

EINFLUSS GEMISCHTER LÖSUNGSMITTEL AUF DIE TRENNUNG VON METALLIONEN MITTELS AUSTAUSCHERCHROMATOGRAPHIE IN GEGENWART VON ÄDTE

V. SIXTA und Z. ŠULCEK

Geologisches Zentralinstitut, Prag 7

Eingegangen am 29. März 1971

Auf Grund der im Medium von 0–80% Aceton oder Dioxan, 0,01–1M-HClO₄ und ÄDTE ermittelten Werte der Distributionskoeffizienten von Bi³⁺-, Cd²⁺-, Cu²⁺-, Fe³⁺-, In³⁺-, Pb²⁺- und Zn²⁺-Ionen wurden chromatographische Verfahren zu ihrer gegenseitigen Trennung am starksauren Kationenaustauscher Dowex 50 W X8 in H⁺-Form ausgearbeitet. Die vorgeschlagenen Methoden fanden bei der Analyse anorganischer Materialien Anwendung.

In der Arbeit¹ wurde die Kationensorption am starksauren Kationenaustauscher Dowex 50 W X8 in H⁺-Form aus dem Medium von ÄDTE und gemischten Lösungsmitteln untersucht. Es wurden die Werte der Distributionskoeffizienten von Bi³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, In³⁺, Pb²⁺ und Zn²⁺ in 0–80% Aceton oder Dioxan und 0,01 bis 1,0M Perchlorsäure enthaltenden Lösungen bestimmt. Beim Vergleich der in Gegenwart und Abwesenheit von ÄDTE ermittelten Werte der Distributionskoeffizienten wurde eine hohe komplexbildende Wirkung dieser Substanz auf das Sorptionsgleichgewicht in allen untersuchten Medien festgestellt. Die ermittelten Werte der Distributionskoeffizienten dienten in dieser Arbeit als Grundlage für die Ausarbeitung chromatographischer Verfahren zur gegenseitigen Trennung von Gemischen der angeführten Metallionen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparate und Chemikalien. Zur Bestimmung von Elementen mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie diente der Apparat „Perkin-Elmer 303“. Die H⁺-Ionenkonzentration wurde mittels pH-Meters PHM 22r (Radiometer, Kopenhagen) mit dem Glas-Kalomelektroden-system kontrolliert. Der Polarograph PO 4 derselben Firma und das Polarskop LP 600 dienten zu den polarographischen, bzw. oszillopolarographischen Bestimmungen. Für die chromatographische Trennung wurden Glaskolonnen in zwei Größen gewählt, und zwar für die Füllung von 4 g des getrockneten Austauschers 25 cm lange Kolonnen mit einem Innendurchmesser von 11 mm, für die Füllung von 0,5 und 1,0 g 15 cm lange Kolonnen mit einem Durchmesser von 5 mm. Die Vorbereitung des Ionenaustauschers Dowex 50W X8 mit einer Körnung von 50–100 und 100–200 Siebmaschen für die chromatographischen Trennungen, die Bereitung der Stammlösungen und die verwendeten Chemikalien sind in Arbeit¹ angeführt. Die Wirksamkeit des chromatographischen Prozesses wurde bei allen zu untersuchenden Elementen mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie analytisch verfolgt^{1,2}.

ERGEBNISSE

Bei der Auswahl der für die gegenseitigen Trennungen der zu überprüfenden Ionen geeigneten Medien waren folgende Gesichtspunkte entscheidend: 1. Das Verhältnis der Distributionskoeffizienten, d.i. der Separationsfaktor (S) soll möglichst hoch, 2. der Distributionskoeffizient des vorzugsweise ausgewaschenen Elements möglichst niedrig sein. Die Separationsfaktoren wurden aus den experimentell ermittelten Werten der Distributionskoeffizienten für alle Elementenpaare im Medium sämtlicher Konzentrationen der Perchlorsäure und des organischen Lösungsmittels berechnet. In Tabelle I sind die Abhängigkeiten der Separationsfaktorenwerte von der Konzentration der organischen Komponente bei der Molarität der Perchlorsäure, in der beim gegebenen Paar der maximale S -Wert erreicht wurde, ausgewählt.

Bei hohen Werten der Distributionskoeffizienten konnte lediglich das Überschreiten der Grenzen, die durch die beschränkte Empfindlichkeit der verwendeten analyti-

