

TRENNUNG VON METALLIONEN MITTELS AUSTAUSCHERCHROMATOGRAPHIE IN MISCHLÖSUNGSMITTELN BEI GEGENWART VON ÄDTE

V. SIXTA und Z. ŠULCEK

Geologisches Zentralinstitut, Prag 7

Dem Andenken an Prof. J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.

Eingegangen am 18. März 1971

Es wurde der Einfluß der Äthylendiamintetraessigsäure auf die Werte der Distributionskoeffizienten von Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{+3} , In^{3+} , Pb^{2+} und Zn^{2+} im Medium von 20–80% Aceton und Dioxan bei der 0,01-M Perchlorsäurekonzentration zwischen der Lösung und dem starksauren Kationenaustauscher Dowex 50 WX 8 in H^+ -Form untersucht. Gleichzeitig wurde die Verteilung des Acetons zwischen die flüssige und Austauscherphase, die Sorptionen der Äthylendiamintetraessigsäure und die Geschwindigkeit der Kationensorption am Austauscher bestimmt.

Seitdem Wiegner^{1,2} zur Trennung der Alkali- und Erdalkalimetalle im Alkohol-Wassergemisch die anorganischen Ionenaustauscher benutzt hatte, wurde dem Ionenaustausch in gemischten und nichtwäßrigen Medien eine Reihe von Mitteilungen gewidmet, die übersichtlich in Arbeiten^{3,4} und Referaten^{5,6} zusammengefaßt sind. Auch der Verwendung von Chelonen, das heißt von Polyaminopolycarbonsäuren in der Austauscherchromatographie wurde merkliche Aufmerksamkeit geschenkt⁷. Eine systematische Untersuchung ihrer Wirksamkeit auf die Sorptionsgleichgewichte in organisch-wäßrigen Medien wurde jedoch bisher nicht durchgeführt. Lediglich in der Arbeit von Cummings und Korkisch⁸ finden sich einige Orientierungsdaten hinsichtlich der Verteilungskoeffizienten der Eisen(III)-, Nickel(II)- und Kupfer(II)-ionen am Kationen- und Anionenaustauscher in aus Kombinationen von Methanol, Aceton, sowie Chlorwasserstoff- und Salpetersäure und ÄDTE bestehenden Medien.

Die vorliegende Arbeit liefert grundsätzliche Informationen über den Einfluß der Äthylendiamintetraessigsäure auf die Austauschgleichgewichte der Wismut-, Cadmium-, Kupfer-, Eisen-, Indium-, Blei und Zinkionen am starksauren Kationenaustauscher im Medium verdünnter Perchlorsäure bei Aceton- und Dioxangegenwart.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien

Zur Bestimmung der Elemente mit Atomabsorptionsspektrometrie diente der Apparat „Perkin-Elmer 303“. Die photometrischen Bestimmungen wurden mit Hilfe des Spektrophotometers „Unicam SP 800“ mit automatischer Registrierung durchgeführt. Die Wasserstoffionenkonzentrationen wurden mit Hilfe einer pH-Meter (Mettler) gemessen.

tration wurde mit dem pH-Meter PHM 22r (Radiometer, Kopenhagen) mittels des Systems Glaselektrode-Kalomelektrode kontrolliert.

Der starksaure Kationenaustauscher Dowex 50 W (Dow, Mich. USA) mit einer Vernetzung von 4, 8 und 12% DVB und einer Körnung von 50–100 Siebmaschen in H^+ -Form wurde dekantiert und einer mehrmaligen Rezyklisierung unterworfen. Der gewaschene Austauscher wurde über eine Glasfritte filtriert und luftgetrocknet. Die Feuchtigkeit und Kapazität im getrockneten Produkt wurde mittels üblicher Methoden bestimmt. Die Bi-, Cd-, Cu-, Fe-, In-, Pb und Zn-0,1M Standardlösungen wurden aus präzisen Einwaagen der Metalle mit 99,999%iger Reinheit (Forschungsinstitut für Metallurgie, Panenské Břežany) durch Lösen in Salpetersäure gewonnen. Nach mehrmaligem Verdampfen mit $HClO_4$ wurden die entstandenen Perchlorate in Wasser aufgenommen, worauf auf das Endvolumen aufgefüllt wurde. Die Konzentration der überschüssigen Perchlorsäure wurde auf 0,02 mol/l eingestellt. Aceton und Dioxan (p.a., Lachema, Brno) wurden mit Hilfe des Molekularsiebs „Potasit 3“ getrocknet und destilliert. Der mittels Reagens von K. Fischer durch Titration bestimmte Wassergehalt war kleiner als 0,1 Gew. %. Die 0,02M Lösung von Dilithiumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure wurde durch Lösen einer Einwaage freier Säure (B. Siegfried, Schweiz) unter Zusatz der berechneten Lithiumhydroxidmenge hergestellt. Alle übrigen verwenden Chemikalien waren analysenreine Präparate. Bei der Herstellung eines Gemisches von 20, 40, 60 und 80% Aceton, bzw. Dioxan mit Wasser wurde stets das Gewichtsverhältnis zwischen Wasser und dem organischen Lösungsmittel konsequent aufrechterhalten.

