

Die Analysen mit radioaktiven Reagenzien und die radiometrischen Titrationsen

Von T. BRAUN

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität L. Eötvös, Budapest (Ungarn)

Summary

Radioreagent analysis is based on the application of such radioactive reagents the radioactivity of which has been standardized in terms of chemical equivalence. One characteristic of the process is that the separation of the reaction product and the excess reagent must be secured in every case. Thus, we have classified the radioreagent processes described in the literature according to the applied phase separation process. Examples are given in the fields of radioreagent methods based on solid-liquid, gas-liquid and liquid-liquid phase separation.

The possibilities for a radiometric end-point detection are also discussed. In the course of radiometric titration the end-point of the reaction is determined by measuring the radioactivity. The process is based on the simple fact that the intensity of radiation is proportional to the concentration of the active substance. In order to render possible the radiometric end-point detection of a titration reaction, the radioactivity of one component of that reaction (or its change during the titration), here too, must be measured after separation of that component from other active components in the system. Accordingly, radiometric titration is really "separation titration."

Titration based on precipitation formation with solid-liquid separation as well as titration based on complex formation with liquid-liquid separation are briefly mentioned.

Radiometric titration using solid indicators, radioactive amalgams as well as radioactive metals, are discussed more in detail.

Von Jahr zu Jahr wächst das Interesse für die Anwendung der Kernstrahlung und der radioaktiven Isotope in der analytischen Chemie. Man merkt dies einerseits am außerordentlichen Anwachsen der Literatur über diesen Gegenstand, andererseits aber auch an der Mannigfaltigkeit der Probleme, die gelöst werden oder einer Lösung bedürfen. Daß dieses Gebiet ziemlich im Vordergrund des Interesses steht, ist jedoch zum großen Teil auch der rapiden Entwicklung in anderen Zweigen der Kerntechnik zu verdanken. Überall auf der Welt werden mehr und mehr Atomreaktoren in Betrieb gesetzt, in vielen Ländern werden radioaktive Isotope schon seit Jahren regelmäßig produziert, und so kam es, daß die auf der Anwendung von Radioisotopen beruhenden Verfahren schon lange nicht mehr so kostspielig sind wie z. B. noch in den fünfziger Jahren.

Die zu den Untersuchungen notwendigen Instrumente sind – ebenfalls infolge der stürmischen Entwicklung auf anderen Gebieten der Kerntechnik – heute bereits ebenso leicht zugänglich wie jeder andere Behelf der instrumentellen Analytik.

Die Aktivitäten, die bei der analytisch-chemischen Anwendung in Frage kommen, machen die Anwendung

besonderer Schutzvorrichtungen in der Mehrzahl der Fälle überflüssig, weshalb fast jedes chemische Labor mit geringem Kostenaufwand für Arbeiten mit Radioisotopen umgebaut werden kann.

In der analytischen Chemie ist auf diese Weise ein neues, ziemlich begrenztes Fachgebiet entstanden, das unter der Bezeichnung «radiochemische Methoden der Analyse» bekannt wurde, das man jedoch, etwa nach dem Beispiel der «elektroanalytischen Chemie», «radioanalytische Chemie» nennen könnte.

Die meisten und auffallendsten Erfolge in der radioanalytischen Chemie hat bisher die Aktivierungsanalyse geliefert. D. W. MEINKE hatte in seiner Einführungsrede zu einem von der Internationalen Atomenergie-Organisation im Jahre 1964 in Salzburg veranstalteten Symposium folgendes ausgeführt:

«Im Gegensatz zur Aktivierungsanalyse werden andere mit radioaktiven Isotopen arbeitende Verfahren – besonders in den Vereinigten Staaten – vernachlässigt. Dem forschenden Analytiker ist es noch nicht klargeworden, daß er ein neues Radioisotopenverfahren oft mit viel geringerem materiellen und zeitlichen Aufwand ausarbeiten kann. Gegenwärtig stellt kein einziges Unternehmen speziell für radioanalytische Verfahren geeignete Einrichtungen her und übernimmt auch die Ausarbeitung radioanalytischer Systeme nicht, obwohl diese Einrichtungen einfach sind und neueren Beiträgen mit originellen Ideen einen breiten Raum offen lassen.»

Im Rahmen dieses Vortrages sollen nun zwei der «ziemlich vernachlässigten» Gebiete der radioanalytischen Chemie behandelt werden, nämlich die Radioreagensanalyse und die radiometrischen Titrationsen.

I. Radioreagensanalyse

Den Ausdruck «Radioreagens» hat wahrscheinlich PIERRE SÜE im Jahre 1946 geprägt¹. Es ist das Verdienst von BRODA und SCHÖNFELD, in ihrem im Jahre 1955 erschienenen Buch² auf das bislang bestehende Chaos in der Nomenklatur aufmerksam gemacht und die Einführung dieses Ausdruckes nachdrücklich vorgeschlagen zu haben.

Prinzipiell beruht die Radioreagensanalyse auf der Anwendung solcher radioaktiver Reagenzien, deren Radioaktivität in chemischen Äquivalenten geeicht

¹ P. SÜE, *Bull. Soc. Chim. France* 102 (1946).

² E. BRODA und T. SCHÖNFELD, in *Handbuch der Mikrochemischen Methoden*, Vol. II, herausgegeben von F. HACHT und M. K. ZACHERL, Springer, Wien 1955.

wurde. Im Grunde genommen eröffnen sich für solche Bestimmungen zwei Möglichkeiten:

1. Zu dem die unbekannt Komponente enthaltenden System wird das radioaktive Reagens im Überschuß zugegeben, und man mißt die ursprüngliche Aktivität der Reagensphase und die Aktivität des Reagensüberschusses. Das Ergebnis kann dann auf Grund der Gleichung

$$M_x = \left(1 - \frac{A_{ii}}{A_i}\right) R_i$$

berechnet werden, in welcher

M_x die Menge der zu bestimmenden Komponente,
 A_{ii} die Aktivität der im Überschuß vorhandenen Reagensphase,
 A_i die ursprüngliche Aktivität der Reagensphase und
 R_i die ursprüngliche Konzentration des Reagens

bedeutet.

Nach einer anderen Methode wird die Aktivität der ursprünglichen Reagensphase und die Aktivität des in der Reaktion gebildeten Produktes bestimmt. In diesem Falle berechnet man das Ergebnis nach der Formel

$$M_x = \frac{A_p}{A_i} \cdot R_i,$$

in der A_p für die Radioaktivität des Reaktionsproduktes steht, während die übrigen Symbole die bereits erklärte Bedeutung haben.

Wie aus den gezeigten Formeln ersichtlich ist, muß man zur Berechnung der Ergebnisse im ersten Fall die ursprüngliche Aktivität der Reagensphase und die Aktivität des Reagensüberschusses, im zweiten Fall die ursprüngliche Aktivität der Reagensphase und die Aktivität des Reaktionsproduktes *getrennt* bestimmen können. Die Notwendigkeit dieser getrennten Bestimmung soll besonders betont werden, zumal dies unserer Ansicht nach eines der grundlegendsten Merkmale der Radioreagensanalyse ist. Um die Radioaktivitäten getrennt bestimmen zu können, muß in jedem Fall die Trennung des Reaktionsproduktes vom Reagensüberschuß gesichert werden.

Prinzipiell gibt es für die Trennung zwei Möglichkeiten:

a) Die Phasentrennung, bei der im Laufe der Reaktion entweder das Reagens oder das Reaktionsprodukt aus der ursprünglichen in eine andere Phase übergeht. Nachdem die Phasen mit konventionellen Methoden voneinander getrennt wurden, steht der getrennten Messung der Aktivitäten nichts mehr im Wege.

b) Andere Trennungsvorgänge, wie z. B. Papierchromatographie, Papierelektrochromatographie, Ionenaustausch oder fokussierender Ionenaustausch.

Da die Trennungsvorgänge in der Radioreagensanalyse unseres Erachtens von grundlegender Bedeutung sind, haben wir die bisher ausgearbeiteten Methoden nach den jeweils verwendeten Trennungsvorgängen eingeteilt. In der Praxis wurden bisher vorwiegend Phasen-

trennungsvorgänge angewandt; daher wollen wir uns hier ausschließlich mit diesen beschäftigen.

