

CHROM. 6032

PAPIERELEKTROPHORESE VON METALLIONEN IN EDTA-LIGANDENPUFFERN

I. THEORETISCHE BEHANDLUNG

V. JOKL*

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

(Eingegangen am 6. März 1972)

SUMMARY

Paper electrophoresis of metal ions in EDTA ligand buffer solutions. I. Theoretical treatment

The electrophoretic behaviour of metal ions in ligand buffer solutions, *i.e.* in M-ML systems with a buffered concentration of the free ligand L, was studied theoretically and the equation of the mobility curve was derived. The formation of hydrogen complexes is—as compared with the pH buffered systems—of great importance and it determines the shapes of the mobility curves for stable complexes. Ligand buffers with a sufficient capacity for high pL values may be prepared. This makes the use of chelate-forming agents, which are slightly soluble in an acidic solution, *e.g.*, EDTA, possible.

EINLEITUNG

Die meisten elektrophoretischen Trennungen der anorganischen Kationengemische beruhen auf deren Migration in einem chelatbildenden Medium, so dass es sich eigentlich um eine Elektromigration der zugehörigen Metallchelate handelt. Die freien (hydratierten) Ionen, insbesondere die chemisch naheliegenden, weisen nämlich nur ungenügende Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten auf. Hingegen sind die Bedingungen für eine effektive Trennung bei den entsprechenden Metallchelaten meist mit Hinsicht auf deren Stabilitäts- bzw. Ladungsunterschiede gegeben.

Unter den geeigneten Metallchelaten mit negativ geladenen Liganden besitzen diejenigen mit Aminopolykarbonsäuren des Komplexentyps, vor allem mit EDTA,

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

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

eine besondere Stellung. Dies hängt mit deren ausserordentlicher thermodynamischer Stabilität und meist guter Wasserlöslichkeit zusammen. Diese Eigenschaften begünstigen das elektrophoretische Verhalten der Chelate und ihre Eignung für die Trennungen. Nur vereinzelt wurden die EDTA-Chelate in Pufferlösungen ohne Chelatbildner elektrophoretisch getrennt. Für eine reguläre Einstellung der Gleichgewichte zeigt sich jedoch die Benutzung von Grundelektrolyten, welche die Chelatbildner enthalten, als unentbehrlich. Ausserdem wurde die Zonenelektrophorese als eine der physikalischen Methoden zum Studium der Bildung, der Zusammensetzung und der Stabilität der Metallchelate in Lösung eingesetzt. Obwohl die Methode im allgemeinen wertvolle Ergebnisse lieferte, tauchten gleichzeitig beim Studium und bei der Anwendung der Komplexe gewisse Komplikationen auf, welche die Arbeit unter üblichen Bedingungen, vor allem bei unterschiedlicher Säuregrad des Migrationsmediums, erschwerten oder sogar unmöglich machten. Dieses Problem wird nun auf einer vollkommen neuen Basis untersucht.

PROBLEMSTELLUNG

Der Grundelektrolyt enthält neben dem Chelatbildner noch Hilfsstoffe für die Einstellung des pH-Wertes, der Ionenstärke usw. Ihre Aufgabe ist es, richtige Bedingungen für eine differente Migration der zu trennenden Stoffe herzustellen. Chelate von verschiedenen Ionen mit derselben Ladung besitzen an sich ungefähr gleiche Beweglichkeiten¹⁻³. Ihrer unterschiedlichen Stabilität zufolge lässt sich jedoch ein ebenso unterschiedlicher Assoziationsgrad der einzelnen Chelate erreichen, der eben differente Wanderungsgeschwindigkeiten bedingt^{3,4}.

