

tungen dienen Polaroidfilter. Das als Analysator dienende Polaroidfilter liegt auf einem in sich drehbar gelagerten Ring, der durch einen Synchrotronmotor mit konstanter Geschwindigkeit gedreht wird. Das als Polarisator dienende Filter kann sowohl oberhalb der Probe (Normalfall) als auch unterhalb (zur direkten Streulichtmessung) angebracht werden. In beiden Fällen müssen die Auslöschungsrichtungen des Filters genau parallel sein, da es sonst zu Meßfehlern kommen kann, die ihre Ursache im polarisierten Anteil haben, den die meisten Lichtquellen liefern. Aus dem gleichen Grunde ist unmittelbar hinter der Lichtquelle eine λ -Glimmerplatte oder eine ähnliche Vorrichtung so angebracht, daß die hinter dem Polarisator (ohne Analysator) gemessene Lichtintensität von der Stellung des Polarisators unabhängig ist.

Als Meßzelle dient eine Blutkörperchenzählkammer mit 0,10 mm Tiefe. Andere Schichtdicken können durch Abschleifen oder Erhöhen der Stege der Blutzählkammer erhalten werden. Die Zelle wird von einem Heizblock umschlossen.

Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen und die Messung durch Aufschmelzen von Kofler-Eichsubstanzen in der Meßzelle geeicht. Die Temperatur wird geregelt durch Kompensation der Thermospannung mit einer Gegenspannung, einem als Nullinstrument geschalteten Meßinstrument und einem Relais. Die lineare Temperatur-Zeit-Abhängigkeit wird erreicht, indem die Gegenspannung durch ein von einem Synchrotronmotor bewegtes lineares Potentiometer verändert wird.

Als Registriergerät dient ein Hartmann & Braun-Einfach-Linienschreiber mit vorgeschaltetem Potentiolux-Photzellen-Kompensator als Verstärker. Ein Umschalter sorgt dafür, daß die Registrierung des Photostromes periodisch kurzfristig zur Registrierung der Thermospannung unterbrochen werden kann. Potentiometer ermöglichen die Angleichung der Empfindlichkeit der Meßlinge an den zur Verfügung stehenden Meßbereich.

Andere Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens

Das Verfahren dürfte sich auf andere hochpolymere Stoffe, die einen ähnlichen Feinbau aufweisen wie Polyäthylen, erfolgreich anwenden lassen.

Ganz allgemein verspricht das beschriebene Verfahren in allen Fällen Erfolg, in denen eine Änderung von optischer Anisotropie und Lichtstreuung mit der Temperatur zu erwarten ist, so für Schmelzpunktsbestimmungen von Gemischen oder Reinsubstanzen, wobei gleichzeitig der Schmelzbereich und damit die Reinheit der Substanz angegeben werden kann. Kristalline Umwandlungspunkte können z. B. bei Paraffinen als Unstetigkeiten im Kurvenverlauf mit großer Schärfe ermittelt werden.

Eingegangen am 5. Dezember 1955 [A 727]

Zuschriften

Über extrahierbare Halogenoidkomplexe der Schwermetalle

Von MAX ZIEGLER und Prof. Dr. O. GLEMSE

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Bei unseren Untersuchungen über Schwermetalle fanden wir, daß viele Halogenoide dieser Elemente z. B. Rhodanide, Cyanate, Azide u. a. in sauren, neutralen oder schwach alkalischen wäßrigen Lösungen mit prim., sek. sowie tert. Aminen flüssige oder kristalline schwerlösliche Verbindungen bilden. Diese Alkyl- bzw. Arylammoniumhalogenoide sind in den verschiedensten Solventien wie Alkoholen, Estern, Ketonen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. a. löslich und daher aus der wäßrigen Phase zu extrahieren.

Als Beispiel für die außergewöhnliche Wirksamkeit der oben erwähnten Amine sei die Reaktion mit Kobalthalogenoiden erwähnt. Gibt man zu einer sauren Kobalt(II)-nitrat-Lösung KSCN (oder KCNO) und Tri-n-butylamin (oder Tri-n-amylamin oder Tri-n-octylamin) und schüttelt durch, dann färbt sich die Lösung blau. Nach dem Absitzen erhält man drei Schichten: die wäßrige, kobaltfreie Phase, eine blaue Phase mit dem Kobalthalogenoid und eine farblose Phase von nicht umgesetztem Amin. Die Fällungsreaktion ist sehr empfindlich; es ist möglich 1 µg Co bei einer Grenzkonzentration von 1 : 1 000 000 zu extrahieren. Geeignete Maskierungsmittel wie z. B. Natriumfluorid oder Natriumthiosulfat machen die Extraktionsreaktion für Kobalt spezifisch.

