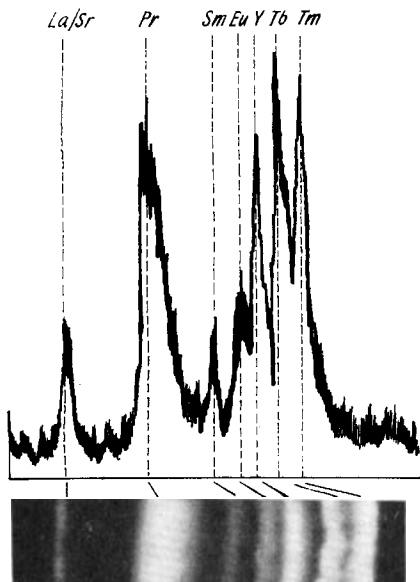


Fig. 19a

Fig. 19. Nr. 3616; La, Pr, Sm, Eu, Y, Tb, Tm; 600 V; 15 min; 8 mA

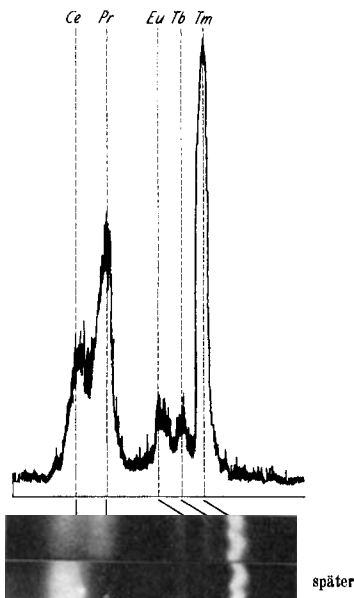


Fig. 18. Nr. 3344; Ce, Pr, Eu, Tb, Tm; 500 V; 8 min; 13 mA
Trennbedingungen: AL 0,1 M HCl; KL (1). Das später aufgenommene Autoradiogramm zeigt beim Ce eine durch radioaktive Kontamination des Papierstreifens oder der RÖNTGEN-Filmpackung entstandene Störung.

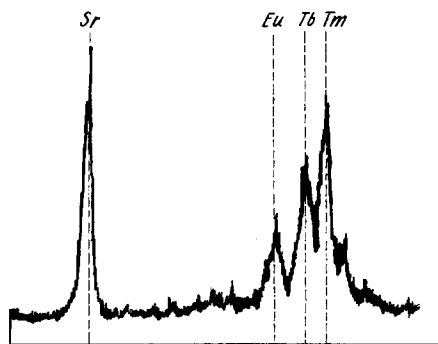


Fig. 19b

Trennbedingungen: AL 0,1 M HCl; KL 0,15 M Na₂H₂EDTA, 0,20 M CCl₃COOH, 0,32 M CCl₃COONa; das ⁹⁰Sr wird hier vom La nicht getrennt, was aus der besonderen Ausbildung des pH-Gradienten folgt. – Fig. 19b zeigt nach 10 Wochen den völligen Zerfall von ¹⁴²Pr, ¹⁵³Sm und ⁹⁰Y, während die längerlebigen Eu, Tb, Tm-Isotope nur wenig kleiner geworden sind und ⁹⁰Sr trotz des darunter zerfallenen ¹⁴⁰La durch Nachlieferung des ⁹⁰Y angewachsen ist.

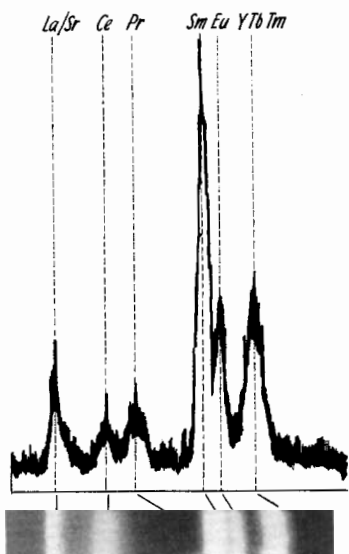


Fig. 20. Nr. 3449; La, Sr, Ce, Pr, Sm, Eu, Y, Tb, Tm; 500 V; 10 min; 12 mA
Trennbedingungen: AL 0,1M HCl; KL (1); das Autoradiogramm ist erst nach dem Zerfall von ^{144}Pr ($T_{1/2} = 17$ min) aufgenommen worden. Die Yttererden sind mit dieser KL nicht trennbar.

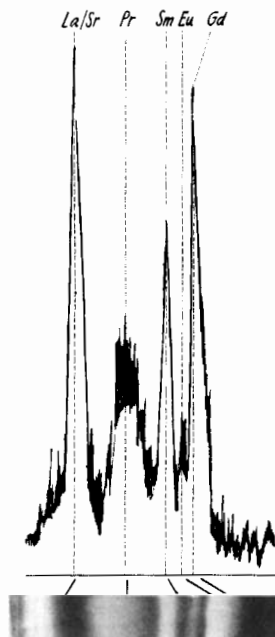


Fig. 21. Nr. 3400; La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd; 500 V; 8 min; 16 mA
Trennbedingungen: AL 0,1M HCl; KL (1). Dieses Beispiel zeigt die vollständige Auflösung der «Gadoliummecke» auf der leichten Seite, während Fig. 11 schon die Gd/Dy- und Fig. 12 die Gd/Tb-Trennungen demonstrierten.

