

Zn mit einer 0,05%igen Lösung von Dithizon in Chloroform nachgewiesen ( $R_F$ -Werte: Co 0,42; Zn 0,98).

<sup>1</sup> Mikrochim. et Ichnoanalyt. Acta (Wien) **1963**, 313–315. Inst. Chem., Fac. Sci., Univ. Belgrad (Jugoslawien). — <sup>2</sup> WEISZ, H., M. B. ČELAP u. V. V. ALMAŽAN: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 36; vgl. diese Z. **170**, 441 (1959). D. KLOCKOW

**Papierelektrophorese.** H. VAN DIJK, F. P. IJSSELING und H. LOMAN<sup>1</sup> machen zur *vollständigen Trennung gewisser Ionenpaare Gebrauch von der Ausbildung alkalischer und saurer Zonen um die Elektroden während der Papierelektrophorese* (vgl. <sup>2–4</sup>). Dadurch wird in nichtkomplex- oder komplexbildenden Lösungen die Trennung von Ionen möglich, die sich entweder in der Löslichkeit oder Basenstärke ihrer Hydroxide oder in der Stabilität ihrer Komplexe stark unterscheiden. Das eine Ion wird an der Grenze der alkalischen Zone zurückgehalten, während das andere auf eine der Elektroden zuwandert. In der vorliegenden Arbeit wird über die Trennung einiger radioaktiver Tochterelemente von ihren Mutterelementen berichtet. — *Apparatur und Verfahren.* Die Papierelektrophorese wird auf 50×20 mm Whatmanpapier Nr. 1-Streifen bei hohen Feldstärken und kurzem Elektrodenabstand nach einer modifizierten „Sandwich-Technik“<sup>5</sup> durchgeführt. Man läßt die geeignete Elektrolytlösung in Papier einsaugen, drückt zwischen Filterpapier ab und legt das Papier dann auf eine Glasplatte. Ein mit einem 500 g-Gewicht beschwerter Elektrodenhalter stellt einen guten Kontakt zwischen den Elektroden und dem Papier her. Kurz vor Beginn des Versuchs werden einige Mikroliter der Probelösung mittels einer Capillare appliziert. Da bei Spannungen von 150–300 V nur Ströme von wenigen mA fließen, ist eine besondere Kühlung nicht notwendig. Die Papierstreifen werden mit Warmluft getrocknet und dann in Streifen parallel zu den Elektroden geschnitten. Wie üblich wurden die Versuche zunächst mit Mikrogrammengen inaktiven Materials durchgeführt. Zur Lokalisierung der verschiedenen Ionen besprüht man die Elektropherogramme mit geeigneten Reagentien (0,1%ige Rhodizonsäurelösung für Ba, Sr und Pb; 10%ige KJ-Lösung für Bi und Tl). Für die radioaktiven Stoffe wurden Autoradiogramme hergestellt, und die radiochemische Reinheit der getrennten kurzlebigen Nuklide wurde durch Messung ihrer Halbwertszeiten überprüft. In einer übersichtlichen Tabelle sind die näheren Bedingungen (Elektrolyt, angelegte Spannung, Versuchszeit) und die Ergebnisse folgender Trennungen zusammengestellt: <sup>90</sup>Y/<sup>90</sup>Sr, <sup>137</sup>Ba/<sup>137</sup>Cs, <sup>208</sup>Tl/<sup>212</sup>Pb und <sup>212</sup>Bi. So gelingt beispielsweise in 0,1 m Ammoniumacetatlösung als Elektrolyt leicht die Trennung von Y<sup>3+</sup> und Sr<sup>2+</sup>, indem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·aq an der alkalischen Grenzzone um die Kathode ausfällt und Sr<sup>2+</sup> bis in nächste Nähe der Kathode wandert (300 V; 4 min). Umgekehrt verläuft die Trennung in 0,1 m ÄDTA-Lösung als Elektrolyt (p<sub>H</sub> 10) so, daß Sr an der Grenze der alkalischen Zone um die Kathode, Y aber in nächster Nähe der Anode gefunden wird (150 V; 4 min). — Die Ausbildung und Ausdehnung der sauren Zone um die Anode und der alkalischen Zone um die Kathode bei der Elektrophorese in nicht gepufferten Lösungen kann durch Besprühen der Papierstreifen mit z.B. Methylrotlösung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer, der angelegten Spannung und der Natur des verwendeten Elektrolyten verfolgt werden. — In Lösungen mit Komplexbildnern stehen die beobachteten Ergebnisse in Übereinstimmung mit der von SCHUMACHER<sup>4</sup> entwickelten Theorie. Der durch die Elektrolyse zwischen den Elektroden gebildete pH-Gradient beherrscht die Konzentration des Komplexbildners. Das komplexgebundene Kation wandert in der basischen Zone mit hoher Konzentration des Komplexbildners anodenwärts. In der sauren Zone dissoziiert der Komplex, so daß sich eine Wanderung des Kations in Richtung Kathode ergibt. In der Übergangszone des basischen zum sauren Bereich bewirken diese entgegengerichteten Bewegungen eine Focussierung der verschiedenen Ionen. Der pH-Gradient tritt