Analytische Methoden

Der überwiegende Teil der analytischen Ergebnisse wurde unter Zuhilfenahme der Atomabsorptionsspektrometrie gewonnen. Als Strahlungsquelle wurden mit Neon gefüllte Entladungsröhren mit hohler, aus dem zu analysierenden Element angefertigter Kathode herangezogen. Für sämtliche Bestimmungen diente ein Schlitzbrenner mit Acetylen-Luftflamme. Die Messungen wurden auf übliche Weise⁹ mittels der Eichkurvenmethode durchgeführt. Zuzugabe des großen Einflusses des organischen Lösungsmittels auf die Absorption¹⁰ müssen die zur Eichung dienenden und zu messenden Lösungen die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Für die photometrischen Messungen der Eisen(III)-Ionen kam die Gelbfärbung des Komplexes mit Sulfosalicylsäure im ammoniakalischen Medium und für die Wismutbestimmung die Lichtabsorption des Chloridkomplexes bei 327 nm¹¹ zur Anwendung. Die ÄDTE-Konzentration wurde im schwachsauren Medium durch Titration mit einer Bi^{3+} -Maßlösung unter Verwendung von Xylenolorange bestimmt. Bei allen Methoden wurde der Einfluß der übrigen Lösungskomponenten überprüft. Bei der Acetonbestimmung in den Mischlösungen wurde das Absorptionsmaximum im Ultraviolettbereich bei 264 nm gemessen.

ERGEBNISSE

Verteilung des Acetons zwischen Austauscher und Lösung

Bei der Berührung des Austauschers mit dem Mischlösungsmittel erfolgt in der Regel vorzugsweise Sorption des polaren Lösungsmittels durch den Austauscher^{12–14}. Im Gleichgewichtszustand ist die Zusammensetzung innerhalb der Ionenaustauschertrennung von der Art des verwendeten Austauschers und seiner Form, von der Zusammensetzung des Mischlösungsmittels und von der Polarität seiner Komponenten

abhängig. Wie experimentell nachgewiesen wurde, erfolgt bei dem Austauscher Dowex 50 WX8 in H^+ -Form aus dem Gemisch mit Aceton vorzugsweise Sorption des Wassers. Es wurde einerseits die Gesamtflüssigkeitsmenge, andererseits die durch den Austauscher sorbierte Menge der organischen Komponente bestimmt; beide Größen wurden in g/g des trockenen Austauschers in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der äußeren Lösung ausgedrückt.

Zur Bestimmung der vom Austauscher sorbierten Gesamtflüssigkeitsmenge wurde, um die Änderung in der Zusammensetzung der Außenlösung vernachlässigen zu können, der luftgetrocknete Austauscher mit einer Mischlösung von Wasser und organischem Lösungsmittel im Überschuß übergossen und unter zeitweisem Rühren im verschlossenen Gefäß belassen. Nach 4–5 Tagen wurde der Austauscher über eine Glasfritte filtriert, schnell in Wägegäßen übertragen und gewogen. Die Einwaage wurde 24 Stunden bei $110-115^{\circ}C$ getrocknet und nach dem Erkalten neuerdings gewogen. Aus der Gewichtsdiﬀerenz und aus dem Gewicht des getrockneten Austauschers wurde der geforderte Wert berechnet. Auf dieselbe Weise wurde gleichzeitig auch auf die gleiche Körnung gesiebter Meeressand (Fa. Merck) verarbeitet. Als Korrekturgrundlage wurde seine Feuchtigkeit der an der Kornoberfläche haftenden Flüssigkeitsmenge genommen.

Bei der Bestimmung der Menge der sorbierten organischen Komponente wurde eine präzise Austauschereinwaage dem gleichen Vorgang unterworfen. Nach Absaugen der Lösung über eine Fritte wurde das organische Lösungsmittel mit 10 ml H_2O aus dem Austauscher eluiert¹⁵ (experimentell ermittelte Menge). Der Acetongehalt im Eluat wurde photometrisch bestimmt.

Im Gleichgewichtszustand erfolgt in Abhängigkeit vom Gehalt an organischem Lösungsmittel einerseits Verminderung der sorbierten Gesamtflüssigkeitsmenge (Abb. 1, Kurve 1), andererseits Absinken der Acetonkonzentration innerhalb der Austauscherlösung im Vergleich mit seinem Gehalt in der flüssigen Phase (Abb. 1, Kurve 2). Die gemessenen Werte stimmen mit den Angaben von Davies und Owen¹³ überein (Abb. 1, Kurve 3). Gemeinsam mit den Änderungen in der Zusammensetzung der Austauscherinnenlösung erfolgen in Zusammenhang mit dem Gehalt an organischer Komponente Änderungen im Quellen und der Kapazität des verwendeten Austauschers.

