

CHROM. 8948

IONENAUSTAUSCH BEI HOHEN KONZENTRATIONEN DER LÖSUNG

VI. EINFLUSS DES VERNETZUNGSGRADES AUF DIE SORPTION ANIONISCHER KOMPLEXE VON THALLIUM(III) UND EISEN(III) DURCH SULFONSAURE KATIONENAUSTAUSCHER

G. PFREPPER

Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung der Akademie der Wissenschaften der D.D.R.,
Permoserstr. 15, 705 Leipzig (D.D.R.)

(Eingegangen am 2. Dezember 1975)

SUMMARY

Ion exchange at high concentrations of the mobile phase. VI. The influence of the degree of crosslinking on the sorption of anionic complexes of Tl(III) and Fe(III) by sulphonic cation exchangers

The sorption of Tl(III) and Fe(III) on sulphonic cation exchangers with 2-16% divinylbenzene has been investigated. In the range of concentration 4-8 mol/l HBr and 4-10 mol/l HCl the distribution coefficients decrease with the degree of crosslinking of the matrix. The same dependence has been observed for the selectivity of sorption, *i.e.* the quotient of the volume distribution coefficient of the trace component and the Donnan coefficient of the electrolyte.

EINLEITUNG

Anionische Komplexe des Typs MX_4^- ($X = Cl, Br$) z.B. von Tl(III), Fe(III) werden von Anionenaustauschern, Kationenaustauschern, Cheloharzen, verschiedenen Ionenaustauschpapieren und Copolymerisaten auf Basis von Polystyrol-Divinylbenzol (DVB) sorbiert¹⁻¹¹. Im Sorptionsprozess spielt die Wechselwirkung der Komplexionen mit der aromatischen Harzmatrix eine wichtige Rolle. Im Fall der sulfonsauren Kationenaustauscher behindert die SO_3H -Gruppe die Sorption der anionischen Komplexe^{4,12,13}.

Der Vernetzungsgrad der Harzmatrix sollte aus diesen Gründen wesentlichen Einfluss auf die Sorptionseigenschaften sulfonsaurer Austauscher mit Gelstruktur haben, da er sowohl die Festionenkonzentration als auch die Porenstruktur des Harzes bestimmt. In der Literatur liegen speziell über die Aufnahme anionischer Komplexe durch Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung nur wenige Ergebnisse vor, da die Untersuchungen im allgemeinen an Standardharzen mittlerer Vernetzung durchgeführt wurden, bzw. die Versuchsbedingungen den Vergleich der Ergebnisse verschiedener Autoren nicht gestatten. Am Beispiel der Sorption von Jod in Form

des Komplexes $\text{JCl}_2^- \cdot \text{Cl}_2$, aus HCl, NaCl und LiCl wurde gefunden, dass der Verteilungskoeffizient mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Harzes abnimmt¹⁴. In der vorliegenden Arbeit wurde die Sorption von Tl(III) und Fe(III) aus HCl und HBr durch eine Reihe von Wofatit KPS-Austauscher untersucht, deren Vernetzungsgrad vom Hersteller mit 2, 4, 6, 8, 12 und 16% DVB angegeben wurde.

Das Ziel der Untersuchungen war es, die Aufnahme anionischer Komplexe vom Typ MX_4^- durch Kationenaustauscher in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad der Matrix zu studieren. Damit sollte ein Beitrag zum Verständnis der Aufnahme anionischer Komplexe durch sulfonsaure Kationenaustauscher geleistet werden. In Tabelle I sind die verwendeten Harze zusammengestellt.

TABELLE I

EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN SULFONSAUREN KATIONENAUSTAUSCHER
Austauscher 7–10 sind selbstsulfoniert, DVB-Gehalt nicht exakt bekannt. Matrix aller Austauscher: Polystyrol-DVB.

