

# KATIONENAUSTAUSCHERSORPTION VON METALLIONEN AUS DEM MEDIUM VON DIÄTHYLENTRIAMIN- N,N,N',N''-PENTAESSIGSÄURE

M. ZUKRIEĞELOVÁ, V. SIXTA und Z. ŠULCEK

*Geologisches Zentralinstitut, Prag 1*

*Dem Andenken an Prof. Dr. J. Hanuš anläßlich seines 100. Geburtstags gewidmet.*

Eingegangen am 18. März 1971

Es wurde das Verhalten von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  im System Metallion-Diäthylentriamin-N,N,N',N''-pentaessigsäure-starksaurer Kationenaustauscher in Abhängigkeit von der  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration untersucht. Die ermittelten Werte der Distributionskoeffizienten wurden mit den theoretischen Werten verglichen.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Methoden, bei denen die komplexbildenden Eigenschaften der Polyaminopolycarbonsäuren zur Trennung von Elementen an Ionenaustauschern verwendet wurden, ausgearbeitet. Diese Arbeiten wurden übersichtlich zusammengefaßt<sup>1</sup>.

Die Diäthylentriamin-N,N,N',N''-pentaessigsäure (im weiteren DTPA) wurde in der Austauscherchromatographie lediglich in einigen Einzelfällen, u.zw. bei der gegenseitigen Trennung von Seltenen Erden<sup>2-4</sup> und deren Trennung von Thorium<sup>5,6</sup>, weiter zur Separation von Calcium und Strontium<sup>7</sup> herangezogen. Eine zusammenfassende Untersuchung über die Verwendung des DTPA im Bereich der Austauscherchromatographie wurde jedoch bisher nicht ausgearbeitet.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß des DTPA auf die chromatographische Trennung von Metallionen am starksauren Kationenaustauscher Dowex 50W X8 systematisch untersucht und ihre Distributionskoeffizienten zwischen Austauscher und Lösung in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration wurden ermittelt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Apparate und Chemikalien

Die photometrischen Messungen wurden mittels Spektrophotometers „Uvispek“ der Firma Hilger, die pH-Messungen mit Hilfe des pH-Meters TTT 1 (Radiometer, Kopenhagen), die polarographische Bestimmung unter Zuhilfenahme des Polarographen PO 4 der gleichen Firma, die Röntgenspektralbestimmung mit Hilfe des Apparates „Müller-Mikro 111 (PW 1540)“ und die Bestimmung der Elemente durch Atom-Absorptionsspektrometrie mittels des Apparates „Perkin-Elmer 303“ durchgeführt. Der starksaure Kationenaustauscher Dowex 50W X8 mit 50–100 Siebmaschen (Fa. Dow. Mich) gelangte in  $\text{H}^+$ -, bzw.  $\text{Na}^+$ -Form zur Anwendung. Der

gequollene Austauscher wurde mit 4M-HCl, bzw. 0,5M-NaOH gewaschen, 48 Stunden bei 80°C getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt. Vor jeder Verwendung wurde er von neuem bei der angeführten Temperatur getrocknet. Die Kapazität des derart hergestellten Austauschers betrug bei den angeführten Arbeitsbedingungen 4,36 mval/g für die  $H^+$ -Form und 3,96 mval/g für die  $Na^+$ -Form.

Die 0,05M DTPA-Lösung wurde aus 4,9125 g des Präparats (Prolabo, Rhône-Poulenc) unter Zugabe von in heißem Wasser gelöstem 0,8 g NaOH und Auffüllen nach dem Erkalten auf ein Volumen von 250 ml hergestellt. Die Standardisierung wurde mit 0,05M- $Zn^{2+}$ - und 0,05M- $Th^{4+}$ -Lösung unter Verwendung von Xylenolorange als Indikator titrimetrisch durchgeführt. 0,05M Stammlösungen von  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  wurden durch Lösen der entsprechenden Nitrate in 0,1M- $HNO_3$  hergestellt. Die 0,05M Stammlösungen von  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $In^{3+}$  und  $Mn^{2+}$  wurden durch Lösen der Metalle mit 99,999%iger Reinheit in  $HNO_3$  gewonnen. Sämtliche Lösungen wurden aus maximal reinen Chemikalien bereitet.

### Verwendete analytische Methoden

Als Grundbedingung für die verlässliche Bestimmung der Distributionskoeffizienten, namentlich im Bereich ihrer hohen Werte ist die ausreichende Empfindlichkeit und Genauigkeit der verwendeten analytischen Methode anzusehen. Bei der Wahl einer geeigneten analytischen Methode wurde der Einfluß aller Komponenten des gegebenen Systems, also des DTPA, der Monochloressigsäure usw. systematisch untersucht. Die Bestimmung von  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  wurde mit Atom-Absorptionsspektrometrie durchgeführt<sup>8</sup>. Der Störeinfluß des DTPA, der Monochloressigsäure und der Natriumsalze bei der  $Ca^{2+}$ -Bestimmung wurde bei der Herstellung der Standardlösungen eliminiert. Durch die angeführten Komponenten wurde die Bestimmung der übrigen Elemente nicht gestört.

