

CHROM. 8327

ISOTOPIEEFFEKTE BEI DER IONOPHOSE VRSCHIEDENER Co- UND Fe-KOMPLEXIONEN IN WÄSSRIGER LÖSUNG

E. BLASIUS und W. NEUMANN

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

(Eingegangen am 24. März 1975)

SUMMARY

Isotope effects during ionophoresis of various complex ions of cobalt and iron in aqueous solution

The isotope effects during ionophoresis of aqueous solutions of various complex ions of cobalt and iron were investigated. The change in the composition of the isotopes was found to decrease when the isotopes were used in the form of highly charged cations or anions.

EINLEITUNG

Über die Anreicherung von Isotopen durch Ionophorese in wässriger Lösung liegt umfangreiche Literatur vor¹⁻⁷. Jedoch fehlen Arbeiten grundsätzlichen Charakters über den Einfluss der Ionenladung. Für derartige Untersuchungen geeignet sind Cyanid- und Ammin-Komplexionen von Nebengruppenelementen. Unter diesen bieten sich Co und Fe an, wenn die Veränderung der Isotopenzusammensetzung radiometrisch verfolgt werden soll. Der Einsatz von Radionukliden erlaubt die Verwendung eines Leitelektrolyten aus den stabilen Isotopen und bietet damit die Gewähr für eine unabhängige ionophoretische Wanderung der Ionen. Ferner sind bei der Zonenionophorese die Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung zwischen Vorder- und Rückfront grösser als bei der Methode der wandernden Grenzflächen.

EXPERIMENTELLES

Chemikalien

Agarosepulver Indubiose A-45 stammt von l'Industrie Biologique Française (Villeneuve-la-Garenne, Frankreich), Aquasol-Szintillatorlösung von New England Nuclear (Boston, Mass., U.S.A.). Die Radionuklide ²²Na, ⁵⁷Co, ⁶⁰Co, ⁵⁵Fe und ⁵⁹Fe werden in trägerarmer Form von Buchler (Frankfurt, B.R.D.) bezogen und ²⁴Na wird durch Neutronenbestrahlung von NaCl im Reaktor FR 2 der Gesellschaft für Kernforschung (Karlsruhe, B.R.D.) erhalten.

Ionophoreseapparatur

Verwendet wird ein Trennschlauch von 5.5 m Länge und 5 mm Innendurchmesser, gefüllt mit Leitelektrolyt in Form eines 2-%igen Agarosegels. Die Schlauchenden führen in mit Leitelektrolyt gefüllte 1-l-Bechergläser, die mit den gleichgrossen Elektrodengefässen über Elektrolytbrücken verbunden sind.

Messapparaturen

Benutzt werden ein γ -Messplatz mit NaJ(Tl)-Bohrlochkristall und Impulshöhenanalysator (Laben, Mailand, Italien) bzw. ein Flüssigszintillationsmessplatz Tri-Carb 3380 (Packard, Frankfurt, B.R.D.).

Versuchsdurchführung

Je ca. 25 μ Ci der beiden Radioisotope eines Elementes werden in die mit dem Leitelektrolyten übereinstimmende chemische Verbindung überführt, eventuell durch eine Vorionophorese gereinigt und dann mit wenig leitelektrolythaltigem verflüssigtem Gel in das entsprechende Ende des Trennschlauches pipettiert. Sofort nach dem Erstarren wird eine Spannung von 4000–5000 V angelegt und die Ionophorese erst beendet, wenn die aktive Zone fast 5 m gewandert ist. Anschliessend wird der Trennschlauch sofort in 0.5 bzw. 1 cm lange Stücke zerschnitten und die Aktivität jeder Fraktion bestimmt. Anhand der so erhaltenen Aktivitätsverteilungskurve werden jeweils gleichgrosse Prozentanteile von Vorder- und Rückseite auf die Veränderung der Isotopenzusammensetzung untersucht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Versuche mit $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$ und 0.01 M NaCl als Leitelektrolyt im Agarosegel ergeben so starke Veränderungen im Isotopenverhältnis, dass getrennte Aktivitätsverteilungskurven gezeichnet werden können (Fig. 1).

Aus der Verschiebung beider Kurven gegeneinander und aus der Wanderungstrecke bis zum Maximum der Aktivitätsverteilung erhält man einen prozentualen Beweglichkeitsunterschied $\Delta v/v = 0.24\%$. Er stimmt innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit dem Wert 0.25 % für nicht gelstabilisierte wässrige NaCl-Lösung überein und erlaubt den Schluss, dass die verwendeten Agarosegele die Isotopieeffekte nicht beeinflussen⁸.