Ähnliche Reaktionen und Extraktionen sind mit zahlreichen anderen Schwermetallsalzlösungen möglich, wobei z. B. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pd^{2+} , UO_2^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{3+} -Ionen genannt werden sollen.

Die aufgeführten Umsetzungen sind für die präparative wie analytische Chemie von Interesse. Extraktionsvorschriften und Vorschriften zum Nachweis und zur Bestimmung von Schwermetallionen sind bereits ausgearbeitet und werden in Kürze veröffentlicht. Über weitere extrahierbare Alkyl- bzw. Arylammonium-Komplexe von Schwermetallverbindungen sind Untersuchungen im Gange. (Auf Wunsch der Autoren erst jetzt publiziert).

Eingeg. am 4. Okt. 1955 [Z 247]

Quantitative Trennung von Cerit-Erden und p_H -Wert des Elutionsmittels beim Ionenaustauscherverfahren

Von Prof. Dr. L. HOLLECK und Dr. L. HARTINGER

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

Wie wir zeigten¹⁾, geben der Kationenaustauscher Nalcite HCR (NH_4 -Form) und Nitrilotriessigsäure als Komplexbildner gute Trennerfolge. Erniedrigt man den p_H -Wert der Elutionslösung, so wird die Trennung – ähnliches ergaben die Arbeiten amerika-

nischer Autoren, die fast ausnahmslos Citronensäure als Komplexbildner verwendeten – verbessert. Allerdings wird der Durchsatz verringert, da die Dissoziation der komplexbildenden Säuren durch die Erhöhung der H-Ionenkonzentration erniedrigt wird.

Es konnte aber gezeigt werden²⁾, daß die Seltenen Erden mit vielen Komplexbildnern, auch Nitrilotriessigsäure, mehrere vom p_H -Wert abhängige Komplexe zu bilden vermögen. Die Absorptionsspektren zeigen³⁾, daß eine Komplexbildung schon um p_H 2 beobachtbar ist und daß sich jeweils bei p_H 4,3 und p_H 7 ein weiterer Komplex bildet (bezogen auf Neodym-Komplexe). Diese p_H -Daten verschieben sich mit zunehmender Ordnungszahl bei den Seltenen Erden nach niedrigeren Werten. Unsere Trennungen mit Nitrilotriessigsäure¹⁾ werden durch den Komplex hervorgerufen, der dem bei p_H 4,3 für Nd entspricht. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieses Komplexes wurde durch potentiometrische Titration zu $[\text{E}_2\text{X}_3]^{3-}$ ermittelt, wobei E die Seltene Erde und $\text{X} = [\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3]^{3-}$ ist.

Aufspaltungen der Absorptionsbanden zufolge ist unterhalb p_H 4,3 (für Nd) die Existenz eines anderen Komplexes anzunehmen. Es muß eine bessere Trennung zweier Seltenen Erden eintreten, wenn man den p_H -Wert des Elutionsmittels so wählt, daß er zwischen die Stabilitätsbereiche zweier Komplexe fällt. Dann wird vornehmlich nur die Seltene Erde mit der größeren Ordnungszahl eluiert, während die andere nur langsam wandert bzw. im Bereich der Bildung eines ersten Komplexes haften bleibt. Für den Komplex bei tieferen p_H -Werten ist es naheliegend, das komplexe Ion bzw. das Salz mit $[\text{E}(\text{HX})_3]^{3-}$ bzw. $\text{E}_2(\text{HX})_3$ anzunehmen. Da sich aber die Stabilitätsbereiche Komplex I – Komplex II, bzw. Salz-Komplex überlappen, ist in jedem Fall auch ein langsames Wandern der Seltenen Erde mit niedrigerer Ordnungszahl zu erwarten, selbst wenn beim Elutions- p_H -Wert der schwereren Seltenen Erde gearbeitet wird.

Beim Eluieren eines Ceriterden-Gemisches (ohne Ce) in Mengen von 500 mg bei verschiedenen p_H -Werten unter 4,3 zeigte sich, daß es möglich ist, die eine Seltene Erde quantitativ aus der Säule zu eluieren, während die benachbarte leichtere am Austauscher absorbiert bleibt, bzw. sich bedeutend langsamer in der Säule nach unten bewegt. Dieser leichtere Seltenen Erden-Anteil wandert so langsam, daß zur weiteren Eluierung der p_H -Wert erhöht werden muß (Bild 1). Entsprechend konnten p_H -Werte ermittelt werden, bei denen die einzelnen Cerit-Erden gerade durchbrechen (Tabelle 1). Sie sind natürlich mit einem gewissen Fehler behaftet. Einerseits müssen die p_H -Werte der Elutionslösungen sehr genau eingestellt werden, andererseits ergeben sich neben der Begrenzung der Meßgenauigkeit gewisse Schwankungen während des Betriebs. Darauf ist offenbar der etwas gering gefundene Unterschied der Elutions- p_H -Werte von Pr und Nd zurückzuführen. Das La konnte unterhalb p_H 4,20 nicht eluiert werden.

