

Über das Verhalten von Metall-Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen an Anionenaustauschersäulen und seine radiochemische Bedeutung

Von

M. Wald und T. Schönfeld

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Dezember 1957)

Mit Hilfe der radioaktiven Indikatoren ^{210}Pb (Ra D) und ^{210}Bi (Ra E) wurde das Verhalten trägerfreier Mengen des Blei- und des Wismutkomplexes der Äthylendiamintetraessigsäure (H_4Y , ÄDTE) an Säulen des stark basischen Anionenaustauschers Dowex 1 untersucht. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit, mit der die Radioelemente aus der Säule eluiert werden, von der Zusammensetzung und Konzentration der Eluierlösung zeigt, daß die Aufnahme der Metalle in den Austauscher im wesentlichen in Form der Komplexe PbY^{2-} und BiY^- erfolgt. Erwartungsgemäß wird der einwertige Komplex BiY^- bedeutend schwächer vom Austauscher aufgenommen als der zweiwertige Komplex PbY^{2-} . Dieses Verhalten kann zur Trennung der beiden Elemente ausgenützt werden, was für Radiochemie und Analyse von Interesse erscheint. Radiochemische Anwendungsmöglichkeiten der Trennung von Metall-ÄDTE-Komplexen an Anionenaustauschersäulen werden besprochen.

Bei einem großen Teil der für analytische und radiochemische Zwecke ausgearbeiteten Trennungen anorganischer Stoffe an Ionenaustauschersäulen wird Komplexbildung eines oder mehrerer der zu trennenden Ionen herangezogen. Betrachtet man die Trennung von Elementen, die normalerweise als Kationen vorliegen, so ergeben sich vor allem folgende Arten der Verwendung von Komplexbildung: 1. Bei Trennungen an Kationenaustauschern kann der Elutionslösung ein anionischer Komplexbildner zugesetzt werden, der mit einem oder mehreren der Kationen nicht

adsorbierbare (d. h. negativ geladene oder neutrale) Komplexe bildet. Dadurch wird das Verteilungsgleichgewicht für die betreffenden Elemente je nach der Größe des in Komplexform übergeführten Anteiles in Richtung einer schwächeren Aufnahme in den Austauscher verschoben, bzw. kann die Aufnahme durch quantitative Überführung in die Komplexform auch überhaupt verhindert werden (Übersicht s. z. B.^{1, 2}). Bei chemisch ähnlichen Elementen können auch schon verhältnismäßig geringe Unterschiede in den Komplexbildungskonstanten zur Herbeiführung einwandfreier Trennungen ausgenützt werden, nämlich indem man die Eluierflüssigkeit nur langsam durch die Austauschersäule strömen läßt, also durch Chromatographie. 2. Es können spezielle Kationenaustauscher verwendet werden, die ein Ion oder mehrere Ionen durch Komplexbildung (zwischen Austauscher und aufgenommenem Ion) besonders fest binden. Obwohl bei der Herstellung derartiger Austauscher gewisse Erfolge erzielt wurden (Übersicht s.^{3, 4}), ist bis jetzt nur wenig über die Möglichkeit einer praktischen Verwendung bei der Durchführung von Trennungen bekannt. 3. Für Trennungen an Anionenaustauschersäulen werden ein oder mehrere der zu trennenden (gewöhnlich als Kationen vorliegenden) Elemente durch Zugabe anionischer Komplexbildner in Anionen übergeführt. In dieser Form können die Elemente dann vom Austauscher aufgenommen werden. Beim Großteil der bisher beschriebenen Trennmethode dieser Art sind einfache Anionen mit verhältnismäßig schwacher Komplexbildungstendenz eingesetzt worden — und zwar mitunter in sehr großen Konzentrationen. Gut untersucht wurde insbesondere die Aufnahme von Kationen aus Salzsäurelösungen verschiedener Konzentration durch stark basische Anionenaustauscher; es sind bereits die Verteilungsgleichgewichte des Großteils der in Frage kommenden Elemente bekannt^{5, 6}. Die Wirkung kompliziert gebauter Komplexbildner ist hingegen bisher Gegenstand nur weniger Arbeiten gewesen.