Bei den Ionophoresen mit Co- und Fe-Isotopen ergeben sich keine so grossen Änderungen in der Isotopenzusammensetzung. Deswegen können keine getrennten Aktivitätsverteilungskurven gezeichnet werden. Stattdessen wird die Änderung der Isotopenzusammensetzung als sog. relatives Isotopenverhältnis dargestellt: (verändertes Isotopenverhältnis minus ursprüngliches Isotopenverhältnis) mal 100, dividiert durch das ursprüngliche Isotopenverhältnis. In Fig. 2 ist das relative Isotopenverhältnis für die Ionophorese von $^{57}\text{Co}/^{60}\text{Co}$ als $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ dargestellt.

Für den Vergleich der Isotopieeffekte, die unter identischen Ionophoresebedingungen mit verschiedenen Ionenarten erhalten werden, kann die Differenz in der prozentualen Änderung der Isotopenzusammensetzung zwischen gleichgrossen Fraktionen der Vorder- und Rückseite dienen. Diese Angaben sind in der vorletzten Spalte der Tabelle I enthalten.

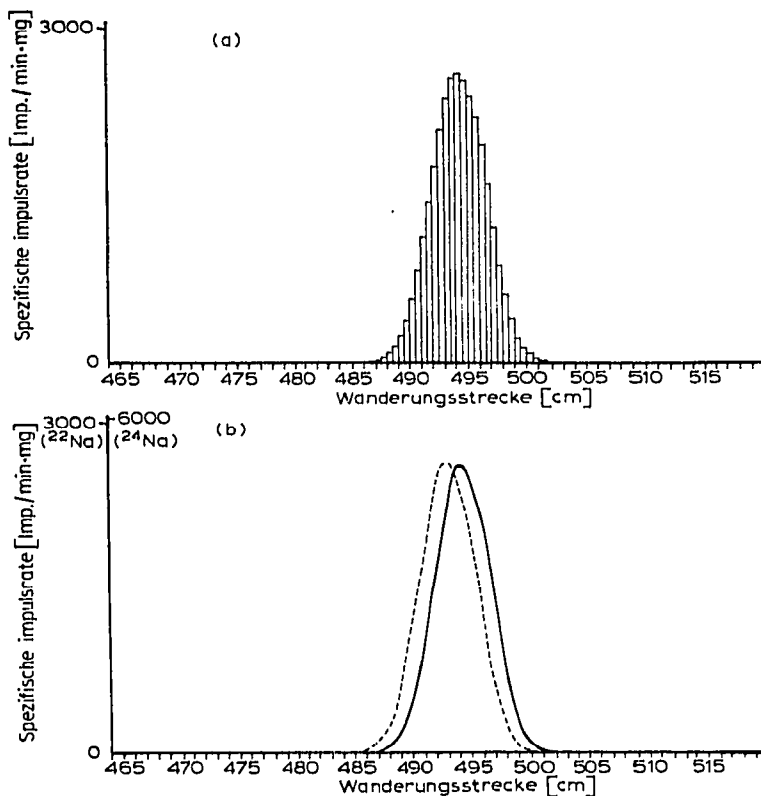


Fig. 1. Ionophorese mit $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$. Leitelektrolyt: 0.01 M NaCl in 2-%igem Agarosegel. (a) Histogramm der ^{22}Na -Aktivität. (b) Aktivitätsverteilungskurven für ^{22}Na (—) und ^{24}Na (---).

Die Ionenladung hat demnach einen grossen Einfluss auf den Isotopieeffekt. Zunahme der Ladung bewirkt sowohl bei Kationen als auch bei Anionen eine geringere Differenz zwischen den Isotopenzusammensetzungen von Fraktionen der Vorder- und Rückseite. Während bei $[\text{Fe}(\text{aq})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{aq})]^{3+}$ eventuell die beim letzten Ion notwendige grosse HClO_4 -Konzentration als Ursache angesehen werden kann, ist diese Begründung bei $[\text{Co}(\text{aq})]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ nicht möglich. Auch unterschiedlich starke Assoziation der Isotopen Ionen mit dem Anion scheidet aus, denn bei Verwendung von 0.01 M Co(II)-Acetat, -Nitrat und -Sulfat als Leitelektrolyt erhält man die gleichen Differenzen zwischen den Isotopenzusammensetzungen. Bei den gleich aufgebauten Anionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ zeigt sich ebenfalls eine starke Abnahme des Isotopieeffektes bei zunehmender Ionenladung.

Es ist naheliegend, das bekannte Modell der spontanen und induzierten Sprünge für die Ionenbewegung zugrunde zu legen⁹. Daraus folgt, dass die Ionen höherer Ladung vor jedem spontanen Sprung Teil einer grösseren Masse sind, d.h. mit mehr Wassermolekülen ein Cluster bilden, als es bei Ionen kleinerer Ladung der Fall ist. Der experimentelle Nachweis dürfte allerdings schwierig sein.

