

CHROM. 6127

PAPIERELEKTROPHORESE VON METALLIONEN IN  
EDTA-LIGANDENPUFFERNII. EINIGE ZWEIWERDIGE METALLIONEN UND IONEN DER  
SELTENERDMETALLE

V. JOKL\* UND I. VALÁŠKOVÁ

*Lehrstuhl für analytische Chemie, Pharmazeutische Fakultät der Komenský-Universität\*\*, Bratislava  
(Tschechoslowakei)*

(Eingegangen am 26. April 1972)

## SUMMARY

*Paper electrophoresis of metal ions in EDTA-ligand buffer solutions. II. Some bivalent metal ions and rare earth metal ions*

The electrophoretic mobility curves of alkaline earth ions in  $Mg^{2+}$ - $MgL^{2-}$  ligand buffer solutions containing EDTA, and those of bivalent heavy metal ions and of the complete rare earth ions group in  $Zn^{2+}$ - $ZnL^{2-}$  ligand buffer solutions at pH 4 and pH 2 were investigated. These migration media were found to be useful for the reproducible electrophoresis of metal ions. Deviations from theory and the levelling effect of ligand buffers on chelate stabilities are examined. Stability constants were estimated from electrophoretic data both numerically and through graphical logarithmic analysis. The applicability for practical separation procedures is briefly discussed.

## EINLEITUNG

In der ersten Mitteilung dieser Reihe<sup>1</sup> wurde die theoretische Grundlage der Papierelektrophorese von Kationen in Liganden-gepufferten Lösungen von EDTA behandelt. Der Sinn, die zu erwartenden Vorteile sowie die Grenzen dieser Arbeitsweise wurden ebenfalls besprochen. In der nun vorliegenden Arbeit wird über die experimentellen Untersuchungen des Verhaltens von ausgewählten Kationengruppen berichtet. Als Modellionen wurden einige Kationen von Erdalkalimetallen, einige zweiwertige Schwermetallionen und Kationen aller stabilen Seltenerdmetalle untersucht.

\* Jetzige Adresse: Pharmazeutische Fakultät der Karls-Universität, Hradec Králové, Tschechoslowakei.

\*\* Vorstand: Prof. J. MAJER, DrSc.

## EXPERIMENTELLES

*Ligandenpuffer*

Mit Rücksicht auf die thermodynamischen Stabilitäten der EDTA-Chelate der untersuchten Ionen, sowie auf die Möglichkeit einer relativ ungestörten chemischen Sichtbarmachung, wurden die Systeme  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{MgL}^{2-}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{ZnL}^{2-}$  als Ligandenpuffer gewählt. Diese Puffer sind in den Bereichen (etwa) pL 7.5-9.5 bzw. 15.5-18.5 wirksam. Mit Hilfe einer für Ligandenpuffer dieser Art geltenden Gleichung<sup>1</sup> wurden die pL-Werte beider Systeme bei verschiedenen pH-Werten als Funktion des Quotienten  $a = c_M/c_L$  berechnet. Eine nennenswerte Pufferkapazität lässt sich für das berechnete Intervall  $0.1 < M:ML < 10$  erwarten ( $a = 1.1-11$ ). Die Resultate sind in parametrischen Arbeitsdiagrammen Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt. Für die Berechnungen wurden folgende Werte der Konstanten benutzt:

Stabilitätskonstanten<sup>2</sup>

$$K_{\text{MgL}} = 4.9 \cdot 10^8, K_{\text{MgHL}} = 8 \cdot 10^3 \quad \text{und} \quad K_{\text{ZnL}} = 3.15 \cdot 10^{10}, K_{\text{ZnHL}} = 10^3.$$

Brutto-protonierungskonstanten von EDTA<sup>3,4</sup>

$$\beta_1 = 1.82 \cdot 10^{10}, \beta_2 = 2.64 \cdot 10^{10}, \beta_3 = 1.24 \cdot 10^{10}, \beta_4 = 1.24 \cdot 10^{21}, \beta_5 = 5.20 \cdot 10^{22}, \beta_6 = 4.30 \cdot 10^{23}.$$

Sämtliche Werte wurden für jene analytische Gesamtkonzentration von EDTA  $c_L = 10^{-2} M$  berechnet\*, welche bei den Versuchen durchwegs verwendet wurde.

Der Verlauf der Kurven bestätigt deutlich, dass in den Aziditätsbereichen, in

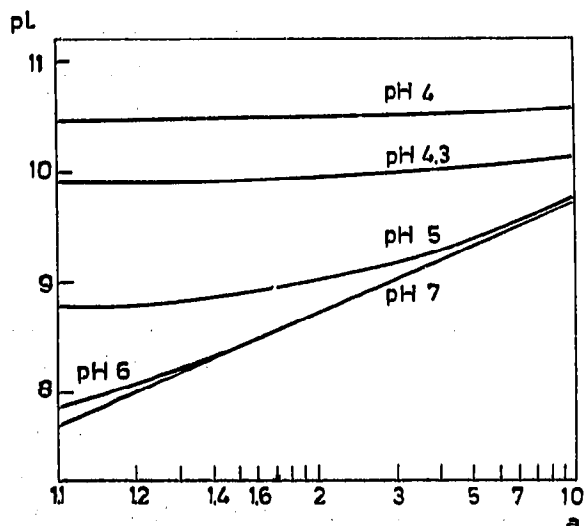


Fig. 1. Abhängigkeit des pL Wertes vom Quotienten  $a = c_M/c_L$  in EDTA-Ligandenpuffern  $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{MgL}^{2-}$ .  $c_{\text{EDTA}} = 10^{-2} M$ .