Von *Samuelson*⁷ wurde untersucht, wie sich verschiedene Elemente verhalten, wenn ihre Lösungen zitratbeladene Anionenaustauschersäulen durchfließen. Dabei zeigt sich, daß Eisen, Kobalt und Nickel aus ungefähr neutralen Lösungen vom Austauscher aufgenommen

¹ *J. Schubert* in: *F. C. Nachod* (Herausg.) „Ion Exchange, Theory and Application“ New York 1949, S. 178—185.

² *E. Lederer* und *M. Lederer* „Chromatography“, 2nd Ed., Amsterdam 1957, S. 84, 447 ff, 473.

³ *D. K. Hale*, *Research* **9**, 104 (1956).

⁴ *J. R. Millar*, *Chem. & Ind.* **1957**, 606

⁵ *K. A. Kraus* und *F. Nelson*, *Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Genf 1955, Bericht P/837, Bd. 7, S. 113.

⁶ *H. C. Thomas* und *G. R. Frysinger* in *Ann. Rev. Physic. Chem.* **7**, 157 (1956).

⁷ *O. Samuelson*, *Z. Elektrochem.* **57**, 207 (1953).

werden. Auf Grund dieses Verhaltens kann man Alkalimetalle von den genannten Metallen abtrennen und dann auf einfache Weise bestimmen. Nicht aufgenommen werden hingegen Zink und Erdalkalien, da diese Elemente stabile Zitratkomplexe erst bei höherem pH bilden. Durch Einstellung des pH auf höhere Werte kann auch die Aufnahme dieser Elemente durch den Austauscher bewerkstelligt werden⁷. *Nelson* und *Kraus*⁸ zeigten, daß an zitratbeladenen Anionenaustauschersäulen auf Grund der unterschiedlichen Tendenz der Erdalkalimetalle zur Bildung von Zitratkomplexen eine gute chromatographische Trennung dieser Elemente durchgeführt werden kann. Die Elution erfolgt bei pH 7,5; Magnesium, das bedeutend fester gebunden wird, muß jedoch abschließend mit einer wesentlich saureren Lösung eluiert werden. Die wenn auch schwache Komplexbildung der Alkalimetallkationen mit Äthylendiamintetraessigsäure wurde von *Nelson*⁹ zur Grundlage einer chromatographischen Trennung der Elemente dieser Gruppe an einem Anionenaustauscher gemacht. Es wurde eine mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) beladene Anionenaustauschersäule verwendet und mit ÄDTA-Lösungen eluiert^{9a}.

Hier soll über das Verhalten der Blei- und Wismut-Komplexe des ÄDTA an stark basischen Anionenaustauschersäulen berichtet werden, das im Rahmen einer Prüfung der Eignung einiger kompliziert gebauter Komplexbildner für Trennungen an Anionenaustauschersäulen untersucht wurde.

Da vor allem Anwendungsmöglichkeiten in der Radiochemie interessierten, wurden die Versuche mit den Radioelementen ²¹⁰Pb (Radium D) und ²¹⁰Bi (Radium E) trägerfrei durchgeführt. Entsprechend den geringen Stoffmengen wurden bei den hier beschriebenen Versuchen kleine Säulen verwendet (Durchmesser 2 mm, Länge 45 bis 120 mm). Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Versuche können zwanglos in zwei Gruppen eingeteilt werden: einerseits solche, bei denen die Säule vor dem Versuch mit der Elutionslösung ins Gleichgewicht gebracht wurde und auch das Aufsetzen der zu untersuchenden Radioelemente in der Elutionslösung erfolgte; andererseits Versuche, bei denen die Säule mit einer Lösung anderer Zusammensetzung als jene der Elutionslösung vorbehandelt wurde. Bei der ersten Gruppe von Versuchen besteht also während des ganzen Versuchsablaufes entlang der Säule Austauschgleichgewicht für die in größeren Konzentrationen vorliegenden Ionenarten, so daß der Austausch der Ionen der Radioelemente nicht von anderen Austauschvorgängen überlagert wird. Man kann daher sagen, daß

⁸ *F. Nelson* und *K. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 801 (1955).

⁹ *F. Nelson*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 813 (1955).

^{9a} Anmerkung bei der Korrektur: Eine kürzlich erschienene Übersicht enthält eine ausführliche Literaturzusammenstellung derartiger Untersuchungen — *K. A. Kraus* und *F. Nelson*, Ann. Rev. Nuclear Sci. **7**, 31 (1957).