Nr.	Austauscher	DVB (%)	SO_3H -Kapazität (mäquiv./g)	Quellung H_2O (ml/g)
1	Wofatit KPS	2	5.02	4.95
2	Wofatit KPS	4	5.02	2.81
3	Wofatit KPS	6	5.02	2.54
4	Wofatit KPS	8	5.01	1.13
5	Wofatit KPS	12	5.07	0.81
6	Wofatit KPS	16	4.97	0.67
7	I		4.95	1.11
8	II		4.90	0.995
9	III		4.81	0.82
10	IV		4.90	0.97

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Austauscher wurden zur Entfernung von Metallspuren sorgfältig mit 6 N HCl gewaschen und anschliessend mit 2 N NaOH und 6 N HCl eingefahren. Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten diente die batch-Technik mit ^{59}Fe und ^{204}Tl als Indikatoren. Harzeinwaagen von 100 mg wurden mit 6 ml Lösung zur Gleichgewichtseinstellung 7 Tage geschüttelt. Die Lösung wurde anschliessend vom Harz abfiltriert und mit einem Strahlungsmessgerät bestehend aus dem Verstärker VA-V-100, dem Zähler VA-G-120 und dem Ergebnisdrucker VA-G-24 A (VEB Mess-elektronik, Dresden, D.D.R.) und einem Flüssigkeitszählrohr VA-Z-431 gegen einen Aktivitätsstandard gemessen. Der Einfluss der Lösungskonzentration auf die Zähl-ausbeute wurde mittels Eichkurve korrigiert.

Zur Bestimmung von Harzinvasion und Quellung wurden 200 mg des luft-trockenen Harzes auf einer Mikrofritte G 3 mit HCl bzw. HBr der entsprechenden Konzentration behandelt. Nach 4 Tagen wurde von der überstehenden Lösung abzentrifugiert (10 min bei 2300 g), der im Harz enthaltene Elektrolyt ausgewaschen und mit 0.1 N NaOH titriert. Der auf der Oberfläche des Harzes und der Mikrofritte verbleibende Lösungsrest wurde korrigiert. Die Sulfonierung der in Tabelle I ange-ggebenen Harze I–IV erfolgte jeweils 6 h bei 95° mit konzentrierter Schwefelsäure¹².

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In den Fig. 1–4 sind die Verteilungskurven von Tl(III) und Fe(III) aus HBr und HCl im Konzentrationsbereich 0.5–8 mol/l HBr und 0.5–10.6 mol/l HCl für die in Tabelle I angegebenen KPS-Harze zusammengestellt. In allen Fällen beobachtet man die für die Sorption einer Reihe von dreiwertigen Kationen durch sulfonsaure Kationenaustauscher charakteristische Minimumkurve. Dabei entspricht der ansteigende Teil der Verteilungskurve im Fall von Fe(III) und Tl(III) der Aufnahme anionischer Komplexe. Die Sorption nimmt in diesem Konzentrationsbereich mit steigendem Vernetzungsgrad des Harzes ab.

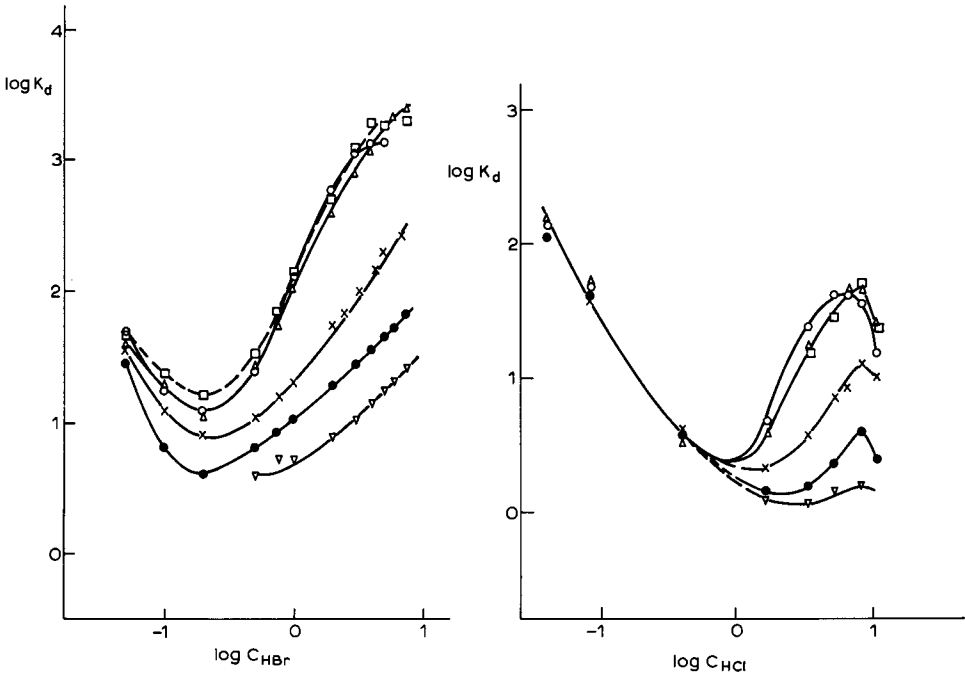


Fig. 1. Sorption von Tl(III) aus HBr durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung. ○, 2% DVB; □, 4% DVB; △, 6% DVB; ×, 8% DVB; ⊗, 12% DVB; ▽, 16% DVB.