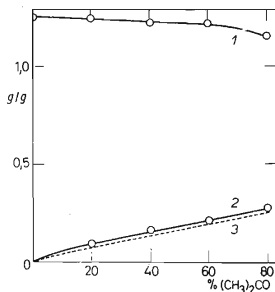


ABB. 1

Verteilung des Acetons zwischen Austauscher und Lösung

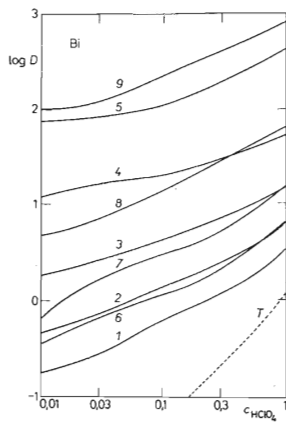
Gesamtmenge der durch den Austauscher sorbierten Flüssigkeit (1). Menge des sorbierten Acetons (2), dasselbe nach¹³ (3).

Ionensorption im gemischten Medium

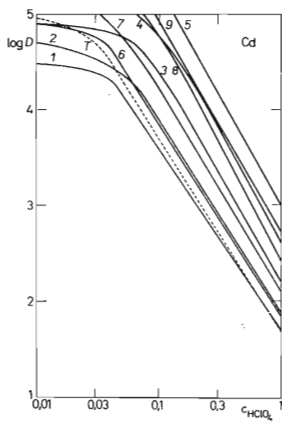
Die Distributionskoeffizienten D wurden mittels der Einsatzmethode bestimmt. Bei allen untersuchten Elementen wurde die Abhängigkeit vom Gehalt an organischem Lösungsmittel und der Perchlorsäurekonzentration, sowie der Einfluß des anwesenden ÄDTE untersucht. Das Mischmedium enthielt nacheinander 0, 20, 40, 60 und 80 Gew. % der organischen Komponente; die HClO_4 -Konzentration wurde in allen Medien auf 0,01, 0,03, 0,1, 0,3 und 1,0 mol/l gebracht, wobei die ÄDTE-Gesamtkonzentration in allen Systemen 0,002 mol/l betrug. Zum Vergleich wurden Parallelbestimmungen der Distributionskoeffizienten in seiner Abwesenheit durchgeführt. Die Anfangskonzentration der untersuchten Ionen belief sich auf 0,001 mol/l. Zum Gesamtvolumen von 50 ml flüssiger Phase wurde eine 1,000 g Trockensubstanz (d.i. 5,0 mVal. Austauschkapazität) entsprechende Menge von luftgetrocknetem Austauscher in H^+ -Form zugewogen. Die Austauschereinwaage und die hergestellte Lösung wurden in 100 ml-Polyäthylenflaschen mit Schraubverschluß umgefüllt und 8 Stunden mittels mechanischen Schüttelapparats gemischt. Nach Einstellen des Gleichgewichts wurde der Gehalt an zu untersuchendem Metallion in der flüssigen Phase bestimmt, worauf der pH-Wert gemessen wurde. Der Unterschied zwischen dem ursprünglichen und dem resultierenden Wert betrug bei der niedrigsten HClO_4 -Konzentration maximal 0,05 pH-Einheiten. Die Distributionskoeffizienten wurden auf übliche Weise errechnet. Bei sehr niedrigen D -Werten wurde der Austauscher durch Auswaschen mittels einer Gleichgewichtslösung in eine trockene Kolonne übergeführt und nach Absaugen der Flüssigkeit wurde der sorbierte Anteil des Metallions mit 4M-HCl eluiert und bestimmt. Der gewonnene Wert wurde wiederum zur Berechnung des Distributionskoeffizienten herangezogen. Die ermittelten Abhängigkeiten der Distributionskoeffizienten von der Perchlorsäurekonzentration sind in Abb. 2 (a-g) veranschaulicht. In Abb. 3 (a-g) wird die Beziehung zwischen dem Distributionskoeffizienten und dem aus dem tabellarisierten Werten ϵ für die Gemische von Wasser und organischem Lösungsmittel¹⁶ berechneten reziproken Wert der Dielektrizitätskonstanten ($1/\epsilon$) erfaßt.

Die Distributionskoeffizienten von ÄDTE wurden gleichfalls für sämtliche angeführten Medien und Perchlorsäurekonzentrationen auf gleiche Weise bestimmt. Zu Vergleichszwecken wurden analoge Versuche mit der ÄDTE-Sorption am nicht-sulfonierten Polystyroldivinylbenzolkopolymer (8% DVB, Fa. VCHZ, Pardubice) durchgeführt. Wie der annähernd gleiche Verlauf der Werte der Verteilungskoeffizienten zeigt, ist als überwiegend wirkender Faktor die Sorption mit physikalischem Charakter anzusehen (Tab. I).