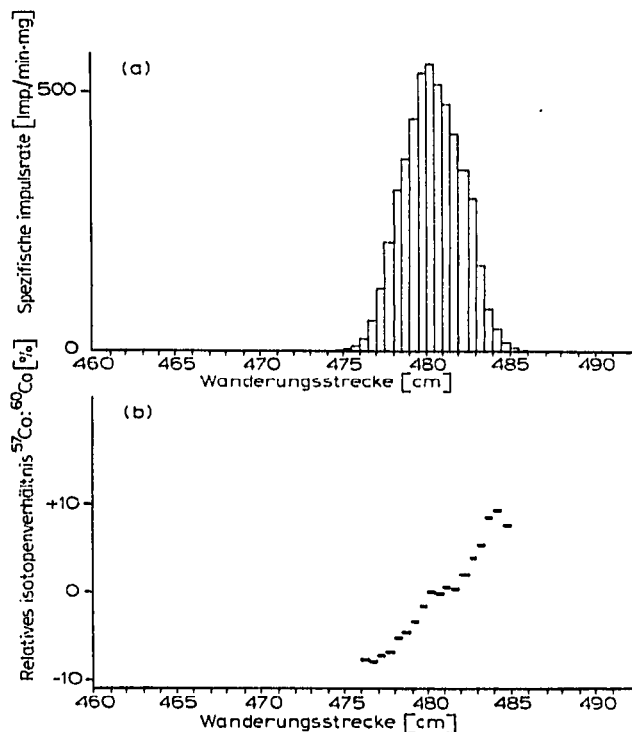


Fig. 2. Ionophorese mit $^{57}\text{Co}/^{60}\text{Co}$ als $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Leitelektrolyt: 0,005 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in 2-%igem Agarosegel. (a) Histogramm der ^{57}Co - + ^{60}Co -Aktivität. (b) Relatives Isotopenverhältnis in den einzelnen Fraktionen.

TABELLE I

EINFLUSS VON IONENMASSEN SOWIE VORZEICHEN UND GRÖSSE DER IONENLADUNG

Ionentart	Mittlere Ionenmasse (<i>u</i>)	Weg (cm)	Zeit (h)	Feldstärke ($V \cdot \text{cm}^{-1}$)	Differenz in der prozentualen Änderung der Isotopenzusammensetzung (%)	Leitelektrolyt
Ionophorese mit $^{55}\text{Fe}/^{59}\text{Fe}$						
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	165	524	35	9	14,8	0,005 M FeCl_2 ; 0,001 M $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ 0,003 M
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	597	511	33	11	ca. 1,5	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$; 0,001 M <i>o</i> -Phenan- throlinhydrochlorid
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	165	501	216	0,8	6,6	0,0033 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$; 1 M HClO_4
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	213	532	38	8	13,7	0,0033 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	213	544	38	9	ca. 2,5	0,0025 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 0,01 M KCN
Ionophorese mit $^{57}\text{Co}/^{60}\text{Co}$						
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	167	525	38	10	17,1	0,005 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	239	496	29	9	10,7	0,01 M $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
$[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$	265	505	40	8	6,4	0,01 M $[\text{Co}(\text{dien})_2]\text{Cl}_3$
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	215	447	32	9	10,7	0,0033 M $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

DANK

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

ZUSAMMENFASSUNG

Die Isotopieeffekte bei der Ionophorese verschiedener Co- und Fe-Komplexionen in wässrigen gelstabilisierten Lösungen werden untersucht. Die gemessene Änderung in der Isotopenzusammensetzung fällt mit steigender positiver bzw. negativer Ladung der Komplexionen.

LITERATUR

- 1 E. Blasius und W. Neumann, *Z. Elektrochem.*, 65 (1961) 475.
- 2 M. Gazith und A. Roy, *Electrochem. Technol.*, 2 (1964) 85.
- 3 V. N. Lyubimov, *Usp. Khim.*, 41 (1972) 410; *Russ. Chem. Rev.*, 41 (1972) 222.
- 4 A. Klemm und K. Heinzinger, *Isotope Effects in Chemical Processes*, Advances in Chemistry Series, No. 89, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1969, p. 259.
- 5 A. V. Stepanov, V. M. Aleksandruk und N. P. Stepanova, *Zh. Fiz. Khim.*, 47 (1973) 309.
- 6 M. Perie, J. Perie und M. Chemla, *J. Phys. Physicochim. Biol.*, 66 (1969) 1379.
- 7 N. D. Stepanova und A. V. Stepanov, *Zh. Fiz. Khim.*, 45 (1971) 1148.
- 8 A. Bonnin, M. Chemla und P. Suc, *C.R. Acad. Sci.*, 242 (1955) 50.
- 9 S. Jordan und A. Klemm, *Z. Naturforsch. A*, 21 (1966) 1584.