TABELLE I

Abhängigkeit der Separationsfaktoren S vom Gehalt an organischer Komponente

Elemente ^a	Medium ^b	S-Werte bei % der org. Komponente				
		0	20	40	60	80
Bi-In	D 0,3	40,8	40,0	65,5 ^c	70	> 24
Bi-Fe	D 0,3	53,6	50,0	56,4 ^c	60	> 24
Bi-Cu	D 0,01	505 ^c	278	208	66,5	18,5
Bi-Zn	D 0,01	6,7 · 10 ⁴	>7,0 · 10 ^{4c}	>3,9 · 10 ⁴	>5 100	>250
Bi-Cd	D 0,01	17 · 10 ⁴	22 · 10 ^{4c}	>15 · 10 ⁴	>2,0 · 10 ⁴	>980
Bi-Pb	D 0,01	3,0 · 10 ⁴	4,2 · 10 ^{4c}	>3,8 · 10 ⁴	>5 100	>250
In-Fe	D 0,01	2,0 ^c	1,4	1,0	1,2	0,7
In-Cu	A 0,01	31,4 ^c	22,2	10,0	5,2	1,0
In-Zn	A 0,01	4 150	5 000 ^c	>2 400	> 450	> 7,8
In-Cd	A 0,01	1,0 · 10 ⁴	1,6 · 10 ^{4c}	7 600	>1 800	> 31
In-Pb	A 0,01	1 860	3 100 ^c	>2 400	> 450	> 7,8
Fe-Cu	A 0,01	15,7	16,5 ^c	10,5	6,0	6,3
Fe-Zn	A 0,01	2 100	3 700 ^c	>2 500	> 520	> 49
Fe-Cd	A 0,01	5 200	1,2 · 10 ^{4c}	8 000	>2 100	>200
Fe-Pb	A 0,01	930	2 300 ^c	>2 500	> 520	> 49
Cu-Zn	A 0,01	132	225 ^c	> 240	> 86	> 8
Cu-Cd	A 0,01	330	705 ^c	760	> 350	> 31
Cu-Pb	A 0,01	59,3	140 ^c	> 240	> 86	> 8
Zn-Cd	A 1 b	1,7	2,0 ^c	1,6	2,0	2,0
Zn-Pb	A 1 b	8,0	11,2 ^c	10,0	15,5	13,0
Cd-Pb	D 1 b	4,6	6,0 ^c	7,8	10,0	15,5

^a Als erstes ist stets das vorzugsweise eluierte Element angeführt, ^b Symbole s. Text, ^c gewähltes Medium für die Trennung.

schen Methode gegeben ist, bestimmt werden. In diesem Fall sind auch die berechneten Werte der Separationsfaktoren verzeichnet. Trotzdem kann man aus den tabellarisierten Angaben einige Abhängigkeiten der Separationsfaktoren vom Gehalt der organischen Komponente entnehmen.

a) Der Separationsfaktor verringert sich mit wachsendem Gehalt an organischer Komponente (Bi—Cu, In—Cu, In—Fe). Da die D -Werte der vorzugsweise ausgewaschenen Ionen (Bi und In) in diesem Medium gleichzeitig die niedrigsten sind, ist die Auswahl des wäßrigen Mediums eindeutig. b) In der Mehrzahl der Fälle weist der Verlauf der Abhängigkeit des Separationsfaktors vom Gehalt an organischer Komponente das Maximum, bzw. den maximalen Zahlenwert auf. Die höchsten S -Werte werden bei einem 20%igen Gehalt an organischer Komponente erreicht, wo die Distributionskoeffizienten der vorzugsweise eluierten Metallionen genügend niedrig sind und auf diese Weise die Voraussetzung für erfolgreiche Trennung geben.

c) Die Werte der Separationsfaktoren wachsen mit zunehmendem Gehalt an organischer Komponente. In diesem Fall erwies sich der D -Wert des durch den Austauschloser gebundenen Metalls als entscheidender Faktor. Im für die Trennung des Cu^{2+} von Zn^{2+} , Cd^{2+} und Pb^{2+} sowie Fe^{3+} - von Pb^{2+} -Ionen gewählten Medium von 20% Aceton sind die Distributionskoeffizienten von Kupfer und Eisen die absolut niedrigsten. Der Einfluß des Wertes des Distributionskoeffizienten auf die Form der für die Auswahl des Mediums bei der Trennung des Bi^{3+} von In^{3+} und Fe^{3+} entscheidenden Bi^{3+} -Elutionskurve wird in Abb. 1 veranschaulicht.

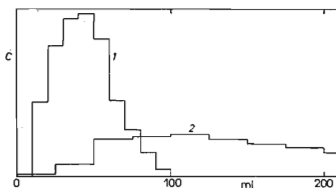


ABB. 1

Wismutelutionshistogramm
Sorbiert 0,05 mmol Bi^{3+} ; Elution mit
0,3M- HClO_4 , 0,002M-ÄDTE, 40% Dioxan (1),
60% Dioxan (2).

Trennung des Zweikomponentengemisches

Bei sämtlichen Trennungen kam die Methode der selektiven Sorption zur Anwendung. Bei diesem Verfahren werden aus dem Elementengemisch im gegebenen Medium an der Austauschersäule Ionen mit einem höheren Wert des Verteilungskoeffizienten sorbiert. Die Menge der getrennten Metallionen entsprach dem Molverhältnis 1 : 1. Die Lösungen für die Sorption wurden auf gleiche Weise wie die Lösungen für die Bestimmung der Distributionskoeffizienten hergestellt¹, d. h. die Metallionenkonzentration betrug 0,001M, die überschüssige ÄDTE-Konzentration von 0,001M (insofern

sie zur Anwendung kam) und die entsprechenden Konzentrationen des HClO_4 und der organischen Komponenten wurden eingestellt.* In den Waschlösungen mit dem gleichen Gehalt an organischer Komponente und Perchlorsäure wies das eventuell anwesende ÄDTE eine Konzentration von 0,002M auf. Zum Auswaschen der fest sorbierten Elemente aus der Säule diente in der Endphase 2M-HCl. Die Trennung von binären Gemischen mit niedrigeren Distributionskoeffizienten beider Elemente wurde mittels einer Kolonne mit einer Füllung von 4 g des getrockneten Austauschers durchgeführt; für alle übrigen Trennungen wurden genügend wirksame Säulen mit einer Füllung von 0,5 und 1,0 g Austauscher herangezogen. Allgemein wurde folgender Arbeitsgang eingehalten:

Die Austauschersäule in H^+ -Form wurde mit 20–50 ml der gewählten Mischlösung gewaschen. Durch die gewaschene Säule wurde eine Lösung des Metallionengemisches im gegebenen Medium (20–50 ml je nach der Menge der zu trennenden Elemente) gegossen, worauf die Säule weiter mit einer Lösung von gewählter Zusammensetzung gewaschen wurde. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug bei einer Kolonnenfüllung von 4 g 50–70 ml/Std., bei 0,5 und 1 g 30 bis 40 ml/Std. Zur Feststellung des Elutionskurvenverlaufs wurde die durchfließende Lösung in Teilmengen von 10–50 ml entnommen. Beim abschließenden Waschen der Säule mit 2M-HCl betrug die Durchlaufgeschwindigkeit 80–100 ml/Std.

a) Die Trennung des Wismuts und Indiums (0,05 und 0,05 mmol) wurde im Medium von 40% Dioxan, 0,3M- HClO_4 und 0,002M-ÄDTE mit Hilfe einer 4 g-Kolonne durchgeführt. Die ersten 100 ml Effluat enthielten 99% des gesamten Bi^{3+} . Der Rest des sorbierten Wismuts zusammen mit 1,2% der durchgegangenen In^{3+} -Ionen war in weiteren 50 ml Effluat enthalten. Der Hauptanteil an Indium wurde mit 100 ml 2M-HCl ausgewaschen. Zur sehr langsamen Einstellung der In^{3+} -Sorptiongleichgewichte ist die Einhaltung einer möglichst niedrigen Durchflußgeschwindigkeit (50 ml/Std.) äußerst wichtig. Bei der Durchflußgeschwindigkeit von 100–150 ml/Std. zeigt sich der Durchgang der In^{3+} -Ionen bereits in den ersten Eluatteilen.

b) Die Trennung des Wismuts und Eisens (0,5 mmol beider Elemente) wurde unter gleichen Bedingungen erreicht. Zur Verbesserung der Wirksamkeit des Trennungsprozesses wurden die Eisen(III)-Ionen vor dem Durchgang durch die Kolonne mittels Zugabe von 0,2 g Ascorbinsäure reduziert. Sämtliches Wismut war in 150 ml Effluat enthalten, das auch 1,3% der durchgegangenen Fe^{3+} -Ionen beinhaltete.

c) Für die Trennung des Wismuts und Kupfers (0,05 mmol beider Elemente) wurde das Medium Wasser–0,01M- HClO_4 -ÄDTE und eine Kolonne mit 4 g Austauscher gewählt. Sämtliches Wismut war in 90 ml Effluat enthalten. Die Gegenwart von Kupfer wurde selbst nach Durchfluß von 150 ml Lösung durch die Kolonne nicht beobachtet.

d) Für die Trennung binärer Gemische des Wismuts mit Cadmium, bzw. mit Blei oder Zink (0,05 mmol aller Metalle) mittels einer Kolonne mit 4 g Austauscher wurde ein Medium von 20 D 0,01 gewählt. Sämtliches Wismut war nach einem Durchfluß von 125 ml Lösung abgetrennt. Die sorbierten Elemente wurden selbst nach einem Durchfluß von 200 ml Effluat nicht nachgewiesen.

* Zwecks Vereinfachung wurden bei den Mischmedien im weiteren Text Symbole verwendet, bei denen die erste Zahl die Konzentration der organischen Komponente, A Aceton, D Dioxan, W Wasser und die letzte Zahl die Molarität des HClO_4 bezeichnen; b am Ende des Symbols zeigt die Abwesenheit von ÄDTE an. Z. B. 20 D 1b bedeutet 20% Dioxan und 1M- HClO_4 ohne ÄDTE-Zugabe.

e) Indium wurde von Kupfer (0,05 mmol beider Elemente) im wäßrigen Medium W 0,01 mittels einer 4 g-Kolonnen getrennt. Der Nachteil besteht in der Neigung der In^{3+} -Ionen zur Verschleppung der Elutionskurven („tailing“). Ungefähr 90% des anwesenden Indiums waren in den ersten 100 ml Effluat enthalten und 175 ml beinhaltenen 97% des gesamten Indiums. Der weitere 25 ml-Anteil enthielt bereits 1% der durchgegangenen Cu^{2+} -Ionen.

f) Zur Trennung des Indiums von Cadmium, bzw. Blei oder Zink (0,05 mmol von jedem Metall) dienten Kolonnen mit einer Füllung von 0,5 g Austauscher und ein Medium von 20 A 0,01. In allen Fällen war sämtliches anwesendes Indium in den ersten 100 ml Effluat enthalten, in dem die übrigen Elemente nicht nachgewiesen wurden. Der weitere 50 ml-Anteil enthielt 0,4% Pb^{2+} , ein Durchbruch von Zn^{2+} und Cd^{2+} erfolgte selbst nach einem Durchfluß von 200 ml nicht.

g) Für die Trennung von Eisen aus binären Gemischen mit Kupfer, Cadmium, Blei und Zink (bei allen Metallen 0,05 mmol) erwies sich das Medium von 20 A 0,01 am geeignetsten. Der niedrige Distributionskoeffizient des Cu^{2+} ($D = 71$) verlangt die Verwendung einer 4 g-Kolonnen. Die gesamte Fe^{3+} -Ionenmenge wurde in 100 ml Effluat ausgewaschen. Cu^{2+} -Ionen wurden bis 150 ml Volumen nicht festgestellt. Zur Trennung des Eisens von den übrigen angeführten Elementen wurden vorteilhaft Kolonnen mit einer Füllung von 0,5 g Trockenaustauscher herangezogen. In 100 ml Effluat waren 100% des anwesenden Eisens enthalten, die abgetrennten Elemente durchliefen die Kolonne selbst nach Durchgießen von 200 ml Waschlösung nicht.