Der Assoziationsgrad eines Komplexes wird bekanntlich nur durch die zugehörige Stabilitätskonstante und die Konzentration des freien Liganden bestimmt; von der Konzentration des Metallions sowie von der Gesamtkonzentration des Chelatbildners ist er jedoch bei einkernigen Komplexen unabhängig. Es ist also ersichtlich, dass in den Bedingungen der Zonenelektrophorese die Konzentration des freien Liganden der einzige Faktor ist, welcher die Verteilung der Ionenformen des Systems und somit auch die Beweglichkeiten reguliert⁴. Soll die Trennung effektiv und reproduzierbar sein, muss dieser Faktor unbedingt zeitlich und räumlich konstant bleiben. Bei EDTA-Chelaten betragen die geeigneten Werte absolute Grössenordnungen meist zwischen 10^{-10} bis 10^{-20} . Ein System mit einer gepufferten Konzentration des freien Liganden und mit genügender Kapazität (mit Hinsicht auf die Konzentration der Proben) ist deshalb erforderlich. Dies ist ziemlich leicht erreichbar, wenn der Chelatbildner gut löslich ist und die gewünschte Konzentration des freien Liganden bei einem pH-Wert eintritt, der in eigenem Puffergebiet des Chelatbildners liegt.

Die Wahl des pH-Wertes erfolgt am Besten aus einem Diagramm, $pL = f(pH)$. Die Änderungen des pL-Wertes zufolge der wandernden Zone werden durch eine Serie von gestörten Säure-Base Gleichgewichten in das eigene Puffersystem übertragen, wo sie abgeschwächt werden. Der Pufferungsmechanismus für eine vierbasige chelatbildende Säure lässt sich schematisch darstellen:



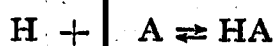
Im Rahmen: das Säure-Base-Paar des eigenen Puffersystems; unter Umständen kann dies natürlich irgendein anderes sein.

Eine andere Art der Pufferung von pL wurde bisjetzt bei elektrophoretischen Trennungen nicht verwendet. Es ist jedoch zu bedenken, dass dies eine indirekte, von der primären pH-Pufferung abgeleitete ist; sie wird anhand der "eingefrorenen" Säure-Base Gleichgewichte erzielt. Dabei können zweierlei störende Faktoren auftreten: (1) Liegt der benötigte pH-Wert ausserhalb des eigenen Puffergebietes des Chelatbildners, so muss ein fremdes Puffersystem dem Grundelektrolyten zugegeben werden. Dieses wirkt seinerseits auch komplexbildend und beeinflusst das elektrophoretische Verhalten der Ionen, wenn auch nicht immer im störenden Sinne. (2) Bei der benutzten Azidität kann die Löslichkeit des Reagens beträchtlich herabgesetzt werden, was eine stark verminderte Pufferkapazität des Systems zufolge hat. Die Löslichkeit der EDTA erreicht etwa bei pH 1.8 ein Minimum (*ca.* 10^{-4} M) (Lit. 5). Eben dieser pH-Bereich ist jedoch für Trennungen der meisten Schwermetallionen erforderlich.

Einen Ausweg bietet der Übergang zu Systemen mit einer direkt gepufferten Konzentration des freien Liganden.

THEORETISCHE LÖSUNG

Der Begriff "Puffersysteme" wird üblicherweise im engeren Sinne der Säure-Base Gleichgewichte aufgefasst (Ladungszeichen ausgelassen):



Das eingerahmte Donor-Akzeptor-Paar, in vergleichbaren Konzentrationen anwesend, bedingt eine gepufferte Konzentration der ausgetauschten Teilchen, in diesem Falle der Protonen.

Natürlich muss dieses Konzept eine viel breitere Geltung besitzen. Bereits von SCHWARZENBACH entworfen⁶ und vielseitig benutzt wurden Systeme von Metallchelaten als Donoren der Metallionen und Chelatbildnern als deren Akzeptoren, die sog. "Metallpuffer" mit gepufferter Konzentration der Metallionen:



Vollkommen analog treten im Gleichgewichtsgemisch des Metallchelates und der freien Metallionen als austauschbare Teilchen die Liganden auf:



Solche Systeme sind also befähigt als "pL-Puffer" zu funktionieren. Obwohl sie tatsächlich in mehreren Fällen, besonders bei analytischen Vorgängen, realisiert wurden, blieb ihre theoretische Interpretierung praktisch aus. Nur eine einzige Arbeit von TANAKA⁷ setzte sich mit dem Problem auseinander. Die Systeme der EDTA-Chelate wurden von TANAKA als "Ligandenpuffer" bezeichnet und ihre Rolle wurde bei gewissen Fällungs- und Extraktionsverfahren ausführlich behandelt. Die Zweckmässigkeit der Ligandenpuffer für die anorganische Zonenelektrophorese ist auf Grund der

obigen Ausführungen deutlich. Wir haben—von TANAKA's Erwägungen ausgehend—die Verwendung von Ligandenpuffern zum erwähnten Problem ausgearbeitet und untersucht.

Ligandenpuffer

Aus dem einfachen Gleichgewicht der Chelatbildung geht die Konzentration des freien Liganden als

$$[L] = \frac{[ML]}{[M] \cdot K_{ML}} = \frac{1}{(a - 1) \cdot K_{ML}} \quad (1)$$

hervor⁷. Hierbei ist a der Quotient der analytischen Gesamtkonzentrationen von M und L, $a = c_M/c_L$; dieser bestimmt die Zubereitung des betreffenden Ligandenpuffers.

Diese einfache Formulierung zieht keine Nebenreaktionen in Betracht und kann nur in einem gewissen Bereich von Bedingungen gelten. Die enge Beziehung zu den pH-Puffern ist offensichtlich. In schwach angesäuerten Lösungen, welche für die Zonelektrophorese von Kationen am vorteilhaftesten sind, müssen vor allem folgende Nebenreaktionen im Ligandenpuffersystem berücksichtigt werden: (1) Protonierung des freien Liganden als einer Base; in sauren EDTA-Lösungen muss die Protonierung bis zu H_6L^{2+} in Betracht genommen werden. (2) Bildung des (protonierten) Hydrogenkomplexes MHL.

Beide Prozesse verlaufen parallel mit der Bildung eines "normalen" Chelates ML und haben eine erniedrigte Konzentration des freien Liganden zur Folge. Dagegen kann die Bildung von Hydroxokomplexen sowie sonstige Nebenreaktionen bei zweiwertigen in Betracht kommenden Metallionen vernachlässigt werden.

Die Gesamtkonzentration des Chelatbildners lässt sich dann folgendermassen ausdrücken:

$$c_L = [ML] + [MHL] + [L'] \quad (2)$$

worin $[L']$ die Summe aller an das Metall nicht gebundenen Protonierungsstufen von L (einschliesslich der freien Base) ist. Bei Einführung von zwei pH-abhängigen Funktionen

$$\alpha_H = \beta_0 \cdot [H]^0 + \beta_1 \cdot [H]^1 + \dots + 1 \quad (\text{Lit. 8}) \quad (3)$$

und

$$\gamma_H = K_{ML} \cdot (1 + K_{MHL}^H \cdot [H]) \quad (\text{Lit. 7}) \quad (4)$$

lässt sich die Beziehung 2 umformen in:

$$c_L = [L] \cdot \gamma_H \cdot \{(a - 1) \cdot c_L + [L] \cdot \alpha_H\} + [L] \cdot \alpha_H \quad (5)$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung für $[L]$ führt dann zur Formel

$$[L] = \frac{-\{\gamma_H \cdot (a - 1) \cdot c_L + \alpha_H\} + \sqrt{\{\gamma_H \cdot (a - 1) \cdot c_L + \alpha_H\}^2 + 4\gamma_H \cdot \alpha_H \cdot c_L}}{2\gamma_H \cdot \alpha_H} \quad (6)$$

Bei höherem pH-Wert, etwa $[H] \leq 1/K_{MHL}^H \cdot 10^2$, gilt $\gamma_H = K_{ML}$. Der Wert von α_H sinkt ebenfalls wesentlich ab, so dass $[L] \cdot \alpha_H \ll c_L$ und $\alpha_H \ll K_{ML}$ wird. Führt man diese Vereinfachungen in die Gl. 5 ein, so geht diese in die einfache Form 1 über. Somit begrenzt diese Erwägung annähernd den pH-Bereich, in welchem es

möglich ist, die Gl. 1 anzuwenden. In Systemen der EDTA-Chelate von zweiwertigen Kationen der Übergangselemente ist dies der Bereich bis zu pH 5; für Lösungen mit niedrigeren pH-Werten ist die Anwendung von Gl. 6 erforderlich.