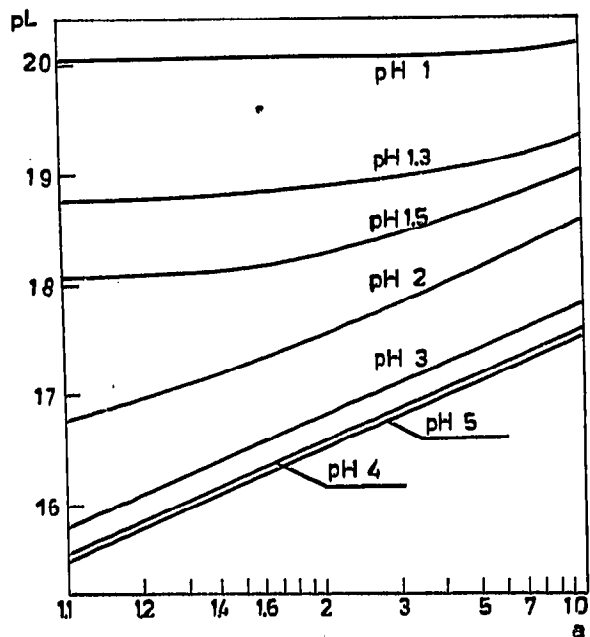


Fig. 2. Abhängigkeit des pL Wertes vom Quotienten  $a = c_M/c_L$  in EDTA-Ligandenpuffern  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{ZnL}^{2-}$ .  $c_{\text{EDTA}} = 10^{-2} M$ .

\* Bei niedrigeren pH Werten ist nämlich pL auch konzentrationsabhängig.

welchen die Nebenreaktionen praktisch ausbleiben, der pL-Wert nur sehr wenig vom pH abhängt, und entscheidend durch den Quotienten  $a$  bestimmt wird (z.B. in Fig. 2 die Kurven für  $\text{pH} \geq 4$ ). Dagegen ist in stärker sauren Lösungen der Einfluss der Azidität entscheidend, und der pL Wert stimmt mit jenem in einer Lösung des reinen Chelatbildners beinahe überein (Kurve für  $\text{pH} 1$ , Fig. 2). Dazwischen überlagern sich beide Einflüsse.

Für die Zubereitung der Ligandenpuffer wurden folgende komplexometrisch standardisierte Lösungen benutzt: 0.1 M Chelaton 3 (EDTA-Dinatriumsalz), 0.2 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  und 0.2 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Je nach dem gewünschten pL Wert wurde zu 10 ml Chelatonlösung 5 ml der Metallsalzlösung zugefügt und auf etwa 90 ml mit Wasser verdünnt. Der nötige pH Wert wurde unter potentiometrischer Kontrolle mittels 1 N  $\text{HNO}_3$  oder 1 N KOH eingestellt und nachher das Volumen auf 100 ml aufgefüllt.

### Materialien

Auftragslösungen waren 0.05 M Nitrate der Erdalkalien und der Schwermetalle, bzw. 0.012 M Nitrate der Seltenerdmetalle. Als Standard der Beweglichkeit wurde  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$  gebraucht, als Indikatoren der Elektroosmose dienten Antipyrin oder Glukose.

Für die Mittelspannungselektrophorese wurde die Apparatur mit gekühlter Grundplatte OE-205 (Labor, Budapest, Ungarn) und die Stromquelle OE-405 (0–1500 V) benutzt. pH-Messungen erfolgten mit dem pH-Meter GV-52 (Seibold, Wien, Österreich).

Als Papier wurde Whatman Nr. 2 benutzt. Durchwegs wurde ein Volumen von 1–2  $\mu\text{l}$  von den Probelösungen aufgetragen. Detektionslösungen waren: 0.5% Natriumrhodizonat ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ), 5% Ammoniumsulfid ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), Dragendorff-Reagens (Tetraäthylammonium, Antipyrin) und angesäuerte (0.1 M an HCl) gesättigte äthanolische Alizarinlösung (Seltenerdmetallionen).

### Methodik

Die Elektrophorese erfolgte auf 47 cm langen Papierstreifen bei einem Potentialgefälle von 28–30 V/cm (direkt am Papier gemessen). Das Pherogramm war mittels zweier mit Zellophan umhüllter Papierstreifen mit dem inneren Anteil der geteilten Elektrolytgefäße verbunden, um den Dochteffekt zu vermeiden. In diesem Teil der Gefäße befand sich der Ligandenpuffer, in den eigenen Elektrodenräumen jedoch nur eine 0.01 M Chelatonlösung (pH 4.8). Dadurch wurde die elektrolytische Abscheidung des Metalls von dem Ligandenpuffer auf ein Mindestmass herabgesetzt, ohne die Konzentrationsverhältnisse auf dem Pherogramm zu stören. Dauer des einzelnen Versuches bei 20° war 1.5 h.