Fig. 2. Sorption von Tl(III) aus HCl durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung. Vernetzungsgrad der Matrix, siehe Fig. 1.

Dieser Befund bestätigt die für $JCl_2 \cdot Cl_2$ gefundenen Ergebnisse¹⁴. Allerdings beobachtet man für die Harze mit 2, 4 und 6% DVB nur geringe Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten. Ein ähnliches Ergebnis zeigt auch Fig. 5 in der die Quellung der verschiedenen Austauscher in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration dargestellt ist. Die Produkte mit 4 und 6% DVB haben praktisch identische Quellungseigenschaften. Man kann daraus den Schluss ziehen, dass der vom Hersteller angegebene Vernetzungsgrad nicht in jedem Fall zur Charakterisierung der Sorptionseigenschaften geeignet ist. Das steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen der Literatur, dass die Eigenschaften von sulfonsauren Kationenaustauschern nicht nur vom

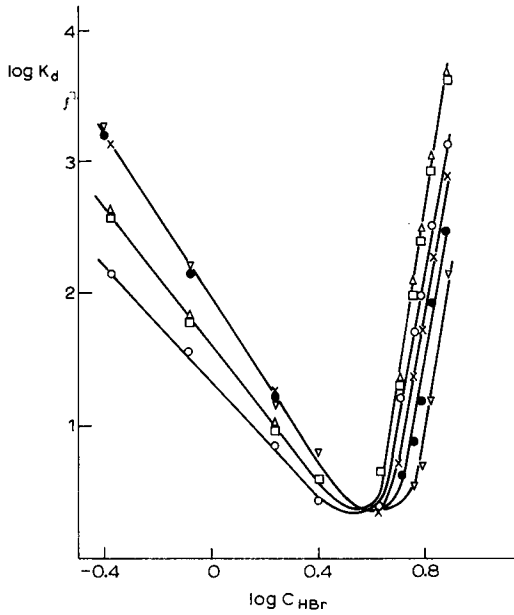


Fig. 3. Sorption von Fe(III) aus HBr durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung. Vernetzungsgrad der Matrix, siehe Fig. 1.

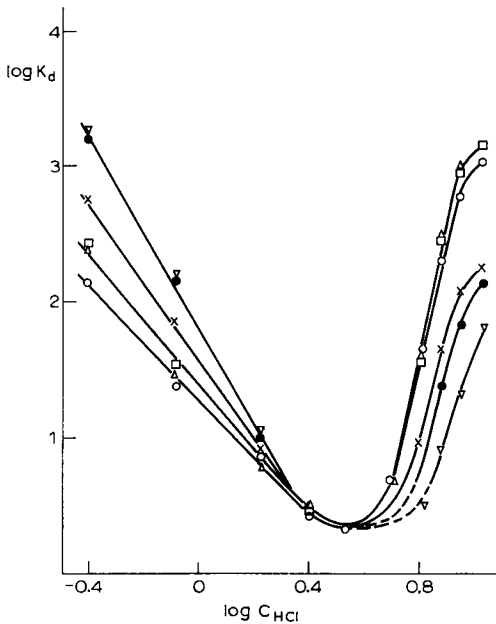


Fig. 4. Sorption von Fe(III) aus HCl durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung. Vernetzungsgrad der Matrix, siehe Fig. 1.