h) Die Trennung des Kupfers von Cadmium, fallweise von Blei oder Zink, im Mischmedium von 20% Aceton, 0,01M- HClO_4 und ÄDTE konnte beim hohen Distributionskoeffizienten des Kupfers, das sich in diesem Fall als vorzugsweise ausgewaschenes Element erweist, lediglich mittels Kolonnen mit 0,5 g Austauscher durchgeführt werden. Gegeben waren 0,02 mmol aller Elemente. Zum vollständigen Auswaschen der Cu^{2+} -Ionen genügten 75 ml Lösung. Die übrigen Elemente wurden im Effluat bis zum Volumen von 125 ml nicht nachgewiesen.

i) Die Trennung des Zinks von Cadmium im Medium von 20% Aceton und 1M- HClO_4 war nicht von Erfolg begleitet.

j) Das Medium von 20 A 1b diente auch zur Trennung des Zinks von Blei (0,02 mmol beider Elemente) mittels einer 1 g getrockneten Austauschers enthaltenden Kolonne. Vollständiges Auswaschen des Zn^{2+} erfolgte nach Durchfluß von 150 ml Effluat. Der Gehalt des Pb^{2+} in den letzten Anteilen des Effluats war geringer als 0,2%.

k) Trennung des Cadmiums und Bleis (je 0,02 mmol) mittels einer 1 g Austauscher enthaltenden Säule wurde im Medium von 20% Dioxan und 1M- HClO_4 durchgeführt. Sämtliche Mengen des anwesenden Cd^{2+} durchliefen die Kolonne in 150 ml Effluat. Der Bleianteil in diesem Volumen betrug 0,1%.

Bei der Mehrzahl der beschriebenen Trennungsprozesse erfolgt scharfe Trennung der Komponenten mit quantitativer Ausbeute, wodurch die Voraussetzungen für die Analyse komplizierterer Gemische gegeben sind.

Trennung von Dreikomponentengemischen

Auf Grund der überprüften Wirksamkeit der Trennungsprozesse bei binären Gemischen wurde zur Ausarbeitung von Methoden für die Analyse komplizierterer Systeme geschritten. Das Prinzip der verwendeten Verfahren beruhte auf der Abtrennung des am losesten gebundenen Ions durch selektive Sorption der übrigen Metallionen und weitere selektiven Elution der einzelnen Komponenten mit Hilfe geeigneter Elu-

tionslösungen. In allen Fällen wurden die Elemente in Mengen von 0,02 mmol zugegeben. Die sorbierte Lösung enthielt neben der organischen Komponente und HClO_4 von gegebener Konzentration noch 0,001M-ÄDTE im Überschuß gegenüber allen anwesenden Metallionen.

Arbeitsgang. Die Austauschersäule in H^+ -Form wurde mit einer Lösung von der Zusammensetzung, die dem für die Abtrennung der ersten Komponente gewählten Medium entsprach, gewaschen. Durch Aufgießen und Durchwaschen mit einer Lösung gleicher Zusammensetzung wurde das erste am schwächsten gebundene Metallion abgetrennt. Im weiteren Verfahrensteil wurde die Säule mit für das Auswaschen der einzelnen weiteren Komponenten geeigneten Lösungen durchgewaschen und das am festesten gebundene Metallion wurde in der Endphase mit 2M-HCl ausgewaschen. Die Durchflußgeschwindigkeiten für die einzelnen Kolonnen waren die gleichen wie im vorhergehenden Fall. Durch Entnahme von 25–50 ml Effluatmengen wurden die für ein vollkommenes Auswaschen des gegebenen Metallions erforderlichen Volumina der Waschlösungen bestimmt.

a) *Trennung von Kupfer, Zink und Blei.* Aus dem Medium von 20% Aceton und 0,01M- HClO_4 in Gegenwart von ÄDTE wurden mittels Selektivsorption Zn^{2+} und Pb^{2+} von Cu^{2+} getrennt. In 50 ml Effluat waren 99% der anwesenden Cu^{2+} -Ionen enthalten, wobei 100 ml für ihr quantitatives Auswaschen vollkommen ausreichend waren. Zur selektiven Zn^{2+} -Elution diente die Lösung von 20 A 1b. Eine Kolonne mit der Füllung von 0,5 g Austauscher genügte nicht zur vollständigen Trennung der Elutionszonen der Zn^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen. Es wurden daher weitere Typen von Austauschersäulen geprüft.

1. Die Abtrennung des Kupfers wurde mittels einer Säule mit 0,5 g Austauscher durchgeführt. Nach dessen Auswaschen mit 100 ml Waschlösung von 20 A 0,01, wobei die Gegenwart von Zn^{2+} und Pb^{2+} nicht festgestellt wurde, wurde an dem unteren Kolonnenteil eine weitere, wiederum 0,5 g Austauscher enthaltende Kolonne angeschlossen. Zum vollständigen Auswaschen der Zn^{2+} -Ionen genügten 100 ml Lösung von 20 A 1b, die weniger als 0,2% der ursprünglich anwesenden Bleimenge enthielten (Abb. 2a).