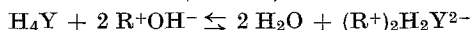
die Versuche dieser Gruppe unter Bedingungen des „allgemeinen Austauschgleichgewichtes“ ablaufen. Genauere Aussagen über das Verhalten der in Mikromengen vorliegenden interessierenden Ionen wird man nur auf Grund derartiger Versuche machen. Vom Standpunkt praktisch durchführbarer Trennungen sind aber beide Gruppen von Versuchen von Interesse.

Arbeitsmethodik

1. Verwendeter Austauscher: Dowex 1-X4, 200—400 mesh (0,075—0,04 mm): stark basischer Anionenaustauscher auf Polystyrolbasis, durch 4% Divinylbenzol vernetzt, mit quartären Ammoniumgruppen.

2. Vorbehandlung des Austauschers: Der Austauscher wurde bei den Versuchen entweder in der Nitratform oder mit ÄDTA beladen eingesetzt. Die Überführung in die Nitratform erfolgt einfach durch wiederholtes Schütteln des ursprünglich in Chloridform vorliegenden Austauschers mit 1 m NaNO_3 , dann einige Male Schütteln mit 0,1 n HNO_3 und anschließendes Auswaschen mit Wasser. Für das Beladen mit ÄDTA können zwei Methoden angewendet werden: Bei der einen wird der in der Chloridform vorliegende Austauscher wiederholt mit 0,1 m Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) geschüttelt, u. zw. bis in der Lösung nach dem Schütteln Chlorid nicht mehr deutlich nachzuweisen ist (Niederschlag von AgCl). Dann wird der Austauscher mit Wasser ausgewaschen. Um über die Form, in der sich das ÄDTA im Austauscher befindet, Aufschluß zu erhalten, werden bei einer kleinen Probe die adsorbierten Ionen mit 3 m Natriumnitrat verdrängt und das freigesetzte ÄDTA maßanalytisch bestimmt. Vergleich mit der Kapazität des Austauschers zeigt, daß das ÄDTA im Austauscher im wesentlichen als H_2Y^{2-} vorliegt.

Die zweite Methode ermöglicht es, die zum Beladen des Austauschers erforderliche ÄDTA-Menge stark herabzusetzen. Der Austauscher wird zuerst durch wiederholtes Schütteln mit 1 m NaOH (oder durch Behandeln mit 1 m NaOH in einer Säule) in die Hydroxydform gebracht. Die Behandlung mit Lauge wird fortgeführt, bis in der Lösung Chloridionen nicht mehr nachgewiesen werden können; anschließend wird die überschüssige Lauge mit Wasser aus dem Austauscher herausgewaschen. An einer Probe des so erhaltenen Austauschers wird dann die Kapazität bestimmt und der Suspension der Hauptmenge des Austauschers Äthylendiamintetraessigsäure (H_4Y) zugesetzt. Die Menge H_4Y wird dabei so bemessen, daß sie — unter Voraussetzung der Aufnahme in der Form H_2Y^{2-} — gegenüber der Kapazität des Austauschers einen Überschuß von etwa 5% aufweist. Dann wird die Suspension der beiden Stoffe (Austauscher und H_4Y) mehrere Stunden geschüttelt. H_4Y ist zwar nur wenig wasserlöslich, die in Lösung gehenden Mengen reagieren aber natürlich mit dem Austauscher (R^+OH^-):



Das in Lösung befindliche H_4Y wird also vom Austauscher aufgenommen, so daß mit Fortschreiten des Prozesses das feste H_4Y verschwindet. Der noch vorhandene Überschuß an festem und gelöstem H_4Y kann abschließend mit Wasser aus dem Austauscher herausgewaschen werden. Eine quantitative Verfolgung des Austauschprozesses zeigt, daß die Aufnahme in den Austauscher, wie oben angenommen, in Form von H_2Y^{2-} erfolgt und daß auch bei Vorliegen überschüssiger fester H_4Y keine merkliche Aufnahme als H_3Y^- eintritt.

