

TRENNEN VON METALLIONEN AN EINEM KATIONENAUSTAUSCHER AUS DER DIÄTHYLENTRIAMIN-N,N,N',N'',N'''-PENTAESSIGSÄURE

M. ZUKRIEĞELOVÁ, Z. ŠULCEK und P. POVONDRA

*Geologisches Zentralinstitut und Geologisches Institut,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 1*

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

Eingegangen am 1. April 1971

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Tl^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , UO_2^{2+} , In^{3+} , Fe^{3+} und Th^{4+} -Ionen an einer mit dem Kationenaustauscher Dowex 50 WX-8 gefüllten Kolonne in der Na-Form bei Gegenwart von Diäthylentriamin-N,N,N',N'',N'''-pentaessigsäure untersucht. Die ausgearbeiteten chromatographischen Verfahren dienten zur Thoriumbestimmung in Uranylнитrat, zur Eisen- und Manganbestimmung in Zinkblende und zur Ermittlung des Eisen-, Zink- und Kobaltgehaltes in Pyrolusit.

Als Grundangaben zur Ableitung der Bedingungen für die Trennung von Metallionen an der mit einem Austauscher gefüllten Kolonne gelten die das Gleichgewicht zwischen Austauscher und Lösung charakterisierenden Distributionskoeffizienten (D). Für die entsprechenden Ionenpaare wird der Trennungseffekt des Austauschers durch den Wert des Separationsfaktors S , also durch das Verhältnis beider Distributionskoeffizienten ($S = D_1/D_2$) bestimmt. Für die praktische Verwendung erweist sich als Leitfaktor der Distributionskoeffizient jenes Ions, das loser an den Austauscher gebunden ist; er bestimmt nämlich das zur Trennung dieser Komponente erforderliche Eluatvolumen.

In der vorliegenden Abhandlung wurde auf Grund der ermittelten Distributionskoeffizienten¹ das Verhalten der Tl^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , In^{3+} , Fe^{3+} und Th^{4+} -Ionen an der Kolonne des starksauren Kationenaustauschers Dowex 50 WX8 in Na-Form bei Gegenwart von Diäthylentriamin-N,N,N',N'',N'''-pentaessigsäure (DTPE) als komplexbildendem Elektrolyt untersucht. Die Separationsfaktoren für binäre Metallionengemische überschreiten in einer Reihe von Fällen weitaus die von Ringbom² als Bedingung für eine erfolgreiche Trennung festgestellten Werte.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Die Herstellung der 0,05M-DTPE, der Standardlösungen und des Austauschers Dowex 50 WX-8 in Na-Form ist in der Mitteilung¹ angeführt. Die chromatographische Trennung wurde in am

unteren Rand mit einer Fritte versehenen 30 ml-Kolonnen mit einem Durchmesser von 10 mm durchgeführt. 4 g getrockneter Kationenaustauscher wurden nach dem Quellen in die Kolonne eingebracht, worauf das Interstitialvolumen bestimmt wurde. Durch den Austauscher wurden 50 ml 0,03M-NaCl gegossen. Nach dem Einsickern der Lösung in den Austauscher wurde das Effluat entfernt. Der Austauscher wurde mit redestilliertem Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Cl^- gewaschen. Im Eluat wurde der Gehalt an Chloriden merkurometrisch mit 0,034N-Hg(NO₃)₂ bestimmt. Der Verbrauch an Maßreagens wird direkt durch das Interstitialvolumen angegeben. Sein Wert bei den einzelnen Kolonnen bewegte sich in Grenzen von 3,90 bis 4,05 ml.

Die Regenerierung des Austauschers wurde mit 4M-HCl durchgeführt. Nach Waschen mit Wasser wurde der Austauscher durch Einwirkung von 0,5M-NaOH in die Na-Form übergeführt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen¹.

Die Absorptionsspektren wurden mittels Spektrophotometers „Uvispek“ (Fa. Hilger) gemessen, die Polarogramme wurden mit Hilfe des Apparates PO-4 (Radiometer, Kopenhagen) registriert. Die pH-Messungen wurden mittels pH-Meters (Radiometer, Kopenhagen) durchgeführt, die oszillographischen Kurven wurden mit Hilfe des Polaroskops LP 600 (Fa. Laboratorní přístroje) gemessen. Zur Bestimmung der einzelnen Elemente mittels Atomabsorptionsspektrometrie diente der Apparat „Perkin-Elmer 303“.

ERGEBNISSE

Bei der Auswahl einer geeigneten analytischen Methode mußte der Störeinfluß aller Komponenten in der Lösung, besonders der DTPE und der zur Herstellung der Pufferlösung verwendeten Monochloressigsäure experimentell geprüft werden. Für den Fall, daß durch DTPE oder Monochloressigsäure die Kationenbestimmung soweit gestört wurde, daß ihr Einfluß nicht eliminiert werden konnte, mußte der Aufschluß der Probe durchgeführt werden.