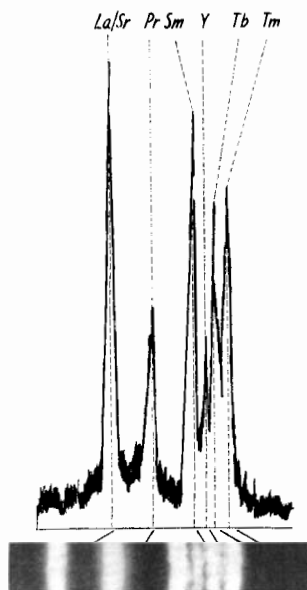


Fig. 22a

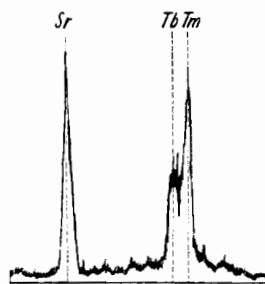


Fig. 22b

Fig. 22. Nr. 3430; La, Pr, Sm, Y, Tb, Tm; 500 V; 7 min; 10 mA
Trennbedingungen: AL 0,1M HCl; KL (1). – Fig. 22b zeigt das gleiche Ionenfokussierungsspektrum 10 Wochen später; es bleiben nur noch ^{90}Sr , ^{160}Tb und ^{170}Tm .

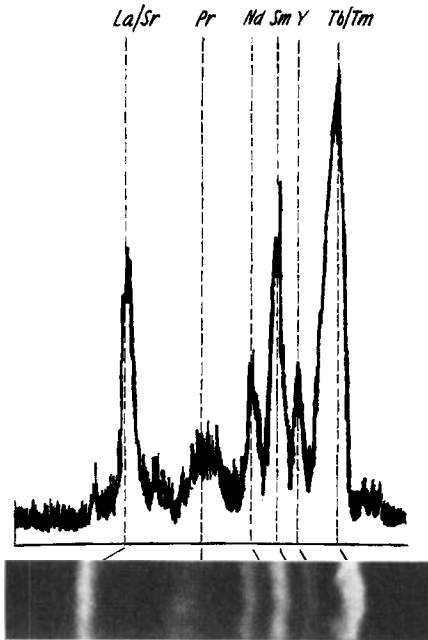


Fig. 23a

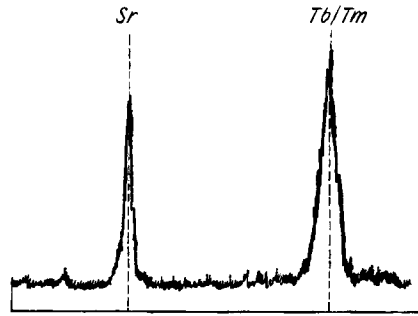


Fig. 23b

Fig. 23. Nr. 3439; La/Sr, Pr, Nd, Sm, Y, Tb, Tm; 500 V; 6 min; 14 mA
Trennbedingungen: AL 0,1M HCl; KL (1). – Fig. 23b zeigt das gleiche Ionenfokussierungsspektrum 10 Wochen später. Obwohl die Trennbedingungen in diesem Beispiel dieselben sind wie bei Fig. 22, werden Tb/Tm nicht getrennt. Die Tb/Tm-Linie ist gestört, der Strom grösser als bei Fig. 22, was von zu nassem Papierstreifen herrührt.

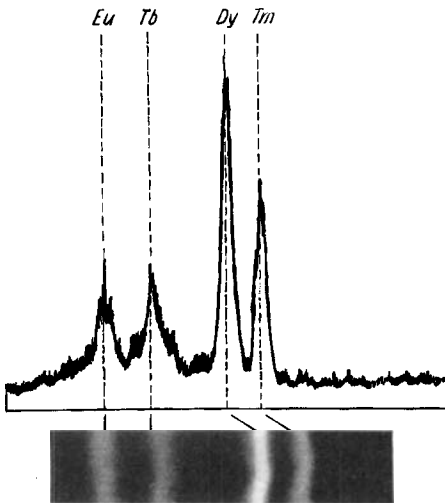


Fig. 24a

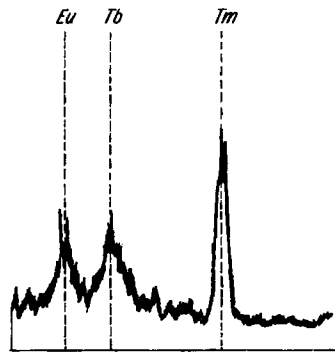


Fig. 24b

Fig. 24. Nr. 3852 (vgl. Fig. 2); Eu, Tb, Dy, Tm; 500 V; 6 min; 18 mA
Trennbedingungen: AL 0,5M HCl; KL (5). – Fig. 24b zeigt dasselbe Radiogramm 24 h später; Dy ist verschwunden.

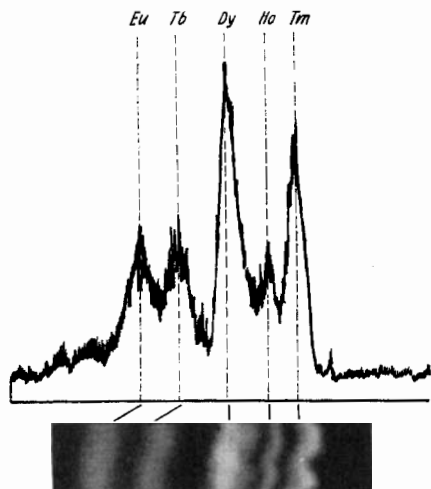


Fig. 25a

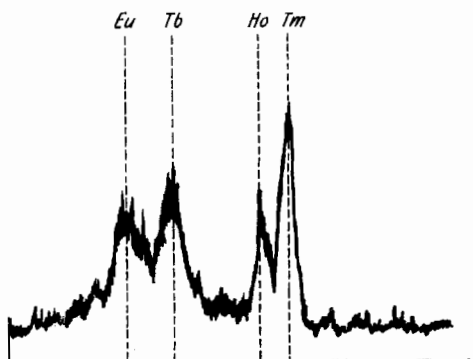


Fig. 25b

Fig. 25. Nr. 3854; *Eu, Tb, Dy, Ho, Tm*; 500 V; 6 min; 18 mA

Trennbedingungen: AL 0,5M HCl; KL (5); die relativ schlechte Linienform ist durch zu hohen Strom bedingt. – Fig. 25b zeigt das gleiche Radiogramm nach 24 h; Dy ist abgefallen.