3. Die radioaktiven Indikatoren: Das bei den Versuchen eingesetzte Ra-

dium D-Radium E-Gemisch wurde durch Auslaugen einer abgeklungenen Emanationsbirne mit Salpetersäure gewonnen. Für die einzelnen Versuche wurde die hierbei erhaltene trägerfreie Lösung der Radioelemente gewöhnlich in einem Platin- oder Glasschälchen zur Trockene eingedampft und die Radioelemente dann mit der für das Aufsetzen auf die Austauschersäule erwünschten Lösung aufgenommen.

4. Säulen und Meßtechnik: Als Behälter für die eigentliche Säule dienen Glasröhrchen mit einem inneren Durchmesser von 2 mm. Diese wurden mit Hilfe eines kleinen Gummischlauches auf ein oben und unten U-förmig umgebogenes Glaskapillarrohr (innerer Durchmesser 0,9 mm) aufgesetzt. Die Länge des letzteren wurde so bemessen, daß die Austrittsstelle der Flüssigkeit knapp oberhalb des oberen Endes der Austauscherschicht lag. Durch diese Anordnung wurde ein Trockenlaufen der Säule verhindert. Am unteren Ende des Glasröhrchens befand sich ein kleiner Glaswollepfropfen, auf dem die Austauscherschicht ruhte. Der Austauscher wurde mit Flüssigkeit in das Röhrchen gespült und setzte sich dann dort zur gewünschten Säule ab. Auf das Glasröhrchen wurde dann ein stark tulpenförmig erweitertes Rohr aufgesetzt, aus dem die Elutionsflüssigkeit der Säule zufließt. Das Niveau der Flüssigkeit wurde so eingestellt, daß sich die erwünschte Elutionsgeschwindigkeit ergab. Es wurde mit Elutionsgeschwindigkeiten von $0,3\text{--}0,6\text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ (bezogen auf den gesamten Säulenquerschnitt) gearbeitet.

Die Elutionsflüssigkeit tropfte von dem Kapillarrohr ab (typische Tropfengröße 0,075 ml). Es wurden jeweils ein oder mehrere Tropfen in Aluminiumschälchen (Durchmesser 2,6 cm; Verschlüsse von Bierflaschen) aufgefangen, auf deren Boden sich eine kreisförmige, den ganzen Boden bedeckende Filterpapiereinlage befand, die für eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit sorgte. Nach dem Eindunsten der Elutionsflüssigkeit wurden die Aktivitätsmessungen mit Glockenzählrohr direkt an diesen Schälchen durchgeführt. Die Gehalte an ^{210}Pb bzw. ^{210}Bi erhielt man durch Ermittlung der zeitlichen Abhängigkeit der Aktivität. ^{210}Pb ist ein verhältnismäßig langlebiger Betastrahler ($T_{1/2} = 22$ Jahre) mit einer so geringen Strahlungsenergie, daß es bei Messung mit gewöhnlichen Zählrohren nicht nachweisbar ist; seine ebenfalls betaaktive Tochtersubstanz ^{210}Bi zerfällt hingegen verhältnismäßig schnell ($T_{1/2} = 5$ Tage) und sendet ziemlich harte Betastrahlung aus. Wenn man von reinen abgetrennten Radioelementen ausgeht und mit einem Geiger-Zählrohr mißt, zeigt daher der zeitliche Verlauf der Aktivität für ^{210}Bi einfaches exponentielles Abklingen, für ^{210}Pb — auf Grund des Nachwachsens von ^{210}Bi — jedoch einen bei Null beginnenden und einem Sättigungswert zustrebenden Verlauf, wobei der Sättigungswert von der vorliegenden Menge an ^{210}Pb bestimmt wird. Liegt bei Beginn der Messung ein Gemisch der Radioelemente vor, so ergibt sich ein zusammengesetzter Verlauf, der es gestattet, die Mengen der beiden Radioelemente quantitativ nebeneinander zu bestimmen. Sollte die Säule auf das Vorhandensein von Radioelementen geprüft werden, so wurde diese nach beendeter Elution zerlegt. Hierzu wurde das Glasröhrchen in Abschnitte von etwa je 5 mm Länge zerschnitten. Beim Brechen des angeritzten Röhrchens erfolgte eine scharfe Abtrennung des Austauschers an der Bruchstelle. Man spülte dann den Austauscher aus jedem der Röhrchenabschnitte in ein Aluminiumschälchen, trocknete im Vakuum und führte die Aktivitätsmessung an den so erhaltenen Proben durch. Die Genauigkeit dieser Messungen an den Säulenabschnitten war geringer als die der Messungen an der Elutionsflüssigkeit, reichte jedoch für eine Lokalisierung der Radioelemente entlang der Austauschersäule aus.