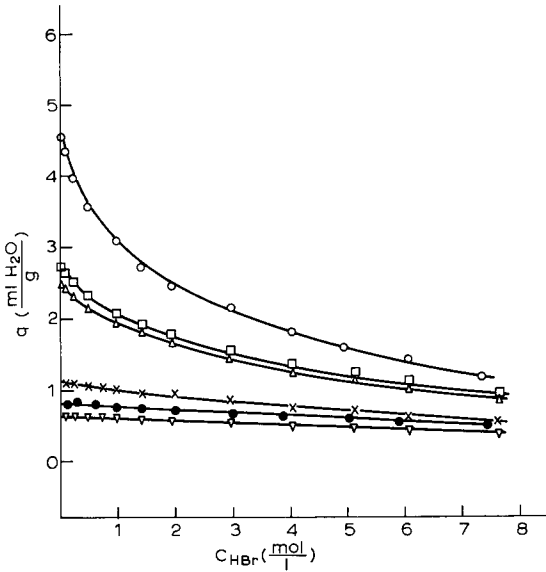


Fig. 5. Aufnahme von Wasser durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration. Vernetzungsgrad der Matrix, siehe Fig. 1.

Vernetzungsgrad, sondern vor allem von der Qualität der Ausgangsstoffe, sowie den Polymerisations- und Sulfonierungsbedingungen abhängig sind¹⁵.

Es wurde deshalb versucht, die Sorptionseigenschaften mit einem anderen, geeigneten Harzparameter zu korrelieren. Ein solcher Harzparameter könnte die Festionenkonzentration sein, die sowohl vom Vernetzungs-, als auch vom Sulfonierungsgrad abhängig ist und experimentell über Quellung und Kapazität einfach zugänglich ist. In Fig. 6 ist als Beispiel der Logarithmus des Donnan-Koeffizienten von

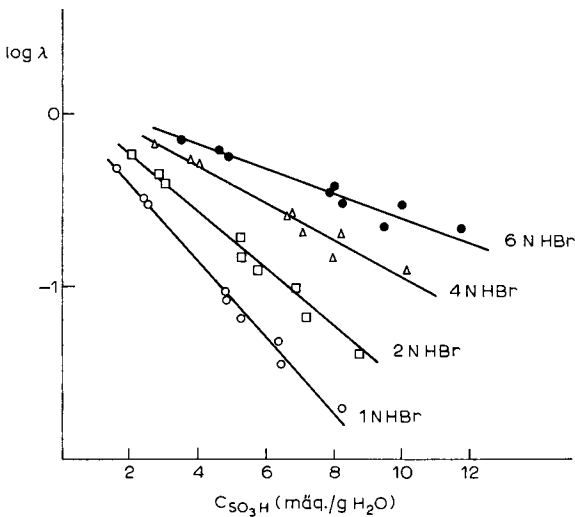


Fig. 6. Donnan-Koeffizient von HBr an sulfonsauren Kationenaustauschern unterschiedlicher Vernetzung.

HBr bei einigen Konzentrationen in Abhängigkeit von der SO_3H -Konzentration dargestellt. Es ergibt sich für die verschiedenen Austauscher ein linearer Zusammenhang, in den sich auch die selbstsulfonierten Harze I–IV einfügen.

In Fig. 7 sind nun die $\log K_d$ -Werte von Tl(III) in Abhängigkeit von der Festionendichte für drei verschiedene HBr- bzw. HCl-Konzentrationen graphisch dargestellt. Man sieht, dass $\log K_d$ nahezu linear mit der Festionendichte des Harzes abnimmt. Die Werte für die selbstsulfonierten Produkte I–IV liegen auch in diesem Fall auf den erhaltenen Geraden. Wie Fig. 8 zeigt, wurde das gleiche Resultat auch für die Sorption von Fe(III) aus HBr und HCl erhalten.

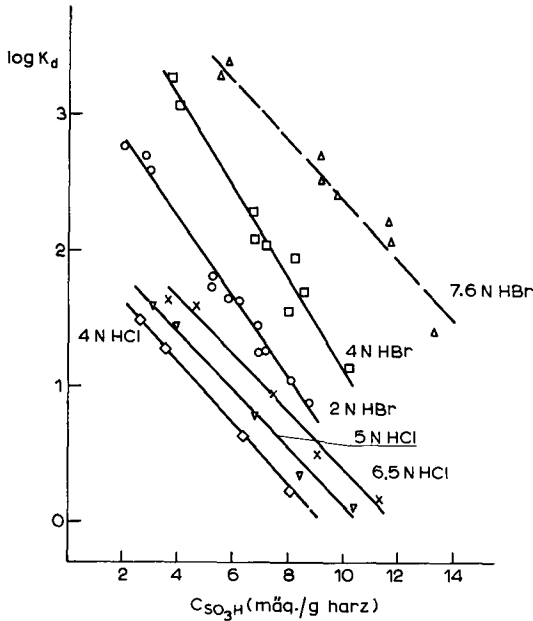


Fig. 7. Sorption von Tl(III) aus HCl und HBr durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung in Abhängigkeit von der Festionenkonzentration.