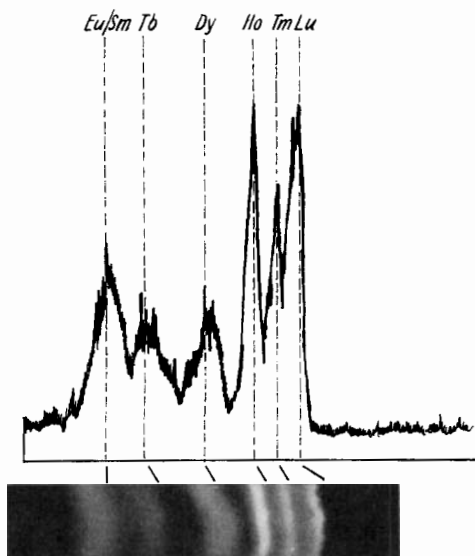


Fig. 26a

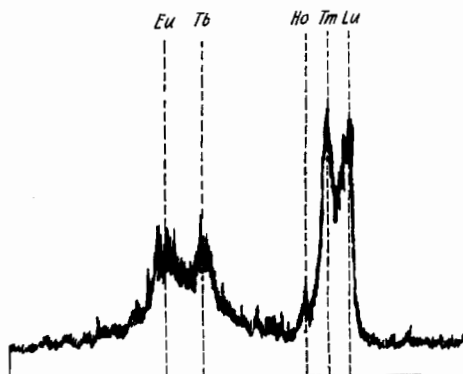


Fig. 26b

Fig. 26. Nr. 3859; *Eu, Sm, Tb, Dy, Ho, Tm, Lu*; 500 V; 6 min; 18 mA

Trennbedingungen: AL 0,5M HCl; KL (5); bei dieser Simultan-trennung der Yttererden fehlen nur Er und Yb. Er wird auf Fig. 13 unter ähnlichen Bedingungen von Ho getrennt, währenddem eine Tm, Yb, Lu-Trennung noch nicht befriedigend gelungen ist. Eu, Sm werden unter diesen Bedingungen nicht getrennt. – Fig. 26b zeigt dasselbe Radiogramm 4 Tage später, Dy, Ho sind praktisch verschwunden, Lu und Sm deutlich abgefallen.

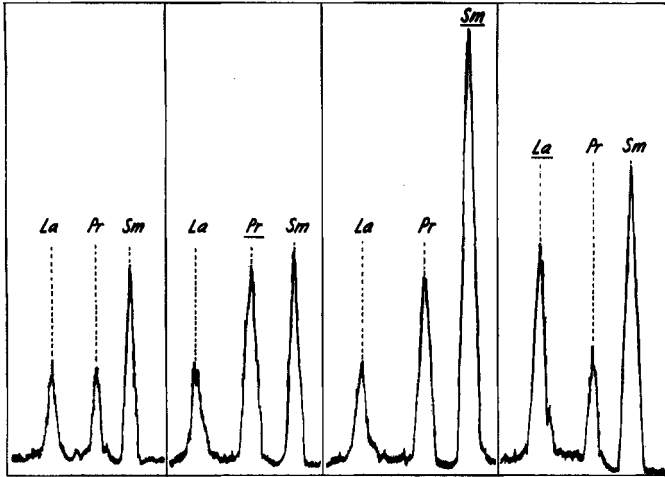


Fig. 27 a



Fig. 27 b

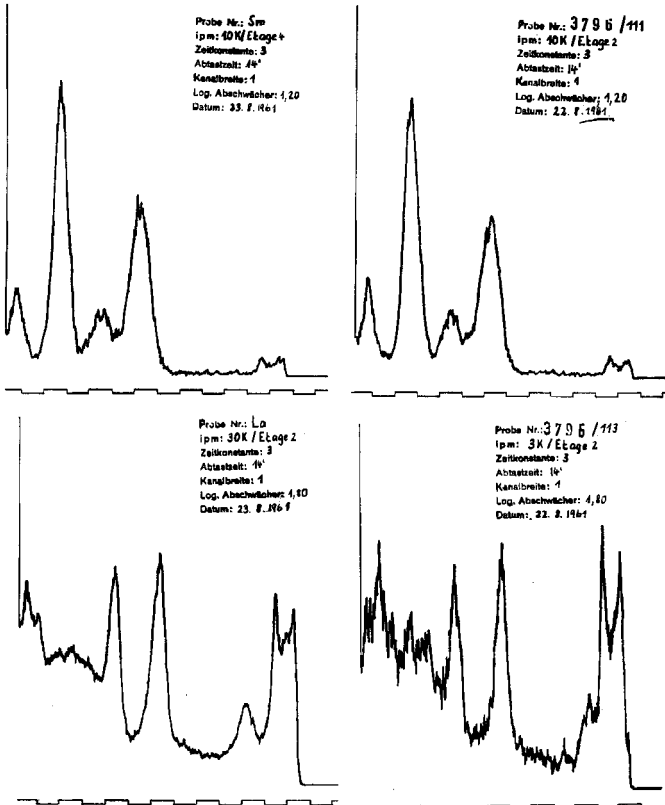


Fig. 27 c

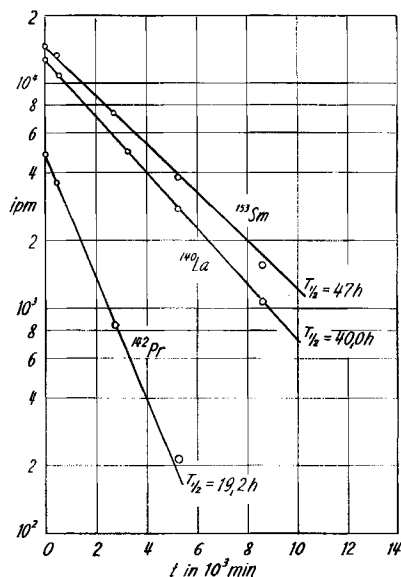


Fig. 27 d

Fig. 27. Nr. 3790, 3792, 3793, 3795; La, Pr, Sm; 500 V; 9 min; 10 mA

Trennbedingungen: AL 0,1 M HCl; KL (1)