Verteilung von Ionenformen bei Elektrophorese im Ligandenpuffer

Die beste Übersicht über die zu erwartenden Verhältnisse bei der Elektrophorese und über den Verlauf von Beweglichkeitskurven bieten die Verteilungsdiagramme der Gleichgewichtsgemische. Dabei ist folgende Ausgangsposition auszulegen. In einem "geschlossenen" System, z.B. in einer durch Vermischen von Komponenten (Metallsalz und Chelatbildner) entstandenen Lösung stellt sich ein Gleichgewicht der Ionenformen N, NHL und NL ein. Ihre Gleichgewichtskonzentrationen einschliesslich derer von Protonen und freien Liganden werden grundsätzlich—als Folge der Einstellung des Gleichgewichtes—durch die Stabilitäts- und Protonierungskonstanten sowie durch die Gesamtkonzentrationen c_L und c_N bestimmt. Wird von aussen her in das System eingegriffen (z.B. durch Ansäuern oder Alkalisieren), so werden alle Gleichgewichtszustände entsprechend verschoben, darunter auch die Konzentration des freien Liganden.

Dagegen stellt bei der Zonenelektrophorese das Migrationsmedium für die wandernde Zone ein "offenes" System dar. Im Ausgangsstadium des Versuches stellt sich in der Zone ein Gleichgewicht der Ionenformen N, NHL und NL ein, welches der Konzentration des freien Liganden entspricht. Dieses Gleichgewicht ist jedoch in diesem Falle nicht eine Folge von inneren Konzentrationsparametern; es wird vielmehr dem System von aussen her durch Zusammensetzung des Migrationsmediums (des Grundelektrolyten) eingezwungen. Unter Voraussetzung genügender Pufferkapazität ist es von der Gesamtkonzentration der Metallionen in der Zone unabhängig.

Wir haben die Verteilungsdiagramme für Kobalt(II) in einem gepufferten "offenen" EDTA-haltigen System berechnet. Die Gleichgewichtskonzentrationen lassen sich für ein gegebenes pL und pH durch Lösung von simultanen Gleichungen berechnen:

$$c_N = [N] + [NL] + [NHL] \quad (7)$$

$$[NL] = [N] \cdot K_{NL} \cdot [L] \quad (8)$$

$$[NHL] = [NL] \cdot K_{NHL}^H \cdot [H] \quad (9)$$

Fig. 1 zeigt die Verteilung von Ionenformen Co^{2+} , $CoHL^-$ und CoL^{2-} während der Elektromigration in einem üblichen pH-gepufferten Grundelektrolyten, sowie in Ligandenpuffern bei verschiedenen Aziditäten. Es wurde mit folgenden Werten gerechnet⁹: $K_{CoL} = 2 \cdot 10^{16}$, $K_{CoHL}^H = 10^3$. Der unterschiedliche Charakter beider Typen von Diagrammen ist offensichtlich. Im ersteren Fall ist der pL-Wert vom pH-Wert abhängig und gemeinsam mit diesem veränderlich. Mit ansteigendem pH-Wert bildet sich als Übergangsstufe der Hydrogenkomplex $CoHL$, der bei stabilen Chelaten in gewissem Bereich überwiegt. Mit weiterem Anstieg vom pH geht er jedoch unter Protonenabgabe in den normalen Komplex CoL über.