Zur Bestimmung des  $Sr^{2+}$ -Gehaltes in der Lösung diente die Röntgenspektromethode des Außenstandards<sup>9-11</sup>. Die zu analysierende, 5–100  $\mu g$   $Sr^{2+}$  enthaltende Lösung wurde in Teflonschalen am Wasserbad mit 0,5 g Zellulosepulver (Whatman) zur Trockene verdampft, bei 110°C getrocknet, zerrieben und in Tabletten gepreßt. Die auf gleiche Weise hergestellten Vergleichsstandardlösungen enthielten die gleichen Mengen an DTPA, Monochloressigsäure und Natriumsalzen wie die zu analysierende Lösung. Zur Bestimmung diente die  $Sr-K_{\alpha 1,2}$ -Linie.

Bei der polarographischen Indiumbestimmung mußten die Störkomponenten durch dreimaligen Aufschluß der Lösung mit einem Gemisch von 3 ml konz.  $H_2SO_4$  und 1 ml konz.  $HNO_3$  beseitigt werden. Der Salpetersäureüberschuß wurde durch zweimaliges Abdampfen der Probe mit 2 ml konz.  $H_2SO_4$  zur Trockene entfernt. Der Abdampfrückstand wurde in 25 ml 1,5M-HCl gelöst und mit 2 Tropfen 0,1% Methylorangelösung versetzt, worauf der Indiumgehalt polarographisch ( $E_{1/2} = -0,60$  V gegen eine cKE) bestimmt wurde.

Die  $Th^{4+}$ - und  $UO_2^{2+}$ -Ionen wurden mit Arsenazo III im Medium von 3M-, bzw. 6M- $HNO_3$  spektrophotometrisch bestimmt. Durch DTPA wurde die Bestimmung nicht gestört, der Einfluß der Monochloressigsäure wurde in die Eichkurve einbezogen. Die  $Fe^{3+}$ -Konzentration wurde mit *o*-Phenanthrolin nach Reduktion mittels Ascorbinsäure im Citratpuffermedium spektrophotometrisch bestimmt. Der Einfluß des DTPA und der Monochloressigsäure wurde durch Zugabe der gleichen Reagenzmenge zu den Standardlösungen eliminiert.

## ERGEBNISSE

*Bestimmung der Distributionskoeffizienten*

In dieser Arbeit wurde der DTPA-Einfluß auf die Metallionensorption durch Vergleich der in den gegebenen Systemen in Gegenwart und Abwesenheit dieser komplexbildenden Substanz ermittelten Werte der Distributionskoeffizienten ( $D$ ) untersucht, durch welche der Gleichgewichtszustand zwischen Austauscher und Lösung charakterisiert wird. Die  $D$ -Werte wurden in folgenden Medien bestimmt:

*Nichtgepuffertes Salpetersäuremedium im pH-Bereich von 0,0–2,0, Kationenaustauscher in  $H^+$ -Form.* Mit Berücksichtigung der Austauscherform konnte in der Lösung keine konstante Ionenstärke aufrecht erhalten werden, da die hohen Konzentrationen der Alkalimetallionen zu einer teilweisen Änderung des Austauscherarbeitscyclus führen würde. Da die gesamte Arbeit auf die Ausarbeitung der analytischen Trennungsv erfahren gerichtet ist, bereitet dieser Umstand keine Schwierigkeiten, so daß die gewonnenen, den Realbedingungen in der Lösung entsprechenden  $D$ -Werte praktisch gut verwertbar sind. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde für über 1 liegende pH-Werte durch Zugabe von 0,1M- $HNO_3$  unter potentiometrischer Kontrolle eingestellt, wobei angenommen wird, daß die höheren Wasserstoffionenkonzentrationen der Konzentration der zugegebenen Säure gleich sind. Diese Zugabe wurde um den Gehalt an freier Säure in den Metallionestammlösungen und fallweise um die zur Verdrängung des freien DTPA aus der teilweise neutralisierten Lösung erforderliche Säuremenge korrigiert.

*Chloracetatpuffermedium mit  $\mu = 0,1$  im pH-Bereich von 1,5–3,0, Kationenaustauscher in  $Na^+$ -Form.* Bei Verwendung von Monochloressigsäure als Puffer ist die Menge des entstandenen Salzes praktisch gleich dem Grad ihrer Neutralisation und damit gleich der bei der pH-Einstellung zugegebenen Natriumhydroxidmenge. Diese Salzkonzentration wurde mit Bezug auf die konstante Ionenstärke  $\mu = 0,1$  durch die berechnete Zugabe von 0,5M- $NaNO_3$  ergänzt. In Gegenwart von DTPA wurde die  $NaNO_3$ -Zugabe weiters mit Bezug auf den  $Na^+$ -Gehalt in der Stammlösung des komplexbildenden Reagens korrigiert.