Die im Nitratmedium durchgeführte Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Pb^{2+} -, In^{3+} -, Fe^{3+} - und UO_2^{2+} -Bestimmung ist in der Mitteilung¹ beschrieben. In Gegenwart von Chloriden wurden Uranylionen spektrophotometrisch mit Arsenazo III bestimmt. Die 5—70 µg U(VI) enthaltende Lösung wurde mit 2 ml gesättigter H_3BO_3 -Lösung, 2 ml 0,1M-ÄDTE, 1 ml 0,1M-NaF versetzt und mit Ammoniak (1 : 1) wurde der pH-Wert auf 2,1 eingestellt. Es wurden 10 ml 1M Chloracetatpuffer (pH 2,1), 1 ml 1%ige Ascorbinsäure und 0,5—2 ml 0,5%iges Arsenazo III zugegeben. Die Lichtabsorption der Lösungen wurde in Zeitintervallen von 15—120 min bei 650 nm gemessen.

Tl^+ -, Cu^{2+} -, Zn^{2+} -, Co^{2+} -, Mn^{2+} -, Ni^{2+} -Ionen wurden nach vorhergehendem Aufschluß bestimmt. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde auf das Volumen von ca. 15 ml abgedampft, mit 5 ml konz. H_2SO_4 und 3 ml konz. HNO_3 versetzt, worauf die Probe zur Trockene verdampft wurde. Dieser Vorgang wird nach Zugabe von 3 ml konz. H_2SO_4 und 1 ml konz. HNO_3 noch zweimal wiederholt. Wird zur Endbestimmung die polarographische oder oszillographische Methode herangezogen, wird mit Ausnahme der Indiumbestimmung noch ein nachträglicher Aufschluß durch dreimaliges Verdampfen der Probe mit 2 ml 70%igem HClO_4 zur Trockene durchgeführt. Bei der Indiumbestimmung wird die Probe zur Entfernung des verbliebenen HNO_3 noch zweimal mit 2 ml konz. H_2SO_4 zur Trockene verdampft. Das Lösen des Abdampfrückstandes ist in den einzelnen Arbeitsanleitungen angeführt.

Nach dem Aufschluß wurden polarographisch bestimmt: a) Tl^+ -Ionen³. Der Abdampfrückstand wurde in 5 ml 1M Natriumacetat gelöst und mit 10%iger NaOH unter Verwendung von Phenolphthalein bis zum Entstehen einer Rotfärbung alkalisiert. Darauf wurden einige Tropfen

Eisessig bis zur Entfärbung (2 Tropfen im Überschuß), 1 ml gesättigte ÄDTE-Lösung und 0,1 ml 0,5%ige Gelatine zugegeben. Die Lösung wurde mit 1M Natriumacetat bis auf 25 ml ergänzt ($E_{1/2} - 0,50$ V gegen eine GKE). b) Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen. Der Abdampfrückstand wurde in 5 ml konz. HCl und 10 ml heißem Wasser aufgenommen, es wurden 10 ml konz. Ammoniak, 3 ml gesättigte Na_2SO_3 -Lösung und 0,3 ml 0,5%ige Gelatine zugegeben. Nach dem Auffüllen wurden Kupfer und Zink polarographisch bestimmt ($E_{1/2} \text{ Cu} - 0,54$ V; $E_{1/2} \text{ Zn} - 1,36$ V gegen GKE). Oszillographisch wurden nach dem Aufschluß Ni^{2+} , Cu^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen bestimmt⁴⁻⁵. Der Abdampfrückstand wurde in 3 ml konz. HClO_4 und 5 ml heißem Wasser aufgenommen. Es wurden 0,05 ml 0,1%iges Methylorange zugesetzt, die Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert und rückläufig mit HClO_4 zum Farbumschlag des Indikators angesäuert. Nach dem Erkalten wurden unter dauerndem Rühren 0,1 ml 70%iges HClO_4 , 2 ml $\text{m-NH}_4\text{CNS}$ und 3,5 ml 3,2M Urotropin zugegeben und mit Wasser aufgefüllt (Potential des Nickeleinschnitts $E - 0,71$ V, des Kupfereinschnitts $E - 0,56$ V, des Zinkeinschnitts $E - 1,08$ V gegen GKE).