In einem Ligandenpuffer ändert sich der pL-Wert je nach dem Quotienten α , wobei jedoch die Azidität erhalten bleibt. Mit absinkendem pL-Wert wird also das Gleichgewicht der Komplexbildung ebenfalls verschoben, aber das Säure-Base Verhältnis bleibt konstant. Deshalb bleibt das Konzentrationsverhältnis zwischen dem

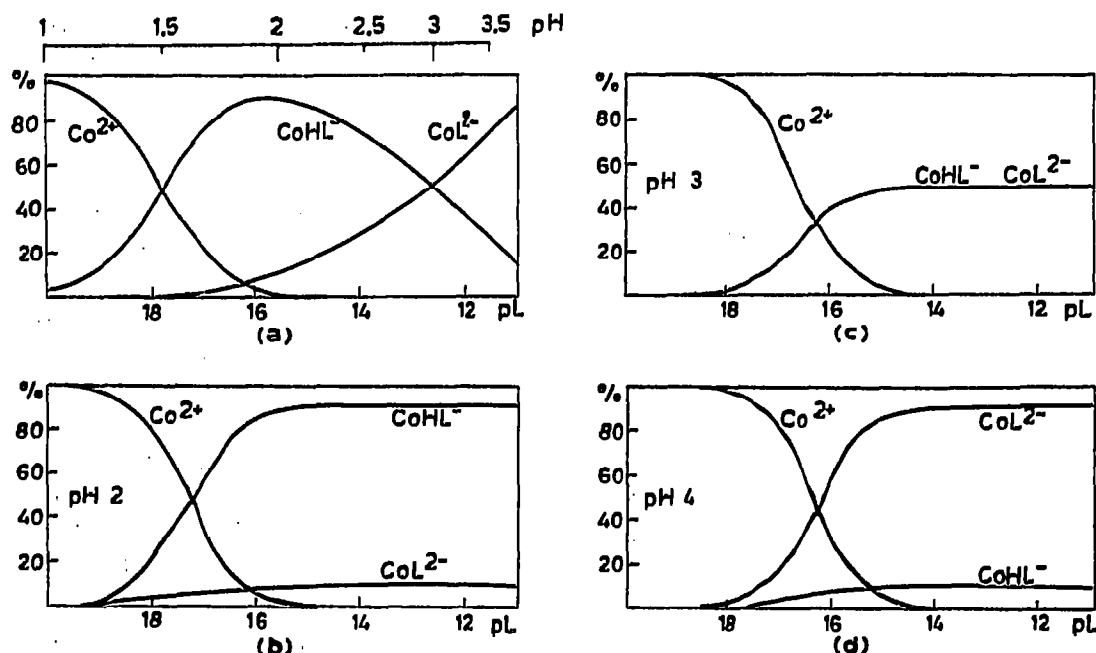


Fig. 1. Verteilungsdiagramme der Kobalt(II)-EDTA-Chelate: (a) in einem pH-gepufferten System; (b) – (d) in liganden-gepufferten Systemen mit angegebenen pH-Werten. $c_L = 10^{-3} M$.

Hydrogen- und Normalkomplex im ganzen pL-Bereich unverändert. Im Gegensatz zum System mit variablem pH ist also das Endprodukt nicht allein der normale Komplex, sondern das erwähnte Gemisch, in welchem unter Umständen der Hydrogenkomplex überwiegen kann.

Schwächere Chelate, z.B. diejenigen der Erdalkalimetalle, welche erst in neutralen oder sogar alkalischen Lösungen entstehen, bilden den Hydrogenkomplex nur in geringen Konzentrationen; er übt deshalb keinen wesentlichen Einfluss auf die Verteilungsdiagramme oder auf die Beweglichkeitskurven aus.

Elektrophoretische Beweglichkeit im Ligandenpuffer

Die Elektromigration an sich ist eine Tendenz zur Verletzung des Gleichgewichtes: unterschiedliche elektrophoretische Beweglichkeiten der Ionenformen sollten eine räumliche Desintegration der Zone herbeiführen. Die mobile Natur der Gleichgewichte und die puffernde Wirkung des gesamten Migrationsmediums verhindern es jedoch und die Zone wandert einheitlich. Ihre aktuelle Beweglichkeit setzt sich additiv von Werten aller Komponenten zusammen.