- a) Beispiel zur Isotopenverdünnungs-Identifizierung: 3792: ^{142}Pr -Zusatz; 3793: dazu ^{153}Sm -Zusatz; 3795: dazu ^{140}La -Zusatz.
 b) Zugehörige Autoradiogramme.
 c) Vergleich der γ -Spektren der getrennten und herausgeschnittenen Aktivitäten mit reinen Aktivitäten. Die völlige Gleichheit der γ -Spektren zeigt die radiochemische Reinheit der getrennten SE.
 d) Zerfallskurven zur Identifizierung und Reinheitsprüfung. Die eingezeichneten Geraden entsprechen den Literaturwerten der Halbwertszeit. Für La und Pr liegen unsere Punkte genau auf der Geraden, bei ^{153}Sm ergeben unsere Werte eine Halbwertszeit von 46 ± 1 h, statt 47 h (aus Probe Nr. 3790 ausgeschnitten).

4. Störungen der Ionenfokussierung bei Seltenen Erden und anderen Proben, Ursachen und Behebung

Die elektrophoretische Ionenfokussierung ist eine relativ einfache experimentelle Methode, erfordert aber, wie z. B. die Papierchromatographie, ein bestimmtes Mass an Erfahrung und Sorgfalt in der Durchführung, falls ihre Leistungsfähigkeit voll zur Geltung kommen soll. Je ähnlicher die zu trennenden Komponenten einander sind, umso grösser werden die Ansprüche an die korrekte Einhaltung der Arbeitsbedingungen. Deshalb ist es zweckmässig, im Zusammenhang mit der Analyse der SE auf eine Reihe von Fehlern aufmerksam zu machen, die zu einem schlechten oder unbrauchbaren Fokussierungsspektrum führen. Die folgende Liste gibt, meist mit Autoradiogrammen, typische Störungen wieder, die wir bei der Entwicklung der Methode kennengelernt haben. Von diesen mag die eine oder andere jedem begegnen, der sich in das Verfahren einarbeitet, vgl. Fig. 28.

Störung	Ursache	Behebung
1. Gebogene Linien, vgl. Fig. 27.	Ungleiche Flüssigkeitsverteilung über die Streifenbreite; ungenügende oder einseitige Konvektionskühlung.	Flüssigkeiten gleichmässig auftragen und ihre Menge der kapillaren Saugfähigkeit des Papiers anpassen (feucht, nicht nass).
2. Rand der Linie abgebogen, Mittelstück gerade.	Rand des Streifens vor dem Eintauchen in das Kühlbad teilweise eingetrocknet; Papierfasern anisotrop.	Schneller arbeiten oder Wasserlösung auf den in CCl_4 eingetauchten trockenen Streifen auftragen, Streifen in Faserichtung (Maschinenrichtung) zerschneiden.
3. Fokussierungsspektrum verschiebt sich einseitig und von Versuch zu Versuch verschieden.	Hydrodynamische Strömung durch verschiedenes Niveau von Anoden- und Kathodenraumlösung, oder zu starke Benetzung einer Elektrodenraumbrücke.	Das normale Wandern des Gradientensystems ist reproduzierbar; vgl. 11.
4. Verschwommene Linien, keine Fokussierung.	Kathoden- oder Anodenlösung falsch zusammengesetzt; Elektrodenraumbrücken enthalten durch Verdunstung andere Konzentrationen als die Elektrodenräume; Kühlbad zu heiss; Kühlbad mit aufgelöster Essigsäure oder Chloressigsäuren beladen. Falsch gepolte Elektroden, oder Elektrodenraumlösungen verkehrt aufgetragen. Bei Trocknung bläst Föhn von oben statt von unten; oder Papier nicht horizontal, so dass Lösung einseitig fliesst.	Neue Kathodenraumlösung verwenden; Brückenkarton auswechseln; Kühlbad nach etwa 20 Fokussierungen durch kaltes und reines CCl_4 ersetzen. Ändern, da nur normale Elektrophoreseresultate erhalten werden, die viel schlechter sind.
5. Unregelmässige Linien: Wellenlinie, Linie mit Knick, Linie in Punkte aufgelöst. Linie mit Punkten auf einer Seite.	Zu grosse Konzentration der betreffenden SE auf den Streifen; unregelmässige Befeuchtung mit Elektrodenraumlösung; ungleichmässige Konvektionskühlung, weil Papier teilweise aus dem Kühlbad ragt. Komponente zu konzentriert, erzeugt Fällung mit dem Gradientensystem, die sich mit diesem langsam verschiebt; evtl. Mischkristalle mit ausgefällttem H_3NTA oder H_4EDTA .	Kleinere Menge auftragen oder verdünnen; gleichmässig befeuchten, Kühlung kontrollieren, evtl. CCl_4 nachfüllen. Komponente verdünnen, Gradientensystem ändern, meist pH in Kathodenlösung schwach erhöhen durch Zugabe von NH_3 oder $\{\text{CH}_3\text{COONa}\}$.