Spektrophotometrisch wurden nach dem Aufschluß bestimmt:

a) Mn^{2+} als Permanganat. Der 5—250/ μg Mn^{2+} enthaltende Abdampfrückstand wurde in 6,5 ml konz. HNO_3 aufgenommen und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Nach Zugabe von ca. 0,1 g festem KJO_4 wurde die Oxydation in der Siedehitze durchgeführt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung bei 530 nm der Photometrie unterzogen.

b) Co^{2+} mit Nitroso-R-Salz. Der 10—200 μg Co^{2+} enthaltende Abdampfrückstand wurde mit 0,2 H_2SO_4 (1 : 1) angefeuchtet und in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 2 ml gesättigter NaF-Lösung, 10 ml 25%igem Natriumacetat und 5 ml 0,5%igem Nitroso-R-Salz versetzt. Nach dreiminutigem Kochen wurde die Lösung mit 10 ml HNO_3 (1 : 1) angesäuert, wieder zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten in einen 100 ml-Meßkolben eingebracht. Die Lösung wurde nach dem Einfüllen bei 560 nm im Zeitintervall von 30—120 Minuten gemessen.

Chromatographische Trennung der Ionen aus dem DTPE-Medium

In der Mehrzahl der Fälle diente zur Trennung von binären Gemischen die Methode der selektiven Sorption oder der selektiven Elution. Das erstgenannte Verfahren ist namentlich darum vorteilhafter, weil sich das Trennen von Spuren Mengen eines Elementes neben dem Überschuß einer weiteren Komponente an einer Kolonne mit minimaler Austauscherausfüllung durchführen läßt, wodurch eine merkliche Verkleinerung der Elutionsvolumina herbeigeführt wird. Bei der Analyse komplizierter Gemische müssen beide Verfahren kombiniert werden.

Es werden zwei grundlegende Arbeitsanleitungen angeführt. In beiden Fällen wurden Kolonnen mit einer Füllung von 4 g Austauscher in Na-Form herangezogen. a) *Methode der selektiven Sorption*. Die Austauscherkolonne wurde mit 0,002 M-DTPE in einem Chloracetatpuffer (mit gegebenem pH) durchgewaschen, dessen Ionenstärke durch Zugabe von 0,5M- NaNO_3 auf $\mu = 0,1$ gebracht wurde. Der Lösung der entsprechenden Metallnitrate wurden 0,05M-DTPE (2 ml im Überschuß) und 10 ml 0,5 M Chloracetatpuffer mit dem erforderlichen pH-Wert zugegeben. Die Ionenstärke wurde auf dieselbe Weise auf $\mu = 0,1$ eingestellt. Die Durchlaufgeschwindigkeit bei der chromatographischen Trennung betrug 1 ml/min. b) *Methode der selektiven Elution*. Die gegebene Kationenmenge wurde aus einem Volumen von 30 ml 0,01M- HNO_3 an einer Austauscherkolonne bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1—2 ml/min sorbiert. Nach Einsickern der Lösung in den Austauscher wurde die Säule mit 0,1M Chloracetatpuffer vom gegebenen pH-Wert ($\mu = 0,1$) gewaschen. Die sorbierten Kationen wurden mit 0,002—0,02M-DTPE

im selben Puffer, dessen Ionenstärke mittels der beschriebenen Methode auf den Wert $\mu = 0,1$ gehalten wurde, eluiert.

Weitere Einzelheiten des Arbeitsganges sind im Text angeführt. Als Unterlage für die Ausarbeitung des Trennungsprozesses wurden die entsprechenden Elutionskurven bestimmt. Das Eluat wurde in zehn 10 ml- und vier 25 ml-Meßkolben aufgenommen, in denen der Gehalt an dem zu untersuchenden Ion mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie oder weiterer beschriebener analytischer Methoden bestimmt wurde. Bei der Analyse von Gemischen mit extrem großem Überschuß einer Komponente, wurde gewöhnlich der kleine, bzw. Spurengehalt des entsprechenden Metallions (Minoritätskomponente) bestimmt. Die Gegenwart der Hauptkomponente in den Effluaten und Eluaten wurde jedoch mittels einer geeigneten analytischen Methode laufend kontrolliert.

Aus dem Kurvenverlauf der pH-Abhängigkeiten der den einzelnen Kationen entsprechenden Verteilungskoeffizienten wurden solche Ionenpaare ausgewählt, bei denen das unterschiedliche Verhalten gegenüber dem Austauscher am markantesten ist. Als Idealfall für die Trennung sind solche Kationen anzusehen, von denen eines unter den gegebenen Bedingungen ein stabiles Chelat bildet, während das andere mit Chelon nicht mehr reagiert und in der Lösung als Kation anwesend ist. Die geeignetsten Kationen für die Trennung sind offenbar die, welche mit DTPE stabile Chelate mit hohen Werten der Stabilitätskonstanten bilden, wie dies beispielsweise beim Eisen(III)-, Indium(III)- und Thorium der Fall ist; es wurden daher die Bedingungen für die Trennung dieser Kationen von einer Reihe Kationen der Übergangs- und einiger weiterer Elemente untersucht.