## Arbeitsgang

*Versuche in nichtgepufferten sauren Lösungen.* 2 ml 0,05M Metallionenlösung wurden mit 19,9, 9,9, bzw. 1,9 ml 2,5M- $HNO_3$  unter Korrektur der Menge mit Bezug auf den Gehalt an freier Säure in den Metallstandardlösungen versetzt und mit Wasser auf ein Volumen von 50 ml aufgefüllt (Endkonzentration 1,0, 0,5, 0,1M- $HNO_3$ ). In Gegenwart von 4 ml 0,05M DTPA wurden noch 0,65 ml 0,5M- $HNO_3$  zugegeben. Niedrigere Wasserstoffionenkonzentrationen (pH 1–2) wurden direkt durch Zugabe von 0,5M- $HNO_3$  unter potentiometrischer Kontrolle eingestellt. Die so regulierte Lösung wurde in eine 100 ml-Polyäthylenflasche mit 2,00 g Austauscher in  $H^+$ -Form umgefüllt.

Versuche in gepufferten Lösungen im pH-Bereich von 1,5–3. 2 ml 0,05M Metallionenlösung wurden mit 10 ml 0,5M Monochloressigsäure versetzt, worauf der pH-Wert der Lösung unter potentiometrischer Kontrolle durch Zugabe von  $a$  ml 0,5M-NaOH eingestellt wurde. Der Salzgehalt wurde mittels  $(10-a)$  ml 0,5M-NaNO<sub>3</sub> auf den Wert  $\mu = 0,1$  ergänzt. Enthielt die Lösung auch 4 ml 0,05M teilweise neutralisiertes DTPA, wurde die NaNO<sub>3</sub>-Zugabe um 0,65 ml verringert. Nach Auffüllen mit Wasser auf 50 ml wurde die Lösung in eine 100 ml-Polyäthylenflasche mit 2,00 g Austauscher in Na<sup>+</sup>-Form umgefüllt.

Der Flascheninhalt wurde mit Hilfe eines mechanischen Schüttelapparats 8 Stunden geschüttelt. In der Gleichgewichtslösung wurde wiederum der pH-Wert gemessen und die Konzentration des entsprechenden Metallions bestimmt. Aus den ermittelten Werten wurden die Distributionskoeffizienten<sup>12</sup>, deren Werte in Tabelle I und II zusammengefaßt sind, berechnet.

Beim chromatographischen Prozeß in sauren Lösungen erfolgt gleichfalls durch den Austauscher Sorption der Polyaminopolycarbonsäuren<sup>13</sup>. Diese Erscheinung wurde in der vorliegenden Arbeit durch Bestimmung der Distributionskoeffizienten in den in Betracht kommenden Medien überprüft. Die Arbeitsmethodik stand in Übereinstimmung mit den für die Bestimmung der Distributionskoeffizienten der Metallionen angeführten Verfahren. Die ermittelten Werte sind in Abb. 1 graphisch veranschaulicht. Zur Beantwortung der Frage, ob es sich in diesem Fall um eine Sorption physikalischen oder chemischen Charakters handelt, wurden die gleichen Versuche unter Verwendung von nichtsulfoiertem Styroldivinylbenzol-Kopolymer (8% DVB) durchgeführt. In diesem Fall wurde keine Sorption des DTPA festgestellt und seine Sorption am Austauscher zeigt überwiegend den Charakter einer chemischen Bindung.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Als geeignetes Mittel zur Erläuterung des Reaktionsmechanismus, durch den die Austauschermetallionensorption aus dem komplexbildenden Medium gelenkt wird, erweist sich der Vergleich der experimentell gefundenen  $D$ -Werte mit den berechneten Werten. Für diesen Zweck ist die Verwendung vereinfachter, von Ringbom<sup>12</sup> eingeführter Voraussetzungen, welche die Erfassung einer Reihe von Nebenreaktionen im gegebenen System ermöglichen, vollauf zufriedenstellend.