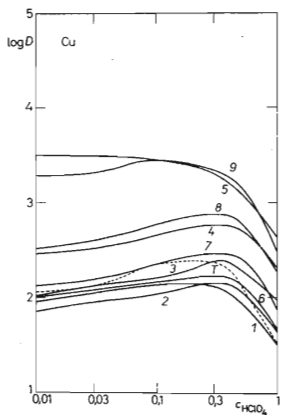
Der Einfluß der Austauschervernetzung auf den Wert der Distributionskoeffizienten der Cu^{2+} - und In^{3+} -Ionen wurde am Austauscher von gleichem Charakter mit der Vernetzung 4, 8 und 12% DVB unter sonst gleichen Versuchsbedingungen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefaßt. Das Anwachsen der Distributions-



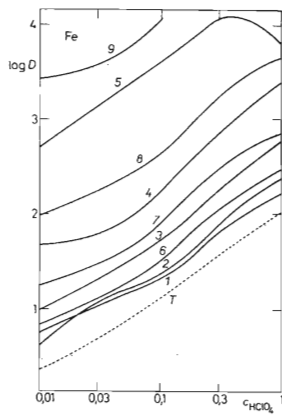
a



b



c



d

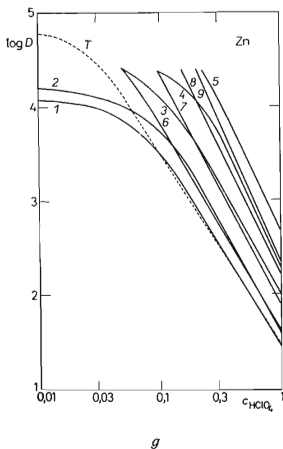
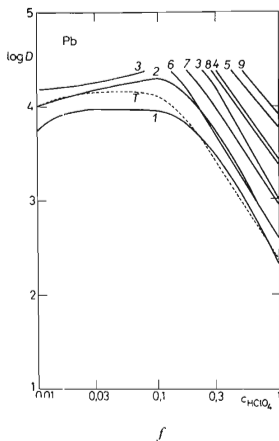
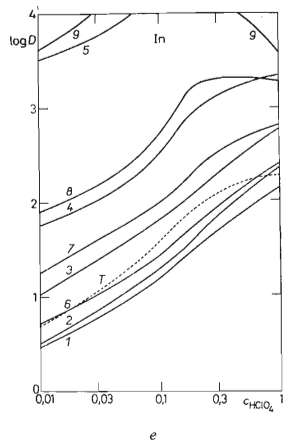
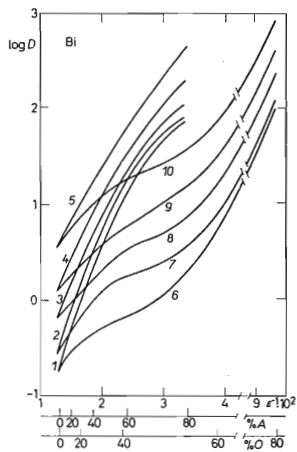


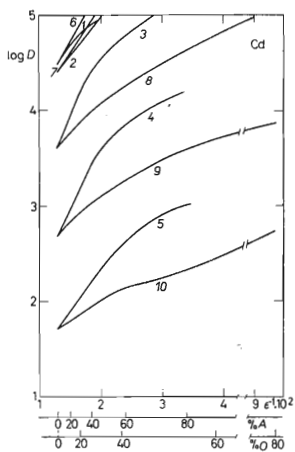
ABB. 2

Abhängigkeit der Werte der Verteilungskoeffizienten (D) von der HClO_4 -Konzentration (mol/l) für Bi^{3+} (a), Cu^{2+} (c), Fe^{3+} (d), In^{3+} (e), Pb^{2+} (f) und Zn^{2+} (g) in Gegenwart von ÄDTE

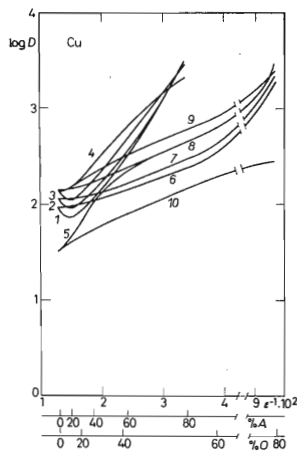
$c_M = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (bei Beginn), $c_{\text{ÄDTE}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (bei Beginn). Kurve T Berechneter Verlauf in Wasser, 1 Wasser, 2–5 Aceton (20, 40, 60, 80%), 6–9 Dioxan (20, 40, 60, 80%).