Trennung des Eisens

Im pH-Bereich von 1,5—3,0 sind die Separationsfaktoren der Paare Fe/Mn, Co, Zn u.s.w. höher als 300, in Optimalfällen erreichen sie bis 700. Die Eisen(III)-ionen können entweder durch selektive Sorption der Begleitkationen oder nach mittels des Austauschers erfolgter Kollektivsorption aller Kationen durch Elution der Eisen(III)-ionen mittels DTPE bei geeignetem pH-Wert getrennt werden. Für sämtliche getrennten Paare wurden mittels des angeführten Verfahrens die Elutionskurven bestimmt.

Unter diesen Bedingungen verläuft die Elution der Eisen(III)-ionen sehr schnell; die Höchstmenge des eluierten Kations wurde stets in den ersten zwei bis drei Fraktionen (20—30 ml) gefunden. Die Elutionswirksamkeit steigt mit wachsender Chelonkonzentration in der Pufferlösung. Wie die Versuche zeigten, genügen zum vollständigen Auswaschen der Eisen(III)-ionen aus der Kolonne 100 ml Chloracetatpuffer mit pH 2 (Ionenstärke $\mu = 0,1$), der mit Bezug auf DTPE 0,002M beträgt.

Die Methode der selektiven Elution diente zur Trennung und Bestimmung kleinerer Eisen(III)-ionenmengen von einem großen Überschuß an Mangan(II)-ionen. Für die Versuche wurden verschiedene Eisenmengen (0,14 mg—5,71 mg Fe^{3+}) genommen, die Mangan(II)-ionenmengen (110 mg) blieben konstant. Das gegenseitige Verhältnis beider Metalle wurde von 1 : 20 bis 1 : 700 geändert. Sorption und Elution wurden auf Grund des angeführten Verfahrens durchgeführt, das Eisen wurde im aliquoten Teil des Eluats durch Reaktion mit Phenanthrolin spektrophotometrisch bestimmt¹. Wie die Bestimmungsergebnisse zeigten, ist der vorgeschlagene Tren-

nungsprozeß genügend wirksam und der Fehler bei der Trennung übersteigt nicht 1%. Die in das Eluat übergehende Mangan(II)-ionenmenge ist geringer als $4 \cdot 10^{-4}\%$ der Ausgangs-Mn²⁺-ionenmenge. Die Trennung von Eisen und Kobalt wird im pH-Bereich von 1,5—1,7 durch das über 300 liegende günstige Verhältnis der Verteilungskoeffizienten ermöglicht. Zur Trennung kann mit Vorteil die selektive Sorption des Kobalts aus dem Medium des DTPE enthaltenden Chloracetatpuffers mit dem pH-Wert 1,65 herangezogen werden. Die Trennungswirksamkeit ist jedoch durch die absolute Menge der in der Lösung anwesenden Kobalt(II)-ionen begrenzt; beim gegebenen pH-Wert bilden die Kobalt(II)-ionen mit DTPE ein schwaches Chelat, das durch Einwirkung der bei der Kationensorption freigewordenen Wasserstoffionen allmählich dissoziiert. Durch die Konkurrenzreaktion mit Chelon erfolgt jedoch keine Sorption der Kobalt(II)-ionen in den oberen Schichten des Austauschers, sondern sie sind über die gesamte Säulenlänge verteilt. Ist also die Kobalt(II)-ionenkonzentration in der Lösung höher, kann ihr Teil gleichzeitig mit dem Eisenchelonat durch den Austauscher gehen. Dieser Nachteil kann entweder durch Bestimmung der kritischen Kobalt(II)-Menge, die der Austauscher unter den gegebenen Bedingungen noch verlässlich sorbiert, oder wirksamer durch Verwendung einer beschränkten, nur zur Bindung der Eisen(III)-ionen ausreichenden DTPE-Menge, vermindert werden.

Trennungsverfahren. Der Eisen(III)-ionen (0,14—56,0 mg) und Kobalt(II)-ionen (15,6—0,29 mg) in 50 ml 0,1M Chloracetatpuffer (pH 1,65) enthaltenden Lösung wird DTPE-Lösung im ca. 0,002M Überschub gegenüber den Eisen(III)-ionen zugegeben. Diese Lösung wird mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min durch die vorher mit dem angeführten Puffer gewaschene Austauschersäule gegossen; das Eisenchelonat wird mittels 0,002M-DTPE vom pH-Wert 1,65 aus dem Austauscher verdrängt. Der Ausfluß aus der Kolonne wird in einem 100—150 ml-Meßkolben aufgefangen; der Gehalt an Eisen(III)-ionen wird photometrisch bestimmt. Das sorbierte Kobalt wird aus dem Austauscher mit 250—300 ml 0,004M-DTPE im Chloracetatpuffer (pH 3,0) mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min eluiert. Ein aliquoter Teil des Eluats wird aufgeschlossen, worauf das Kobalt mittels Nitro-R-salzes photometrisch bestimmt wird. Unter diesen Bedingungen ist die Trennung beider Kationen zufriedenstellend. Beim gegenseitigen Verhältnis Fe^{3+}/Co^{2+} von 1 : 102 bis 200 : 1 wurde die Trennung mit einem Maximalfehler von 0,7% durchgeführt.