Sichtbarmachung der seltenen Erden wurde (wegen der Anwesenheit des Chelatbildners) folgendermassen durchgeführt: das trockene Pherogramm wurde mit dem Reagens getränkt, in trockener Ammoniakatmosphäre mindestens 30 min aufbewahrt und an der Luft nachgetrocknet. Die Flecken sind violett und relativ dauerhaft, der Hintergrund wird in einigen Stunden hell.

Alle Beweglichkeiten sind relative Werte. Sie wurden unter Berücksichtigung der Elektroosmose auf das Tetraäthylammonium-Ion ( $u = +1.00$ ) bezogen; sie sind allgemein Mittelwerte von mindestens zwei unabhängigen Parallelversuchen.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*Ionen der Erdalkalimetalle*

Mit Schwermetallionen verglichen bilden diese Ionen weniger stabile EDTA-Chelate, s. Tabelle I. Auf Grund der Werte der Stabilitätskonstanten lässt sich die Bildung der Chelate im Bereiche pL 7–9 erwarten; deshalb wurde der Ligandenpuffer  $Mg^{2+}$ – $MgL^{2-}$  (pH 6) benutzt (vgl. Fig. 1). Die Bildung der Hydrogenkomplexe ist bei

TABELLE I

STABILITÄTSKONSTANTEN UND RELATIVE ELEKTROPHORETISCHE BEWEGLICHKEITEN DER EDTA-CHELATE EINIGER METALLIONEN (20°)

Ion	Log $K_{NL}$	Log $K_{NHL}^H$	$u_N$	$u_{NL}$	$u_{NHL}$
Sr(II)	8.63 <sup>a</sup>	3.9 <sup>a</sup>	1.65	–0.90	–0.45
Ba(II)	7.76 <sup>a</sup>	4.6 <sup>a</sup>	1.70	–0.90	–0.45
Co(II)	16.31 <sup>b</sup>	3.0 <sup>b</sup>	1.60	–1.00	–0.50
Pb(II)	18.04 <sup>b</sup>	2.8 <sup>b</sup>	1.65	–1.00	–0.50
Cu(II)	18.80 <sup>b</sup>	3.0 <sup>b</sup>	1.65	–1.00	–0.50

<sup>a</sup> Nach Lit. 5.

<sup>b</sup> Nach Lit. 2.

diesem pH-Wert vernachlässigbar. Die Fig. 3 und 4 enthalten die berechneten Beweglichkeitskurven für Sr(II) und Ba(II) (volle Linien) und die ermittelten Versuchsdaten.

Es wurden drei Serien von Versuchen durchgeführt:

(i) Elektrophorese in pH-gepufferten EDTA-Lösungen ( $c_{EDTA} = 10^{-2} M$ ) ohne fremde Hilfspuffer, Versuchswerte mit + bezeichnet;

(ii) wie (i), jedoch mit Zusatz relativ hoher Konzentration des Azetatpuffers (0.1 M), Werte mit □ bezeichnet;

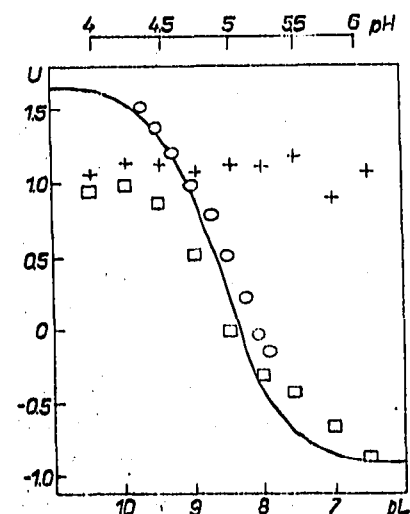


Fig. 3. Berechnete Beweglichkeitskurve und Experimentalwerte für Sr(II). Erläuterung der Zeichen im Text.

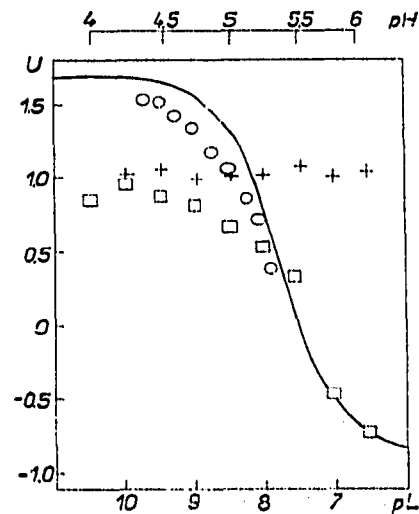


Fig. 4. Berechnete Beweglichkeitskurve und Experimentalwerte für Ba(II). Erläuterung der Zeichen im Text.

(iii) in Ligandenpuffern, Werte mit  $\circ$  bezeichnet. Es ist ersichtlich, dass in der Versuchsreihe (i) die Chelatbildung an der Beweglichkeit überhaupt nichts geändert hat. In Gegenwart von Hilfspuffern stimmen die Ergebnisse mit der Theorie nur bei niedrigeren pL Werten überein, d.h. bei den Bedingungen, bei denen der überwiegende Anteil von Metallionen im Chelat gebunden ist. Bei der Elektrophorese im Ligandenpuffer ist die Übereinstimmung der experimentellen und berechneten Beweglichkeiten für beide Ionen im ganzen pL Bereiche sehr gut und zeugt eindeutig für dessen Eignung als Migrationsmedium.

Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde auf weitere vergleichende Versuche der pH-gepufferten Systeme verzichtet; diese wurden übrigens bereits früher untersucht.

### Zweiwertige Schwermetallionen

Als Modellionen wurden nach steigender Stabilität der EDTA-Chelate (s. Tabelle I) Co(II), Pb(II) und Cu(II) Ionen ausgewählt. Hinsichtlich des nötigen pL-Puffergebietes wurde das System  $Zn^{2+}$ - $ZnL^{2-}$  als Grundelektrolyt eingesetzt, und zwar bei pH 2 (Puffergebiet pL 16.8–18.6) und bei pH 4 (pL 15.6–17.6), vgl. Fig. 2. Es hat sich als solches voll bewährt. Unter den angegebenen Bedingungen ist bei untersuchten Ionen der Einfluss des gebildeten Hydrogenkomplexes auf den Verlauf der Beweglichkeitskurven bedeutend.

In Fig. 5–7 sind die berechneten Kurven sowie Versuchsdata für beide pH Werte dargestellt. Beim Co(II) ist die Übereinstimmung gut, für pH 2 sogar sehr gut (hierbei waren die Zonen wesentlich besser abgegrenzt und ihre Lage liess sich voll reproduzierbar bestimmen). Ähnliche Verhältnisse sind auch beim Pb(II) zu beobachten, jedoch ist hier die Streuung der Versuchswerte merklich grösser. Es ist anzunehmen, dass bei sehr stabilen Komplexen bereits der kinetische Faktor ihrer Bildungsreaktionen das elektrophoretische Verhalten zu beeinflussen vermag. Die Theorie der elektrophoretischen Beweglichkeit der schwachen Elektrolyte beruht bekanntlich auf der Mobilität der betreffenden Gleichgewichte; dagegen ist vor allem die Dissoziation

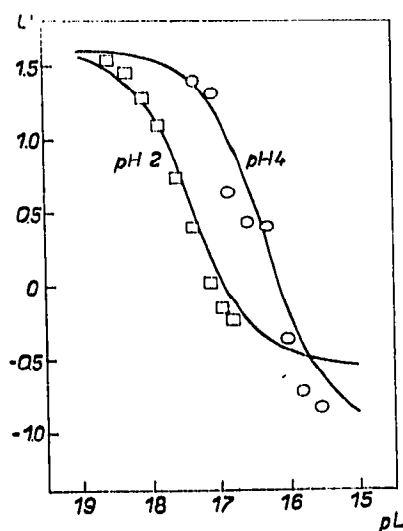


Fig. 5. Berechnete Beweglichkeitskurven für Co(II).  $\circ$ , pH 4;  $\square$ , pH 2.

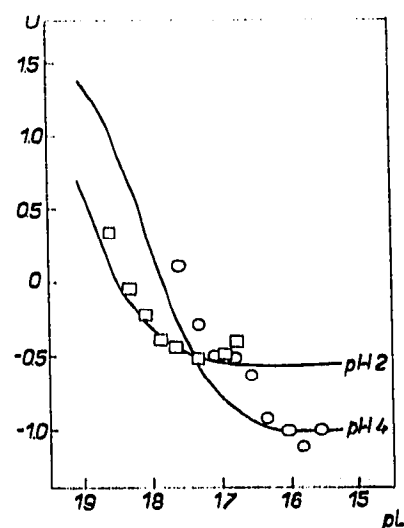


Fig. 6. Berechnete Beweglichkeitskurven für Pb(II). Zeichen wie in Fig. 5.

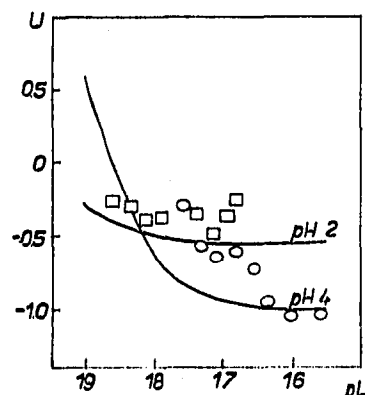


Fig. 7. Berechnete Beweglichkeitskurven für Cu(II). Zeichen wie in Fig. 5.

der stabilen Komplexe manchmal eine relativ langsame Reaktion. Dies tritt beim Kupfer(II)-Chelat noch deutlicher in den Vordergrund. Bei diesem sind ausserdem die Beweglichkeiten bei pH 2 durchwegs und deutlich positiver gegenüber den berechneten Werten. Es ist eine teilweise Bildung des Dihydrogenkomplexes  $\text{CuH}_2\text{L}$  mit der Beweglichkeit  $u = 0$  durchaus nicht auszuschliessen. Obwohl die Literatur dessen Bildung in Lösung nicht erwähnt, wurde diese komplexe Säure  $\text{H}_2\text{CuL}$  in festem Zustande isoliert.

Bei dem Pb(II)- und Cu(II)-Chelat ist eine deutliche Verschiebung der experimentellen Beweglichkeitskurven für pH 4 in Richtung der niedrigeren pL Werte bemerkbar. Wir schreiben dies dem sogenannten Nivellierungseffekt zu, den wir im folgenden Abschnitt ausführlicher beschreiben und diskutieren.