bei der geschilderten Arbeitsweise in einer scharf definierten Zone auf, nämlich gerade beim Übergang der beiden Bereiche; daher erlaubt diese Technik, im Gegensatz zu der von SCHUMACHER<sup>4</sup>, nur die Trennung von Ionen mit erheblich verschiedenen Stabilitätskonstanten der Komplexe. — Zusätzlich zu den erwähnten Trennungen wurden mit derselben Methode einige weitere ausgeführt, z.B. die Trennung von <sup>22</sup>Na von Al in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung. Dies könnte zur trägerfreien Trennung des <sup>24</sup>Na von <sup>27</sup>Al, das bei der Reaktion <sup>27</sup>Al (n, α) <sup>24</sup>Na gebildet wird, nützlich sein. Die Methode erlaubt generell die Trennung der Elemente der Alkaligruppe von solchen der Erdalkaligruppe und von Kationen der meisten anderen Elemente. Weiterhin wird die Trennung spezieller Ionenkombinationen (hier z.B. Pb, Bi/Tl) ermöglicht. Die Auswahl geeigneter Elektrolyte wird sicherlich weitere Trennungsmöglichkeiten erschließen.

<sup>1</sup> Anal. chim. Acta (Amsterdam) **27**, 563–567 (1962). Radiochem. Dept., Physical Lab., Freie Univ., Amsterdam (Niederlande). — <sup>2</sup> DE VRIES, G., u. E. VAN DALEN: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 554 (1955); vgl. diese Z. **153**, 276 (1956). — <sup>3</sup> TUFTS, B. J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **25**, 322 (1961); vgl. diese Z. **191**, 386 (1962). — <sup>4</sup> SCHUMACHER, E.: Helv. chim. Acta **40**, 221 (1957); vgl. diese Z. **160**, 133 (1958). — <sup>5</sup> WUNDERLY, C.: Principles and Applications of Paper Electrophoresis, S. 20. Elsevier, Amsterdam 1961. H. SCHWARZ

**Zur Strukturuntersuchung wäßriger Elektrolytlösungen, wenn keine Komplexbildung stattfindet**, benutzt S. LENGYEL<sup>1</sup> die Analyse der Konzentration-Dichte-Kurven. Nach seinen Versuchen kann man die Dichte ( $\rho$ ) wäßriger Elektrolytlösungen im Konzentrationsbereich 2–5 Mol/l zwischen 0–50°C mit folgender Gleichung beschreiben:  $\rho = \rho_0 + \alpha + \gamma c - \beta c \lg c$ ; wobei  $\rho_0$  die Dichte des Wassers bei derselben Temperatur,  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  von den Eigenschaften des Elektrolyten und der Temperatur abhängige Konstanten sind. Diese Konstanten sind für NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr und KJ bei 0,25 und 50°C in Tabellen angegeben. Die Werte der  $\beta$  und  $\gamma$  Konstanten addieren sich aus den für die einzelnen Ionen charakteristischen Gliedern. Aus den Berechnungen des Verf. wird der Zusammenhang zwischen den Konstanten obiger Gleichung und des verwendeten Modellversuchs erklärt. Der  $\alpha$ -Wert charakterisiert den engen bzw. lockeren Zusammenhalt der Ionenhydrate in der Lösung, der  $\beta$ -Wert die Änderung der Dichte des Wassers in der Umgebung des Ions infolge der Elektrostriktion. Aus den Berechnungen kann man auch auf die Koordinationszahlen schließen.

<sup>1</sup> Magyar Kémiai Polyóirat **69**, 4–17 (1963) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) L. Eötvös Univ., Lehrst. phys. Chemie u. Radiologie, Budapest (Ungarn).

J. PLANK

**Eine elektrochemische Methode zur kontinuierlichen Trennung trägerfreier radioaktiver Isotope** arbeitete J. MOLNÁR<sup>1</sup> aus. Auf Grund der Joliotischen Gleichung, wonach der die Geschwindigkeit der elektrolytischen Ausscheidung radioaktiver Isotope aus sehr verd. Lösungen von der schon ausgeschiedenen Menge abhängig ist und durch Vergrößerung des Verhältnisses Elektrodenfläche: Lösungsvolumen beschleunigt wird. Zu diesem Zweck wurde der weitere Arm eine U-Rohres mit aus dünnem Platindraht gewickelten Ringen dicht gefüllt als Kathode geschaltet und in dem engen aufsteigenden Arm als Anode eine Platinnadel eingeschmolzen. Die sehr verdünnte Lösung sickert langsam durch den engen Raum zwischen Platin-Ringe — somit ist die Oberfläche überwiegend größer als es dem darin befindlichen Volumen der Lösung entspricht — und die verarmte Lösung kommt im unteren Teil der Kathode mit frischer Oberfläche in Berührung. Apparat und Verfahren sind zum Trennen z.B. von <sup>64</sup>Kupfer und <sup>111</sup>Silber von den entsprechenden Stoffen in