Die für die Trennung von Kobalt beschriebenen Bedingungen gelten auch für die Trennung des Paares Eisen—Zink, bzw. Eisen—Blei. Auch in diesem Fall ist die Menge der Zinkionen für die gegebene Kolonne beschränkt und es kann daher mit Rücksicht auf die Gesamtkonzentration der anwesenden Kationen lediglich die substöchiometrische, nur dem Eisengehalt entsprechende Chelatonmenge verwendet werden. Wie festgestellt wurde, durchlaufen bei der Sorption von 65 mg Zinkionen aus dem DTPE-Medium (pH 1,5) ungefähr $100 \mu Zn^{2+}$ in den Auslauf. Ist neben dieser Zinkionenmenge Eisen(III)-chelatonat mit 0,002M Überschub von freiem DTPE zugegen, sinkt die Menge der durchgegangenen Zinkionen auf $10 \mu g$. Die Elution des sorbierten Zinks wird mit einer Lösung von 0,004M-DTPE (pH 3,0) durchgeführt; sein Gehalt im Eluat wird nach Aufschluß des komplexbildenden Reagens polarographisch bestimmt. Beide Metalle werden bei den Verhältnissen 1 : 50 bis 430 : 1 und mit der absoluten Menge von 0,14—55,85 mg Fe^{3+} und 6,54—0,13 mg Zn^{2+} mit einem Fehler bis zu 1% gegenseitig getrennt.

Das gleiche Verfahren kann auch zur gegenseitigen Trennung von Eisen(III)- und Calciumionen, bzw. Magnesiumionen zur Anwendung gelangen, wobei die Trennung optimal beim pH-Wert 2 verläuft; die sorbierten Elemente werden durch Elution mit 4M-HCl aus dem Austauscher schnell in Freiheit gesetzt. Ihre Menge wurde in aliquoten Eluatanteilen durch Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt. Die Trennung verläuft in den Verhältnissen $Fe^{3+} : Me^{2+} = 1 : 560$ bis $460 : 1$ zufriedenstellend; zur Trennung kamen 0,14—55,85 mg Eisen und 80,16—0,20 mg Calcium (Magnesium) zur Anwendung.

Ein besonders günstiger Separationsfaktor von Eisen und Uran ($S > 500$ beim pH 2) wurde

durch DTPE als wirksames Elutionsmittel bei der Trennung dieser Metalle sichergestellt. Uranylionen geben im schwachsauren Medium mit DTPE ein weniglösliches Salz⁶. Daher muß zur Trennung das Chelaton in den Eisen(III)-ionen äquivalenter Menge verwendet und die Sorption bei erhöhter Temperatur (40°C) durchgeführt werden. Beide Kationen werden durch selektive Sorption aus dem Medium des Chloracetatpuffers (pH 2,0), der mit Bezug auf die Eisenionen DTPE im 0,002M Überschuß enthält, getrennt. Der Kationenaustauscher wird vor der eigentlichen Trennung mit auf 40°C erwärmten 0,002M-DTPE in 0,1M Chloracetatpuffer (pH 2), nach der Sorption mit 50—100 ml der gleichen Lösung gewaschen. Das sorbierte Uran wurde mit 150 ml 4M-HCl eluiert; beide Metalle wurden in den Eluaten spektrophotometrisch, und zwar Eisen(III)-ionen mit Phenanthrolin, Uranylionen durch Reaktion mit Arsenazo III bestimmt. Bei der Bestimmung von Eisenspuren in Uran (1 : 1700) wurde die gegebene Eisen(III)-ionenmenge (40 µg) mit einem Fehler bis 0,7% bestimmt. Der Bestimmungsfehler bei Uranspuren im Eisen (1 : 470) betrug bei einem Urangehalt von 120 µg 0,6—0,9%.