In einer früher abgeleiteten Beziehung für die aktuelle elektrophoretische Beweglichkeit⁴ wurden jedoch weder die Bildung des Hydrogenkomplexes noch sein Einfluss auf die Beweglichkeit erwogen:

$$U = \frac{u_N + u_{NL} \cdot [L] \cdot K_{NL}}{1 + [L] \cdot K_{NL}} \quad (10)$$

(eine einfache Form für ein einstufiges Komplexbildungsgleichgewicht, gültig z.B. für EDTA-Chelate).

Diese Auffassung entspricht annehmbar in den pH-gepufferten Grundelektro-

lyten. In diesen ist die Bildung der Hydrogenkomplexe nur zeitweilig. Sie macht sich an der Beweglichkeitskurve nur durch eine kleine Deformation ihres anodischen Astes bzw. geringe Verschiebung der Kurve in Richtung höherer pL-Werte bemerkbar.

In Ligandenpuffern bildet der Hydrogenkomplex eine permanente Komponente des Systems, wie es übrigens die Verteilungsdiagramme deutlich zeigen. Die Gl. 10 muss dementsprechend erweitert werden. In Bezug auf die additive Natur der aktuellen elektrophoretischen Beweglichkeit gilt:

$$U = \frac{u_N \cdot [N]}{c_N} + \frac{u_{NHL} \cdot [NHL]}{c_N} + \frac{u_{NL} \cdot [NL]}{c_N} \quad (11)$$

Gl. 7 lässt sich umformen in:

$$c_N = [N] \cdot \{1 + K_{NL} \cdot [L] \cdot (1 + K_{NHL}^H \cdot [H])\} \quad (12)$$

Drückt man die Konzentrationen in Gl. 11 mittels Gl. 8, 9, und 12 aus, so bekommt man den allgemeinen Ausdruck für die aktuelle Beweglichkeit des Systems N-NHL-NL als Funktion von pL und von pH:

$$U = \frac{u_N + (u_{NHL} \cdot K_{NHL}^H \cdot [H] + u_{NL}) \cdot K_{NL} \cdot [L]}{1 + (1 + K_{NHL}^H \cdot [H]) \cdot K_{NL} \cdot [L]} \quad (13)$$

Mit Hilfe von Gl. 13 wurden die theoretischen Beweglichkeitskurven, $U = f(pL)$, für Kobalt(II)-EDTA-Chelat in üblichem pH-gepuffertem Grundelektrolyten (pH veränderlich) sowie in Ligandenpuffern (gewählter pH-Wert konstant im ganzen pL-Bereich) berechnet (Fig. 2).

Die Kurve für Ligandenpuffer mit pH 5 (a) stellt einen Verlauf praktisch ohne Anteilnahme des Hydrogenkomplexes dar, dem Übergang $N \rightarrow NL$ entsprechend. Die Kurve für Ligandenpuffer mit pH 1 (d) entspricht dem Übergang $N \rightarrow NHL$ ohne den normalen Komplex. Die Fälle (b) und (c) sind für Gemische von NHL und NL im Gleichgewicht gültig. Alle Kurven schneiden sich in einem Punkt, welcher der Beweglichkeit $U = u_{NHL}$ entspricht.

Aus dem Diagramm sind zwei Folgen der Anwesenheit des Hydrogenkomplexes deutlich zu sehen. Erstens, verschiebt sich der sinkende Arm der Beweglichkeitskurven mit dem wachsenden Anteil von Hydrogenkomplex in Richtung höherer pL-Werte; dabei bleibt die Steilheit der Kurven unverändert, die Inflexionstangenten sind parallel. Intervall von pH-Werten, in welchem sich der Einfluss des Hydrogenkomplexes auf den Verlauf der Kurven geltend macht, ist etwa: $pH = \log K_{NHL}^H \pm 1.5$. Zweitens, ändert sich die Lage des anodischen Plateaus an der Kurve. Dieses charakterisiert die Beweglichkeit der gebildeten Komplexe und schwankt zwischen $U = u_{NHL}$ bis $U = u_{NL}$, je nach dem Bruchteil beider Komplexe.