Durch den Distributionskoeffizienten wird das Verhältnis zwischen der Gleichgewichtskonzentration des sorbierten Ions in der Austauscherphase  $[M^{n+}]_r$  und der Konzentration seiner sorbierbaren Form in der Lösung  $[M^{n+}]$  ausgedrückt. Bei der Sorption am Austauscher in der N<sup>+</sup>-Form ist er durch die Beziehung

$$D^M = [M^{n+}]_r/[M^{n+}] = {}_cK_{nN}^M[N^+]_r^n/[N^+]^n \quad (1)$$

gegeben, wo  ${}_cK_{nN}^M$  die Konzentrationsgleichgewichtskonstante der Sorption (Selektivitätskoeffizient) bedeutet. Durch den Austauscher wird demnach lediglich das freie M<sup>n+</sup>-Ion sorbiert, dessen Anteil an der Gesamtkonzentration in der Lösung durch

TABELLE I

Verteilungskoeffizienten der Elemente am Austauscher in  $H^+$ -Form

pH	In Abwesenheit von DTPA $D^M$		pH	in Anwesenheit von DTPA $D^M$	
	bestimmt	berechnet		bestimmt	berechnet
$Cu^{2+}$					
0,00	$2,5 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^1$	0,00	$2,3 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^1$
0,30	$1,0 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$	0,30	$8,6 \cdot 10^1$	$1,4 \cdot 10^2$
1,00	$3,2 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	1,00	$7,8 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^3$
1,50	$7,5 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^4$	1,50	$1,1 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$
1,90	$1,3 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	1,80	$1,5 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^3$
2,26	$>1,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^6$	2,30	$1,4 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^2$
$Zn^{2+}$					
0,00	$2,6 \cdot 10^1$	$2,8 \cdot 10^1$	0,00	$2,6 \cdot 10^1$	$2,8 \cdot 10^1$
0,30	$1,1 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$	0,30	$1,0 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$
1,00	$3,1 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	1,00	$2,4 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$
1,50	$>1,0 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$	1,45	$2,6 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$
1,95	$>1,0 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^5$	2,00	$6,3 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^4$
2,42	$>1,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^6$	2,45	$9,0 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^4$
$Cd^{2+}$					
0,00	$2,8 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^1$	0,00	$2,6 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^1$
0,30	$1,3 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$	0,30	$1,0 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$
1,00	$3,3 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	1,00	$2,7 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$
1,65	$1,2 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^4$	1,55	$6,1 \cdot 10^4$	$4,4 \cdot 10^4$
1,90	$>1,0 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$	1,85	$>1,0 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$
2,40	$>1,0 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^6$	2,30	$>1,0 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^5$
$In^{3+}$					
0,00	$1,7 \cdot 10^2$	—	0,00	$1,5 \cdot 10^2$	—
0,30	$1,2 \cdot 10^3$	—	0,30	$7,5 \cdot 10^2$	—
1,00	$>1,0 \cdot 10^4$	—	1,00	$5,5 \cdot 10^2$	—
1,50	$>1,0 \cdot 10^4$	—	1,50	$3,3 \cdot 10^2$	—
1,80	$>1,0 \cdot 10^4$	—	1,82	$1,4 \cdot 10^2$	—
$Th^{4+}$					
0,00	$9,9 \cdot 10^3$	—	0,00	$9,0 \cdot 10^3$	—
0,30	$2,0 \cdot 10^5$	—	0,30	$2,0 \cdot 10^5$	—
1,00	$>2,0 \cdot 10^5$	—	1,00	$>2,0 \cdot 10^5$	—
1,50	$>2,0 \cdot 10^5$	—	1,45	$>2,0 \cdot 10^5$	—
1,70	$>2,0 \cdot 10^5$	—	1,65	$>2,0 \cdot 10^5$	—
2,08	$>2,0 \cdot 10^5$	—	2,08	$>2,0 \cdot 10^5$	—

TABELLE I  
(Fortsetzung)

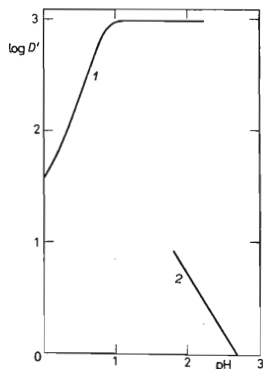
pH	In Abwesenheit von DTPA $D^M$		pH	in Anwesenheit von DTPA $D^M$	
	bestimmt	berechnet		bestimmt	berechnet
$UO_2^{2+}$					
0,00	$2,7 \cdot 10^1$	—	0,00	$2,9 \cdot 10^1$	—
0,30	$9,9 \cdot 10^1$	—	0,30	$7,4 \cdot 10^1$	—
1,00	$1,5 \cdot 10^3$	—	1,00	$1,4 \cdot 10^3$	—
1,35	$4,5 \cdot 10^3$	—	1,25	$2,0 \cdot 10^3$	—
1,85	$1,1 \cdot 10^4$	—	1,83	$1,0 \cdot 10^4$	—
1,95	$1,2 \cdot 10^4$	—	2,00	fällt aus <sup>a</sup>	—
2,10	$2,4 \cdot 10^4$	—			
$Fe^{3+}$					
0,00	$1,3 \cdot 10^2$	—	0,00	$1,2 \cdot 10^2$	—
0,30	$8,5 \cdot 10^2$	—	0,30	$5,5 \cdot 10^2$	—
1,00	$1,6 \cdot 10^4$	—	1,00	$1,0 \cdot 10^3$	—
1,50	$3,6 \cdot 10^4$	—	1,50	$1,2 \cdot 10^3$	—
2,00	$>1,0 \cdot 10^5$	—	1,93	$5,4 \cdot 10^2$	—