Störung	Ursache	Behebung
6. Komponente fehlt.	Ionenfokussierung zu lange gelaufen oder zu hohe Spannung, so dass die Komponenten in die Filterkartonbrücke hineingewandert ist; zwei Komponenten sind untereinander nicht getrennt.	Gradientensystem ändern.
7. Kein Strom.	Flüssigkeitsschicht zeigt Unterbruch, z. B. auf dem Streifen teil in der Halterung; Papierstreifen berührt Elektrodenraumbrücke nicht; Streifen durchgebrannt.	Streifen herausnehmen, CCl_4 verdunsten lassen und Befeuchtung ergänzen; Berührung kontrollieren; vgl. 8.
8. Streifen brennt durch.	Zu geringe Befeuchtung besonders bei der Trennzone zu oder unter der Halterung; dadurch geringe Leitfähigkeit, Überhitzung, Wasserverdampfung, Durchbrennen und Funkenbildung im CCl_4 .	Streifen verloren; gleichmässiger befeuchten. Seltener bildet sich die Brennstelle an einem Ort, an dem Fällung unter Wasseraufnahme und völliger Blockierung des Stromes entsteht; in diesem Fall Konzentrationen verringern.
9. Gerade Linien, aber Intensitätsänderung über die Papierbreite.	Schlecht aufgetragenes Trenngut, dreieckige oder runde Auftragszone.	Rechteckig auftragen durch gleichmässiges Bestreichen des Papiers mit Lambda-Pipette.
10. Linien zu nahe beieinander.	Zu kurze Zeit fokussiert, so dass sich der Gradient noch nicht richtig ausgebildet hat; un-zweckmässige Kathoden-, seltener Anodenlösung.	Länger fokussieren; falls ohne Erfolg, Kathodenlösung mit weniger steilem Gradient wählen.
11. Linien wandern zu schnell gegen Kathode.	Anodenlösung und Kathodenlösung differieren stark in der elektrischen Leitfähigkeit.	Normale Wanderung nach Kathode zu ist langsam; falls zu rasch, Anodenlösung verdünnen bis auf ca. 0,1 M, vgl. 3., oder weniger Acetat in Kathodenlösung.
12. Flecke auf dem Ionenfokussierungsspektrum.	Papier verunreinigt; Fe^{III} -haltige Filterkartons; trockenes Papierstreifen nach Trennung mit wässriger Flüssigkeit bespritzt.	Papierstreifen nicht berühren; Filterkartons mit 4 M HCl eluieren; Ionenfokussierungsspektren sorgfältig mit Haftfolie abdecken oder in flüssigem Paraffin fixieren.
13. Fällungen im Kathodenraum.	pH zu tief; H_4EDTA oder H_3NTA usw. gebildet.	pH durch NH_3 oder CH_3COONa erhöhen.

Störung	Ursache	Behebung
14. Streifen lässt sich nicht gut trocknen.	HClO ₄ oder H ₂ SO ₄ als Anodenflüssigkeit.	Über NH ₃ -Flasche durch gasförmiges NH ₃ neutralisieren, dann trocknen.
15. Zwei oder mehrere Linien desselben Elementes.	Zwei oder mehrere, relativ inerte Komplexe des gleichen Elementes.	Komplexbildner oder Trenn- gutlösung ändern.
16. Breite Zonen neben schmalen Linien.	Extreme Konzentrationsverhältnisse, wobei die häufigere Komponente in zu grosser Konzentration vorhanden.	

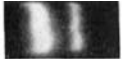








	Vorhandene Elemente	Störungen nach der Liste
a) 	Ce, Eu	2,16
b) 	Sm, Pr, La	4
c) 	La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd	4,5
d) 	Tm, Tb, Gd, Nd	5
e) 	Lu, Yb	5
f) 	Sm, Pr, La	5
g) 	Dy, Ho, Er	12
h) 	La, Ce, Pr	12
i) 	La, Pr	9

Fig. 28. Autoradiogramme als Beispiele einer Reihe von Störungen, die bei der Ionenfokussierung von SE- und anderen Proben auftreten können, wenn die experimentellen Bedingungen nicht korrekt sind

a) Randeffekt; b), c) verschwommene Linien; d), e), f) Wellenlinien, f) mit Punkten rechts davon; g) ungleichmässige Benetzung quer zum Papierstreifen; h) obere Hälfte zusammengeflossen: Kühlbad CCl₄ reichte nur bis in die Mitte; i) ungleichmässiges Auftragen der Probe gibt oben kleinere, unten grössere Intensität. Die Zahlen bedeuten die Zuordnung der Autoradiogramme zu den in der Liste zusammengestellten Störungen.

5. Diskussion der Trennungen

Die folgende komplexchemische Interpretation der Fokussierungsmechanismen der Seltenen Erden im pH-pL-Gradient stützt sich auf eine Reihe qualitativer oder halbquantitativer Beobachtungen. Das stark saure Milieu im Fokussierungsbereich,

mit den Grenzen 0,5M HCl im Anodenraum und pH ca. 3–3,5 (EDTA) bzw. ca. 4,5 (NTA) im Kathodenraum, lässt eine Extrapolation der Kenntnisse über SE-NTA und SE-EDTA-Komplexe und deren Stabilitätsdaten aus höheren pH-Gebieten nicht ohne weiteres zu. Die Theorie der elektrophoretischen Ionenfokussierung ergibt, dass sich eine bestimmte SE an der Stelle des Streifens anreichert, an der ihr Transport durch das elektrische Feld insgesamt Null ist. Dazu ist entweder ein ungefähr äquivalentes Gemisch des SE_{aq}^{3+} -Ions oder von $[H_1(SE)L_n]^{+a}$ -Kationen ($a > 0$) mit komplexen $[H_j(SE)L_n]^{b-}$ -Anionen ($b < 0$) nötig. Das Zentrum der Fokus-Linie liegt im zweiten Fall bei der Maximalkonzentration der neutralen Zwischenstufe(n), d. h. am isoelektrischen Punkt des Systems. Zur Angabe des pH-Wertes für den Fokus ist bei beiden Mechanismen die Kenntnis der am Ligandaustauschprozess beteiligten Partikeln, sowie ihrer Stabilitäts- und Protonierungs-Konstanten erforderlich nebst der Konzentration des freien Ligandsystems. Einen ersten Anhaltspunkt bietet dazu Fig. 29, auf der die Kationen nach ihrer Stabilitätskonstanten in bezug auf EDTA und NTA als Liganden geordnet sind und als Abszisse der pH-Wert angegeben ist, bei dem das Gleichgewichtsverhältnis der Konzentrationen von Kation und zugehörigem komplexen Anion = 1 wird. Die totale freie Ligandkonzentration (Summe über alle Protonierungsprodukte von NTA⁻³ bzw. EDTA⁻⁴) ist der Einfachheit halber