Trennung des Indiums

Das Verhalten des Indiumchelons ist identisch mit dem des Eisens. Im pH-Bereich von 1,5 bis 3,0 bildet sich ein genügend festes Chelat, das durch den Austauscher nicht zersetzt wird und quantitativ in den Auslauf übergeht. Deshalb können Indium(III)-ionen in diesem Medium von Thallium(I)-, Blei(II)- und Zinkionen verläßlich getrennt werden. Wie für die Trennung von Eisen(III)-ionen vorgeschlagen wurde, wird von uns auch für die Trennung von Indium(III)-ionen 0,002M-DTPE-Überschuß, bezogen auf deren Gehalt, verwendet. Bei der selektiven Sorption der freien Kationen wurde mit 50 ml Chloracetatpuffer ($\mu = 0,1$) beim pH-Wert von 1,5 für die Optimalsorption der Zinkionen, bzw. beim pH 1,65 für Blei(II)-ionen und 2,0 für Thallium(I)-ionen gearbeitet. Nach dem Durchgang der zu analysierenden Lösung durch den Austauscher wurde die Säule mit 50 ml desselben pH-Puffers, dessen Konzentration mit Bezug auf DTPE 0,002M betrug, gewaschen. Die vereinigten Ausläufe wurden gesammelt; die Indiumbestimmung wurde nach vorhergehendem Aufschluß der Lösung polarographisch durchgeführt. Die sorbierten Thallium(I)-, bzw. Blei(II)-ionen wurden mit 4M-HCl, bzw. die Zinkionen mit 300 ml 0,004M-DTPE im Chloracetatpuffer (pH 3,1) eluiert. Mittels des beschriebenen Verfahrens wurden 0,29 mg In^{3+} von 0,10 mg Ti^{4+} , bzw. von 49,04 mg Zn^{2+} oder 51,82 mg Pb^{2+} getrennt. Die Bestimmungsfehler betragen maximal 1%.

Trennung des Thoriums

So wie beim Eisen und Indium kann auch die hohe Stabilität des Thoriumchelons im sauren Medium zum Trennen dieses Kations von einer Reihe anderer Ionen herangezogen werden. Als sehr vorteilhaft erwies sich dieses Verfahren für die gegenseitige Trennung der Thorium(IV)- und Uranylionen in sehr weiten Grenzen ihres gegenseitigen Verhältnisses; der Separationsfaktor dieser zwei Ionen ist beim pH-Wert von 2,1 höher als 500. Zur Trennung kleiner Thoriummengen vom Uranüberschuß diente die Bindung der Thorium(IV)-ionen mit 0,002M überschüssiger DTPE mit Bezug auf seine Menge. Es wurde mittels der Methode der selektiven Sorption in 0,1M Chloracetatpuffer (pH 2,1) bei der Temperatur von 40°C gearbeitet. Thoriumchelons wurde aus der Austauschersäule mit 50 ml desselben warmen, 0,002M-DTPE enthaltenden Chloracetatpuffers (pH 2,1) ausgewaschen. Im Effluat wurde Thorium mit Arsenazo III spektrophotometrisch bestimmt.

Die Trennung der Uranspuren von Thoriumüberschuß wurde mittels des gleichen Verfahrens bei Raumtemperatur durchgeführt. Zum Auswaschen des Thoriums genügen 100 ml des eingeführten Puffers. Das sorbierte Uran wird mit 100 ml 4M-HCl eluiert und die aliquoten Teile

wurden spektrophotometrisch bestimmt. Das vorgeschlagene Verfahren ermöglichte die Trennung von $0,12 \text{ mg UO}_2^{2+}$ von 60 mg Th^{4+} (Verhältnis 1 : 500) mit einem Fehler von 1,5%. Demgegenüber wurden $0,12 \text{ mg Th}^{4+}$ vom 2000fachen Uranylüberschuß mit einem Fehler von 1% getrennt. Bei der untersuchten Trennung aus dem DTPE-Medium ist man allerdings nicht nur an den verhältnismäßig sauren Bereich gebunden. Aus dem Verlauf der pH-Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten wurden hohe Separationsfaktoren einiger Elementenpaare beim pH-Wert 3,0 abgeleitet, die beispielsweise eine sehr scharfe Trennung der Paare Co/Mn, Zn/Mn, Ni/Mn, bzw. Cu/U gestatten. Die Trennung wird mittels der Methode der selektiven Sorption unter mäßigem Überschuß des komplexbildenden Reagens gegenüber nur einer Komponente durchgeführt. Durch Verbindung der Sorptionsmethode und der Selektivitätselektion konnten auch einige in Dreiergruppen auftretenden Elemente in verhältnismäßig weiten Konzentrationsverhältnissen, wie beispielsweise Eisen(III)-, Kobalt(II)- und Mangan(II)-ionen, getrennt werden. Aus dem Puffermedium mit dem pH-Wert 1,65 werden in Gegenwart eines geringfügigen DTPE-Überschusses gegenüber Eisen(III)-ionen durch den Kationenaustauscher Mangan(II)- und Kobalt(II)-ionen sorbiert, während das Eisenchelolat durch den Austauscher geht. Die sorbierten Ionen werden dann durch Elution des Kobalts mit $0,004\text{M-DTPE}$ (pH 3,0) getrennt und zuletzt werden die Mangan(II)-ionen durch Elution mit 4M-HCl aus der Kolonne in Freiheit gesetzt. Ein ähnlicher Vorgang kam auch für die gegenseitige Trennung von Eisen(III)-, Zink(II)- und Mangan(II)-ionen zur Anwendung. Die Ergebnisse einiger dieser Trennungen sind in Tabelle I angeführt.