<sup>a</sup> Eine ähnliche Erscheinung ist bei ÄDTE beschrieben<sup>16</sup>.

eine Reihe von Nebenreaktionen gegeben ist. Im untersuchten System kommt insbesondere die Bildung von Komplexen mit komplexbildenden Anionen in Betracht, die weiter durch den Protonisierungsgrad des komplexbildenden Reagens und dessen fallweise Sorption am Austauscher beeinflusst wird. Damit erfolgt Konzentrations-

ABB. 1

Abhängigkeit des Distributionskoeffizienten des DTPA vom pH-Wert der Lösung  
Austauscher in  $H^+$ -Form Kurve 1; Austauscher in  $Na^+$ -Form Kurve 2.



verminderung der sorbierbaren Form des  $M^{n+}$ -Ions und Absinken des bedingten Distributionskoeffizienten  $D^M$ , der das Verhältnis zwischen der Konzentration des sorbierten Ions in der Austauscherphase und seiner Gesamtkonzentration in der Lösung angibt:

$$D^M = [M]_r/[M'] = [M]_r/[M] \alpha_M. \quad (2)$$

Durch den in dieser Gleichung verwendeten Koeffizienten  $\alpha_M$  wird das Verhältnis zwischen der Gesamtkonzentration des Elementes  $[M']$  in der Lösung und der Konzentration seiner sorbierbaren Form  $[M]$  ausgedrückt. Er kann aus der Beziehung

$$\alpha_M = [M']/[M] = 1 + K_{ML}[L'] \cdot \alpha_L^{-1}(1 + K_{MHL}^H[H] + K_{MH_2L}^{2H}[H]^2 + \dots) + K_{ML_2}^{2L}[L']^2 \alpha_L^{-2} + \dots \quad (3)$$

unter Verwendung der bekannten Stabilitäts-, bzw. der Protonisierungskonstanten der entstandenen Komplexverbindungen berechnet werden.

Die Nebenreaktionen des komplexbildenden Reagens, die n-stufige Protonisierung und die Sorption am Austauscher werden in diesem Ausdruck wiederum durch den Koeffizienten  $\alpha_L$  ausgedrückt, welcher das Verhältnis zwischen der Gesamtkonzentration des Reagens im System und der Konzentration des volldissoziierten komplexbildenden Anions angibt. Die Verteilung des Reagens in allen seinen protonisierten Formen zwischen Austauscher und Lösung wird durch den Distributionskoeffizienten

$$D^L = \sum_{i=0}^n [H_iL]_r / \sum_{i=0}^n [H_iL] \quad (4)$$

angegeben. Die Gesamtkonzentration des komplexbildenden Reagens in der Lösung und im Austauscher, ausgedrückt als Konzentration in der wäßrigen Phase, ist dann durch die Gleichung

$$L' = \sum_{i=0}^n [H_iL] + \sum_{i=0}^n [H_iL]_r \cdot g/V = \sum_{i=0}^n [H_iL] (1 + D^L g/V) \quad (5)$$

gegeben, durch deren Umformung sich für den  $\alpha_L$ -Koeffizienten die Beziehung<sup>14</sup>

$$\alpha_L = \sum_{i=0}^n \beta_i [H]^i (1 + D^L \cdot g/V) \quad (6)$$

ergibt, wo  $\beta_i$  die kumulative Stabilitätskonstante der i-ten protonisierten Form,  $g$  die Austauschereinwaage und  $V$  das Volumen der flüssigen Phase bedeuten.

Mit Hilfe der Ausdrücke (1)–(3), (6) und der entsprechenden Konstanten<sup>12,15</sup> wurden die theoretischen Werte der Distributionskoeffizienten einiger in Betracht kommender Elemente berechnet, sowie die theoretisch und experimentell ermittelten

Abhängigkeiten verglichen. Analoge Gesetzmäßigkeiten wurden auch bei den übrigen Metallionen festgestellt, bei denen der Vergleich mit den theoretischen Werten nicht durchgeführt wurde.

*Bei der Sorption aus einem nichtgepufferten Medium* am Austauscher in der  $H^+$ -Form steigen in Abwesenheit von DTPA die Werte der Distributionskoeffizienten mit sinkender Gegenionenkonzentration. Die Steilheit ihres Anwachsens ist der Ladung des zu sorbierenden Ions proportional. Die berechneten Werte für  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , und  $Cd^{2+}$  stimmen sehr gut mit den Versuchswerten überein und selbst bei Vernachlässigung der Aktivitätskorrekturen übersteigen die Abweichungen in der Mehrzahl der Fälle nicht mehr als die Größenordnung von 0,5.