Die zweite Möglichkeit bei der Radioreagensanalyse ist die folgende:

2. Zum System mit der unbekannt Komponente wird ein solches von vornherein in einer anderen Phase vorliegendes radioaktives Reagens zugegeben, mit dem sie eine Substitutions- oder Redoxreaktion eingeht und dabei eine äquivalente Menge der radioaktiven Komponente in Freiheit setzt. Diese Komponente geht in eine von der ursprünglichen Reagensphase verschiedene Phase über, womit die Möglichkeit der getrennten Messung der Radioaktivität gegeben ist, was in Kenntnis des stöchiometrischen Verhältnisses oder der Eichkurve die Berechnung der Menge der unbekannt Komponente möglich macht. Zur Bezeichnung der einzelnen Varianten dieses Verfahrens bedienen sich die verschiedenen Autoren der Ausdrücke "radio-exchange",³ "radio-release",⁴ "chemical exchange"⁵ und "precipitate exchange".⁶

In der Folge werden wir zur Bezeichnung aller Verfahren dieses Typs den Ausdruck "radio-exchange" verwenden.

Es sollen nun – anhand einiger herausgegriffener Beispiele – die auf Grund der soeben umrissenen Prinzipien ausgearbeiteten Verfahren dargelegt werden. Eine monographische Verarbeitung des Themas wird dabei nicht angestrebt, vielmehr sollen lediglich die bereits erreichten oder erreichbaren praktischen Erfolge veranschaulicht werden.

1. Auf Fest-Flüssig-Phasentrennung beruhende Radioreagensanalyse

In diese Gruppe haben wir die auf Reaktionen mit Niederschlagsbildung beruhenden Verfahren eingegliedert, und da die Fest-Flüssig-Phasentrennung durch Filtration oder Zentrifugieren wohlbekannt ist, kann auch die Radioreagensanalyse leicht durchgeführt werden. Übrigens begann ihre Verbreitung gerade auf Grund der Anwendung dieser Methode. In der Monographie von BRODA und SCHÖNFELD² sind die früher entstandenen, noch mit natürlichen radioaktiven Isotopen arbeitenden Verfahren sowie auch einige neuere Ergebnisse ausführlich beschrieben.

Wir möchten hier einige Beispiele aus der Reihe der neueren Ergebnisse erwähnen. Eingehend haben sich mit dem Thema DRISCOLL und seine Mitarbeiter beschäftigt⁷. Sie haben die Bestimmung zahlreicher An-

³ P. C. VAN ERKELENS, *Radiometrical Trace Analysis of Lead*, Ph.D. Thesis, Utrecht 1960.

⁴ A. S. GILLESPIE jr. und H. G. RICHTER, *Anal. Chem.* 36 (1964) 2473.

⁵ D. I. CHLECK und C. A. ZIEGLER, *Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry*, Wien 1962, S. 352.

⁶ F. SZABADVÁRY, E. BÁNYAI und L. ERDEY, *Chim. Anal.* 45 (1963) 289.

⁷ W. I. DRISCOLL, B. J. SCOTT und E. A. HUFF, *TID Report 11306* (1961).

Tabelle 1. Auf Fest-Flüssig-Phasentrennung beruhende Bestimmung mit Radioreagenzien

Bestimmte Komponente	Reagens	Radioaktiver Indikator	Feste Phase	Untersuchter Konzentrationsbereich	Untere Grenze der Empfindlichkeit
Cl ⁻	AgNO ₃	¹¹⁰ Ag	AgCl	0,4 – 250 p.p.m.	0,4 p.p.m.
I ⁻	AgNO ₃	¹¹⁰ Ag	AgI	0,6 – 60 p.p.m.	0,6 p.p.m.
CrO ₄ ²⁻	AgNO ₃	¹¹⁰ Ag	Ag ₂ CrO ₄	12,5 – 2000 p.p.m.	12,5 p.p.m.
CN ⁻	AgNO ₃	¹¹⁰ Ag	AgCN	2,0 – 2000 p.p.m.	2,0 p.p.m.
Cl ⁻	Hg ₂ (NO ₃) ₂	²⁰³ Hg	Hg ₂ Cl ₂	0,8 – 12,5 p.p.m.	0,8 p.p.m.
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	³⁵ S	BaSO ₄	37,5 – 400 p.p.m.	
F ⁻	CaCl ₂	⁴⁵ Ca	CaF ₂	50,0 – 1000 p.p.m.	50,0 p.p.m.
Ba ²⁺	Na ₂ SO ₄	³⁵ S	BaSO ₄	5,0 – 400 p.p.m.	
Pb ²⁺	Na ₂ SO ₄	³⁵ S	PbSO ₄	75,0 – 600 p.p.m.	
Ni ²⁺	(CH ₃ -C=NOH)	⁶³ Ni	Ni(CH ₃ -C=NOH) ₂	38,0 – 265 p.p.m.	
Mn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	³² P	MnNH ₄ PO ₄	2,2 – 15,4 mg/100 ml	
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	³² P	ZnNH ₄ PO ₄	1,8 – 17,4 mg/100 ml	

ionen und Kationen ausgearbeitet; ihre wichtigsten Verfahren sind in Tabelle 1 veranschaulicht.

Tabelle 1 zeigt die verwendeten radioaktiven Isotopen, die Reagenzien, die gebildeten Niederschläge, die untersuchten Konzentrationsbereiche sowie die Empfindlichkeitsgrenzen.

Bei der Fluoridbestimmung z. B. wird zur Prüflösung eine mit ⁴⁵Ca markierte Calciumchlorid-Reagenslösung zugegeben; die niederschlaghaltige Lösung wird etwa 5 Minuten lang zentrifugiert. Vorher wurde die Aktivität eines aliquoten Teiles der reinen Reagenslösung gemessen, und das gleiche geschieht nun nach dem Zentrifugieren.

Das Ergebnis kann auf Grund einer vorher aufgestellten Eichkurve abgelesen werden.

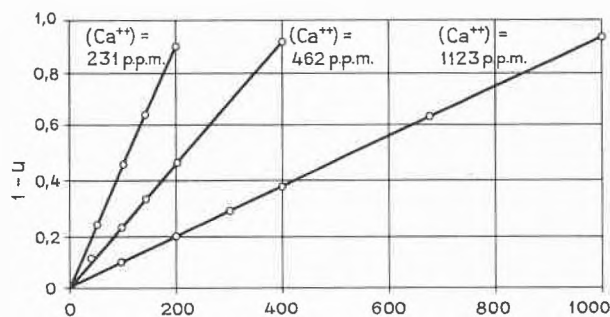


Abb. 1. Kalibrierungskurve der Radioreagens-Fluoridbestimmung unter Anwendung von ⁴⁵CaCl₂. $U = \frac{A_u}{A_i}$; A_u = Radioaktivität des Reagensüberschusses; A_i = ursprüngliche Aktivität des Reagens⁷

Abb. 1 zeigt eine Serie solcher Kalibrierungskurven. Die verschiedenen $(1 - u)$ -Werte ($u = \frac{A_u}{A_i}$) sind als Funktionen der verschiedenen Fluoridkonzentrationen dargestellt.

DRISCOLL und seine Mitarbeiter haben die verschiedenen Fluoridbestimmungsmethoden hinsichtlich Schnelligkeit, Genauigkeit, der notwendigen Geschicklichkeit

und der Automatisierbarkeit verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleiches sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Vergleich der Fluoridbestimmung mit einem Radioreagens mit anderen Verfahren

	Schnelligkeit	Genauigkeit	Geschicklichkeit**	Automatisierbarkeit
Mit Radioreagens	15 min	1 %	2	hoch
Gravimetrisch	60 min	0,1%	1	niedrig
Titrimetrisch	15 min	0,3%	2	gering
Photometrisch*	15 min	2 %	3	mäßig

* Photometrisch:

1. nephelometrisch
2. kolorimetrisch
3. spektrophotometrisch

** Notwendige Geschicklichkeit:

1. hoch
2. mittel
3. gering

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist die Radioreagensmethode mit den übrigen Fluoridbestimmungsverfahren durchaus konkurrenzfähig.