Praktische Applikation

Die vorgeschlagenen Trennungsvorgänge kamen für die Analyse einiger anorganischer Salze und separierter Mineralien zur Anwendung. Als Beispiel wird die Bestimmung des Thoriums in Uransalzen, die Bestimmung des Zinks und Kobalts im Pyrolusit und die Bestimmung des Eisens und Mangans in der Zinkblende angeführt.

Bestimmung des Thoriums im Uranylнитrat. 2 ml $0,05\text{M}$ Uranylнитratlösung wurden mit 10 ml $0,5\text{M-HCl}$, 25 ml $0,05\text{M-DTPE}$ und 10 ml H_2O versetzt. Durch Zusatz von $0,5 \text{ M-NaOH}$ wurde der pH-Wert unter potentiometrischer Kontrolle auf 2,1 gebracht; die Ionenstärke μ 0,1 wurde durch Zugabe von $0,5\text{M-NaNO}_3$ aufrecht erhalten. Nach Auffüllen auf 50 ml wurde die Lösung zum Sieden erhitzt und bei 40°C durch die Austauscherkolonnie, die vorher mit auf 40°C erwärmten, $0,002\text{M-DTPE}$ enthaltendem Chloracetatpuffer (pH 2,1) gewaschen wurde, gegossen. Die Sorption verlief bei der Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/min. Nach Einsickern der Flüssigkeit in den Austauscher wurde die Kolonne mit 25 ml derselben Lösung gewaschen. Das Effluat wurde nach Abdampfen auf ein kleines Volumen in einen 50 ml Meßkolben übergeführt. Der Lösung wurden $10,3 \text{ ml konz. HNO}_3$, 1 ml 15%iger Harnstoff und 1–2 ml 0,5%iges Arsenazo III zugegeben. Die Messung wurde in Intervallen von 15–60 min in 20 mm-Küvetten bei der Wellenlänge von $662,5 \text{ nm}$ durchgeführt. Die Th^{4+} -Eichkurve wurde durch Messen der Lösungen mit dem gleichen Gehalt an sämtlichen angeführten Komponenten, wie sie die zu analysierende Lösung aufwies, gewonnen. Die Bestimmungskontrolle wurde mittels der Methode der Standardzugabe von $5 \mu\text{g Th}^{4+}$ zur Ausgangslösung durchgeführt. Im zu analysierenden Anteil der $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Stammlösung (Fa. Schering) wurden $6,75$ und $6,76 \mu\text{g Th}^{4+}$ gefunden; nach der Zugabe stieg der Gehalt auf den vorausgesetzten Wert von $11,75$ und $11,76 \mu\text{g Th}^{4+}$.

Bestimmung von Eisen, Zink und Kobalt im Pyrolusit. 1 g Probe wurde in der Siedehitze mit 2 ml HNO_3 (d 1,135), der 5 ml 30%iges H_2O_2 zugegeben wurden, zersetzt. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert und mit heißer 1%iger HNO_3 und heißem H_2O gewaschen. Das Filtrat wurde in einem 100 ml-Meßkolben aufgefüllt, worauf 10 ml für die Bestim-

nung entnommen wurden. Dem gemessenen Anteil wurden 10 ml 0,5M Chloressigsäure, 4 ml 0,05M-DTPE zugegeben und der pH-Wert der Lösung sowie die Ionenstärke wurden auf den Wert 1,65, bzw. μ 0,1 eingestellt. Nach Auffüllen auf 50 ml wurde die Lösung an einer Kationenaustauscherkolonne bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml/min sorbiert. Der Austauscher wurde vor der Sorption mit 0,002M-DTPE in 0,1M Chloracetatpuffer vom gleichen pH-Wert gewaschen. Das Eisenchelonat wurde mit 50 ml derselben Lösung aus der Kolonne in Freiheit gesetzt. Das Eluat im 100 ml-Kolben diente zur spektrophotometrischen Eisenbestimmung mit *o*-Phenanthrolin.

