

tungen dienen Polaroidfilter. Das als Analysator dienende Polaroidfilter liegt auf einem in sich drehbar gelagerten Ring, der durch einen Synchronmotor 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 geregt durch Kompen-sation 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 Synchronmotor bewegtes lineares Potentiometer verändert wird.

Als Registriergerät dient ein Hartmann & Braun-Einfach-Linienschreiber mit vorgeschaltetem Potentiolux-Photozellen-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 Meßlinie 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 R

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. Aryl-ammoniumhalogenoide 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 Kobalt-halogenoid und eine farblose Phase von nicht umgesetztem Amin. Die Fällungsreaktion ist sehr empfindlich; es ist möglich 1 µg Co bei einer Grenzkonzentration von 1:1000000 zu extrahieren. Geeignete Maskierungsmittel wie z. B. Natriumfluorid oder Natrium-thiosulfat 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 aufgeföhrten 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. Aryl-ammonium-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 pH -Wert des Elutionsmittels beim Ionen-austauscherverfahren

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 Nitrolotriessigsäure als Komplexbildner gute Trennerfolge. Erniedrigt man den pH -Wert der Elutionslösung, so wird die Trennung — ähnliches ergaben die Arbeiten amerika-

¹⁾ L. Holleck u. L. Hartinger, diese Ztschr. 66, 586 [1954].

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 Nitrolotriessigsäure, mehrere vom pH -Wert abhängige Komplexe zu bilden vermögen. Die Absorptionsspektren zeigen³⁾, daß eine Komplexbildung schon um pH 2 beobachtbar ist und daß sich jeweils bei pH 4,3 und pH 7 ein weiterer Komplex bildet (bezogen auf Neodym-Komplexe). Diese pH -Daten verschieben sich mit zunehmender Ordnungszahl bei den Seltenen Erden nach niedrigeren Werten. Unsere Trennungen mit Nitrolotriessigsäure¹⁾ werden durch den Komplex hervorgerufen, der dem bei pH 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 X = $[\text{N}(\text{CH}_2\text{-COO})_3]^{3-}$ ist.

Aufspaltungen der Absorptionsbanden zufolge ist unterhalb pH 4,3 (für Nd) die Existenz eines anderen Komplexes anzunehmen. Es muß eine bessere Trennung zweier Seltener Erden eintreten, wenn man den pH -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 pH -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- pH -Wert der schwereren Seltenen Erde gearbeitet wird.

Beim Eluieren eines Ceriterden-Gemisches (ohne Ce) in Mengen von 500 mg bei verschiedenen pH -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 Aus-tauscher 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 pH -Wert erhöht werden muß (Bild 1). Entsprechend konnten pH -Werte ermittelt werden, bei denen die einzelnen Cerit-Erden gerade durchbrechen (Tabelle 1). Sie sind natürlich mit einem gewissen Fehler behaftet. Einerseits müssen die pH -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 geringe gefundene Unterschied der Elutions- pH -Werte von Pr und Nd zurückzuführen. Das La konnte unterhalb pH 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.