### Seltene Erdmetallionen

Die ganze Gruppe wurde untersucht (ausgenommen Sc, welches ein extrem stabiles EDTA-Chelat bildet, und Pm). Dies gibt einen Überblick über das elektro-phoretische Verhalten in Ligandenpuffern im Rahmen dieser Gruppe sehr nahe

TABELLE II

STABILITÄTSKONSTANTEN DER EDTA-CHELATE DER SELTENERDMETALLIONEN (20°)

Ion	Log $K_{LnL}$	Lit.	Log $K_{LnHL}^H$	Lit.	Log $K_{LnL}^{*,a}$
Y(III)	18.09	2	1.7	6	17.80
La(III)	15.50	2	—	—	16.45
Ce(III)	15.98	2	—	—	16.60
Pr(III)	16.40	2	—	—	16.95
Nd(III)	16.61	2	2.5	8	17.00
Sm(III)	17.14	2	2.6	8	17.25
Eu(III)	17.35	2	2.6	8	17.35
Gd(III)	17.37	2	2.7	8	17.35
Tb(III)	17.93	2	2.6	8	17.60
Dy(III)	18.30	2	2.8	8	(17.75)
Ho(III)	18.74	7	2.7	8	(18.00)
Er(III)	18.85	2	2.8	8	(18.15)
Tm(III)	19.32	2	2.6	8	—
Yb(III)	19.51	2	2.7	8	—
Lu(III)	19.83	2	2.5	8	—

<sup>a</sup>  $K_{LnL}^*$  elektrophoretisch gefunden, s. Text.

stehender und vom Standpunkt der Trennverfahren interessanter und wichtiger Ionen. Die nötigen Angaben sind in Tabelle II zusammengefasst (Ln = Element der Seltenerdmetallgruppe). Die Beweglichkeiten sind für alle Ionen dieselben:  $u_{Ln} = 1.70$ ,  $u_{LnL} = -0.50$ . Sie wurden deshalb in die Tabelle nicht einbezogen.

Auch für diese Ionengruppe wurden die Ligandenpuffer  $Zn^{2+}$ - $ZnL^{2-}$  mit pH 4 bzw. 2 benutzt. Vom Gesichtspunkt der Stabilitätskonstanten sollte bei pH 4 die Bildung von neutralen Hydrogenkomplexen  $LnHL$  in einem merklichen Ausmasse nicht stattfinden. Dagegen bei pH 2 sollte bei den meisten Elementen der Anteil des Hydrogenkomplexes 80% der komplexgebundenen Ionen überschreiten.

In Fig. 8 sind wieder die berechneten Beweglichkeitskurven für beide pH Werte (soweit die Protonierungskonstanten  $K_{LnHL}^H$  vorhanden waren) dargestellt. Die experimentellen Punkte weichen von den erwarteten in manchen Fällen ab, und die Abweichungen werden nachfolgend diskutiert.