Versuche an ÄDTA-gesättigten Säulen im „allgemeinen Austauschgleichgewicht“

In einer Gruppe von Versuchen wurde das Verhalten der Pb-ÄDTA- und Bi-ÄDTA-Komplexe an ÄDTA-gesättigten Dowex-1-Säulen untersucht. Damit diese Versuche unter „allgemeinem Austauschgleichgewicht“ ablaufen, dürfen in der Elutionslösung als Anionen nur ÄDTA-Ionen anwesend sein.

Durchführung der Versuche: Säulen 4,5 cm lang, je eine Säule mit 0,001 m, 0,01 m bzw. 0,05 m $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ -Lösung vorgespült, Gemisch der Radioelemente in diesen Elutionslösungen auf die entsprechenden Säulen aufgesetzt und eluiert. Der pH-Wert der Lösungen betrug 4,6—4,7.

Die Versuchsergebnisse sind in *Abb. 1* wiedergegeben. Die Möglichkeit, auf diesem Wege Trennungen von Blei und Wismut durchzuführen, liegt auf der Hand. Die verhältnismäßig große Breite der Elutionsbanden dürfte vor allem auf die geringe Geschwindigkeit zurückzuführen sein, mit der sich Austauschgleichgewichte großer Ionen einstellen.

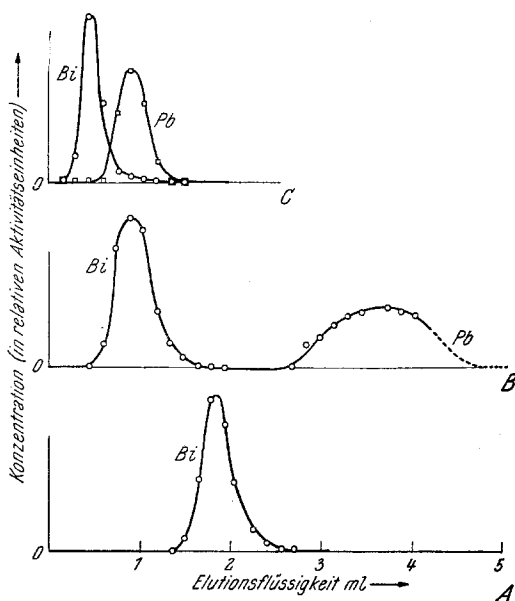
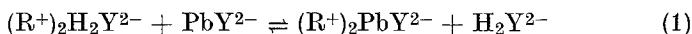


Abb. 1. Elution der Komplexe aus ÄDTA-gesättigten Dowex-1-Säulen. Zusammensetzung der Elutionslösungen — A: $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 0,001 \text{ m}$; B: $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 0,01 \text{ m}$; C: $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 0,05 \text{ m}$. In Versuch A wurde Pb nach Beendigung der Elution (6,5 ml) auf der Säule — mit einer mittleren Verschiebung vom oberen Säulenende von 9 mm — festgestellt

Versuchsergebnisse. Aus jeder Elutionskurve kann man den Verteilungskoeffizienten (D) berechnen, d. h. das im Gleichgewicht auftretende Verhältnis der Volumskonzentration des betreffenden Stoffes im Austauscher zu seiner Volumskonzentration in der Lösung. Andererseits kann man Annahmen über die Natur der austauschenden Ionen machen, daraus die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Zusammensetzung der Elutionslösung ableiten und prüfen, ob diese mit den tatsächlich auftretenden Abhängigkeiten übereinstimmt.