Die Beweglichkeitskurve in einem Grundelektrolyten auf Basis der pH-Pufferung (e, gestrichelt) unterscheidet sich grundsätzlich von den oben erwähnten. Auf dieser Kurve gibt es zwei nicht vollkommen voneinander abgetrennte Wellen. Dies wurde bereits früher experimentell festgestellt¹⁰ und es wurde die Vermutung ausgesprochen, es handelt sich entweder um den Einfluss der Bildung vom Hydrogenkomplex oder um einen Artefakt; näher wurde das Problem nicht untersucht. Die erste von den zwei erwähnten Wellen entspricht der Bildung des Hydrogenkomplexes, also dem komplexbildenden Übergang $N \rightarrow NHL$. Ihre Inflexionstangente ist

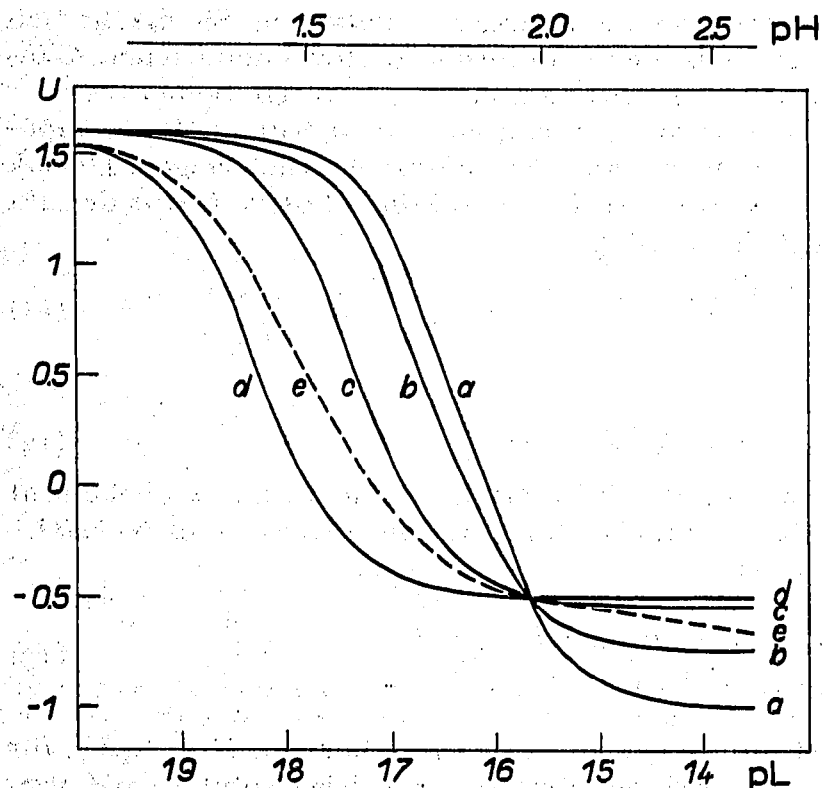


Fig. 2. Berechnete elektrophoretische Beweglichkeitskurven für Kobalt(II)-EDTA-Chelat in den Ligandenpuffern: (a) pH 5; (b) pH 3; (c) pH 2; (d) pH 1; gestrichelte Kurve (e), für eine pH-gepufferte Lösung. $c_L = 10^{-2} M$; $u_{Co} = +1.60$; $u_{CoHL} = -0.50$; $u_{CoL} = -1.00$.