Unbedingt zu erwähnen ist bei dieser Gruppe noch das von C. T. BROWN und seinen Mitarbeitern⁸ entwickelte Verfahren zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in Portlandzement unter Anwendung von mit ³²P markiertem Ammonium-hydrogenphosphat als Radioreagens. Wie die genannten Autoren behaupten, ist diese Methode dem ASTM-Verfahren in vieler Hinsicht überlegen.

Mit einer anderen Variante der Verfahren dieses Typs hat man es zu tun, wenn die zu bestimmende Komponente gasförmig ist. In diesem Fall wird sie in einer Radioreagenslösung aufgefangen, mit der sie einen Niederschlag liefert. Im weiteren verfährt man nach der bereits bekannten Weise. Ein eindruckliches Beispiel für Verfahren dieser Art ist die Bestimmung von Schwefel in Stahl und Gußeisen⁹. Dabei wird der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, dieser

⁸ C. T. BROWN, I. E. HOWES jr., T. S. ELLEMAN, C. W. TOWNLEY und D. N. SUNDERMAN, *BMI Report 1960, 1415*.

⁹ S. SZPAUSZUS, *Z. Anal. Chem.* 206 (1964) 13.

in eine mit ^{115}Cd markierte Cadmiumacetatlösung geleitet, das Cadmiumsulfid durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt und die Aktivität gemessen. Dieses Verfahren ist schnell, genau und einfach.

2. Auf Gasförmig-Fest-Phasentrennung beruhende Radioreagensanalyse

Zu dieser Gruppe gehören in erster Linie jene Verfahren, bei denen das Radioreagens gasförmig ist. Die Phasentrennung bereitet hier keine besonderen Schwierigkeiten, zumal der Überschuss des gasförmigen Reagens aus dem System ohne weiteres entfernt werden kann. Bestimmen kann man hier selbstverständlich nur die Radioaktivität des Reaktionsproduktes.

Als Beispiel sollen die mit ^{35}S -markiertem Schwefelwasserstoff durchgeführten Bestimmungen erwähnt werden.

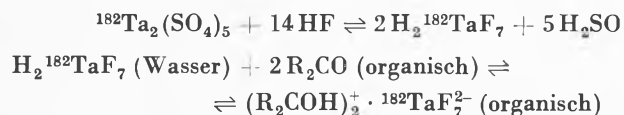
VAN ERKELENS hat vorher papierchromatographisch abgetrennte Metallspuren durch Reaktion mit markiertem Schwefelwasserstoff bestimmt¹⁰, während ELLIS und BARRETT¹¹ den Gelatineüberzug von Textilfasern untersucht haben, indem sie die Gelatine vorher mit Kupferionen durchtränkten und deren Menge dann mit markiertem Schwefelwasserstoff als Radioreagens bestimmten.

3. Auf Flüssig (Wasser)-Flüssig (mit Wasser nicht mischbar)-Phasentrennung beruhende Radioreagensanalyse

Nach dieser Variante der Radioreagensanalyse kann der im Laufe der Bestimmungsreaktion gebildete Komplex mit einem organischen Lösungsmittel gut extrahiert werden. Damit ist die zur Aktivitätsmessung notwendige Trennung gesichert.

Als Beispiel sei das von MOORE¹² stammende, überaus selektive Verfahren zur Bestimmung geringer Fluoridmengen erwähnt. Das Radioreagens ist hier ^{182}Ta , und das in der Reaktion gebildete Tantalfluorid kann mit Diisobutylketon extrahiert werden.

Der Extraktionsmechanismus hat Ionenassoziationscharakter und spielt sich wahrscheinlich nach folgender Oxoniumreaktion ab:



4. Auf Fest-Gasförmig-Phasentrennung beruhende Radio-Exchange-Analyse

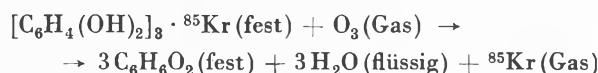
Auf diesem Gebiet haben CHLECK und seine Mitarbeiter¹³ zahlreiche Verfahren zur Spurenanalyse von Gasen

entwickelt. Das zu analysierende Gas oder Gasgemisch wird durch eine Kolonne oder Reaktionskammer geleitet, die einen radioaktiven Stoff enthält, der mit der zu bestimmenden Komponente unter Bildung eines weiteren Gases reagiert, dessen Radioaktivität der Konzentration der Komponente im Prüfgas proportional ist. Die ursprüngliche Konzentration des Gases kann also über die Aktivitätsmessung des «Sekundärgases» bestimmt werden.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens wird nur durch den Konversionsgrad der Austauschreaktion und durch die spezifische Aktivität des radioaktiven Isotops determiniert.

CHLECK und seine Mitarbeiter haben als Radioindikator ^{85}Kr -Gas verwendet und dieses in verschiedene Stoffe eingebaut.

Als Beispiel soll die Bestimmung von Ozonspuren erwähnt werden, bei der als Reagens festes ^{85}Kr -Hydrochinon-Clathrat verwendet wurde. Mit diesem reagieren die Ozonspuren nach folgender Gleichung:



Dabei wird eine äquivalente Menge Kryptongas in Freiheit gesetzt, dessen Aktivität gemessen werden kann.

Abb. 2 zeigt die Kalibrierungskurve der Ozonbestimmung. Wie man sieht, ist die Bestimmung außerordentlich empfindlich.

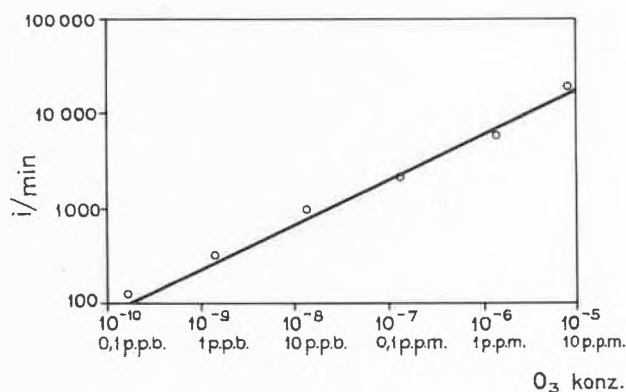
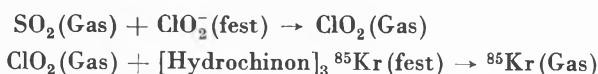


Abb. 2. Kalibrierungskurve der Radioreagens-Ozonbestimmung unter Anwendung von ^{85}Kr -Clathrat¹³

Da das Krypton-Clathrat nur mit oxydierenden Gasen reagiert, war zur Bestimmung nicht oxydierender Gase die Zwischenschaltung einer «Vorreaktion» notwendig. So setzt z. B. das zu bestimmende Schwefeldioxyd zuerst Chlordioxyd in Freiheit, welches dann mit dem Clathrat reagiert:



¹⁰ P. C. VAN ERKELENS, *Nature* 172 (1953) 357.

¹¹ S. C. ELLIS und J. H. BARRETT, *IAEA Symposium on Radiochemical Methods of Analysis*, Salzburg 1964, Paper SM-55/2.

¹² F. L. MOORE, *Anal. Chem.* 35 (1963) 1032.

¹³ D. I. CHLECK und C. A. ZIEGLER, *Radioisotopes in the Physical Science*, IAEA, Wien 1962, S. 351; CH. O. HOMMEL, D. I. CHLECK und F. I. BROUSAIDES, *Nucleonics* 19 (1961) 94; CH. O. HOMMEL, F. I. BROUSAIDES und R. L. BERTIN, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1608.

Die genannten Autoren haben zahlreiche Einrichtungen zur Analyse von Gasen mit Radioreagenzien ausgearbeitet. Als Beispiel soll eine tragbare Einrichtung zur Bestimmung verschiedener Luftverunreinigungen (wie Schwefeldioxyd) gezeigt werden. Die Einrichtung ist in Abb. 3 zu sehen.