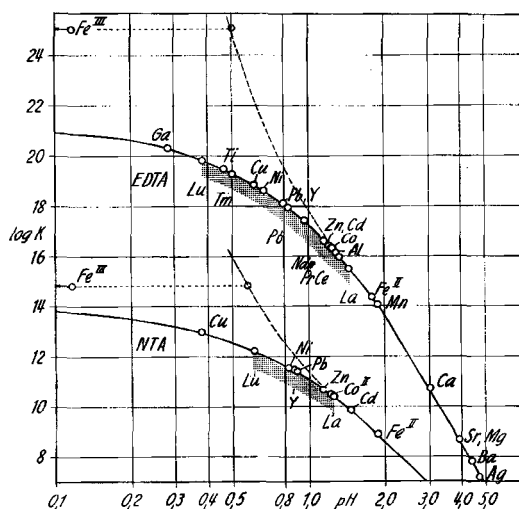


Fig. 29. Fokusorte, in bezug auf den pH-Wert dargestellt anhand der Stabilitätskonstanten der EDTA- bzw. NTA-Komplexe der SE und anderer Ionen

Die Kurven sind unter der Annahme berechnet, dass die freie Ligandkonzentration $[Z]_H$ (alle Teilchen beliebigen Protonierungsgrades einbezogen) = 1m sei. Sie verschieben sich bei EDTA um 0,5, für NTA um 0,7 pH-Einheiten nach rechts für $[Z]_H = 0,01$. Es sind keine Korrekturen für die ionale Stärke angebracht worden. Ferner wird die Bildung von Hydrogenkomplexen und diejenige von H_6EDTA^+ bzw. H_4NTA^+ nicht berücksichtigt, weil darüber noch keine quantitativen Angaben bestehen. Die gestrichelten Linien stellen die Richtung und das Ausmass der auf Grund dieser Vernachlässigung erwarteten Abweichungen dar. Sie werden durch Ionenfokussierungsspektren gestützt.

$[Z]_H = 1$ angenommen worden¹⁵⁾. Man erkennt, dass unter diesen Voraussetzungen die SE in den schraffierten pH-Bereichen fokussiert werden sollten, was auch, mit Verschiebungen bis zu 0,5 pH-Einheiten nach oben, ungefähr zutrifft. Versucht man, auf Grund dieser Übereinstimmung aus den Fokusorten ein pL-Länge- und daraus ein pH-Länge-Diagramm zu entwerfen, so entsteht Fig. 30. Die obere Kurve stimmt völlig überein mit der von SCHUMACHER & STREIFF¹⁴⁾ durch Indikatoren ermittelten pH-Länge-Kurve.

Der Fokusort kann also mit den bekannten Stabilitätskonstanten näherungsweise vorausgesagt werden, und die Reihenfolge der SE-Linien auf dem Ionenfokussierungs-

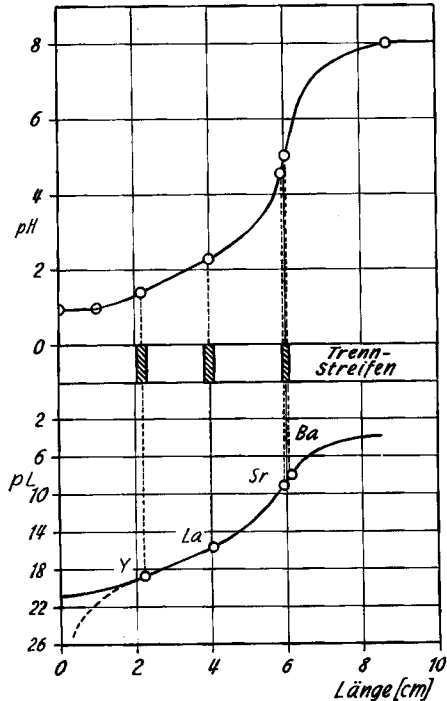


Fig. 30. *pH, pL-Verlauf längs des Streifchens. Komplexbildner CDTA (cyclo-Hexandiamin-tetraessigsäure)*

Die pL-Kurve wird aus der Annahme ermittelt, dass die Fokussierung zwischen $SE_{aq}^{3+} / [SE(CDTA)]^-$ Teilchen erfolgt, wobei das Konzentrationsverhältnis am Maximum der Linie ca. 1:3 sein muss. Aus der pL-Kurve folgt die pH-Kurve, wobei $[Z]_H = 0,1$ vorausgesetzt wird. Die pH-Werte im Anoden- und Kathodenraum sind bekannt. Die pH-Kurve stimmt in allen Einzelheiten mit der direkt gemessenen überein. Die gestrichelte Kurve des unteren Diagramms skizziert Abweichungen auf Grund der bei Fig. 29 erwähnten Vernachlässigungen.

¹⁵⁾ $[Z]_H = \sum_{i=0}^{i=4,5} [H_i Z]$; andere Annahmen über $[Z]_H$ verschieben die Kurve nach rechts, vgl. Fig. 29;

die Gleichgewichtsdaten stammen aus der Tabelle von J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLÉN, *Stability Constants*, Vol. I, p. 47, 76. Die Einflüsse der ionalen Stärke verändern natürlich den Kurvenverlauf unterhalb etwa pH 1, was nicht berücksichtigt ist. Es müsste nämlich gleichzeitig der mindestens so wichtige Einfluss der Protonierung der Komplexe und Komplexonsäuren eingesetzt werden, wofür derzeit keine quantitativen Daten bestehen.