2. Die Trennung wurde mittels einer 0,5 g Austauscher enthaltenden Kolonne mit einer Körnung von 100–200 Siebmaschen durchgeführt. Zwecks Erleichterung des Durchflusses mußte bei Unterdruck gearbeitet werden. Zum quantitativen Auswaschen des Kupfers genügten hier

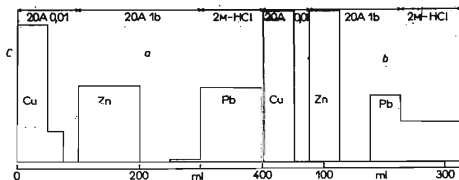


ABB. 2

Trennung des Gemisches von Kupfer, Zink und Blei

Konzentration C in beliebigen Einheiten. Kolonne mit 0,5 g Austauscher: a) (50–100 Siebmaschen), von 100 ml Volumen an eine weitere Kolonne mit 0,5 g desselben Austauschers angeschlossen; b) (100–200 Siebmaschen); weiteres s. Text.

50 ml Waschlösung von 20 A 0,01 und zur Zn^{2+} -Elution 50 ml Lösung von 20 A 1b. Der Durchbruch der Pb^{2+} -Ionen begann erst nach dem Durchgang von 75 ml dieser Lösung (Abb. 2b). Beide zuletzt angeführten Verfahren sind zur vollkommenen Trennung des angeführten Gemisches geeignet.

b) Bei der Trennung des Systems Kupfer, Cadmium und Blei wurde zur Abtrennung des Kupfers wiederum ein Medium von 20% Aceton, 0,01M-HClO₄ und ÄDTE herangezogen. Das von der Säule sorbierte Cadmium wurde dann mit der Lösung von 20 D 1b selektiv eluiert. Der Einfluß der einzelnen Anordnungen der Austauschersäulen war beinahe identisch mit dem bei der Trennung von Kupfer, Zink und Blei angeführten Einfluß. Für die Trennung dieses Gemisches bewährte sich besser eine 0,5 g Austauscher enthaltende Säule mit einer Körnung von 100–200 Siebmaschen. Sämtliches Kupfer ist in 50 ml Effluat von 20 A 0,01 enthalten; 99,7% Cadmium werden mit 50 ml Lösung von 20 D 1b ausgewaschen, Blei beginnt nach dem Durchfluß von 75 ml dieser Waschlösung in das Eluat überzugehen.

c) Dieselben Verfahren dienen auch zur Trennung der Gemische Bi—Zn—Pb, B—Cd—Pb, In—Zn—Pb, In—Cd—Pb, Fe—Zn—Pb und Fe—Cd—Pb. Die Bi^{3+} -Ionen wurden mit einer Lösung von 20 D 0,01, Fe^{2+} - und In^{3+} -Ionen mit einer Lösung von 20 A 0,01 ausgewaschen. In allen Fällen genügt zum Auswaschen dieser Elemente 50 ml Lösung.

d) Das ternäre Gemisch von Wismut, Indium und Kupfer wurde mit 4 g Austauscherfüllung enthaltenden Säulen getrennt. Mittels Selektivsorption des Indiums und Kupfers aus dem Medium von 40 D 0,3 wurden diese Metalle von den durchfließenden, quantitativ in 150 ml ausgewaschenen Wismutionen getrennt. In diesen Anteil gingen nur In^{3+} -Ionen in einer unter 0,5% liegenden Menge über. Aus den sorbierten Ionen wurden die In^{3+} -Ionen mit 200 ml Lösung von W 0,01 selektiv ausgewaschen. Sämtliche Cu^{2+} -Ionen wurden erst durch Waschen mit 100 ml 2M-HCl aus der Säule in Freiheit gesetzt. Das Verfahren erfordert einen sehr langsamen Durchfluß mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/Std.

TABELLE II

Übersicht der Angaben über die analysierten Proben

Probe	1. Komponente			2. Komponente			Kontroll-			Weitere Komponenten SPA
	Element	Gehalt %	Methode	Element	Gehalt %	Methode	Element	Gehalt %	Methode	
In—Cd Legierung	In	72,89	P	Cd	26,67	P	In	73,00	S	—
							Cd	27,00	S	
Malachit	Cu	48,50	P ^a	Zn	0,72	OP	Zn	0,70	AAS ^a	Si, Al, Fe Ba, Mg, Ca, Ti
Bismutyl- carbonat	Bi	81,93	T ^a	Pb	0,24	OP	Pb	0,26	AAS ^a	Ca, Si, Cu

^a Bestimmt ohne vorhergehende chromatographische Trennung; AAS Atomabsorptionsspektrophotometrie, OP Oszillopolarographie, P Polarographie, S angeführte Legierungszusammensetzung, SPA Emissionsspektalanalyse, T Titration mit ÄDTE gegen Xylenorange.

e) Im Prinzip gleich war auch die Trennung des Gemisches von Wismut, Eisen und Kupfer. Die Trennung von Wismut und Kupfer war gleich scharf wie die im vorhergehenden Fall. Fe^{3+} -Ionen im ursprünglichen Gemisch wurden durch Zugabe von 0,1 g Ascorbinsäure reduziert und der zu ihrem Auswaschen geeigneten Waschlösung von 20 A 0,01 wurden einige Milliliter Wasserstoffperoxid zugegeben. In 250 ml dieses Eluats waren 95% des anwesenden Eisens enthalten. Ungefähr 2% wurden in den Bi^{3+} enthaltenden Anteil mitgerissen und 3% mit den Cu^{2+} -Ionen zurückgehalten.

Auf Grund des angeführten Elutionsschemas kann desweiteren die Trennung der Gemische von Wismut und Indium, bzw. von Wismut und Eisen mit Cadmium, Blei oder Zink durchgeführt werden. Sämtliche angeführten Trennungsvorfahren gaben sehr gute und quantitative Trennung der untersuchten Komponenten. Weniger wirksam ist lediglich die Separation der Fe^{3+} -Ionen.