eine andere als in den Ligandenpuffern (durch ansteigende, wenn auch geringe Anteilnahme des normalen Komplexes), die Kurve ist weniger steil. Unmittelbar (etwa im Bereiche pL 15–16) folgt der ersten Welle eine zweite, welche dem reinen Säure-Base Übergang $NHL \rightarrow NL$ entspricht. Diese ist in Fig. 2 nur in ihrer ersten Phase ergriffen. An der (nicht linearen) pH-Skala, gültig für $c_{EDTA} = 10^{-2}$, ist ersichtlich, dass die zweite Welle etwa bei pH 2 beginnt. Ihr ganzer Bereich erstreckt sich ungefähr über pH 2–4 mit der Inflexion bei pH 3.0 (in Bezug auf $\log K_{NHL}^H = 3.0$). Von pH 4–5 an ist der normale Komplex bereits vollkommen gebildet und das Plateau der Kurve bei $U = -1.0$ deckt sich mit dem Plateau der Kurve (a).

Die für das Kobalt(II)-EDTA-Chelat ausgesprochenen Voraussetzungen sollten ganz analog auch für das elektrophoretische Verhalten der Chelate anderer Zentralionen in den Ligandenpuffern gültig sein, natürlich unter Berücksichtigung ihrer Ladung und der Stabilität. Sie wurden nachfolgend auch experimentell bestätigt und analytisch ausgenutzt.

ZUSAMMENFASSUNG

Das elektrophoretische Verhalten von Metallionen in Ligandenpuffern, d.h. in Systemen $M-ML$ mit gepufferter Konzentration des freien Liganden (L), wurde theoretisch untersucht, und die Gleichung der Beweglichkeitskurve abgeleitet. Die Bildung der Hydrogenkomplexe spielt im Gegensatz zu den pH-gepufferten Systemen eine

wichtige Rolle und beeinflusst bei stabilen Komplexen massgebend den Verlauf der Beweglichkeitskurven. Die Ligandenpuffer von ausreichender Kapazität lassen sich auch für höhere pL-Bereiche herstellen. Dies ermöglicht einen breiteren Einsatz von sonst in sauren Lösungen schwer löslichen Chelatbildnern wie EDTA.

SYMBOLS

c_L	= Gesamtkonzentration des Chelatbildners
c_M	= Gesamtkonzentration des Metalls im Ligandenpuffer
c_N	= Gesamtkonzentration des elektrophoretisch wandernden Metalles
a	= Quotient c_M/c_L
$[M], [L], \dots$	= Gleichgewichtskonzentrationen
pL	= $-\log[L]$
$[L']$	= Summe der Gleichgewichtskonzentrationen aller Formen des an das Metall nicht gebundenen Liganden: $[L] + [HL] + \dots + [H_nL]$
K_{ML}	= Stabilitätskonstante des Chelates ML
K_{MHL}^H	= Protonierungskonstante des Chelates ML
β_n	= Brutto-Protonierungskonstante des Chelatbildners L
α_H, γ_H	= pH-abhängige Funktionen der Gleichgewichtskonstanten
u_N, u_{NL}, \dots	= elektrophoretische Ionenbeweglichkeiten
U	= effektive elektrophoretische Beweglichkeit des Gleichgewichtsgemisches ("Netto-Beweglichkeit")

LITERATUR

- 1 V. JOKL, *J. Chromatogr.*, **13** (1964) 451.
- 2 Y. KISO, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **27** (1963) 17.
- 3 Y. KISO, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **27** (1963) 23.
- 4 V. JOKL, *J. Chromatogr.*, **14** (1964) 71.
- 5 I. V. TANANAEV UND G. S. TERESHIN, *Zh. Neorg. Khim.*, **8** (1962) 2258.
- 6 G. SCHWARZENBACH, *Chimia (Aarau)*, **3** (1949) 1.
- 7 M. TANAKA, *Anal. Chim. Acta*, **29** (1963) 193.
- 8 G. SCHWARZENBACH UND H. FLASCHKA, *Complexometric Titrations*, Methuen, London, 1969, p. 15.
- 9 G. SCHWARZENBACH, R. GUT UND G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta*, **37** (1954) 937.
- 10 V. JOKL, *Habilitation*, Pharm. Fak., Bratislava, 1963.

J. Chromatogr., **71** (1972) 523-531