Die Festionendichte erweist sich damit als ein Harzparameter mit dem man das Sorptionsverhalten von Kationenaustauschern unterschiedlicher Vernetzung korrelieren kann und der darüberhinaus Aussagen über Produkte unbekannter Vernetzung erlaubt. Aus den Fig. 7 und 8 ergibt sich weiterhin, dass die Sorption von anionischen Komplexen des Tl(III) und Fe(III) durch Kationenaustauscher bei konstanter HBr- und HCl-Konzentration mit zunehmender Festionendichte abnimmt. Bei konstanter Festionendichte nimmt K_d mit der Säurekonzentration zu. Beide Befunde stehen in Übereinstimmung mit dem früher erhaltenen Ergebnis, dass die SO_3H -Gruppe die Wechselwirkung der komplexen Anionen mit der aromatischen Matrix des Kationenaustauschers behindert^{4,12}.

Entsprechend Fig. 5 gilt allerdings die gleiche Abhängigkeit für die Verteilung des Grundelektrolyten HBr. Es ergibt sich daraus die wesentliche Frage, ob die für die Sorption der komplexen Anionen von Tl(III) und Fe(III) gefundene Abhängigkeit

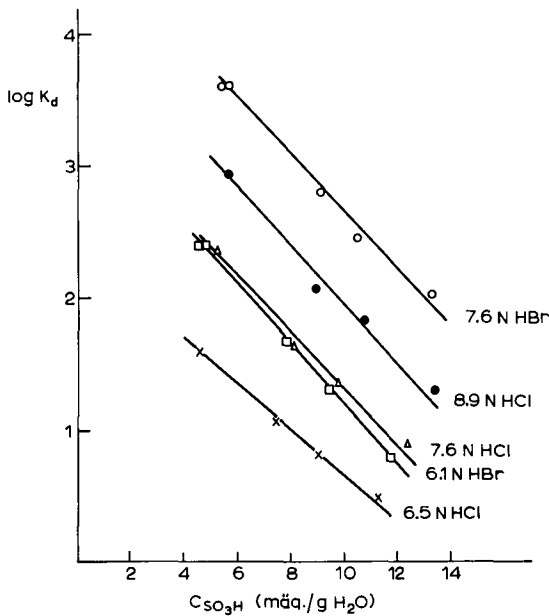


Fig. 8. Sorption von Fe(III) aus HCl und HBr durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung in Abhängigkeit von der Festionenkonzentration.

von der Festionendichte ein analoger Elektrolyteffekt ist. Dazu wurde das Verhalten des Quotienten aus dem Volumenverteilungskoeffizienten der Spurenkomponente $D = K_d/q$ (wobei q die Quellung des Harzes darstellt) und dem Donnan-Koeffizienten λ des Grundelektrolyten für die verschiedenen Austauscher in Abhängigkeit von der HCl- bzw. HBr-Konzentration untersucht. Der Quotient D/λ kann als ein Mass für die Selektivität des Harzes für die interessierende Spurenkomponente gelten. Ein Ausdruck für D/λ lässt sich wie folgt herleiten.

Für den Volumenverteilungskoeffizienten der interessierenden Spurenkomponente M (Tl, Fe) gilt

$$D = \frac{K_d}{q} = \frac{[\bar{M}]}{[M]} \tag{1}$$

mit $[\bar{M}]$ = Konzentration in der Harzphase und $[M]$ = Konzentration in der äusseren Lösung.

Nimmt man an, dass M aus HX ($X = Cl, Br$) in die Harzphase in Form der Komplexionen \overline{MX}_4^- übergeht und diese Assoziate mit dem Harz bilden, so ist

$$[\bar{M}] = [\overline{MX}_4^-] + [\overline{MX}_4^- \cdot Ass] \tag{2}$$

Führt man unabhängig von der Natur des Assoziates einen formalen Bildungskoeffizienten für die Assoziatbildung in der Harzphase ein, der entsprechend

$$K_{Ass} = \frac{[\overline{MX}_4^- \cdot Ass]}{[\overline{MX}_4^-]} \tag{3}$$

definiert ist, so erhält man durch Einsetzen von (3) in (2)