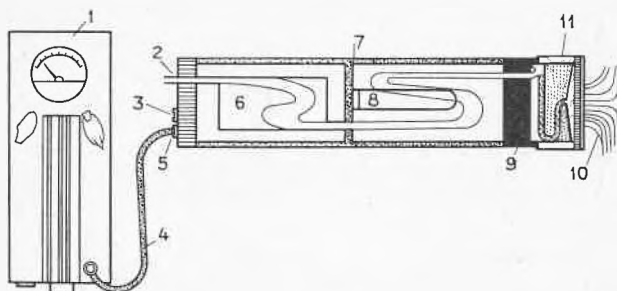
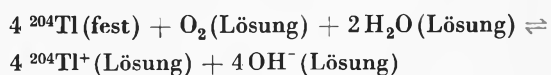


Abb. 3. Unter Anwendung von ^{85}Kr -Clathrat arbeitender SO_2 -Analysator¹³. 1 Ablesapparat, 2 Evakuierung, 3 Alimentation, 4 Kabel, 5 Kabelbindung, 6 Pumpe, 7 Detektor, 8 GM-Zähler, 9 Blei, 10 Luft-eintritt, 11 Clathrat-Turm

5. Auf Fest-Flüssig-Phasentrennung beruhende Radio-Exchange-Analyse

Auf der Fest-Flüssig-Phasentrennung beruhende Verfahren haben mehrere Autoren ausgearbeitet. Bei diesen wird das Radioreagens in der Regel in fester Phase angewandt. Nach der Reaktion mit der in wässriger Lösung vorliegenden zu bestimmenden Komponente gelangt eine ihrer Konzentration äquivalente Menge der radioaktiven Komponente in die wässrige Lösung. Ihre Messung ermöglicht dann die Bestimmung der gesuchten Komponente. RICHTER und GILLESPIE¹⁴ verwendeten zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes das mit ^{204}Tl markierte Thalliummetall.

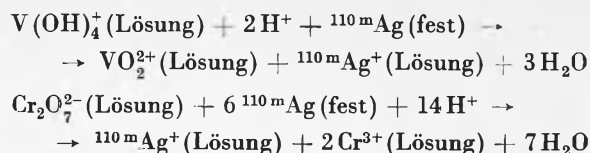
Infolge der Oxydationswirkung des Sauerstoffes gelangen Thalliumionen in die Lösung, deren Radioaktivität gemessen werden kann. Die Reaktion ist folgende:



Die Empfindlichkeitsgrenze des Verfahrens ist bei 0,2 p.p.m. Sauerstoff.

RICHTER und GILLESPIE haben auf der Grundlage des erwähnten Verfahrens auch eine einfache, robuste und tragbare Vorrichtung zur Bestimmung von gelöstem Sauerstoff konstruiert¹⁵.

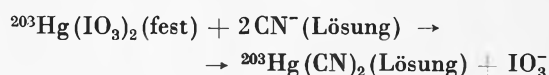
Nach einem ähnlichen Prinzip haben die genannten Autoren eine Methode zur Bestimmung von Vanadium und Bichromationen in natürlichen Wässern entwickelt^{16,17}. Als Radioreagens dient hier mit $^{110\text{m}}\text{Ag}$ markiertes Silbermetall. Die Reaktionen sind die folgenden:



Beim Vanadium ist die Empfindlichkeit 0,01 p.p.m.

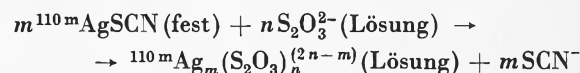
Zur gleichen Gruppe gehören jene Methoden, bei denen das Radioreagens ein markierter, schwerlöslicher Niederschlag ist, mit dem die zu bestimmende Komponente reagiert, wobei eine proportionale Menge der radioaktiven Komponente in Lösung geht. ERDEY und seine Mitarbeiter haben nach diesem Prinzip Methoden zur Bestimmung zahlreicher Anionen ausgearbeitet¹⁸.

Als Beispiel sei die Bestimmung von Cyanidspuren auf Grund der folgenden Reaktion erwähnt:



Unbedingt zu erwähnen ist hier auch das in allen Details durchgearbeitete Verfahren von SCHÖÖN¹⁹ zur Bestimmung von Thiosulfat und Polythionat in Sulfitablaugen der Papierindustrie.

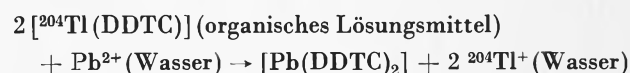
Als Radioreagens verwendet SCHÖÖN mit $^{110\text{m}}\text{Ag}$ markiertes Silberrhodanid, mit dem das Thiosulfat nach folgender Gleichung reagiert:



6. Auf Flüssig (Wasser)-Flüssig (mit Wasser nicht mischbar)-Phasentrennung beruhende Radio-Exchange-Analyse

Mit der Anwendung der Flüssig-Flüssig-Phasentrennung in der Radioreagensanalyse hat sich VAN ERKELENS eingehend beschäftigt und zur Bestimmung von Bleispuren ein überaus empfindliches Verfahren ausgearbeitet³.

Als Radioreagens verwendete er in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes, mit ^{204}Tl markiertes Thalliumdimethyldithiocarbaminat. Wird die Lösung dieses Reagens mit einer Bleispuren enthaltenden wässrigen Lösung geschüttelt, so gelangen als Ergebnis der Reaktion



Thalliumionen in die wässrige Phase, und die Messung ihrer Radioaktivität macht die Bestimmung der Bleispuren möglich.

¹⁴ H. G. RICHTER und A. S. GILLESPIE jr., *Anal. Chem.* 34 (1962) 1116.

¹⁵ A. S. GILLESPIE und H. G. RICHTER, *ORO Report-592* (1963).

¹⁶ A. S. GILLESPIE und H. G. RICHTER, *Anal. Chem.* 36 (1963) 2473.

¹⁷ H. G. RICHTER und A. S. GILLESPIE, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1146.

¹⁸ F. SZABADVÁRY, E. BÁNYAI und L. ERDEY, *Chim. Anal.* 45 (1963) 289; E. BÁNYAI, F. SZABADVÁRY und L. ERDEY, *Talanta* 10 (1963) 499.

¹⁹ N. H. SCHÖÖN, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 2009; N. H. SCHÖÖN, *Svensk Papperstidn.* 64 (1961) 235.

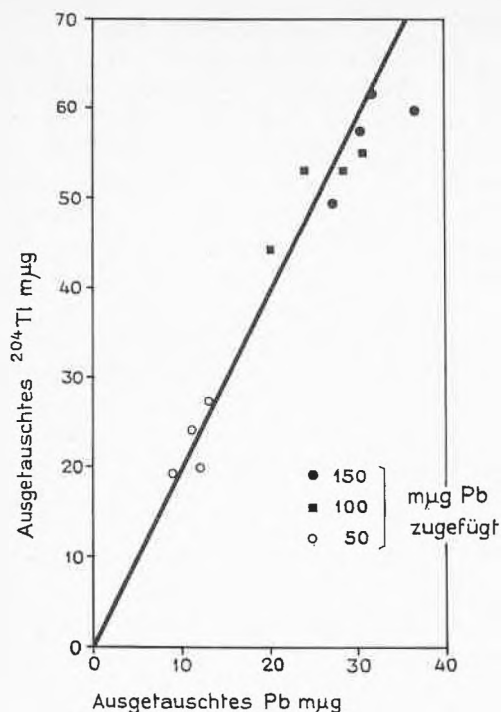


Abb. 4. Kalibrierungskurve der Bleibestimmung mit $^{204}\text{Tl}(\text{DDTC})$ als Radioreagens³

Abb. 4 zeigt die zur Bestimmung der Bleispuren dienende Kalibrierungskurve. ERKELENS hat übrigens auch zahlreiche Varianten des erwähnten Verfahrens ausgearbeitet³.

II. Radiometrische Titrationsen

1. Charakterisierung der radiometrischen Titrationsen

Die im Interesse der Endpunktanzeige verfolgte Eigenschaft ist bei den radiometrischen Titrationsen die Radioaktivität.

Das Verfahren beruht auf jenem einfachen Zusammenhang, wonach die Strahlungsintensität der Konzentration des aktiven Stoffes direkt proportional ist.