TABELLE I

Chromatographische Trennung ternärer Gemische aus dem DTPE-Medium

Fe ³⁺		Co ²⁺		Zn ²⁺		Mn ²⁺		Verhältnis Fe : Co : Mn (Zn)
gegeben	gefunden	gegeben	gefunden	gegeben	gefunden	gegeben	gefunden	
mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	
55,85	^a	0,15	95,9	—	—	0,14	97,8	400 : 1 : 1
55,85	^a	0,29	100,0	—	—	0,14	98,5	400 : 2 : 1
0,14	98,6	0,15	98,6	—	—	110,0	^a	1 : 1 : 770
0,14	101,2	5,84	100,0	—	—	0,14	98,5	1 : 43 : 1
0,14	99,3	0,29	99,3	—	—	110,0	^a	1 : 2 : 770
0,13	100,0	5,84	100,2	—	—	0,14	99,3	1 : 43 : 1
0,14	100,6	—	—	0,13	102,3	110,0	^a	1 : 1 : 840
0,14	100,6	—	—	0,26	100,8	100,0	^a	1 : 2 : 840
0,14	98,6	—	—	6,54	100,1	0,14	98,5	1 : 48 : 1
0,14	99,3	—	—	6,54	100,0	0,14	99,3	1 : 48 : 1
55,85	^a	—	—	0,26	100,4	0,14	100,0	408 : 2 : 1
55,85	^a	—	—	0,26	100,8	0,14	98,5	408 : 2 : 1

^a Nicht bestimmt.

TABELLE II

Fe-, Co-, Zn-Bestimmung in Pyrolusit

Element, %	Atomabsorptions- spektrometrie		Bestimmung nach Trennen am Austauscher			
Fe	0,81	0,82	0,83	0,85	0,83	0,84
			0,83	0,84		
Co	0,17	0,18	0,18	0,18	0,17	0,17
Zn	0,16	0,15	0,16	0,15	0,17	0,16

Zink und Kobalt wurden gemeinsam mit 200 ml 0,004M-DTPE in 0,1M Chloracetatpuffer (pH 3,05) bei gleicher Durchflußgeschwindigkeit eluiert. Dem Eluat wurden zwei aliquote Anteile entnommen, worauf nach vorangegangenem Aufschluß die oszillographische Zinkbestimmung und die spektrophotometrische Kobaltbestimmung mit R-Salz durchgeführt wurde. Die erreichten Ergebnisse standen mit den durch Atomabsorptionsphotometrie gewonnenen Werten in sehr guter Übereinstimmung (Tab. II).

Bestimmung von Eisen und Mangan in Zinkblenden. 1 g Zinkblende wurde in der Siedehitze mit 20 ml konz. HCl zersetzt. Nach Entfernen von H₂S wurde die Lösung mit 10 ml konz. HNO₃ oxydiert und das Reaktionsgemisch zur Trockene verdampft. Die Chloride wurden durch Verdampfen mit HNO₃ beseitigt, der Abdampfrückstand wurde in 1,5 ml konz. HNO₃ und 50 ml heißem H₂O gelöst, worauf der unlösliche Rückstand abgetrennt wurde. Aus dem Filtrat wurden 5–10 ml Lösung für die chromatographische Trennung pipettiert. Diesem Anteil wurden 10 ml 0,5M Chloressigsäure, 4 ml 0,05M-DTPE zugegeben, worauf der pH-Wert der Lösung sowie die Ionenstärke auf 1,5, bzw. 0,1 μ eingestellt wurden. Der Kationenaustauscher wurde vor Verwendung durch Waschen mit 0,002M-DTPE in 0,1M Chloracetatpuffer (pH 1,5) in den Arbeitscyclus übergeführt. Die zu analysierende Lösung wurde bei der Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml/min sorbiert, worauf die Säule mit 50 ml des gleichen Puffers mit DTPE gewaschen wurde. Im aliquoten Teil des Effluats wurde die spektrophotometrische Eisenbestimmung mit *o*-Phenanthrolin durchgeführt.

Zink wurde mit 250 ml 0,004M-DTPE in 0,1M-Chloracetatpuffer (pH 3,05) aus der Kolonne entfernt. Die Elution des Mangans wurde mit 100 ml 4M-HCl durchgeführt. Die verbliebenen Mengen des komplexbildenden Reagens im Eluat wurden auf beschriebene Weise aufgeschlossen und das Mangan wurde spektrophotometrisch bestimmt.

Die Richtigkeit der erreichten Ergebnisse wurde mittels Standardverfahrens der chemischen Analyse und durch Atomabsorptionsspektrometrie kontrolliert. Die gute Übereinstimmung der gewonnenen Ergebnisse zeigt folgende Tabelle.

Element, %	Chemisch	Atomabsorptions- spektrometrie	Spektrophotometrisch nach der beschriebenen Trennung
Fe	0,64	0,60	0,60; 0,63; 0,63; 0,60
Mn	0,14	0,14	0,14; 0,14; 0,15; 0,14

LITERATUR

1. Zukriegelová M., Sixta V., Šulcek Z.: diese Zeitschrift, im Druck.
2. Ringbom A.: *Complexation in Analytical Chemistry*, S. 195. Interscience, New York 1963.
3. Weiss D.: *Rudy 1961*, IV, 15.
4. Weiss D.: *Z. Anal. Chem.* 185, 273 (1962).
5. Weiss D.: *Chem. zvesti 16*, 302 (1962).
6. Britzinger H., Hesse G.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 249, 133 (1949).

Übersetzt von K. Grundfest.