Streifen von der Kathode zur Anode ist dieselbe wie diejenige der K -Werte oder der Ordnungszahl. Aus Fig. 17 möchte man entnehmen, dass sogar Feinheiten der Stabilitätskonstantenunterschiede vom Fokussierungsspektrum wiedergegeben werden (Gadoliumecke). Dies muss zutreffen, wenn der pL -Verlauf nahezu linear ist, wie es Fig. 30 unten wiedergibt.

Dieses einfache Bild wird durch die folgenden Beobachtungen kompliziert:

- 1) Es ist möglich, Fe^{III} mit EDTA oder NTA bei einer Anodenlösung von nur $[H_3O^+] = 0,3M$ scharf zu fokussieren, was nach Fig. 29 ausgeschlossen sein sollte.
- 2) Die Komplexonsäuren H_4EDTA , H_3NTA gehen im Bereich der SE-Foci in H_5EDTA^+ und H_4NTA^+ über¹⁴⁾.
- 3) SE-Ionen bewegen sich als NTA-Komplexe *anionisch* unterhalb pH 2–3, *kationisch* oberhalb $[H_3O^+] = 0,05$ –0,1.
- 4) Mit NTA sind die leichten SE gut analysierbar, die schwersten nicht; mit EDTA sind die mittleren SE schlecht trennbar¹⁶⁾.

Die Existenz von Hydrogenkomplexen als Vorstufen des säurekatalysierten Komplexzerfalls¹⁷⁾ und als Gleichgewichtspartner¹⁸⁾ in Lösungen von etwa pH 4 und darunter ist für EDTA-Komplexe gut erhärtet. Wir vermuten, dass der Fokussierungsmechanismus über Teilchen wie $[SE-EDTA]^-$, $H(SE)EDTA$, $[H_2(SE)EDTA]^+$ und SE_{aq}^{3+} abläuft. Von NTA sind unseres Wissens keine Hydrogenkomplexe beschrieben worden. Es ist aber anzunehmen, dass sie als Zwischenstufen des Komplexzerfalls in saurer Lösung auftreten. Vor kurzem hat ANDEREGG¹⁹⁾ jedoch auf die Existenz von Bikomplexen $[SE(NTA)_2]^{3-}$ in Anwesenheit überschüssigen Komplexbildners bei pH-Werten oberhalb 5 bei La oder 3 bei Gd aufmerksam gemacht und ihre Stabilitätskonstanten ermittelt. Wir haben bei der Ansäuerung einer Lösung von $[CuNTA]^-$, wie sie bei der präparativen Ionenfokussierung automatisch auftritt²⁰⁾, die Bildung einer relativ schwerlöslichen, in hexagonalen Prismen kristallisierenden Substanz beobachtet, deren analytische Zusammensetzung $\{Cu(H_2NTA)_2, 2H_2O\}$ ist²¹⁾. Auch bei der Ansäuerung von SE-NTA-Lösungen kristallisieren ähnliche feste Produkte bei genügend hoher Konzentration. Wir vermuten, dass es sich um protonierte $[SE(NTA)_2]^{3-}$ enthaltende Kristalle handelt, und nehmen an, dass Teilchen wie $[H_i(SE)(NTA)_2]^{1-3}$ mit $i < 3$ die in saurer Lösung anionisch wandernden SE-Partikeln darstellen. Ein Überschuss des Komplexbildners ist eine stets erfüllte Voraussetzung jeder Ionenfokussierungs-Analyse.

¹⁶⁾ Dies ist nicht ein prinzipielles Versagen von EDTA, sondern die Folge der verwendeten Gradientensysteme. Zur EDTA-Trennung der leichten Seltenen Erden sind andere pH-Verteilungen optimal als für die schweren SE, so dass der mittlere Teil bei beiden Systemen schlecht getrennt wird.

¹⁷⁾ R. H. BETTS, O. F. DAHLINGER & D. M. MUNRO, *Radioisotopes in Scientific Research*, R. C. EXTERMAN (ed.), Pergamon Press 1958, p. 326.

¹⁸⁾ G. SCHWARZENBACH, R. GUT & G. ANDEREGG, *Helv.* **37**, 937 (1954).

¹⁹⁾ G. ANDEREGG, *Helv.* **43**, 825 (1960).

²⁰⁾ E. SCHUMACHER & R. FLÜELER, *Helv.* **41**, 1572 (1958).

²¹⁾ Über diesen und ähnliche aus saurer Lösung kristallisierende Festkörper werden wir in kurzem analytische, komplexchemische und strukturelle Befunde mitteilen.

Die freie Enthalpie der Komplexbildung wird in stark saurer Lösung durch die Hydrogenkomplexbildung und die Protonierung der Komplexonsäuren modifiziert. In welcher Weise dabei eine Störung der Kurven auf Fig. 29 und 30 zu erwarten ist, geben die gestrichelten Linien andeutungsweise wieder. Sie stellen die experimentellen Befunde dar, dass Fe^{III} schon bei $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,3\text{M}$ fokussierbar ist und dass es bedeutend schwieriger ist, die schweren SE zu trennen als die leichten.