²⁾ L. Holleck u. D. Eckardt, Z. Naturforsch. 8a, 660 [1953]; 9a, 348 [1954].

³⁾ D. Eckardt, Dissert. Univ. Freiburg i. Br. 1954.

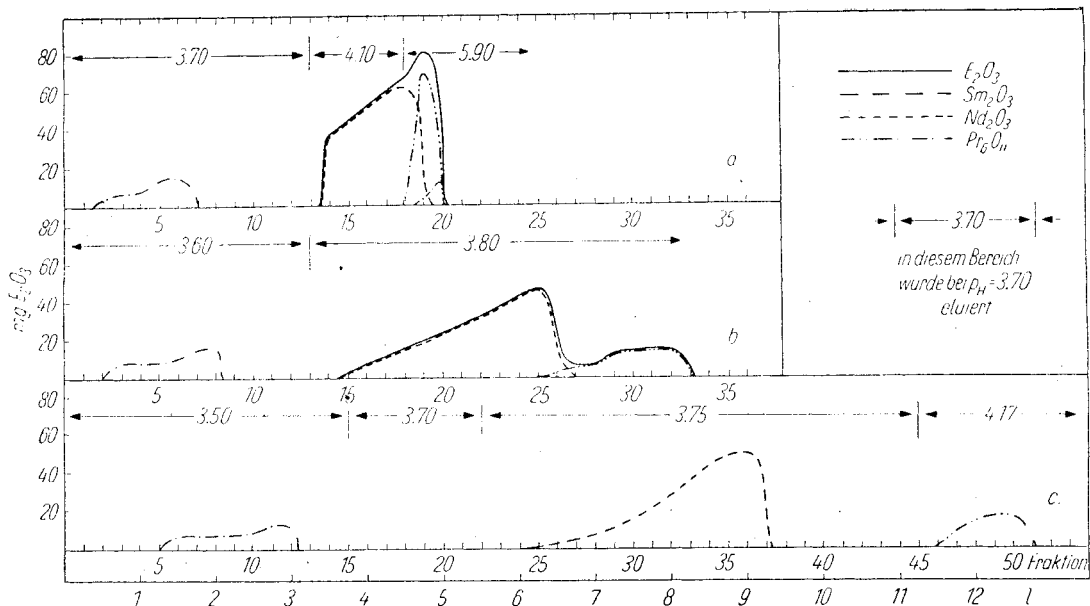


Bild 1. Quantitative Trennung von ca. 500 mg (Oxyd) eines Ceriterden-Gemisches. Säule: 1 = 55 cm; $\varnothing = 1,1$ cm. Nalcite HCR, NH_4 -Form, $K = 0,25-0,50$ mm. Nitrilotriessigsäure 0,5proz.; p_H siehe Bild. Durchflußgeschwindigkeit 0,5 cm/min; Fraktionen = 250 cm^3

Bei höheren p_H -Werten tritt zu starke Elution ein. p_H 6 gibt zwar noch eine gute Anreicherung, aber die Trennung ist der bei niederen p_H -Werten weit unterlegen. Ebenso zwecklos ist es in

SE	p_H -Wert, bei dem der Durchbruch erfolgt
La	4,20
Pr	3,80
Nd	3,75
Sm	3,50

Tabelle 1

offenbar mit durch die Eigenschaft der Bildung verschiedener Komplexe besonders geeignet, die Cerit-Erden quantitativ zu trennen. Als quantitative Trennung wägbarer Mengen war bisher nur die Abtrennung des La durch ein Ionenaustauscherverfahren beschrieben⁴⁾. Eingegangen am 26. März 1956 [Z 333]

Zur quantitativen Trennung geringer Mengen Seltener Erden aus Uran-Spaltprodukten

Von Dr. L. HARTINGER und Prof. Dr. L. HOLLECK
Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

Die Eignung der Nitrilotriessigsäure zur Trennung sehr kleiner Mengen Seltener Erden — von Bruchteilen eines mg bis zu Trägermengen — wurde untersucht. Die Trennung in Säulen mit sehr feinkörnigem oder „kolloidalem“ Austauscher verläuft bei Einhalten günstiger Bedingungen — auch ohne die Berücksichtigung von Elutions- p_H -Werten, wie sie von uns zur Trennung größerer Mengen ermittelt wurden⁵⁾ — ohne Schwierigkeiten quantitativ. Bei solchen kleinen Mengen ist die Absorptionsschicht am Säulenkopf so dünn, daß sie sich während der Wanderung so weit auseinanderzieht, daß eine vollkommene Trennung möglich ist.