Der Einfluß des DTPA ist im nichtgepufferten Medium zufolge der höheren Protonisierung des Liganden und seiner Sorption am Austauscher sehr wenig markant. Beim Anwachsen des pH-Wertes erhöht sich zwar die komplexbildende Wirkung des DTPA, mit dieser Reaktion konkurriert jedoch die durch Verminderung der Gegenionenkonzentration verursachte Erhöhung der Festigkeit der Sorptionsbindung zwischen Metallion und Austauscher. Wie aus der guten Übereinstimmung der aus den Versuchen gewonnenen und berechneten Daten für die  $Cu^{2+}$ -,  $Zn^{2+}$ - und  $Cd^{2+}$ -Ionen hervorgeht, entspricht das tatsächliche Verhalten der Komponenten im angeführten System gut dem vorausgesetzten Reaktionsmechanismus. Die angeführten, in diesem Medium untersuchten Gesetzmäßigkeiten können auch den tabellarischen Versuchangaben für  $Th^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $In^{3+}$  entnommen werden (Tab. 1).

*Bei der Sorption aus einem gepufferten Medium* am Austauscher in  $Na^+$ -Form halten sich die Distributionskoeffizienten in Abwesenheit von DTPA zufolge der konstanten Gegenionenkonzentration auf ungefähr gleichem Wert. Allgemein sind die Distributionskoeffizienten der Metallionen für die  $Na^+$ -Form bei gleicher Gegenionenkonzentration durch den Einfluß der höheren Affinität des  $Na^+$ -Ions zum Austauscher ( $K_H^{Na} = 1,56$ ) niedriger als für die  $H^+$ -Form. Die Versuchswerte für  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Ca^{2+}$  unterscheiden sich von den berechneten Werten nicht um mehr als um die Größenordnung 0,5. Ihr geringfügiges Schwanken in Abhängigkeit vom pH-Wert wird offensichtlich durch die Konkurrenz der Wasserstoff- und Natriumionen am Austauscher und durch die schwachen komplexbildenden Eigenschaften des Chloracetatpuffers verursacht. Zufolge Mangels an tabellarisierten Grundwerten<sup>15</sup> konnten diese Einflüsse rechnerisch nicht erfaßt werden.

In Gegenwart von DTPA macht sich seine komplexbildende, beim Anwachsen des pH-Wertes steigende Einwirkung, die das Absinken der Distributionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Anwachsen des pH-Wertes verursacht, markant geltend. Die Übereinstimmung zwischen den Berechnungen und Versuchsdaten für  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Ca^{2+}$  ist in diesem System die beste. Die DTPA-Sorption ist vernachlässigbar (Abb. 1) und wurde nicht in Betracht gezogen.



TABELLE II  
Verteilungskoeffizienten der Elemente am Austauscher in Na<sup>+</sup>-Form

pH	Ohne DTPA $D^M$ bestimmt	pH	Mit DTPA $D^M$	
			bestimmt	berechnet
$\text{Cu}^{2+}$ (ohne DTPA, $D^M$ ber.: $1,2 \cdot 10^3$ )				
1,60	$4,4 \cdot 10^2$	1,70	2,4	0,5
2,22	$7,3 \cdot 10^2$	2,20	<1,0	<1,0
2,45	$6,7 \cdot 10^2$	2,50	<1,0	<1,0
3,01	$6,4 \cdot 10^2$	2,90	<1,0	<1,0
3,94	$4,1 \cdot 10^2$	3,80	<1,0	<1,0
4,06	$4,3 \cdot 10^2$	5,06	<1,0	<1,0
4,75	$4,0 \cdot 10^2$	5,70	<1,0	<1,0
4,86	$3,8 \cdot 10^2$			
$\text{Zn}^{2+}$ (ohne DTPA, $D^M$ ber.: $9,4 \cdot 10^2$ )				
1,45	$2,8 \cdot 10^2$	1,50	$2,7 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$
2,14	$6,9 \cdot 10^2$	2,15	$1,6 \cdot 10^1$	2,1
2,50	$6,3 \cdot 10^2$	2,50	1,0	0,9
3,00	$6,6 \cdot 10^2$	2,90	<1,0	<1,0
4,05	$8,9 \cdot 10^2$	3,70	<1,0	<1,0
4,80	$1,0 \cdot 10^3$	5,00	<1,0	<1,0
4,95	$6,4 \cdot 10^2$	5,70	<1,0	<1,0
$\text{Cd}^{2+}$ (ohne DTPA, $D^M$ ber.: $1,2 \cdot 10^3$ )				
1,35	$3,9 \cdot 10^2$	1,32	$3,5 \cdot 10^2$	$7,6 \cdot 10^2$
1,85	$8,9 \cdot 10^2$	1,80	$6,2 \cdot 10^1$	$8,7 \cdot 10^1$
2,30	$9,4 \cdot 10^2$	2,30	$1,1 \cdot 10^1$	8,9
2,85	$9,1 \cdot 10^2$	2,85	1,2	0,8
4,10	$7,7 \cdot 10^2$	3,85	1,0	<0,1
$\text{Mg}^{2+}$ (ohne DTPA, $D^M$ ber.: $8,5 \cdot 10^2$ )				
1,74	$4,6 \cdot 10^2$	1,76	$4,2 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10^2$
2,10	$6,3 \cdot 10^2$	2,10	$5,3 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10^2$
2,46	$9,6 \cdot 10^2$	2,50	$7,3 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10^2$
2,80	$1,1 \cdot 10^3$	2,85	$6,7 \cdot 10^2$	$8,5 \cdot 10^2$
3,80	$6,7 \cdot 10^2$	4,15	$5,0 \cdot 10^2$	$8,4 \cdot 10^2$
$\text{Ca}^{2+}$ (ohne DTPA, $D^M$ ber.: $2,1 \cdot 10^3$ )				
1,65	$1,5 \cdot 10^3$	1,80	$1,5 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$
2,10	$2,5 \cdot 10^3$	2,10	$2,5 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$
2,50	$3,4 \cdot 10^3$	2,52	$6,0 \cdot 10^{3a}$	$2,1 \cdot 10^3$
2,95	$5,4 \cdot 10^3$	3,00	$4,0 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$
3,92	$5,6 \cdot 10^3$	3,85	$5,8 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$