Aussagen über die Natur der adsorbierten Ionen erhält man durch eine quantitative Auswertung der

Bei den Bedingungen unseres Versuches liegt die Annahme nahe, daß Blei bzw. Wismut in Lösung und Austauscher in Form der Ionen PbY^{2-} bzw. BiY^- auftreten. Für die Aufnahme dieser Ionen in einen ÄDTA-gesättigten Anionenaustauscher $[(\text{R}^+)_2\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ gelten die Reaktionsgleichungen



und man kann für die Austauschgleichgewichte unter Vernachlässigung von Änderungen der Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration und Weglassung der Ladungszeichen für die Austauscherphase schreiben^{10, 11}:

$$K_{\text{Pb}} = \frac{[\text{R}_2\text{PbY}] [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{R}_2\text{H}_2\text{Y}] [\text{PbY}^{2-}]} \quad (3)$$

$$K_{\text{Bi}} = \frac{[\text{RBiY}]^2 [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{R}_2\text{H}_2\text{Y}] [\text{BiY}^-]^2} \quad (4)$$

Da unter unseren Versuchsbedingungen die in den Austauscher aufgenommenen Mengen der Ionen PbY^{2-} und BiY^- sehr klein sind, ist $[\text{R}_2\text{H}_2\text{Y}]$ konstant und kann in die Konstante einbezogen werden. Bei geeigneter Wahl der Konzentrationseinheiten gilt $D_{\text{Pb}} = [\text{R}_2\text{PbY}] / [\text{PbY}^{2-}]$ und $D_{\text{Bi}} = [\text{RBiY}] / [\text{BiY}^-]$.

Man erhält also:

$$D_{\text{Pb}} = K'_{\text{Pb}} / [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \quad (5)$$

$$D_{\text{Bi}} = \sqrt{K'_{\text{Bi}} / [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} \quad (6)$$

Aus den Versuchsergebnissen berechnet man D mit Hilfe der für die Verteilungschromatographie allgemein geltenden Formel^{12, 13}:

$$R_F = \frac{W_S}{W_L} = \frac{V_L}{V_D} = \frac{i \cdot V_S}{V_D} = \frac{1}{1 + D \frac{1-i}{i}} \quad (7)$$

bzw.

$$D = \frac{V_D}{V_S (1-i)} \frac{i}{1-i} \quad (8)$$

wobei die einzelnen Zeichen folgende Bedeutung haben: W_L und W_S — Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels bzw. des betreffenden Stoffes in der Austauscherschicht, V_L — Volumen des freien, d. h. außerhalb der Austauscherkörner in der Austauscherschicht eingeschlossenen

¹⁰ H. F. Walton in: F. C. Nachod (Herausg.) „Ion Exchange, Theory and Application“, New York 1949, S. 5.

¹¹ F. Helfferich in: Ullmanns Enzyklopädie techn. Chemie, 3. Aufl., München-Berlin, 1957, 8. Bd., S. 787.

¹² A. J. P. Martin und R. L. M. Synge, Biochem. J. **35**, 1358 (1941).

¹³ E. Lederer und M. Lederer „Chromatography“, 2nd Edition, Amsterdam 1957, S. 104—106.

Lösungsmittels, V_S — Gesamtvolumen der Austauscherschicht (Austauscherphase + freies Lösungsmittel), $i = V_L/V_S$, V_D — Volumen an Lösungsmittel, das durch die Säule geschickt werden muß, um den betreffenden Stoff zum Wiederaustritt aus der Säule zu bringen.

Die Ergebnisse des Versuches sind in *Tab. 1* zusammengestellt. i konnte wegen der Kleinheit der Austauschersäulen nicht genau bestimmt werden. Bei den Berechnungen wurden die Werte $i = 0,40$ und $V_S = 0,141 \text{ cm}^3$ verwendet.

Die erhaltenen Werte stehen also für D_{Pb} im Verhältnis 48,3 : 5,1 : 1 und für D_{Bi} im Verhältnis 6,7 : 2,5 : 1. Auf Grund der oben angenommenen Gleichungen (5) und (6) müßten Werte im Verhältnis 50 : 5 : 1 bzw. $\sqrt{50} : \sqrt{5} : 1$ (7,1 : 2,2 : 1) auftreten. Bei den Werten für D_{Pb} ist also die Übereinstimmung gut, aber auch bei denen für D_{Bi} deutlich, insbesondere wenn man die Ungenauigkeit in der Bestimmung von V_D berücksichtigt. Daher ist die Annahme, daß die eingesetzten Radioelemente in Lösung und Austauscher im wesentlichen in der Form PbY^{2-} bzw. BiY^- vorliegen, als bestätigt anzusehen.