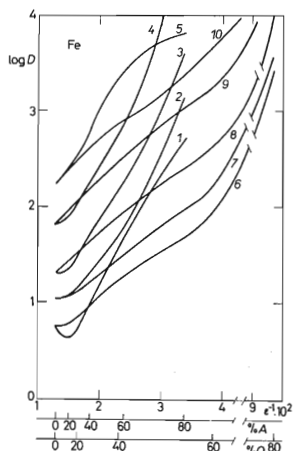
a



b



c



d

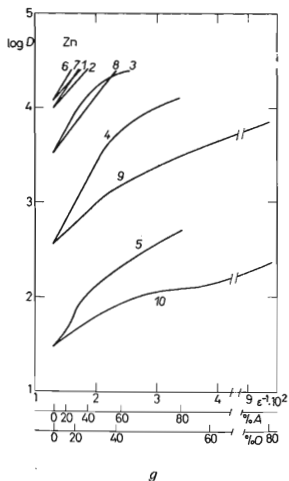
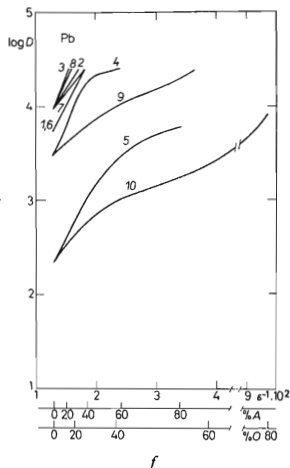
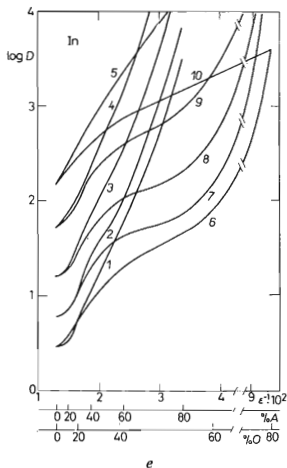


ABB. 3

Abhängigkeit der Werte der Verteilungskoeffizienten (D) vom Wert der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels (ϵ) in Gegenwart von ÄDTE und Aceton (A) oder Dioxan (D) für Bi^{3+} (a), Cd^{2+} (b), Cu^{2+} (c), Fe^{3+} (d), In^{3+} (e), Pb^{2+} (f), Zn^{2+} (g)

$c_M = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (Anfangswert), $c_{\text{ÄDTE}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$. c_{HClO_4} : 1, 6 0,01M, 2, 7 0,03M, 3, 8 0,1M, 4, 9 0,3M, 5, 10 1M. 1–5 Aceton, 6–10 Dioxan.

TABELLE I
Verteilungskoeffizienten von ÄDTE

HClO ₄ mol/l	Wasser	Aceton, %				Dioxan, %			
		20	40	60	80	20	40	60	80
Dowex 50 WX8									
0,01	210	250	275	280	260	240	275	250	205
0,03	200	170	145	115	107	165	130	97	64
0,1	105	71	52	36	36	69	48	36	29
0,3	32	22	17	12	16	21	18,5	7,6	17
1,0	4,7	3,4	1,4	3,2	6,6	4,1	2,5	2,2	11
Polystyroldivinylbenzolkopolymer									
0,01	190	320	340	400	250	240	220	50	8
0,03	150	140	20	<1	<1	8	4	2	4
0,1	10	—	<1	—	<1	—	<1	—	<1
1,0	1,3	—	<1	—	<1	—	<1	—	<1

TABELLE II
Vernetzungseinfluß auf die Verteilungskoeffizienten
A Aceton; D Dioxan.

Medium	HClO ₄ mol/l	% DVB		
		X 4	X 8	X 12
Cu ²⁺				
Wasser	0,01	57	91	110
Wasser	0,1	86	140	175
Wasser	1,0	22	32	47
40% D	0,01	62	135	180
40% D	0,1	105	230	300
40% D	1,0	34	72	110
80% D	0,01	1 200	1 900	2 600
80% D	0,1	1 800	2 900	4 400
80% D	1,0	180	285	380
In ³⁺				
Wasser	1,0	54	150	250
40% A	1,0	300	640	1 350
40% D	0,3	145	400	750
40% D	1,0	340	700	1 400

koeffizienten mit dem Vernetzungsgrad ist in Wasser und in sämtlichen untersuchten Medien proportional.

Die Sorptionsgeschwindigkeit wurde durch Bestimmung der für die Gleichgewichtseinstellung erforderlichen Zeitdauer ermittelt. Auf ihrer Grundlage wurde dann die Mischdauer für die Durchführung der statischen Versuche bestimmt. Die Lösungen wurden auf gleiche Weise wie bei der Bestimmung der Distributionskoeffizienten hergestellt und in den gewählten Zeitintervallen wurden sehr kleine aliquote Anteile für die Analyse entnommen. Für sämtliche zweiwertige Ionen und für die Bi^{3+} -Ionen wurde in allen untersuchten Medien das Gleichgewicht innerhalb 5–30 Minuten erreicht. Bei den In^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen durchlief die Abhängigkeit der zur Gleichgewichtseinstellung erforderlichen Zeit von der HClO_4 -Konzentration ein Maximum bei der 0,3M- HClO_4 -Konzentration (mehr als 4 Stunden). Im Medium von Dioxan war die Sorptionsgeschwindigkeit niedriger als in dem von Aceton. Auch der Vernetzungsgrad hat auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung einen erheblichen Einfluß. Die Kurven, welche die Abhängigkeit in der Lösung des verbleibenden Anteils aus der resultierenden sorbierten In^{3+} -Menge von der Zeit im Medium von 40%igem Dioxan und 0,3M- HClO_4 bei Verwendung von Austauschern mit verschiedener Vernetzung angeben, sind in Abb. 4 veranschaulicht.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Aus den Werten der gemessenen Distributionskoeffizienten (Abb. 2 und 3) können einige Schlüsse hinsichtlich des Einflusses der H^+ -Ionenkonzentration, des ÄDTE und der verwendeten organischen Lösungsmittel auf die Kationenaustauschersorption der untersuchten Ionen gezogen werden. Die Abhängigkeiten der Distributionskoeffizientenwerte von der H^+ -Ionenkonzentration im wäßrigen Medium, wo der Sorptionsmechanismus mit Hilfe eines einfachen mathematischen Apparates erfaßbar ist¹⁷, wurden theoretisch berechnet und mit den Versuchsdaten verglichen.