Um die radiometrische Endpunktanzeige bei einer Titrationsreaktion möglich zu machen, muß die Radioaktivität einer der Komponenten (bzw. ihre Änderung während der Titration) getrennt, d.h. also von den übrigen Komponenten abgesondert, bestimmt werden. Demzufolge ist die radiometrische Titration eigentlich eine «Trennungstitration».

Die naheliegendste Methode der Trennung ist die Phasentrennung.

Wir wollen nun untersuchen, welche Titrations-Reaktions-Typen in der volumetrischen Analyse zur Verfügung stehen:

1. Auf Niederschlagsbildung beruhende Reaktionen
2. Auf Komplexbildung beruhende Reaktionen
3. Säure-Basen-Reaktionen
4. Redoxreaktionen

Vom Gesichtspunkte der Phasentrennung stehen die folgenden Möglichkeiten offen:

- flüssig-fest
- flüssig-flüssig (nicht mischbar)
- flüssig-gasförmig
- fest-gasförmig

Aus dem Gesagten geht hervor, daß sich die Phasentrennung am einfachsten bei den auf Niederschlagsbildung beruhenden Titrationsen verwirklichen läßt. Hier geht nämlich während der Titration auf Grund des Charakters der Reaktion sowohl die zu bestimmende als auch die titrierende Komponente aus der flüssigen Phase allmählich in die feste (in den Niederschlag) über. Bei den übrigen Reaktionstypen hingegen ist die Phasentrennung bei weitem nicht mehr so einfach.

Vom Gesichtspunkte der praktischen Durchführbarkeit kommt noch die Extraktion mit Lösungsmitteln bei den unter Bildung eines extrahierbaren Komplexes vor sich gehenden Titrationsen in Frage.

In der Reihe der übrigen Methoden mit instrumenteller Endpunktanzeige fällt die radiometrische Titration in erster Linie infolge ihrer Empfindlichkeit auf. Eigentlich ergibt sich dies aus der Natur der radioaktiven Indikation, und bekanntlich können unter Anwendung hoher Aktivitäten auch außerordentlich geringe Mengen noch nachgewiesen werden. Dies ist eigentlich auch das zweite charakteristische Merkmal der radiometrischen Endpunktanzeige, zumal hier die Intensität der Eigenschaft (der Radioaktivität), im Gegensatz zu allen anderen instrumentellen Endpunktanzeigen, unter Anwendung eines trägerfreien Isotopes (d.h. durch Änderung der spezifischen Aktivität) nach Belieben eingestellt werden kann.

Dies bedeutet selbstverständlich einen großen Vorteil und birgt – in erster Linie beim Arbeiten mit niedrigen Konzentrationen – viele Möglichkeiten in sich.

Während bei anderen instrumentellen – z.B. photometrischen – Endpunktanzeigen, bei denen die gemessene Eigenschaft eine lineare Funktion der Konzentration ist, die gemessene Eigenschaft bzw. ihre Änderung im Laufe der Titration $\left(\frac{dT}{dV}\right)$ (T = die gemessene Eigenschaft, V = das Volumen), mit abnehmender Konzentration immer geringer wird, was die genaue Feststellung des Endpunktes auf der Titrationskurve erschwert, kann die Radioaktivität bzw. ihre Änderung während der radiometrischen Titration nach Belieben eingestellt werden.

Hierzu sei noch bemerkt, daß die radiometrischen Titrationsen auch in heterogenen, gefärbten, trüben, korrosiven oder nichtwäßrigen Systemen durchgeführt werden können, da ja die Radioaktivität durch alle diese Umstände nicht beeinflußt wird.

²⁰ TH. H. HANDLEY, *Anal. Chem.* 36 (1964) 153.

2. Auf Niederschlagsbildung beruhende radiometrische Titrations

Die Entdeckung der Möglichkeit der radiometrischen Endpunktanzeige verdanken wir ALOIS LANGER, und interessanterweise findet man den ersten Hinweis auf diese Methode in einem 1940 in den Vereinigten Staaten angemeldeten Patent dieses Autors²¹. Hier wird das Prinzip der radiometrischen Titration beschrieben sowie eine unter Anwendung der Fest-Flüssig-Phasentrennung durch Filtration arbeitende Titriervorrichtung.

Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens finden wir in zwei späteren Publikationen von LANGER: die eine erschien 1941, die andere im Jahre 1950^{22, 23}. In der ersten sind die auf Niederschlagsbildung beruhenden radiometrischen Titrations unter Anwendung von mit ³²P markiertem Phosphat beschrieben; die zweite beschreibt die mit ¹⁰⁵Ag verwirklichte Radioargentometrie.

Im Jahre 1956 begannen sich KORENMAN und seine Mitarbeiter²⁴ eingehend mit dem Thema zu beschäftigen. Sie führten zur Fest-Flüssig-Phasentrennung bei den auf Niederschlagsbildung beruhenden radiometrischen Titrations als methodische Neuerung das Zentrifugieren ein.

Später haben sich dann zahlreiche Autoren mit der radiometrischen Endpunktanzeige bei den Niederschlagstitrations beschäftigt²⁵.

Bei den beschriebenen Bestimmungen haben die späteren Autoren jedoch immer das LANGERSche Prinzip bzw. mit unbedeutenden Modifikationen die durch LANGER oder KORENMAN beschriebene Arbeitsmethode angewandt.

3. Auf Komplexbildung beruhende radiometrische Titrations

Mit der Anwendung der radiometrischen Endpunktanzeige bei den auf Komplexbildung beruhenden Titrations haben sich bisher relativ wenige Mitteilungen befaßt.

Die Verwendung der Trennung durch Lösungsmittel-extraktion hat den Möglichkeiten dieser Methode in der radiometrischen Titration weite Gebiete erschlossen. In der Regel wird das Reaktionsprodukt (ein Chelatkomplex) extrahiert. Vorbedingung des Verfahrens ist, daß sich der gebildete Komplex in Wasser nicht, im verwendeten organischen Lösungsmittel hingegen gut lösen soll. Dieser Forderung leisten mehrere organische, chelatbildende Reagenzien Genüge, so z.B. das Dithizon, Oxychinolin, Diäthylthiocarbaminat usw. Zur praktischen Anwendung gelangte bisher jedoch nur das

Dithizon^{25, 26, 27}. Während die untere Empfindlichkeitsgrenze bei den radiometrischen Niederschlagstitrations durch die Löslichkeit des Niederschlages determiniert wird, bestimmt sie bei der Lösungsmittel-extraktion des Komplexes – infolge der hohen Stabilität des letzteren – ausschließlich die Menge der vorhandenen Verunreinigungen und die spezifische Aktivität des als Tracer angewandten Isotops. Wie DUNCAN und THOMAS zeigen konnten, erreicht die Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Silberspuren mit Dithizon mit dieser Methode die Empfindlichkeit der Aktivierungsanalyse²⁶.

DUNCAN und THOMAS²⁶ titrierten mit ²⁰³Hg markierte Quecksilberionen bei pH = 1,0 und mit ⁶⁰Co markierte Kobaltionen bei pH = 6,7 mit Dithizonmeßlösung. Gleichfalls mit Dithizon bestimmten sie die mit ⁶⁵Zn markierten Zinkionen²⁷ und die mit ^{110m}Ag markierten Silberionen²⁷.

Zur Bestimmung von Kobalt und Zink nebeneinander hat unter Anwendung der ⁶⁰Co- und der ohne Radioisotop arbeitenden Methode gleichfalls DUNCAN ein Verfahren beschrieben²⁶. Nach einem ähnlichen Prinzip arbeiteten unter Anwendung von ⁶⁵Zn zur Bestimmung von Quecksilber und Zink sowie von Kupfer und Zink auch KORENMAN und seine Mitarbeiter²⁵. In diesen Fällen muß die Titration jedoch schon bei zwei verschiedenen pH-Werten durchgeführt werden. Gleichfalls mit nichtradioisotopischer Anzeige und mit zwei verschiedenen pH-Werten arbeitet SPITZY bei der Titration von Silber und Zink (⁶⁵Zn)²⁷.