Die überraschend gute Selektivität von NTA für die Trennung der leichten SE steht mit unserer Folgerung, dass die Fokussierung über protonierte Bikomplexe verläuft, in bester Übereinstimmung. ANDEREGG hat für die $[\text{SE}(\text{NTA})_2]^{3-}$ -Komplexe einen Anstieg der Stabilitätskonstanten β_2 von La bis Gd um den Faktor 100 gefunden, was mit den Werten für EDTA übereinstimmt¹⁸). Die Monokomplexe $[\text{SE NTA}]$ zeigen dagegen von La bis Gd nur eine Stabilitätszunahme um den Faktor 9. Ausserdem sind die Bikomplexe nach einem Stabilitätsmaximum bei Dy bei den Yttererden wieder etwas weniger stabil, was die Ursache unseres Befundes sein kann, dass die schweren Yttererden mit NTA wohl fokussierbar, aber nicht voneinander trennbar sind. Daneben spielt bei der Ionenfokussierungs-Trennung aber stets die realisierbare Form des pH-pL-Gradienten eine wesentliche Rolle für die Trennbarkeit. Während die Gadoliniumecke mit dem sehr ähnlichen Paar Eu^{III} - Gd^{III} mit NTA keine grösseren Trennschwierigkeiten bereitet (vgl. Fig. 21), so ist sie mit EDTA bis jetzt nicht auflösbar. Dafür ergibt eine Kombination von EDTA mit NTA eine Trennung aller Yttererden mit Ausnahme der jetzt noch nicht sauber gelungenen Scheidung von Yb-Lu. Die Ceriterden vor dem Eu sind mit diesem Gemisch ebenfalls schlecht trennbar. Der Grund dazu liegt in der für die Yttererden notwendigen feinen Abstufung des pH-pL-Gradienten in der Nähe von $\text{pH} = 1$. Dadurch besteht bei der verwendeten Papierstreifenlänge kein Platz mehr, für die leichten Ceriterden einen genügend flachen Gradienten herzustellen. Die simultane Ionenfokussierungs-Analyse aller SE erfordert etwa eine Streifenlänge von 16 cm und eine Kathodenlösung, die durch Kombination und geringe Modifikation der Konzentrationen von (1) und (5) entsteht. Wir ziehen im allgemeinen die raschere Möglichkeit vor, mit zwei Gradientensystemen gleichzeitig zu arbeiten, wovon das eine für die Ceriterden, das andere für die Yttererden auf unseren 8 cm langen Streifen (zwischen den Halterungen) optimal erscheint. Der längere Streifen kann jedoch bei spurenanalytischen Arbeiten vorteilhaft sein.

Diese Arbeit ist durch die KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT DES SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt A 92) ermöglicht worden, wofür wir bestens danken. Besonderen Dank schulden wir dem EIDGENÖSSISCHEN INSTITUT FÜR REAKTORFORSCHUNG, Würenlingen, für die Aktivierung der Seltenen Erdoxide.

SUMMARY

1) The method of Electrophoretic Focussing of Ions (EFI) (focussing ion exchange) has been applied to an analysis of rare earth mixtures. Using two systems of pH-pL-gradients, the groups La-Tb and Eu-Lu are separated in the course of 5 min. The identification, the purity control and the quantitative determination of the lines in the EFI-spectrum are effected by radioactivation and several radiochemical measurements: radiogram, autoradiogram, isotope dilution, β -absorption, γ -spectrum, decay curves.

2) The experimental technique is described in detail, *e.g.* a new apparatus for separation. A list of observed distortions of EFI-lines and other experimental failings together with their causes and remedies is included.

3) The interpretation of the observed behaviour of rare earths on separation in EFI by known complex-chemical facts leads to the assumption of protonated bicomplexes with nitrilo-triacetic acid.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

227. Dosage colorimétrique de traces de bore

par **Denys Monnier, Ilias Kapétanidis** et **Paul E. Wenger**

(5 IX 61)

Le dosage de traces de bore dans le matériel utilisé pour la construction des réacteurs atomiques est un problème de toute actualité. Vu la grande section efficace que cet élément présente aux neutrons thermiques, il importe que sa concentration dans les différentes parties d'une pile soit inférieure à 1 ppm ($10^{-4}\%$).

Ayant soumis à un examen critique les méthodes de dosage proposées jusqu'à présent, nous avons constaté que les procédés colorimétriques jouissent d'une grande popularité, en dépit des nombreux inconvénients qui leur sont inhérents.

Un des réactifs les plus utilisés à cet effet est la curcumine [di-(méthoxy-4'-hydroxy-3'-phényl)-1,7-heptadiène-1,6-dione-3,5], réactif dont l'emploi est assez délicat. L'étude la plus fouillée concernant le dosage colorimétrique du bore à l'aide de la curcumine est, indiscutablement, celle de SPICER & STRICKLAND¹). Ces auteurs préparent le complexe coloré bore-curcumine par évaporation d'une solution éthanolique contenant le bore à doser (sous forme d'acide borique), additionnée de curcumine et de certains autres corps organiques ou minéraux favorisant la formation du complexe. En travaillant dans des conditions bien standardisées, ils arrivent à avoir au cours des différentes opérations une perte constante d'environ 45% du bore mis en jeu. Selon toute apparence, cette perte est due à la formation de borate d'éthyle, corps relativement volatil (Eb. 120°).

La méthode de SPICER & STRICKLAND est une des meilleures existant à l'heure actuelle, tant pour son exactitude que pour sa fidélité. Cependant, la préparation des réactifs (p. ex. éthanol de densité $0,809 \pm 0,0005$) et surtout l'évaporation des solutions éthanoliques, conduisant à la formation du complexe, demandent de grandes précautions.

Nous avons donc cherché à remplacer l'alcool par un autre solvant qui ne forme pas d'esters boriques, tout en permettant d'obtenir des colorations d'intensités comparables à celles indiquées par SPICER & STRICKLAND. Ayant constaté au cours d'essais préliminaires que le dioxanne remplace avantageusement l'éthanol, nous avons mis au point une nouvelle méthode utilisant ce solvant et permettant de doser sans grande difficulté et avec une bonne précision 0,5–3,0 μg de bore.

¹) G. S. SPICER & J. D. H. STRICKLAND, *Analyt. chim. Acta* 78, 231 (1958).