Trennung von Mehrkomponentengemischen

Der beschriebene Arbeitsgang wurde auch für die Trennung von Gemischen mit größerer Anzahl von Metallionen beibehalten. Die Elemente wurden in Mengen von je 0,02 mmol zugegeben, wobei die Separationen in Kolonnen mit 4 g Austauscherausfüllung durchgeführt wurden. Die Durchflußgeschwindigkeiten wurden auf 40 ml/Std. vermindert.

a) *Trennung eines Gemisches von Wismut, Indium, Cadmium und Blei.* Alle angeführten Elemente außer Wismut wurden an der Säule aus dem Medium von 40 D 0,3 sorbiert. Bei verminderter Durchflußgeschwindigkeit wurden die Bi^{3+} -Ionen mit 125 ml Lösung quantitativ ausgewaschen. Für die In^{3+} -Elution waren 200 ml Lösung von W 0,01 ausreichend. Durch weitere Elution mit 250 ml Lösung von 20 D 1b wurde Cadmium in Freiheit gesetzt, während die Pb^{2+} -Desorption erst im Medium von 2M-HCl erfolgte. Gegenseitige Verunreinigung wurde lediglich im Eluat von 2M-HCl festgestellt, das neben dem gesamten Blei noch 2% der gesamten Cd^{2+} -Menge enthielt.

b) *Trennung eines Gemisches von Wismut, Eisen, Zink und Blei.* Sämtliches Wismut und 1,5% Fe^{2+} -Ionen (nach Reduktion mit Ascorbinsäure) waren in den ersten 100 ml Effluat von 40 D 0,3 enthalten. Der Hauptanteil des sorbierten Eisens wurde mit 250 ml Waschlösung von 20 A 0,01 unter Zugabe von H_2O_2 ausgewaschen. Die weiteren 250 ml des Eluatanteils (Lösung von 20 A 1b) enthielten 97% des anwesenden Zinks. Der Rest der zurückgehaltenen Zn^{2+} -Ionen und alles Blei wurden mit 2M-HCl desorbiert.

c) *Gegenseitige Trennung von Wismut, Kupfer, Zink und Blei.* Die sorbierte wäßrige Lösung des Gemisches aller angeführter Metallionen (0,01M- HClO_4 mit 0,001M überschüssiger ÄDTE-Konzentration), wurde durch eine Kolonne mit 4 g Austauscher gegossen und mit einer Lösung von W 0,01 gewaschen. Die gesamten anwesenden Bi^{3+} -Ionen waren in 100 ml Effluat enthalten. Weiter wurde die Kolonne mit 300 ml Waschlösung von 20 A 0,01 gewaschen, wodurch Separation der Sorptionszonen von Cu^{2+} und Zn^{2+} an der Säule erfolgte. Diese Ionen wurden dann stufenweise mit einer Lösung von 20 A 1b ausgewaschen. In den letzten 50 ml des Eluatanteils von 20 A 0,01 und in 100 ml Eluat von 20 A 1b waren 99% Cu und 1,5% Zn enthalten. Der Hauptanteil der Zn^{2+} -Ionen wurde mit weiteren 250 ml Lösung von 20 A 1b ausgewaschen. Die Elution des gesamten Bleis mit 1,4% Zn^{2+} wurde mittels 100 ml 2M-HCl durchgeführt.

d) *Trennung eines Gemisches von Wismut, Indium, Kupfer, Zink und Blei* (Abb. 3). Die Ausgangsmischlösung aller fünf Ionen wurde im Medium von 40% Dioxan, 0,3M-HClO₄ und ÄDTE hergestellt. Dieses Medium ist zur Trennung des Wismuts von Indium und auch von weiteren Metallionen geeignet, da ihre Distributionskoeffizienten unter diesen Bedingungen genügend hoch sind. Nach Durchgießen der Lösung durch die 4 g Austauscher enthaltende Säule und durch weiteres Durchwaschen mit einem Gemisch von 40 D 0,3 bis zum Volumen von 150 ml wurde Wismut abgetrennt, dessen Gesamtmenge in den ersten 100 ml Effluat durchging. Der weitere Vorgang entsprach den Bedingungen für die Trennung der In³⁺- und Cu²⁺-Ionen. Indium wurde mit 150 ml eines Gemisches von W 0,01 quantitativ eluiert. Bei der Elution des Indiums erfolgt gleichzeitig Verschiebung der Elutionszone des Kupfers, während die Zn²⁺- und Pb²⁺-Ionen sehr fest gebunden bleiben. Durch Einwirken einer Elutionslösung von 20 A 0,01 (Trennung des Cu von Zn und Pb) wird die Verschiebung der Cu²⁺-Ionenzone beschleunigt. In Medium von 20 A 1b erfolgt dann augenblickliche Cu²⁺-Elution und nach dem Durchfluß von 100 ml dieser Lösung Zn²⁺-Elution. Die Trennung verläuft nicht vollständig, der erste 50 ml-Anteil mit 3,5% Zn²⁺ enthält noch 1,2% Kupfer. Das zum Auswaschen sämtlichen Zinks erforderliche Gesamtvolumen beträgt 250 ml. Das von der Säule zurückgehaltene Pb²⁺ wird mit 100 ml 2M-HCl ausgewaschen.