TABELLE II  
(Fortsetzung)

pH	Ohne DTPA $D^M$ bestimmt	pH	Mit DTPA $D^M$ bestimmt
$Sr^{2+}$			
1,75	$1,6 \cdot 10^3$	1,65	$1,4 \cdot 10^3$
2,00	$2,2 \cdot 10^3$	2,00	$2,1 \cdot 10^3$
2,46	$2,6 \cdot 10^3$	2,50	$3,2 \cdot 10^3$
3,10	$3,5 \cdot 10^3$	3,10	$3,3 \cdot 10^3$
3,95	$3,6 \cdot 10^3$	3,76	$3,4 \cdot 10^3$
4,52	$3,6 \cdot 10^3$		
$In^{3+}$			
1,87	$4,0 \cdot 10^3$	1,81	<1,0
2,15	$2,8 \cdot 10^3$	2,16	<1,0
2,43	$2,1 \cdot 10^3$	2,21	<1,0
3,00	$7,7 \cdot 10^3$	2,55	<1,0
$Tl^+$			
1,60	$2,1 \cdot 10^2$	1,60	$2,0 \cdot 10^2$
2,05	$2,6 \cdot 10^2$	2,05	$2,6 \cdot 10^2$
2,40	$2,9 \cdot 10^2$	2,40	$2,9 \cdot 10^2$
2,95	$3,1 \cdot 10^2$	2,94	$3,1 \cdot 10^2$
$Th^{4+}$			
1,90	$>2,0 \cdot 10^5$	1,85	2,7
1,92	$>2,0 \cdot 10^5$	2,01	<1,0
2,25	$>2,0 \cdot 10^5$	2,20	<1,0
2,30	$>2,0 \cdot 10^5$	2,28	<1,0
2,60	$7,8 \cdot 10^4$	2,60	<1,0
3,10	$2,6 \cdot 10^4$	3,05	<1,0
$Pb^{2+}$			
1,62	$3,2 \cdot 10^3$	1,70	$1,9 \cdot 10^2$
1,75	$3,2 \cdot 10^3$	2,09	$3,1 \cdot 10^1$
2,00	$3,7 \cdot 10^3$	2,45	6,1
2,42	$3,3 \cdot 10^3$	2,84	1,3
2,85	$2,3 \cdot 10^3$	3,02	0,8

TABELLE II  
(Fortsetzung)