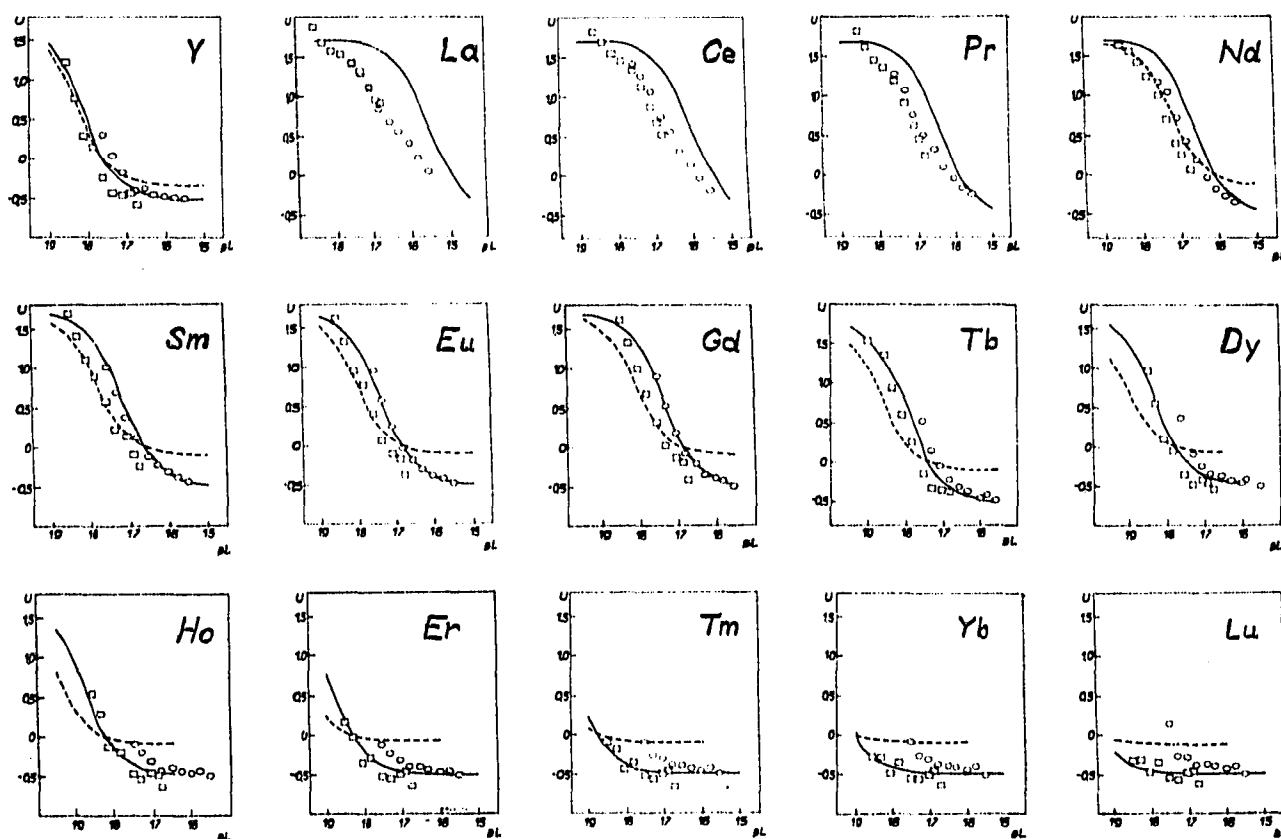


Fig. 8. Berechnete Beweglichkeitskurven für Ionen der Seltenerdmetalle. —, pH 4; ---, pH 2; ○, pH 4; □, pH 2.

Die Elektrophorese im Ligandenpuffer bei pH 4 bietet für Sm-Eu Ergebnisse, welche mit der Theorie in vollkommenem Einklang stehen. Die Übereinstimmung ist so gut, dass sich in diesen Fällen die Stabilitätskonstanten  $K_{LnL}$  nicht nur graphisch aus dem Werte  $U_{1/2}$  bestimmen lassen<sup>9</sup>, sondern man kann sie rein rechnerisch aus einzelnen Experimentalpunkten der Beweglichkeitskurve gewinnen. Es wird dabei von der umgeformten Gleichung der Beweglichkeitskurve<sup>1,9</sup> Gebrauch gemacht:

$$\log K_{LnL} = \log\left(\frac{1.7 - U}{U + 0.5}\right) + pL \quad (1)$$

( $U$  ist die aktuelle Beweglichkeit zum gegebenen  $pL$  Wert). Die Tabelle III fasst die gewonnenen Data zusammen. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung mit Literaturangaben (s. Tabelle II) sowie befriedigende Reproduzierbarkeit ersichtlich (mittlere Abweichung etwa  $\pm 0.1 \log K$ ).

Bei den übrigen Ionen treten allerdings grössere Abweichungen auf. Die Chelate der Ionen mit einer niedrigeren Atomzahl verhalten sich stabiler als es der Theorie entspricht. Dies ist einerseits an den Beweglichkeitswerten ersichtlich: diese sind negativer, d.h. im Gleichgewichtsgemisch befindet sich ein höherer Anteil des negativ geladenen Chelates. Dieser Effekt ist beim Lanthan am auffallendsten und vermindert sich allmählich bis zum Samarium. Andererseits kann die Erscheinung auch anhand der graphisch ermittelten<sup>9</sup> Werte von  $\log K_{LnL}$  verfolgt werden: diese sind in Tabelle II mit dem Symbol  $K_{LnL}^*$  angeführt. Ihre Differenz mit den Werten der Literatur deutet ebenfalls auf eine scheinbar erhöhte Stabilität der Chelate.

TABELLE III

STABILITÄTSKONSTANTEN DER EDTA-CHELATE DES Sm, Eu UND Gd, NACH ELEKTROPHORETISCHEN DATEN BERECHNET (20°)

$pL$	Sm		Eu		Gd	
	$U$	$\log K_{SmL}$	$U$	$\log K_{EuL}$	$U$	$\log K_{GdL}$
15.54	-0.43	17.02	-0.48	17.58	-0.49	17.88
15.80	-0.38	17.04	-0.41	17.17	-0.42	17.22
16.02	-0.33	17.10	-0.37	17.22	-0.40	17.34
16.32	-0.24	17.19	-0.30	17.32	-0.35	17.46
16.54	-0.13	17.23	-0.18	17.31	-0.21	17.36
16.84	0.12	17.25	-0.04	17.42	-0.07	17.45
17.09	0.37	17.27	0.24	17.38	0.18	17.44
17.32	0.70	17.24	0.59	17.33	0.52	17.38
17.54	1.00	17.21	0.96	17.25	0.90	17.30

$\log K_{SmL} = 17.17 \pm 0.08$      $\log K_{EuL} = 17.33 \pm 0.08$      $\log K_{GdL} = 17.42 \pm 0.12$

Bei Ionen mit höherer Atomzahl als 64 (beim Terbium beginnend) ist ein umgekehrter Effekt zu beobachten. Die Beweglichkeiten sind positiver: Das Chelat verhält sich als ein schwächeres. Ebenfalls die Werte  $\log K_{LnL}^*$  weisen diesen Trend auf; er konnte allerdings nur etwa zum Terbium verfolgt werden, wobei die Werte in Klammern bereits extrapoliert (wenn auch höchstwahrscheinlich) sind. Das Yttriumchelate, welches mit seiner Stabilität zwischen Terbium und Dysprosium liegt, reiht sich in dieses Schema in vollem Ausmasse ein.