In einer Säule von 59 cm Länge und einem Durchmesser von 0,6 cm, die mit Seltenern Erden (aus der Uran-Spaltung stammend) — das Cer wurde vorher entfernt — bei einem Trägerzusatz von 10 mg beladen war, konnten bei p_H 5,1 Nd und Pr noch nicht getrennt werden, während bei p_H 4,14–4,20 Y, Sm (Pm), Nd und Pr quantitativ getrennt erscheinen. Es mag bemerkenswert erscheinen, daß bei diesem Versuch ziemlich grobkörniger Austauscher (0,25–0,5 mm) verwendet wurde, was eine große Durchflußgeschwindigkeit erlaubte, ohne daß die Elutionslösung durchgedrückt oder durchgesaugt werden mußte.

Prof. Dr. F. Straßmann, Mainz, an dessen Institut die Untersuchungen mit radioaktiven Seltenern Erden ausgeführt wurden, danken wir bestens für sein freundliches Entgegenkommen.

Eingegangen am 21. Februar 1956 [Z 334]

⁴⁾ F. T. Fitch u. D. S. Russell, Analyt. Chem. 23, 1469 [1951].

⁵⁾ L. Holleck u. L. Hartinger, s. vorstehende Mitteilg., diese Ztschr. 68, 411 [1956].

Stellung des Yttriums bei der Austauschertrennung von Ytter-Erden mit Nitrilotriessigsäure als Elutionsmittel

Von Prof. Dr. L. HOLLECK
und Dr. L. HARTINGER

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

Die Seltenern Erden haben mit wachsender Ordnungszahl eine geringere Affinität zum Austauscher (bei nur geringer Abstufung) und werden stärker komplex gebunden. Dies hat zur Folge, daß Trennungen von Ytter-Erden bei tieferen p_H -Werten vorgenommen werden müssen als solche von Cerit-Erden. Die Ytter-Erden werden bei p_H -Werten, bei denen Cerit-Erden schon quantitativ getrennt werden¹⁾, erst angereichert. Trennungsschwerend kann auch das Auftreten des Yttriums im Bereich der schwer trennbaren Elemente Erbium, Holmium und Dysprosium sein. Bei unseren Untersuchungen an Yttererden-Gemischen mit Nitrilotriessigsäure als Elutionsmittel tritt nun überraschenderweise das Yttrium in den Endfraktionen auf.

Eine Verschiebung in Richtung der leichteren Seltenern Erden ist wohl schon von einer Reihe der klassischen Trennungsvorgänge her bekannt. Auch bei den Austauschertrennungen von Spedding und Dye²⁾ sind die Reihenfolgen der Elution in Abhängigkeit vom p_H -Wert Dy-Tb-Y und Dy-Y-Tb, dagegen konnten Ketelle und Boyd³⁾, die ebenfalls mit Citronensäure arbeiteten, keine Verschiebung beobachten. Bei Bestimmung der Komplexitätskonstanten der Seltenern Erden mit Äthylendiamin-tetraessigsäure haben Wheelwright, Spedding und Schwarzenbach⁴⁾ gefunden, daß in dieser Komplexreihe das Y seinen Platz zwischen Dy und Tb hat.

Da die von uns verwendeten Erden-Gemische kein Europium und Samarium enthielten, war zwar nicht genau festzustellen, an welcher Stelle das Yttrium unter diesen Bedingungen einzuordnen ist; eine Probe, der Neodym und Praseodym zugesetzt war, zeigte aber das Y zwischen dem Gadolinium und den zugesetzten Cerit-Erden liegend. Die Einordnung dürfte zwischen dem Gd und Eu vorzunehmen sein.

Die Analysen der Lanthaniden wurden spektralphotometrisch, durch Messung der Extinktionsmaxima der markantesten Absorptionsbanden, ausgeführt⁵⁾.

Eingegangen am 21. Februar 1956 [Z 335]

¹⁾ L. Holleck u. L. Hartinger, s. vorstehende Mitteilg., diese Ztschr. 68, 411 [1956].

²⁾ F. H. Spedding u. J. L. Dye, J. Amer. chem. Soc. 72, 5350 [1950].

³⁾ B. H. Ketelle u. G. E. Boyd, ebenda 69, 2800 [1947]; 73, 1862 [1951].

⁴⁾ E. J. Wheelwright, F. H. Spedding u. G. Schwarzenbach, ebenda 75, 4196 [1953].

⁵⁾ L. Holleck u. L. Hartinger, diese Ztschr. 67, 648 [1955].