Trennung der Kationen in verschiedenen Gewichtsverhältnissen

Bei allen bisher durchgeführten chromatographischen Separationen waren die in der Ausgangslösung befindlichen, zu teilenden Elemente in äquimolaren Konzentrationen zugegen. Daher wurde weiter die Wirksamkeit der Separation in bei verschiedenen Mol-, bzw. Gewichtsverhältnissen dosierten Modellgemischen von Elementen überprüft. Es wurde das bei der Trennung von Zweikomponentengemischen beschriebene Verfahren herangezogen. Die chromatographischen Separationen wurden in Medien, die für die gegebenen Elementenpaare in Kolonnen mit einer Füllung von 0,5 g des getrockneten Austauschers gewählt wurden, durchgeführt. Die Menge des zuzugebenden ÄDTE wurde so gewählt, daß sein Überschuß gegenüber den anwesenden Metallionen wiederum 0,001M betrug.

a) *Trennung von Indium und Cadmium im Verhältnis 10 : 1* (50 µmol In und 5 µmol Cd). Nach Durchgießen der beide Elemente enthaltenden Lösung mit einer Zusammensetzung von 20 A 0,01 wurde die Kolonne mit einer Lösung von gleicher Zusammensetzung bis zum Volumen von 150 ml durchgewaschen. Sämtliches anwesendes Indium war in den ersten 100 ml Effluat enthalten. Die Cd²⁺-Ionen wurden mit 50 ml 2M-HCl quantitativ eluiert.

b) *Trennung des Indiums und Cadmiums im Verhältnis 1 : 10* (5 µmol In und 50 µmol Cd). Das Verfahren war mit dem in dem vorhergehenden Versuch identisch. In³⁺-Ionen wurden bereits in den ersten 50 ml Effluat vollkommen getrennt.

c) *Trennung von Kupfer und Zink im Verhältnis 200 : 1*. Die Ausgangslösung von 20 A 0,01 enthielt 200 µmol Cu²⁺ und 1 µmol Zn²⁺. Mit Hilfe der Methode der Selektivsorption und durch weiteres Auswaschen mit der gleichen Waschlösung erfolgte bereits in den ersten 50 ml Auswaschen des Hauptanteils der Kupfer(II)-ionen. Der weitere 25 ml-Anteil enthielt die restlichen 0,2% der ursprünglichen Kupfermenge. Das durch die Säule zurückgehaltene Zn²⁺ wurde mit 25 ml 2M-HCl ausgewaschen.

d) *Quantitative Trennung des Wismuts von Blei im Verhältnis 1000 : 1* (500 μmol Bi und 0,5 μmol Pb). Sie wurde im Medium von 20 D 0,01 erreicht. Sämtliches anwesendes Wismut wurde in 50 ml Eluat ausgewaschen. Durch Elution mit 2M-HCl wurden die Pb^{2+} -Ionen mit einer 97% übersteigenden Ausbeute aus der Säule in Freiheit gesetzt.

ANALYTISCHE ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN

Wie die angeführten Beispiele zeigen, kann durch entsprechende Kombination der auf Grund der statischen Versuche gewählten Elutionsmittel wirksame, in vielen Fällen hochselektive Trennung der Komponenten aus verhältnismäßig komplizierten Gemischen von Metallionen erreicht werden. Auch die Separation von Ionen bei ungünstigen Konzentrationsverhältnissen, die bei der Analyse von anorganischen Materialien vorausgesetzt werden müssen, sind mit Hilfe der vorge-schlagenen Verfahren leicht durchführbar.

Komponentenbestimmung niedrigschmelzenden In-Cd-Lötmaterials. Ungefähr 0,4 g der Legierung wurden in einigen Millilitern konz. HNO_3 gelöst und die Lösung wurde zur Trockene verdampft. Nach dreimaligem Abrauchen mit 2–3 ml konz. HClO_4 wurde der kristallische Rückstand in H_2O gelöst und auf 250 ml aufgefüllt. 10 ml des aliquoten, ungefähr 140 μmol beider Elemente enthaltenden Anteils wurden mit einer berechneten Menge von 0,02M ÄDTE, Aceton und 1M- HClO_4 versetzt, um die Endlösung im 30 ml-Volumen mit Bezug auf HClO_4 auf 0,01M, sowie den Gehalt auf 20 Gew.% Aceton und 0,001M ÄDTE-Überschuß zu bringen. Die erforderliche Menge an 1M- HClO_4 , bzw. 2M-LiOH, wurde durch Neutralisieren eines aliquoten, mit 20 ml destilliertem Wasser verdünnten 10 ml-Anteils auf den pH-Wert 2 unter potentiometrischer Kontrolle ermittelt. Die auf diese Weise eingestellte Lösung wurde durch eine Säule gegossen, die 0,5 g eines vorher mit einer Waschlösung von 20 A 0,01 durchgewaschenen Austauschers in H^+ -Form enthält; nach Durchgießen der zu analysierenden Lösung wurde die Säule mit einer Lösung von gleicher Zusammensetzung bis zum Volumen von 100 ml durchgewaschen. Die Elution der sorbierten Cd^{2+} -Ionen wurde mit 50 ml 2M-HCl durchgeführt. Zwecks Aufschlusses organischer Substanzen wurden aliquote Anteile beider Eluate mit 2 ml konz. H_2SO_4 bis zur Bildung von weißem Rauch verdampft, mit 3 ml 30%igem H_2O_2 versetzt und weiter 15 Minuten mit 2 ml konz. HClO_4 in mit Kurzstieltrichtern bedeckten Bechergläsern gekocht. Nach Ab-spülen des Trichters und Abrauchen der überschüssigen Perchlorsäure wurden die Abdampfrückstände in den Bechergläsern mit 10 ml HCl (1 : 1) aufgenommen und nach Lösen in 50 ml-Meßkolben gebracht. Indium wurde im Medium von 1M- NH_4Cl , 1%igem $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ und 0,001%igem Methylorange³ beim pH-Wert 3 polarographisch bestimmt. Nach Durchperlen mit Stickstoff wurde die Kurve im Bereich von -0,3 bis -0,8 V gegen GKE registriert. Der Gehalt würde mit Hilfe der Vergleichsstandardmethode ausgewertet. Zur polarographischen Cadmiumbestimmung diente ein Medium von 1M- NH_4Cl und 1M- NH_4OH unter Zugabe von