pH	Ohne DTPA $D^M$ bestimmt	pH	Mit DTPA $D^M$ bestimmt
$UO_2^{2+}$			
1,80	$6,0 \cdot 10^2$	1,85	$5,0 \cdot 10^2$
1,95	$5,8 \cdot 10^2$	1,95	$4,9 \cdot 10^2$
2,00	$6,6 \cdot 10^2$	2,06	$5,2 \cdot 10^2$
2,20	$5,5 \cdot 10^2$	2,20	$4,0 \cdot 10^2$
2,40	$5,2 \cdot 10^2$	2,45	$2,0 \cdot 10^2$
2,55	$4,3 \cdot 10^2$	2,55	$2,2 \cdot 10^2$
2,80	$3,3 \cdot 10^2$	2,80	$7,5 \cdot 10^1$
3,05	$3,0 \cdot 10^2$	3,05	$7,0 \cdot 10^1$
$Mn^{2+}$			
1,70	$7,0 \cdot 10^2$	1,65	$6,2 \cdot 10^2$
2,02	$8,9 \cdot 10^2$	1,99	$7,8 \cdot 10^2$
2,30	Bildung einer Trübung	2,50	$9,3 \cdot 10^2$
		2,95	$5,4 \cdot 10^2$
		3,03	$4,7 \cdot 10^2$
$Fe^{3+}$			
1,85	$6,5 \cdot 10^3$	1,75	<1,0
2,15	$6,6 \cdot 10^3$	2,20	<1,0
2,50	$1,9 \cdot 10^3$	2,60	<1,0
2,90	$1,5 \cdot 10^{3b}$	3,00	fällt aus
$Co^{2+}$			
1,70	$5,9 \cdot 10^2$	1,65	$2,6 \cdot 10^2$
2,00	$7,8 \cdot 10^2$	2,00	$3,1 \cdot 10^1$
2,50	$8,9 \cdot 10^2$	2,45	2,0
3,10	$8,3 \cdot 10^2$	3,00	1,0
$Ni^{2+}$			
1,40	$4,7 \cdot 10^2$	1,60	$1,1 \cdot 10^1$
2,00	$6,9 \cdot 10^2$	2,00	1,3
2,43	$8,6 \cdot 10^2$	2,40	1,3
3,05	$8,8 \cdot 10^2$	3,00	<1,0

<sup>a</sup> Die Werte schwanken. <sup>b</sup> Schwache Trübung.

Da durch die theoretischen Schlußfolgerungen und Versuchsergebnisse bestätigt wird, daß sich die Beeinflussung der Sorptionsgleichgewichte durch das komplexbildende Reagens im gepufferten Medium mit dem Austauscher in  $\text{Na}^+$ -Form weit ausgeprägter äußert, wurden die Distributionskoeffizienten von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  lediglich für diese Austauscherform bestimmt.

Auch bei Elementen, für die die theoretischen Abhängigkeiten nicht berechnet wurden, stellt man den analogen Charakter der Abhängigkeit fest. Die  $\text{Sr}^{2+}$ - und  $\text{Tl}^+$ -Sorption, bei der in gleicher Weise wie beim  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  eine niedrige Stabilitätskonstante des Komplexes erwartet werden kann, wird im untersuchten pH-Bereich von der komplexbildenden Einwirkung des DTPA nicht beeinflußt und die Distributionskoeffizienten sind ohne Rücksicht auf die Gegenwart von DTPA und den pH-Wert praktisch konstant. Bei den übrigen Elementen ebenso wie bei  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  macht sich der Einfluß des DTPA durch Verkleinerung der Distributionskoeffizienten bemerkbar (Tab. II).

Das gepufferte Medium und die Sorption am Austauscher in  $\text{Na}^+$ -Form erweist sich für die Ausarbeitung wirksamer chromatographischer Trennungsmethoden als entwicklungsfähiger. Bei der Auswahl der Bedingungen für die Kolonnen-trennung bieten die tabellarisierten Werte der Distributionskoeffizienten grundlegende Angaben.

#### LITERATUR

1. Kratochvíl V., Povondra P., Šulcek Z.: Chem. listy 63, 1185 (1969).
2. Matorina N. N., Shepetyuk L. U., Chmutov K. V.: Ž. Fiz. Chim. 41, 2345 (1967).
3. Winget J. O., Lindstrom R. E.: Rep. Invest. U.S. Bur. Mines, RI 7175, 1968; Anal. Abstr. 18, 91 (1970).
4. Asher D. R., Hansen R. D.: Ing. Eng. Chem., Process Design Develop 1, 52 (1962).
5. James D. B., Powel J. E.: IS-329, May 1960; Nuclear Sci. Abstr. 16, 4223 (1962).
6. Rjabčikov D. I., Valoynec M. P.: Ž. Anal. Chim. 19, 642 (1964).
7. Wamanacharya G. S.: Rep. Atom. Energy Comm. U.S. ORNL-TM-1342 (1968); Anal. Abstr. 6, 3055 (1968).
8. Rubeška I., Moldan B.: *Atomová absorpční spektrofotometrie*, Herausgegeben von SNTL, Prag 1967.
9. Macháček V.: Private Mitteilung.
10. Nemodruk A. A., Kočetkova N. E.: Ž. Anal. Chim. 17, 330 (1962).
11. Nemodruk A. A., Kočetkova N. E.: Ž. Anal. Chim. 18, 93 (1963).
12. Ringbom A.: *Complexation in Analytical Chemistry*, S. 195. Interscience, New York 1963.
13. Kratochvíl V., Povondra P., Šulcek Z.: diese Zeitschrift 33, 3106 (1968).
14. Sixta V.: *Dissertation*. Geologisches Zentralinstitut, Prag.
15. Sillén L., Martell A. E.: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*. Spec. Publ. No 17, The Chemical Society, London 1964.
16. Britzinger H., Hesse G.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 249, 113 (1942).

Übersetzt von K. Grundfest.