$$[\bar{M}] = [\overline{MX}_4^-] (1 + K_{\text{Ass}}) \quad (4)$$

Für [M] gilt

$$[M] = [M^{3+}] + [MX^{2+}] + [MX_2^+] + [MX_3] + [MX_4^-] + \dots \quad (5)$$

Daraus ergibt sich für die MX_4^- -Konzentration in der äusseren Lösung

$$[MX_4^-] = K_B \cdot [M] \quad (6)$$

wobei K_B den Bildungsanteil des MX_4^- -Komplexes darstellt, der nach

$$K_B = \frac{\beta_4 \cdot [X^-]^4}{1 + \beta_1 [X^-] + \beta_2 [X^-]^2 + \beta_3 [X^-]^3 + \beta_4 [X^-]^4} \quad (7)$$

definiert ist ($\beta_1 \cdots \beta_4 =$ Komplexbildungskonstanten).

Durch Einsetzen erhält man für den Volumenverteilungskoeffizienten

$$D = \frac{[\overline{MX}_4^-]}{[MX_4^-]} (1 + K_{\text{Ass}}) \cdot K_B \quad (8)$$

Die Gleichgewichtsbedingungen für die Verteilung des Grundelektrolyten HX und der komplexen Säure HMX_4 lauten:

$$a_{\text{HBr}} = \bar{a}_{\text{HBr}} \quad (9)$$

$$a_{\text{HMX}_4} = \bar{a}_{\text{HMX}_4} \quad (10)$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{[\overline{MX}_4^-]}{[MX_4^-]} = \frac{[H^+]}{[\bar{H}^+]} \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\bar{\gamma}_{\pm}} \right)_{\text{HMX}_4}^2 \quad (11)$$

und mit dem Donnan-Koeffizienten des Grundelektrolyten HX

$$\lambda = \frac{[H^+]}{[\bar{H}^+]} \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\bar{\gamma}_{\pm}} \right)_{\text{HX}}^2 \quad (12)$$

$$\frac{[\overline{MX}_4^-]}{[MX_4^-]} = \lambda \cdot \left(\frac{\bar{\gamma}_{\pm}}{\gamma_{\pm}} \right)_{\text{HX}}^2 \cdot \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\bar{\gamma}_{\pm}} \right)_{\text{HMX}_4}^2 \quad (13)$$

($\gamma_{\pm} =$ mittlere Aktivitätskoeffizienten).

Durch Einsetzen von (13) in (8) erhält man

$$D = \lambda (1 + K_{\text{Ass}}) \cdot K_B \cdot \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\bar{\gamma}_{\pm}} \right)_{\text{HMX}_4}^2 \cdot \left(\frac{\bar{\gamma}_{\pm}}{\gamma_{\pm}} \right)_{\text{HX}}^2 \quad (14)$$

Die oben betrachtete Selektivität ist deshalb nach

$$\frac{D}{\lambda} = (1 + K_{\text{Ass}}) \cdot K_B \left(\frac{\gamma_{\pm}}{\bar{\gamma}_{\pm}} \right)_{\text{HMX}_4}^2 \cdot \left(\frac{\bar{\gamma}_{\pm}}{\gamma_{\pm}} \right)_{\text{HX}}^2 \quad (15)$$

von 3 Grössen abhängig:

(1) der Stärke der Wechselwirkung der MX_4^- -Ionen mit dem Harz, entsprechend K_{Ass} ,

(2) dem Bildungsanteil des Komplexes MX_4^- ,

(3) dem Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten der Elektrolyte HX und HMX_4 in beiden Phasen.

Zum Vergleich von (15) mit den experimentellen Ergebnissen wurden die Daten über die Sorption von Tl(III) aus HCl und HBr benutzt, denn in diesem Fall ist der Bildungsanteil $K_B(X)$ oberhalb einer HBr- bzw. HCl-Konzentration von 0.5 gleich 1 (Lit. 16). Das Produkt aus den Aktivitätskoeffizientenverhältnissen kann man in erster Näherung ebenfalls 1 setzen, da sowohl HBr und HTlBr_4 , als auch HCl und HTlCl_4 starke Säuren sind.

In diesem Fall gilt

$$D/\lambda \approx 1 + K_{\text{Ass}} \quad (16)$$

d.h. bei Werten für $D/\lambda \gg 1$ entspricht die gefundene Selektivität der Stärke der Wechselwirkung der Komplexionen mit dem Austauscher.