Zusammenfassend kann diese Tendenz als eine Ausgleichung oder Nivellierung der scheinbaren Stabilitäten der Chelate charakterisiert werden. Infolgedessen vermindern sich sowohl die gegenseitigen Abstände der  $K_{LnL}^*$  Werte als auch die Unterschiede zwischen den Beweglichkeitskurven einzelner Chelate. In der analytischen Praxis bedeutet dies eine verschlechterte Separation (siehe schematisch in Fig. 9).

Die Nivellierungstendenz erscheint sehr deutlich bei der graphischen Darstellung der Funktion  $\log K_{LnL}^* = f(\log K_{LnL})$  (Fig. 10). Die Werte sollten auf einer



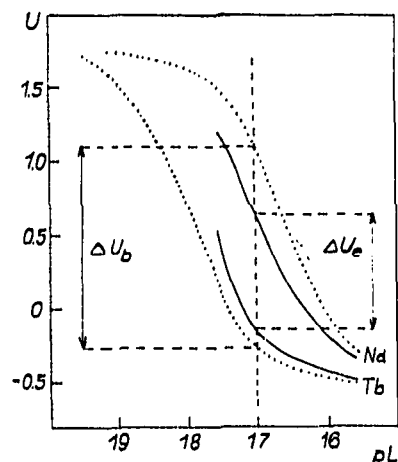


Fig. 9. Beweglichkeitskurven für Tb und Nd, pH 4 (·····, berechnet; ———, experimentell) und die zugehörigen Beweglichkeitsdifferenzen  $\Delta U_{\text{ber}}$  und  $\Delta U_{\text{exp}}$ .

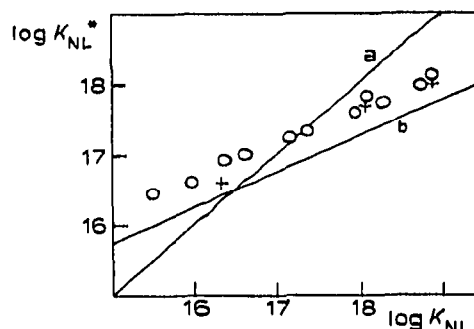


Fig. 10. Beziehung zwischen den elektrophoretisch ermittelten Stabilitätskonstanten  $K_{NL}^*$  und den in Literatur tabellierten Werten  $K_{NL}$ . O, Lanthanidionen; +, Schwermetallionen. Geraden a, b, siehe Text.

Geraden (a) mit dem Richtungskoeffizienten  $+1$  liegen, in der Tat beträgt dieser jedoch nur etwa  $+0.5$ . Unter der Voraussetzung, der ausgleichende Effekt sei durch die Anwesenheit von  $Zn^{2+}$  im Grundelektrolyten und dessen Konkurrenzreaktion mit dem Liganden bedingt, haben wir die Mittelwerte  $\frac{1}{2}(\log K_{LnL} + \log K_{ZnL})$  berechnet und die betreffende Gerade (b) konstruiert. Die Experimentalwerte sind zu dieser Geraden parallel angeordnet, sodass sie rein empirisch aber ziemlich verlässlich mit folgender Beziehung charakterisiert sind:

$$\log K_{LnL}^* = \frac{\log K_{LnL} + \log K_{ZnL}}{2} + 0.4 \quad (2)$$

Es sei zu bemerken, dass die Abweichungen bei Elektrophorese der zweiwertigen Schwermetallionen ebenfalls durch die Beziehung 2 beschrieben werden können, sodass auch bei diesen der Nivellierungseffekt eintritt.

Zur Bestätigung des Reaktionsmechanismus wurde die graphische logarithmische Analyse der Beweglichkeitskurven der Seltenerdmetallionen verwirklicht. Durch umformen der Gleichung 1 bekommt man die Beziehung

$$-\log\left(\frac{1.7 - U}{U + 0.5}\right) = -\log K_{LnL} + n \cdot pL \quad (3)$$

Die graphische Konstruktion dieser Abhängigkeit für Elemente La–Ho (Fig. 11) zeigt, dass bei höheren pL Werten die Geraden tatsächlich den Richtungskoeffizienten  $+1$  aufweisen, wie es der Bildung einkerniger Chelate von der Zusammensetzung  $LnL^-$  entspricht. Lediglich bei niedrigeren pL Werten nähern sich die Richtungskoeffizienten für die leichtesten Elemente dem Werte  $+0.5$ , was der Bildung zweikerniger Chelate  $Ln_2L^{2+}$  entsprechen würde. Wenn auch solche Chelate bei hohen Konzentrationen des Zentralions evidiert wurden<sup>6</sup>, ist ihre Bildung bei Bedingungen der Elektrophorese kaum zu erwarten. Ihre Beweglichkeit müsste dann von der Konzentration der Metallionen abhängig sein. Die Versuche mit veränderlicher Metallionenkonzentration  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  M ergaben jedoch konstante Beweglichkeitswerte.