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration

Für die Abhängigkeit der Werte der Distributionskoeffizienten von der H^+ -Ionenkonzentration bei der Sorption aus einem nichtgepufferten sauren Medium in Abwesenheit einer komplexbildenden Substanz am Kationenaustauscher in H^+ -Form gilt die lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Distributionskoeffizienten D^M des M^{n+} -Ions und den Konzentrationen des H^+ -Gegenions in der flüssigen Phase

$$\log D^M = k - n \log [\text{H}^+]. \quad (1)$$

Der Verlauf der Werte der Distributionskoeffizienten, die in Abwesenheit von ÄDTE in allen Medien gemessen wurden, zeigen eine geradlinige Abhängigkeit mit dem

Richtungskoeffizienten von ungefähr 2 für Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} und Zn^{2+} und mit dem Richtungskoeffizienten von ca. 3 für Fe^{3+} , In^{3+} und Bi^{3+} .

Einfluß von ÄDTE

ÄDTE bewirkt mit seinem komplexbildenden Einfluß Konzentrationsverminderung der sorbierbaren Kationenform in der flüssigen Phase. Als Ergebnis dieser Reaktion ergibt sich eine von der Stabilität des entstandenen Komplexes abhängige Senkung des Distributionskoeffizienten des in Betracht gezogenen Ions. Dies bedeutet, daß der Einfluß von ÄDTE auf den Wert des Distributionskoeffizienten von der Stabilitätskonstanten des gegebenen Komplexes, von der Konstanten der Protonisierung des Komplexes und des komplexbildenden Reagens, von der Konzentration des komplexbildenden Reagens und von seiner fallweisen Austauschersorption und damit wieder von der H^+ -Ionenkonzentration abhängig ist. Die Berechnung der Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten von der H^+ -Ionenkonzentration im wäßrigen Medium in Gegenwart von ÄDTE wurde mit dem gleichen Verfahren wie in Arbeit¹⁸ durchgeführt. Die berechneten Werte sind zu Vergleichszwecken in Abb. 2 a-g (gestrichelte Kurven) graphisch veranschaulicht. Wie durch die gute Übereinstimmung im Verlauf der theoretischen und experimentellen Kurven bestätigt wird, wird der beim Sorptionsprozeß der untersuchten Systeme herrschende Reaktionsmechanismus durch vorausgesetzte Gesetzmäßigkeiten gelenkt.

Bei Wismut, das die höchste Stabilitätskonstante des Komplexes mit ÄDTE aufweist, erfolgt wesentliche Wertverminderung der Verteilungskoeffizienten auch im 1M Säuremedium und ein weiteres Absinken mit sinkender Lösungsazidität. Die Fe^{3+} - und In^{3+} -Distributionskoeffizienten zeigen den gleichen Charakter der Abhängigkeiten; im 1M Säuremedium ist jedoch der Einfluß von ÄDTE bereits nicht mehr so ausgeprägt.

In der niedrigeren Stabilität der Kupfer- und Bleikomplexe ist die Ursache zu erblicken, daß die Beeinflussung der Sorption erst unter 0,3M liegenden HClO_4 -Konzentrationen erfolgt. Mit dem Aziditätsabsinken kommt es erst zum Anwachsen der Distributionskoeffizienten durch Einfluß der verminderten Konkurrenz mit H^+ -Ionen; im Bereich der komplexbildenden Einwirkung des ÄDTE zeigt sich auf der Kurve eine Umkehr und die Abhängigkeit setzt sich durch Absinken der Distributionskoeffizienten fort. Von den untersuchten Elementen bilden die Cd^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen mit ÄDTE die schwächsten Komplexe. Senkung der Distributionskoeffizienten und damit Ablenkung von der geradlinigen Abhängigkeit erfolgt bei ihnen erst bei der unter 0,1M liegenden H^+ -Ionenkonzentration.