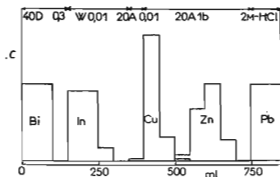


ABB. 3

Trennung des Gemisches von Wismut, Indium, Kupfer, Zink und Blei

Konzentration C in beliebigen Einheiten. Trennungsbedingungen s. Text.

4 ml gesättigter Na_2SO_3 -Lösung und 0,5 ml 0,5%iger Gelatine bis zum Volumen von 50 ml. Die von $-0,5$ bis $-1,0$ V aufgezeichnete Wellenhöhe gegen GKE wurde mit der Wellenhöhe der Standardlösung verglichen (Tab. II).

Zinkbestimmung in Malachit. 1 g Probe wurde im Gemisch von 1 ml konz. HNO_3 und 2,5 ml konz. HClO_4 gelöst und die Lösung wurde bis zur Bildung weißen Rauches verdampft. Das Abrauchen wurde zweimal stets mit 0,5 ml HClO_4 und 1 ml H_2O wiederholt. Der feuchte kristallische Abdampfrückstand wurde in H_2O gelöst und zusammen mit dem unlöslichen Rückstand in einen Meßkolben eingebracht, worauf die Lösung auf 250 ml aufgefüllt wurde. Nach Absetzen des unlöslichen Rückstandes wurden 5 ml des ungefähr 150 μmol Kupfer enthaltenden aliquoten Anteils pipettiert. Die entsprechende Einstellung der zu sorbierenden Lösung (Medium 20 A 0,01) und der chromatographische Vorgang waren die gleichen wie bei der Analyse der Legierung. Die Cu^{2+} -Ionen wurden zusammen mit Fe^{3+} in 50 ml Eluat vollkommen getrennt, die Zn^{2+} -Ionen wurden mit 25 ml 2M-HCl ausgewaschen.

Das Eluat, das zusammen mit Ca^{2+} und Mg^{2+} die Zn^{2+} -Ionen enthielt, wurde zur Trockene verdampft und der Rückstand an organischen Substanzen wurde durch Abdampfen mit 2 ml konz. HClO_4 und 1 ml konz. HNO_3 und durch weiteres fünfzehnminütiges Kochen mit 2 ml konz. HClO_4 und Verdampfen zur Trockene aufgeschlossen. Der Abdampfrückstand wurde durch Aufkochen in mit 1,5 ml konz. HClO_4 angesäuertem Wasser gelöst. Nach Einbringen in einen 25 ml Meßkolben wurde die Lösung auf ein Medium von 0,5M- NH_4ClO_4 , 0,1M- NH_4SCN , 0,23M Hexamethylentetramin und auf einen pH-Wert im Bereich von 4,8–5,5 eingestellt⁴. Bei der oszillpolarographischen Bestimmung wurde die Tiefe des Kathodenkurveneinschnitts mit Hilfe einer verschiebbaren Achse gemessen. Die Zn^{2+} -Ionenkonzentration wurde aus der Eichkurve ausgewertet (Tab. II).

Bleibestimmung im technischen Bismutylcarbonat. 1 g Probe wurde durch Erhitzen mit 1 ml konz. HClO_4 und 2 ml H_2O gelöst und verdampft. Der Abdampfrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in einen 100 ml-Meßkolben eingebracht. 5 ml dieser Lösung mit einem Gehalt von ungefähr 200 μmol Bi wurden durch berechnete Zugaben auf ein Medium von 20% Dioxan, 0,01M- HClO_4 und 0,001M-ÄDTE im Überschub eingestellt. Durch Aufgießen und Durchwaschen der Säule mit einer Lösung von 20 D 0,01 bis zum 80 ml-Gesamtvolumen wurde das Wismut aus dem Gemisch getrennt. Die durch die Säule zurückgehaltenen Pb^{2+} -Ionen wurden mit 25 ml 2M-HCl eluiert. Der Aufschluß des Restes an organischen Substanzen, die Modifizierung des Elektrolyten und die oszillpolarographische Bleiendbestimmung⁴ wurden auf gleiche Weise wie bei der Zinkbestimmung in Malachit durchgeführt. Der ermittelte Bleigehalt und weitere Angaben hinsichtlich der analytischen Proben sind in Tabelle II angeführt.

Bei allen drei analysierten Proben standen die Ergebnisse, die mittels des vorgeschlagenen, auf der chromatographischen Trennung der Komponenten beruhenden Verfahrens gewonnen wurden, in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten, die mit Hilfe einer anderen analytischen Methode, bzw. mit den übermittelten Angaben über die Zusammensetzung der Probe, erhalten wurden.

LITERATUR

1. Sixta V., Šulcek Z.: diese Zeitschrift 37, 88 (1972).
2. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*. Perkin-Elmer, 1966 (Firmenliteratur).
3. Weiss D.: Hutnické listy 13, 641 (1960).
4. Weiss D.: Chem. zvesti 16, 302 (1962).

Übersetzt von K. Grundfest.