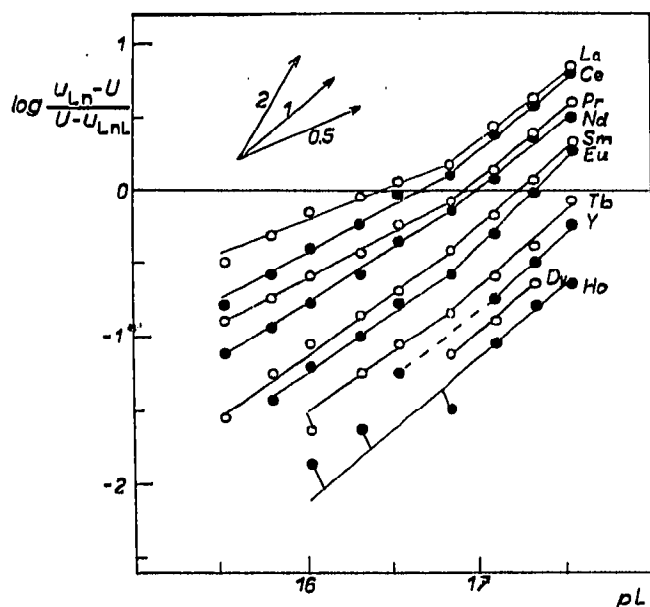


Fig. 11. Logarithmische Analyse der Beweglichkeitskurven von Lanthanidionen in Ligandenpuffern. Links oben die Tangenten für gegebenes Koordinatensystem.

Die Schnittpunkte der Geraden mit der Abszissenachse müssen laut Gl. 3 die Werte von  $\log K_{LnL}^* = pL$  anzeigen. Diese stimmen mit den Werten in Tabelle II überein. Für Elemente Er–Lu gestatten die Experimentalangaben keine Auswertung mehr, weil  $(1.7 - U) \gg (U + 0.5)$ ; sie wurden deshalb in das Diagramm nicht einbezogen.

Die experimentellen Beweglichkeitskurven in Ligandenpuffern mit pH 2 gestalten sich unerwartet (Fig. 8). Die Kurven des Sm und der folgenden Elemente sowie des Y weisen bei niedrigeren pL Werten—im Gegensatz zum Erwarteten—eine ausgeprägte anodische Beweglichkeit auf, die sich offenbar von einfachen Komplexen  $LnL^-$  (welche bei pH 4 bestehen) nicht unterscheidet. Bei La–Nd wird dies nur deshalb nicht registriert, weil die betreffenden Experimentalpunkte ausserhalb des Puffergebietes des Systems liegen. Es scheint, als ob kein oder nur sehr wenig Hydrogenkomplex gebildet würde. Eine Nichtexistenz der Hydrogenkomplexe ist jedoch höchst unwahrscheinlich. Andererseits entspricht der gegenseitige Abstand der Kurven für pH 2 und 4 der Erwartung, bei Sm–Gd decken sich sogar die berechneten und praktischen Werte. (Das Zusammentreffen beider Kurven bei La–Pr ist offensichtlich dem Nivellierungseffekt zuzuschreiben.) Für dieses widerspruchsvolle Verhalten haben wir vorläufig keine befriedigende Erklärung, denn bei zweiwertigen Schwermetallionen ist der Einfluss der Hydrogenkomplexe auf die Beweglichkeiten zweifellos und gesetzmässig.

Es muss betont werden, dass—trotz der diskutierten Abweichungen—die Ligandenpuffer mit pH 2 vom Standpunkt der praktischen Trennungen keine Nachteile besitzen; im Gegenteil, die Zonen sind scharf abgegrenzt und symmetrisch und die Beweglichkeiten sind recht unterschiedlich. Sie wurden sowohl für qualitative als auch quantitative Analysen der Seltenerdgemische verwendet.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die elektrophoretischen Beweglichkeitskurven von Erdalkali-ionen in EDTA-haltigen  $Mg^{2+}$ - $MgL^{2-}$  Ligandenpuffern, und von zweiwertigen Schwermetallionen sowie von allen Seltenerdmetallionen in  $Zn^{2+}$ - $ZnL^{2-}$  Ligandenpuffern (pH 4 und pH 2) ermittelt. Diese Migrationsmedien erwiesen sich als vorteilhaft für reproduzierbare Elektrophorese von Metallionen. Die Abweichungen von der Theorie und der nivellierende Effekt des Ligandenpuffers auf die Stabilität der Chelate wurden diskutiert. Die Stabilitätskonstanten wurden rechnerisch und durch graphische logarithmische Analyse bestimmt. Die Anwendbarkeit für praktische Trennverfahren wurde kurz besprochen.

## LITERATUR

- 1 V. JOKL, *J. Chromatogr.*, 71 (1972) 523.
- 2 G. SCHWARZENBACH, R. GUT UND G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, 37 (1954) 937.
- 3 G. SCHWARZENBACH UND H. ACKERMANN, *Helv. Chim. Acta*, 30 (1947) 1798.
- 4 M. T. BECK UND S. GÖRÖG, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 22 (1960) 159.
- 5 G. SCHWARZENBACH, H. SENN UND G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, 40 (1957) 1886.
- 6 I. V. TANANAËV UND G. S. TERESHIN, *Zh. Neorg. Khim.*, 8 (1963) 2258.
- 7 E. J. WHEELWRIGHT, F. H. SPEDDING UND G. SCHWARZENBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4196.
- 8 R. S. KOLAT UND J. E. POWELL, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 485.
- 9 V. JOKL, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 71.

*J. Chromatogr.*, 72 (1972) 373-383