Zur Titration von drei Komponenten nebeneinander hat gleichfalls SPITZY ein Verfahren ausgearbeitet²⁷. Er titrierte Quecksilber, Silber und Zink mit ²⁰³Hg sowie ⁶⁵Zn bei zwei verschiedenen pH-Werten. In allen erwähnten Fällen wurde mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff als Titrierflüssigkeit gearbeitet.

Die indirekte Titration verwendete SPITZY bei der Bestimmung von Palladium²⁷. Er extrahierte die palladiumhaltige Lösung mit einer überschüssigen Menge Dithizonlösung von bekannter Konzentration, dann wurde die organische Phase mit einer gleichfalls bekannten Menge von mit ^{110m}Ag markierter Silberlösung in Reaktion gebracht. Beim Schütteln setzte sich das Palladium, welches nicht mit Dithizon reagiert hatte, mit dem Silber um, und der Silberüberschuß konnte nach Abtrennung der organischen Phase mit Dithizon titriert werden.

III

1. Endpunktanzeige mit festen Indikatoren²⁸

Wenn eine Komponente *M* mit einem Komplexbildner *L* titriert und der Endpunkt radiometrisch ange-

²¹ A. LANGER, U. S. Pat. 2367 (1940) 949.

²² A. LANGER, *J. Physic. Chem.* 45 (1941) 639.

²³ A. LANGER, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1288.

²⁴ I. M. KORENMAN, F. R. SHEJANOVA, E. A. DEMINA und M. I. SAPOSHNIKOVA, *Zavodsk. Lab.* 22 (1956) 1145.

²⁵ I. M. KORENMAN und Mitarbeiter, *Zhur. Anal. Khim.* 12 (1957) 48.

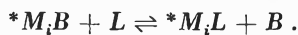
²⁶ I. F. DUNCAN und F. G. THOMAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4 (1957) 376.

²⁷ H. SPITZY, *Microchim. Acta* 1960, 789.

²⁸ T. BRAUN, I. MAXIM und I. GALATEANU, *Nature* 182 (1958) 936; T. BRAUN, *Chim. Anal.* 46 (1964) 16.

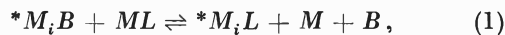
zeigt werden soll, so muß während der Titration die Aktivität von M , von L oder von ML als Funktion der Konzentration des dosierten L getrennt verfolgt werden. Man kann den Endpunkt radiometrisch auch anzeigen, wenn man zu der die zu bestimmende Komponente M enthaltenden Lösung auch eine schwerlösliche feste Verbindung (M_iB) zugibt, deren markiertes Kation mit dem Komplexbildner L gleichfalls reagiert (fester Indikator).

Vorbedingung der Endpunktanzeige ist, daß die Komponente M_i während der Titration mit dem Chelatbildner L nur dann zu reagieren beginnt, wenn die zu titrierende Komponente M bereits vollständig verbraucht wurde. Den Eintritt der Komponente $*M_i$ in den Komplex charakterisiert die folgende Lösungsreaktion:



Zur Endpunktanzeige kann also der Übergang eines radioaktiven Isotops aus der festen in die flüssige Phase dadurch verwertet werden, daß man die Änderung der Löslichkeit eines markierten Niederschlages während der Titration in einem heterogenen System verfolgt.

Bei der Wahl des Indikatorniederschlags müssen die sowohl im Endpunkt als auch nach diesem bestehenden Gleichgewichte berücksichtigt werden. Die Gleichgewichte im Endpunkt veranschaulicht die folgende Gleichung:

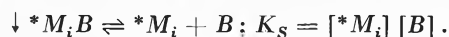
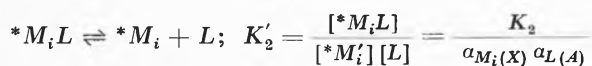
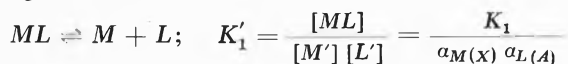


in der $*M_i$ die markierte Komponente, B den Niederschlagsbildner, M die zu titrierende Komponente und L der Komplexbildner ist.

Die Gleichgewichtskonstante

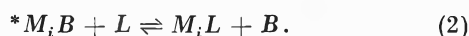
$$K_I = \frac{[*M_iL][M][B]}{[ML]} = \frac{K'_2 \cdot K'_S}{K'_1}$$

kann aus den K'_1 , K'_2 und K'_S berechnet werden. Diese sind die scheinbaren Stabilitätskonstanten bzw. Löslichkeitsprodukte der folgenden Komplexe bzw. des Niederschlags:



Zur erfolgreichen Titration muß der Wert der Konstante K_I möglichst klein sein, um die Verschiebung der Reaktion (1) in Richtung des unteren Pfeiles vernachlässigen zu können.

Nach dem Endpunkt muß das folgende Gleichgewicht berücksichtigt werden:



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ist

$$K_{II} = \frac{[*M_iL][B]}{[L]}.$$

Die Symbole haben hier die gleiche Bedeutung wie oben.

Zur eindeutigen Durchführung der Titration muß die Konstante K_{II} möglichst groß sein, damit die Reaktion (2) mit dem Überschuß von L vollständig vor sich geht.

Auf Grund der obigen Überlegungen haben wir im Jahre 1958 die Anwendung des mit ^{110m}Ag markierten Silberjodatniederschlags als festen Indikator zur radio-komplexometrischen Bestimmung mehrerer Metallionen in Vorschlag gebracht²⁸.

Die Funktion des $*\text{AgIO}_3$ -Indikators beim Endpunkt der Calciumbestimmung z.B. wird durch das folgende Gleichgewicht determiniert:



Die Gleichgewichtskonstante ist:

$$K_I = \frac{[\text{AgY}^{3-}][\text{Ca}^{2+}][\text{IO}_3^-]}{[\text{CaY}^{2-}]} = \frac{K'_{\text{AgY}} \cdot K'_S(\text{AgIO}_3)}{K'_{\text{CaY}}},$$

darin ist

$$K'_S(*\text{AgIO}_3) = [* \text{Ag}^+][\text{IO}_3^-] = 10^{-7.3}$$

$$K'_{\text{AgY}} = \frac{K_{\text{AgY}}}{\alpha_{\text{Ag}(\text{OH})} \alpha_{\text{Y}(\text{H})}} \quad \text{und} \quad K'_{\text{CaY}} = \frac{K_{\text{CaY}}}{\alpha_{\text{Ca}(\text{OH})} \alpha_{\text{Y}(\text{H})}}.$$

Werden die Werte von K'_{AgY} und K'_{CaY} bei $\text{pH} = 10$ in die Formel der Konstante K_I eingesetzt, so ergibt sich:

$$K_I \approx 10^{-10}.$$

Der berechnete Wert zeigt, daß bei $\text{pH} = 10$ die Verschiebung des Gleichgewichtes (3) in Richtung des oberen Pfeiles vernachlässigt werden kann und sich demzufolge der $*\text{AgIO}_3$ -Indikator bei der Titration mit ÄDTE so lange nicht in bemerkenswerter Menge löst, bis in der Lösung die zu titrierenden Ca^{2+} -Ionen vorliegen. Nach dem Endpunkt hat man es mit der folgenden Reaktion zu tun:



deren Gleichgewichtskonstante die folgende ist:

$$K_{II} = \frac{[* \text{AgY}^{3-}][\text{IO}_3^-]}{[\text{Y}^{4-}]} \bar{K}_S \cdot \bar{K}'_{\text{AgY}}.$$

Wird in diese Gleichung der dem Wort $\text{pH} = 10$ entsprechende Wert von K'_{AgY} eingesetzt, so ergibt sich

$$K_{II} \approx 1,$$

was bedeutet, daß sich das Gleichgewicht (4) bei $\text{pH} = 10$ vollständig in Richtung des oberen Pfeiles verschiebt, d.h. der $*\text{AgIO}_3$ -Niederschlag löst sich im Überschuß der ÄDTE vollständig auf.