In den Systemen Fe(III)-HBr und Fe(III)-HCl ist auf Grund der geringen Komplexstabilität der Bildungsanteil des interessierenden Komplexes FeX_4^- im untersuchten Konzentrationsbereich < 1 und ausserdem eine Funktion der Ligandenkonzentration¹⁶. Deshalb sind diese Systeme zur Untersuchung der Abhängigkeit der

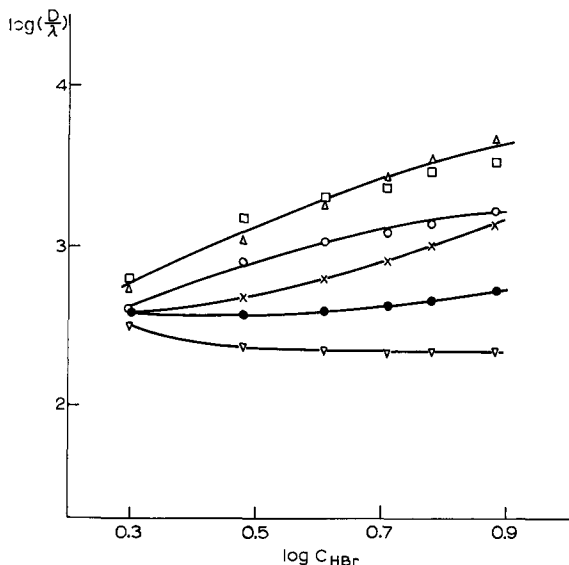


Fig. 9. Selektivität der Sorption von Tl(III) aus HBr durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung. Vernetzungsgrad der Matrix, siehe Fig. 1.

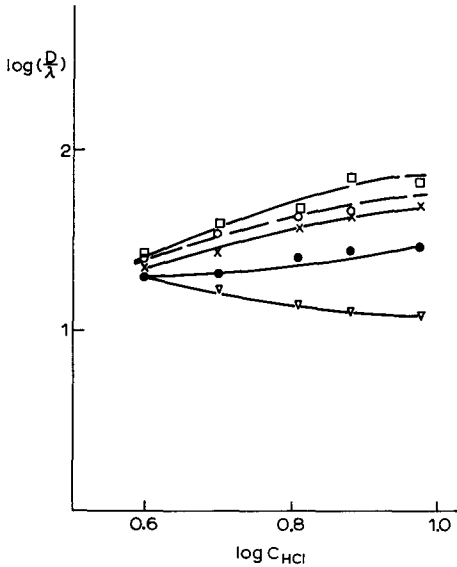


Fig. 10. Selektivität der Sorption von Tl(III) aus HCl durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Vernetzung. Vernetzungsgrad der Matrix, siehe Fig. 1.

Selektivität D/λ von der Konzentration des Grundelektrolyten wenig geeignet. In den Fig. 9 und 10 ist D/λ für die Sorption von Tl(III) an den verschiedenen vernetzten Produkten gegen die Konzentration des Grundelektrolyten dargestellt. Es ergeben sich daraus folgende Befunde.

Die D/λ -Werte für die Systeme Tl(III)–HCl von 12.3 bis 70.4 und die Systeme Tl(III)–HBr von 310 bis 4570 zeigen die beträchtliche Wechselwirkung der Komplexe mit den verschiedenen Harzen. Diese nimmt bei Konzentrationen > 2 mol/l HBr bzw. > 4 mol/l HCl mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Harzes, d.h. mit der Festionendichte ab. Das bestätigt die aus den Verteilungskurven erhaltenen Ergebnisse. Die Unterschiede in der Selektivität der Sorption für die verschieden vernetzten Harze nehmen mit der Konzentration des Grundelektrolyten zu. Bei den Produkten mit 2–8% DVB steigt die Selektivität der Sorption der $TlBr_4^-$ - und $TlCl_4^-$ -Ionen mit der Konzentration des Grundelektrolyten an, während sie bei den Produkten mit 12% und 16% DVB in einem weiten Konzentrationsbereich nahezu konstant ist.