Zugabe eines organischen Lösungsmittels in die zu sorbierende Lösung hat auf den Charakter der angeführten Abhängigkeiten keinen wesentlichen Einfluß (Abb. 2 a-g). Mit steigendem Gehalt an organischer Komponente erfolgt eine Änderung in den Werten der Stabilitätskonstanten der Komplexe und in der Affinität des Ions

zum Austauscher. Wie jedoch durch den analogen Verlauf der Abhängigkeiten bestätigt wird, bleibt der Mechanismus der verlaufenden Reaktionen in allen untersuchten Medien unverändert.

Einfluß der Konzentration des organischen Lösungsmittels

Der spezifische Einfluß der untersuchten Lösungsmittel wird am besten durch die Abhängigkeiten $\log D$ vom reziproken Wert der Dielektrizitätskonstanten $1/\epsilon$ (Abb. 3 a–g) illustriert. Bei allen untersuchten Elementen verursachte die Erhöhung des Gehaltes an organischem Lösungsmittel im Mischmedium Anwachsen der Distributionskoeffizienten, also Anwachsen der Austauscherselektivität für die angeführten Metallionen gegenüber dem Wasserstoffion.

In Abwesenheit von ÄDTE ist der Wert des Verteilungskoeffizienten für jeden $1/\epsilon$ -Wert bei allen Elementen im Medium von Aceton höher als in dem von Dioxan. In Abb. 5 sind die Werte $\log D$ aller untersuchter Elemente aus dem Medium von 1M-HClO₄ aufgetragen. Diese Erscheinung hängt offenbar mit der Sorption der organischen Komponente in die Austauscherinnenphase (Abb. 1) und mit dem Absinken

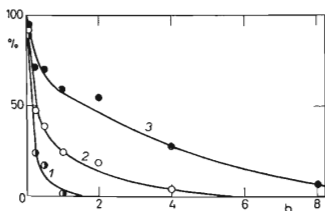


ABB. 4

Abhängigkeit der In^{3+} -Sorptionsgeschwindigkeit vom Grad der Austauschervernetzung % aus der resultierenden, nach Erreichung des Gleichgewichts sorbierten Menge, 40% Dioxan 0,3M-HClO₄, 0,02M. ÄDTE- 1 4% DVB, 2 8% DVB, 3 12% DVB.

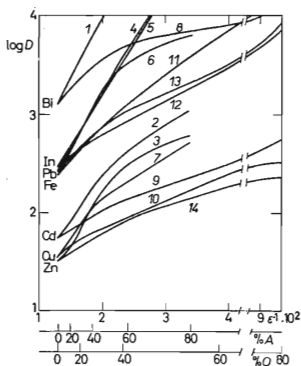


ABB. 5

Abhängigkeit der Werte der Verteilungskoeffizienten (D) von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (ϵ) im Medium von 1M-HClO₄ in Abwesenheit von ÄDTE
1, 8 Bi; 2, 9 Cd; 3, 10 Cu; 4, 11 Fe; 5, 12 In; 6, 13 Pb; 7, 14 Zn. 1–7 Aceton, 8–14 Dioxan.

der Austauschkapazität, das sich im Dioxanmedium als deutlicher erweist, zusammen. Die gewonnenen Abhängigkeiten stimmen bei allen untersuchten Elementen ungefähr überein.

Auch in Gegenwart von ÄDTE sind die Distributionskoeffizienten bei den höheren Werten des Ausdrucks $1/\varepsilon$ und bei höheren Aziditäten (also im Medium, in dem die Festigkeit der Sorptionsbindung durch Einfluß des Durchdringens der organischen Komponente zur Austauscherphase anwächst, bzw. die chelatbildende Wirkung des ÄDTE sinkt) für den gewählten $1/\varepsilon$ -Wert im Mischmedium von Aceton höher als in dem von Dioxan. Bei Ionen, für die bei höherer HClO_4 -Konzentration die Bildung der Chelate bereits nicht mehr in Betracht kommt, z.B. bei Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} in 1M-HClO_4 , ist der Kurvenverlauf in Anwesenheit und Abwesenheit von ÄDTE vollkommen identisch (vergleiche Abb. 5, Kurven 2, 9 für Cd; 6, 13 für Pb und 7, 14 für Zn mit den Kurven 5 und 10 in Abb. 3 b, f, g).