Um den zur Funktion des Indikators günstigsten pH -Wert zu bestimmen und um feststellen zu können, wie dieser Wert durch die Konzentration der Meßlösung beeinflusst wird, haben wir das scheinbare Löslichkeitsprodukt des $*\text{AgIO}_3$ in verschiedenen konzentrierten ÄDTE-Lösungen als Funktion des pH -Wertes berechnet.

$$K'_S(*AgIO_3) = 10^{-7,3} \alpha_{Ag(Y)} \cdot \alpha_{IO_3(H)}$$

worin

$$\alpha_{Ag(Y)} = 1 + [Y] \cdot K_{AgY} = 1 + \left(\frac{[Y]}{\alpha_{Y(H)}} \right) \cdot K_{AgY}$$

ist.

Die Berechnung wurde für $[Y'] = 10^{-2}$ -, 10^{-3} - und 10^{-4} -molare ÄDTE-Lösungen durchgeführt. Die Ergebnisse veranschaulicht Abb. 5.

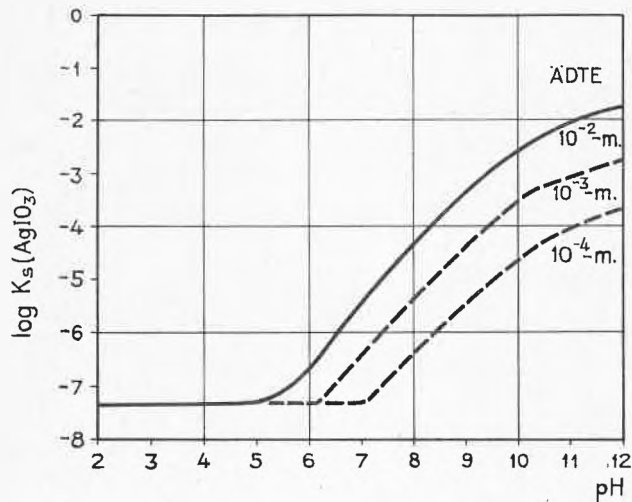


Abb. 5. Scheinbares Löslichkeitsprodukt des Silberjodatlösungsniederschlags in ÄDTE als Funktion des pH-Wertes

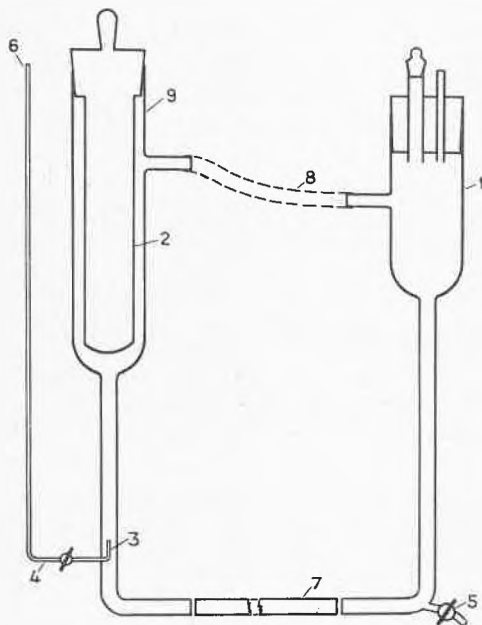


Abb. 6. Radiometrische Titriervorrichtung mit Niederschlagsmembran. 1 Titriergefäß, 2 Membranhaltergefäß, 3 Zirkulationsdüse, 4 Lufteinleitungsrohr, 5 Abfluß, 6 Lufteinleitung, 7 unter dem Szintillatorkristall hindurchführende Röhre, 8 Kunststoffverbindungsrohre, 9 Membranhalterröhre

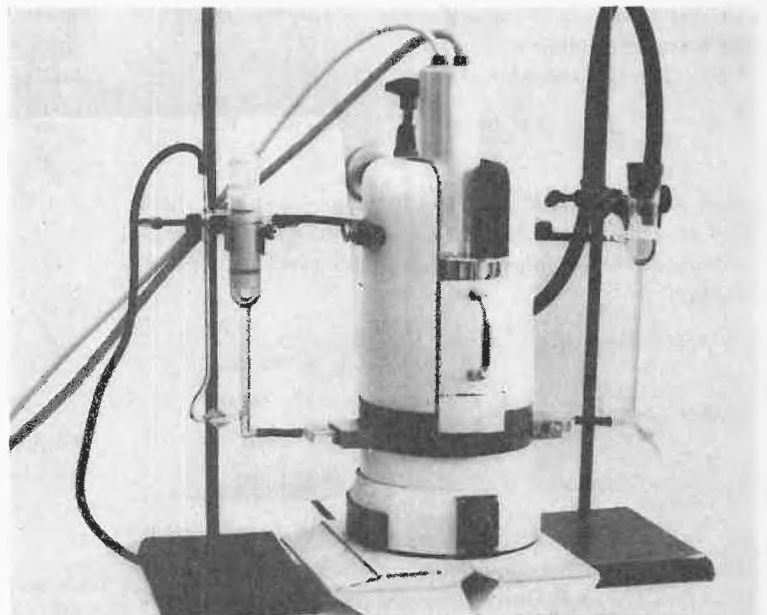
Aus Abb. 5 geht hervor, daß sich das Löslichkeitsprodukt beim gewählten pH-Wert von 10 in allen drei ÄDTE-Konzentrationen um mehrere Größenordnungen ändert.

Unter Anwendung des soeben umrissenen Prinzips haben SPITZY und seine Mitarbeiter²⁹ die radiokomplexometrische Mikrotitration von Magnesium, Nickel, Zink, Kupfer und Blei, unter Anwendung von festem Silberjodat als Indikator, ausgearbeitet. MÜLLER hat eine schnelle, vereinfachte Variante des radiokomplexometrischen Verfahrens beschrieben und mit dessen Hilfe die Bestimmung von Kupfer, Nickel, Blei und Zink sowie der Wasserhärte durchgeführt³⁰.

Wird der feste Indikator nicht für sich, als Suspension, sondern auf einem geeigneten Träger fixiert angewandt, so daß dieser von der Lösung dauernd durchspült werden kann, so ist die Phasentrennung nach jeder Zugabe der Titrierflüssigkeit durch Filtrieren oder Zentrifugieren nicht nötig.

Wir haben gefunden, daß chromatographisches Filtrierpapier einen vorzüglichen Träger für den Niederschlag liefert, wenn dieser vorher zwischen den Fasern des Papiers ausgefällt wurde. Man gelangt so zu sogenannten Niederschlagsmembranen, die sich zur radiometrischen Endpunktanzeige als geeignet erwiesen haben³¹.

Zur Herstellung der Niederschlagsmembranen haben wir Filterpapierstücke von 5×7 cm Größe zurechtgeschnitten, diese auf ein Glasrohr mit Schliff aufgewickelt und auf diesem mit zwei schmalen Gummiringen fixiert. Das Glasrohr wurde nun in einen mit 0,1-molarer



²⁹ A. ILLASZEWICZ, K. MÜLLER und H. SPITZY, *Microchem. J.* 10 (1966) 1.

³⁰ K. MÜLLER, *Anal. Chim. Acta* 35 (1966) 162.

³¹ T. BRAUN und J. TÖLGYESSY, *Talanta* 11 (1964) 1543.

$^{110\text{m}}\text{AgNO}_3$ -Lösung gefüllten Glaszylinder getaucht und das Papier so mit der Lösung gut durchtränkt. Nach Herausnehmen aus dem Zylinder und Abtropfenlassen in die Lösung wurde die Röhre in einen 0,1-molare KIO_3 -Lösung enthaltenden Zylinder getaucht. Zwischen den Fasern des Papiers bildete sich dabei der weiße $^{110\text{m}}\text{AgIO}_3$ -Niederschlag. Nach etwa zweistündigem Stehen nahmen wir die Röhre heraus und spülten mehrmals mit destilliertem Wasser. Dann wurde die Röhre mit der Membran in der auf Abb. 6 gezeigten Titriervorrichtung verwendet.