Daraus ergibt sich, dass die Wechselwirkung der $TlBr_4^-$ - und $TlCl_4^-$ -Ionen mit dem Austauscher im Konzentrationsbereich 2–8 mol/l HBr bzw. 4–10 mol/l HCl für die Harze mit $\geq 12\%$ DVB konstant ist. Der Anstieg der Verteilungskurve bei hohen HCl- und HBr-Konzentrationen erfolgt proportional zur Invasion des Grundelektrolyten und ist damit in erster Linie ein Elektrolyteffekt. Im Gegensatz dazu nimmt bei den Harzen mit 2–8% DVB die Wechselwirkung der komplexen Anionen mit dem Austauscher mit der Konzentration des Grundelektrolyten zu. Dies kann man in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen als zunehmende Blockierung der SO_3H -Gruppen bei hohen Elektrolytkonzentrationen deuten, denn bei den Harzen mit 2–6% DVB ändert sich im betrachteten Konzentrationsbereich der HBr die SO_3H -Konzentration von 2–5.8 mÄquiv./g H_2O , die Gesamtelektrolytkonzentration der

Harzphase von 3.3–11.5 mmol/g H₂O. Dabei nimmt die Dissoziation der SO₃H-Gruppe ab.

Im Fall der Harze mit $\geq 12\%$ DVB ist auf Grund der Anfangskonzentration von ≥ 7.3 mÄquiv. SO₃H pro g H₂O bei einer HBr-Konzentration von 2 mol/l die funktionelle Gruppe weitgehend abgeschirmt, was sich z.B. im starken Abfall des Verhältnisses der mittleren Aktivitätskoeffizienten $(\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm})_{\text{HBr}}$ mit der HBr-Konzentration ausdrückt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Zusammenfassend ergibt sich aus den hier beschriebenen Ergebnissen, dass anionische Komplexe von Tl(III) und Fe(III) vom Typ MX₄⁻ (X = Cl, Br) durch sulfonsaure Kationenaustauscher mit Vernetzungsgraden von 2–16% DVB aufgenommen werden. Die Verteilungskoeffizienten nehmen mit dem Vernetzungsgrad des Harzes, d.h. ansteigender Festionendichte ab. Die gleiche Abhängigkeit gilt auch für die Selektivität der Sorption D/λ , die ein Mass für die Stärke der Wechselwirkung der komplexen Anionen mit dem Harz ist.

DANK

Der Autor dankt Frau S. Wittmar für experimentelle Mitarbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Sorption von Tl(III) und Fe(III) aus HCl und HBr durch sulfonsaure Kationenaustauscher mit Vernetzungsgraden von 2–16% Divinylbenzol wird untersucht. Im Konzentrationsbereich 4–8 mol/l HBr und 4–10 mol/l HCl nehmen die Verteilungskoeffizienten mit dem Vernetzungsgrad der Matrix ab. Die gleiche Abhängigkeit wird für die Selektivität der Sorption, d.h. den Quotienten aus dem Volumenverteilungskoeffizienten der Spurenkomponente und dem Donnan-Koeffizienten des Grundelektrolyten beobachtet.

LITERATUR

- 1 K. A. Kraus, D. C. Michelson und F. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3204.
- 2 F. Nelson, T. Murase und K. A. Kraus, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 503.
- 3 F. Nelson und D. C. Michelson, *J. Chromatogr.*, 25 (1966) 414.
- 4 H. Titze und O. Samuelson, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 678.
- 5 G. Pfrepper und Li Tschun Chi, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 594.
- 6 G. Pfrepper, *Z. Chem.*, 13 (1973) 67.
- 7 G. Pfrepper, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 133.
- 8 T. J. Beckmann und M. Lederer, *J. Chromatogr.*, 3 (1960) 498.
- 9 M. Lederer und V. Moscatelli, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 194.
- 10 M. Lederer und L. Ossicini, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 188.
- 11 G. Bagliano, G. Grassini, M. Lederer und L. Ossicini, *J. Chromatogr.*, 14 (1964) 238.
- 12 G. Pfrepper, *J. Chromatogr.*, 116 (1976) 407.
- 13 R. Dybczynski und H. Maleszewska, *Analyst (London)*, 94 (1969) 527.
- 14 N. G. Zaitzeva, Kim Hon Sil und V. A. Chalkin, *Radiokhimija*, 8 (1966) 576.
- 15 V. S. Soldatov, A. I. Pokrovskaja und R. V. Marcinkević, *Zh. Fiz. Khim.*, 46 (1972) 867.
- 16 L. G. Sillen und A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, The Chemical Society, London, 1964.