Umgekehrt sind in Lösungen mit niedriger Perchlorsäurekonzentration und niedrigem $1/\varepsilon$ -Wert (um 20% des Gehaltes der organischen Komponente) die Werte der Distributionskoeffizienten aller Elemente außer Wismut in Aceton niedriger als in Dioxan. Die angeführten Abhängigkeiten werden in Abb. 3 b–g durch die stets der gleichen Perchlorsäurekonzentration entsprechenden Kurvenpaare für Aceton und Dioxan illustriert. Bei den Kupfer(II)- und Eisen(III)-ionen durchläuft die Kurve die Abhängigkeit des Distributionskoeffizienten vom Acetongehalt bei 20% der organischen Komponente ein Minimum. Für Cu^{2+} erfolgt Absinken der Werte bei 0,01, 0,03 und 0,1M Perchlorsäurekonzentration (Abb. 3c, Kurve 1, 2, 3) und für Fe^{3+} bei 0,01M- HClO_4 (Abb. 3d, Kurve 1). In diesen Fällen übersteigt die Erhöhung der Chelatstabilität die Erhöhung der Festigkeit der Bindung zwischen dem Metallion und der Funktionsgruppe des Austauschers. In allen übrigen Fällen wird durch den monotonen Kurvenverlauf der entscheidende Einfluß der Festigkeitssteigerung der Sorptionsbindung der Metallionen bestätigt. Eine etwas unterschiedliche Abhängigkeit stellt man beim Wismut fest, wo die Werte der Distributionskoeffizienten im Acetonmedium im gesamten Konzentrationsbereich höher sind als die im Dioxan (Abb. 3a).

Wie durch die Ergebnisse bestätigt wird, wirkt die Verringerung der Dielektrizitätskonstanten auf die Austauschgleichgewichte sowohl durch Erhöhung der Chelatstabilität außerhalb der Austauscherlösung, als auch durch Erhöhung der Festigkeit der Sorptionsbindung in der Austauscherphase. Diese Einflüsse sind in den Aceton enthaltenden gemischten Medien ausgeprägter.

SCHLUSSFOLGERUNG

Zweck dieser Arbeit war, die Austauscherchromatographie von Metallionen in Mischmedien von Wasser und organischem Lösungsmittel unter Nutzung der komplexbildenden Eigenschaften von ÄDTE einer Untersuchung zu unterziehen. Es wurden

die Distributionskoeffizienten für die Bi^{3+} -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} -, Fe^{3+} -, In^{3+} -, Pb^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen im Medium von 20–80% wäßriger Aceton- oder Dioxanlösung, 0,01 bis 1,0M Perchlorsäure und ÄDTE bestimmt.

In Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussetzungen wird durch die Gegenwart des organischen Lösungsmittels einerseits Anwachsen der Bindungsfestigkeit zwischen dem Ion und der Funktionsgruppe des Austauschers, andererseits das Ansteigen der Stabilität der Metallchelate mit ÄDTE verursacht. Wie aus den gewonnenen Abhängigkeiten der Werte der Distributionskoeffizienten hervorgeht, überwiegt im gegebenen System der bei der Festigkeitserhöhung der Bindung des Ions mit dem Austauscher festgestellte Einfluß, der sich durch Auswachsen der Distributionskoeffizienten mit steigendem Gehalt an organischem Lösungsmittel äußert. Die Erhöhung der Stabilität der Chelate, durch welche umgekehrt ein Absinken der Distributionskoeffizienten verursacht wird, wurde lediglich beim Cu^{2+} und Fe^{3+} im Medium mit niedrigem Acetongehalt festgestellt. Die chelatbildende Wirkung des ÄDTE im Medium gemischter Lösungsmittel ist ebenso wie im wäßrigen Medium von der H^+ -Ionenkonzentration und von der Stabilität des gegebenen Metallchelats abhängig.

LITERATUR

1. Wiegner G., Müller J.: Pflanz. Dung. 14A, 332 (1929).
2. Wiegner G., Jenny H.: Kolloid. - Z. 42, 268 (1927).
3. Korkisch J.: *Ion Exchange in Mixed and Non-Aqueous Media. Progress in Nuclear Energy, Series IX.* Anal. Chem. Vol. 6, S. 1. Pergamon Press, Oxford 1966.
4. Korkisch J.: *Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions.* Pergamon Press, Oxford 1968.
5. Walton H. F.: Anal. Chem. 38, 79 R (1966).
6. Walton H. F.: Anal. Chem. 40, 51 R (1968).
7. Kratochvíl V., Povondra P., Šulcek Z.: Chem. listy 63, 1185 (1969).
8. Cummings T. F., Korkisch J.: Talanta 14, 1185 (1967).
9. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry.* Perkin-Elmer, 1966–1968 (Firmenliteratur)
10. Rubeška I., Moldán B.: *Atomová absorpční spektrofotometrie*, S. 27. Herausgegeben von SNTL, Prag 1967.
11. Newman L., Hume D. N.: J. Am. Chem. Soc. 79, 4576 (1957).
12. Blasius E., Schmitt R.: J. Chromatog. 42, 53 (1969).
13. Davies C. W., Owen B. D. R.: J. Chem. Soc. 1956, 1676.
14. Prášilová J.: Chem. listy 58, 401 (1964).
15. Janauer G. E., Van Wart H. E., Carrano J. T.: Anal. Chem. 42, 215 (1970).
16. Parsons R.: *Handbook of Electrochemical Constants.* Butterworths, London 1959.
17. Ringbom A.: *Complexation in Analytical Chemistry.* Interscience, New York, London 1963.
18. Zukriegelová M., Sixta V., Šulcek Z.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.