Die in den Apparat gebrachte $^{110\text{m}}\text{AgIO}_3$ -Membran wurde in wäßriger Lösung mit 0,01-m. ÄDTE-Lösung titriert. Nach Zugabe der ÄDTE-Lösung ließen wir die Flüssigkeit etwa 30 Sekunden strömen und bestimmten dann die Aktivität; diese nahm mit der Menge der zugegebenen ÄDTE-Lösung linear zu. Die Auflösung der $^{110\text{m}}\text{AgIO}_3$ -Membran in ÄDTE-Lösung spielte sich ebenso ab wie die der $^{110\text{m}}\text{AgIO}_3$ -Suspension. Wird der Einschlagzähler durch einen Impulszahlintegrator ersetzt, so kann die Vorrichtung bei kontinuierlicher ÄDTE-Dosierung als automatischer Titrator arbeiten.

SPITZY und seine Mitarbeiter²⁹ haben – gleichfalls unter Anwendung der Silberjodat-Niederschlagsmembran – den auf Abb. 7 gezeigten radiometrischen Mikrotitrator konstruiert. Diese Vorrichtung arbeitet vollautomatisch und registriert während des Titriervorganges die ganze Titrationskurve.

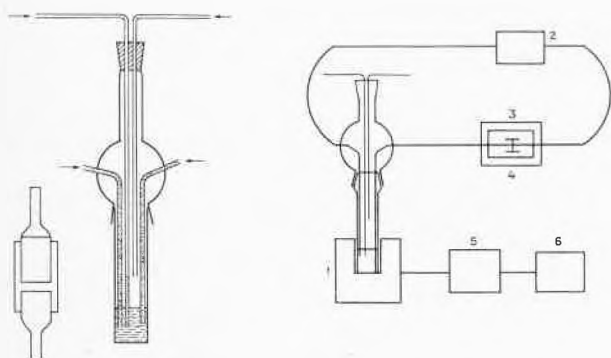
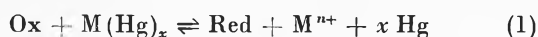


Abb. 7. Automatischer radiometrischer Titrator²⁹. 1 Szintillatorkristall, 2 Pumpe, 3 Membranhaltergefäß, 4 Bleischirm, 5 Ratemeter, 6 Registrator

2. Anwendung flüssiger radioaktiver Amalgame

In der analytischen Chemie werden flüssige Amalgame bereits seit ziemlich langer Zeit für Reduktion angewandt. Den Ablauf der Reduktion mit einem Amalgam veranschaulicht die folgende Reaktion:



Ox bedeutet hier irgendein gelöstes Ion in höherer Oxydationsstufe oder einen organischen Stoff mit reduzierbarer funktioneller Gruppe, $\text{M}(\text{Hg})_x$ ist das flüssige

Amalgam des Metalls M, Red ist die aus Ox gebildete Komponente und M^{n+} ist das aus dem Amalgam nach Reaktion mit Ox entstandene Metallion.

Zur Bestimmung der Komponente Ox eröffnen sich auf Grund der Reaktion (1) mehrere Möglichkeiten.

Man kann z. B. die Konzentration von M im Amalgam vor und nach der Reduktion bestimmen, dies ist aber ziemlich umständlich.

Eine andere Möglichkeit liegt in der Bestimmung der Komponente Red. So können z. B. durch Titration mit oxydierender Meßlösung nach Reduktion Eisen (III), Zinn (IV), Molybdän (VI), Chromat und zahlreiche andere Ionen bestimmt werden. Bestimmungsmethoden dieser Art haben japanische Autoren (SOMEYA, KIKUCHI³², NAKAZONO³³) beschrieben.

Die dritte Möglichkeit ist die Bestimmung des gebildeten Metallions M^{n+} , auf die erstmalig TANANAEV und DEVITASHVILI aufmerksam gemacht haben³⁴. Sie reduzierten Fe^{3+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , As^{3+} , As^{5+} , Pb^{2+} , Ag^+ und andere Ionen mit flüssigem Zinn (II)-Amalgam. Wird das zu bestimmende Ion auf die Wertigkeit 0 reduziert, so können die in äquivalenter Menge frei gewordenen Sn^{2+} -Ionen mit Kaliumbichromat-Meßlösung titriert werden. Wenn das betreffende Ion nur auf eine niedrigere Oxydationsstufe reduziert wird, so kann man beide Ionen oxydimetrisch titrieren.

Für die nachträgliche oxydimetrische Bestimmung bietet nur die Reduktion mit Zinn-Amalgam eine Möglichkeit. Die aus Zn-, Bi- und Cd-Amalgam gebildeten Ionen können auch komplexometrisch bestimmt werden³⁵.

Im Zuge des Studiums dieser Arbeiten kamen wir auf den Gedanken, bei den Reduktionsbestimmungen mit Amalgam das amalgamierte Metall mit seinem radioaktiven Isotop zu markieren.

Es eröffneten sich zwei Anwendungsmöglichkeiten:

1. Die unmittelbare radiometrische Bestimmung anorganischer oder organischer Oxydationsmittel, zu der die zu bestimmende Komponente mit dem radioaktiven Amalgam geschüttelt und darauf die Radioaktivität der Lösung oder aber des Amalgams gemessen wird.

2. Die Verwendung des Amalgams als einen in einer anderen Phase vorliegenden Indikator zur Titration reduzierender Stoffe mit oxydierenden Meßlösungen. Wird eine reduzierende Komponente in Gegenwart von radioaktivem Amalgam mit einer oxydierenden Meßlösung titriert und wird das Redoxpaar so gewählt, daß das Titriermittel zuerst die zu bestimmende reduzierende Komponente und erst nach deren Verbrauch das Amalgam oxydiert, so spielen die in der Lösung erscheinenden radioaktiven Metallionen die Rolle des Endpunktindikators.

³² W. I. STEPHEN, *Ind. Chem.* 31 (1953) 79, 128, 169.

³³ E. BRENNECKE, *Neuere Maßanalytische Methoden*, Verlag Enke, Stuttgart 1936, S. 180.

³⁴ I. TANANAEV und E. DEVITASHVILI, *Z. Anal. Chem.* 107 (1936) 175.

³⁵ W. G. SCRIBNER und CH. N. REILLEY, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1452.

Während der Titration hat also die Radioaktivität der Lösung einen konstant niedrigen Wert und beginnt dann proportional mit der Zugabe der Meßlösung anzusteigen.

Als Beispiel sei hierzu die Titration der Ascorbinsäure mit Eisen(III)-chlorid-Meßlösung erwähnt. Als Indikator verwendeten wir hier radioaktives Zink- oder Cadmiumamalgam.

Während der Zugabe der Eisen(III)-chlorid-Meßlösung besteht zwischen der Aktivität der infolge der Oxydation des Amalgams gebildeten $^{65}\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und dem Volumen der Meßlösung ein linearer Zusammenhang. Liegt jedoch in der Prüflösung auch eine reduzierende Komponente vor, die mit dem Eisen(III)-chlorid gleichfalls reagiert, so wird sich zuerst diese Reaktion abspielen, wobei die Radioaktivität der wäßrigen Lösung konstant bleibt. Ist die reduzierende Komponente verbraucht, so werden infolge der Reaktion des Zinkamalgams mit dem Überschuß der Eisen(III)-Ionen

$^{64}\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in Freiheit gesetzt, und die Aktivität der Lösung beginnt mit dem Eisen(III)-chlorid proportional anzusteigen.

3. Anwendung markierter Metalle

SPITZY und Mitarbeiter²⁸ haben zur radiometrischen Endpunktanzeige von Redoxreaktionen die Anwendung radioaktiver Metalle vorgeschlagen. Die oxydierende Meßlösung reagiert während der Titration zuerst mit dem zu bestimmenden Reduktionsmittel, und nach dessen Verbrauch oxydiert sie das angewandte Metall. Demzufolge erscheinen in der Lösung aktive Metallionen, und der Anstieg der Aktivität zeigt auf der Titrationskurve den Endpunkt an.

Die genannten Autoren haben z.B. in Gegenwart eines ($^{110\text{m}}\text{Ag}$ enthaltenden) aktivierten Silberdrahtnetzes arsenige Säure bzw. Eisen(II)-Ionen mit Ceriumsulfat titriert.