Tabelle 1. Verhalten von Pb-ÄDTA- und Bi-ÄDTA-Komplexen an ÄDTA-gesättigten Säulen

	$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ Mol/Liter	$(V_D)_{\text{Pb}}$ ml	D_{Pb}	K_{Pb}	$(V_D)_{\text{Bi}}$ ml	D_{Bi}	K_{Bi}
A	0,001	32,1 a)	377	0,36	1,77	20,1	0,39
B	0,01	3,41	39,4	0,33	0,71	7,6	0,55
C	0,05	0,72	7,8	0,35	0,31	3,0	0,43

a) Aus der Verschiebung in der Austauschersäule berechnet.

Aus den erhaltenen Werten für D kann man mit Hilfe der Gleichungen (3) bzw. (4) die Gleichgewichtskonstanten der Ionenaustauschprozesse berechnen. Zusätzlich ist hierfür der Wert von $[\text{R}_2\text{H}_2\text{Y}]$ erforderlich. Dieser wird aus dem Gewicht des (trockenen) Austauschers in der Säule (G Gramm), der Kapazität des Austauschers (C Äquivalente pro Gramm trockener Austauscher), dem Säulenvolumen V_S und dem Verhältnis i berechnet:

$$[\text{R}_2\text{H}_2\text{Y}] = \frac{C \cdot G}{2 V_S (1 - i)} \quad (9)$$

Für die vorliegende Versuchsserie ergab sich $[\text{R}_2\text{H}_2\text{Y}] = 1,04$ Mol pro Liter. Die erhaltenen Werte für K_{Pb} (siehe *Tab. 1*) zeigen, daß PbY^{2-} schwächer in den Austauscher aufgenommen wird als H_2Y^{2-} . Dafür sind wohl Unterschiede in Größe und Ladungsverteilung zwischen den beiden Ionen verantwortlich. Eine etwaige Ungenauigkeit im Werte von i beeinflusst die Werte für K_{Pb} nur wenig. Bei K_{Bi} ist die innere Übereinstim-

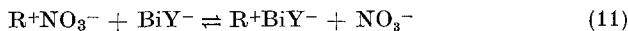
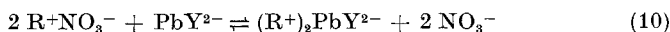
mung der Werte schlechter und eine Beeinflussung durch eine etwaige Ungenauigkeit in i größer. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung zwischen K_{Pb} und K_{Bi} weist daraufhin, daß die wesentlich stärkere Aufnahme von PbY^{2-} ($D_{\text{Pb}} > D_{\text{Bi}}$) vor allem auf die höhere Ladung dieses Ions zurückzuführen ist. Ein quantitativer Vergleich von K_{Pb} und K_{Bi} wäre aber erst nach ausführlicheren Untersuchungen sinnvoll.

Versuche an Nitrat-gesättigten Säulen im „allgemeinen Austauschgleichgewicht“

In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Verhalten der Pb-ÄDTA- und Bi-ÄDTA-Komplexe an Nitrat-gesättigten Dowex-1-Säulen untersucht. Da zur Überführung der geringen Mengen der Radioelemente in die Komplexform ein ÄDTA-Überschuß verwendet werden muß, sind bei derartigen Versuchen auf jeden Fall vier Arten von Anionen zu berücksichtigen, nämlich NO_3^- , H_2Y^{2-} , PbY^{2-} und BiY^- . Durch Auswahl eines möglichst großen Verhältnisses der Konzentration des Nitrats zu der des ÄDTA in der Elutionslösung (mindestens 500:1) wurde erreicht, daß höchstens einige Prozent der Kapazität des Austauschers durch H_2Y^{2-} beansprucht sind und daher bei der Auswertung der Versuche in guter Näherung angenommen werden kann, daß sich der ganze Austauscher in der Nitratform befindet.

Durchführung der Versuche: Säulen 4,7—4,9 cm lang, je eine Säule mit den Elutionslösungen $5 \cdot 10^{-3}$ m $\text{NaNO}_3 + 1 \cdot 10^{-5}$ m $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, $2 \cdot 10^{-2}$ m $\text{NaNO}_3 + 1 \cdot 10^{-5}$ m $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ bzw. $5 \cdot 10^{-2}$ m $\text{NaNO}_3 + 1 \cdot 10^{-5}$ m $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ vorgespült. Gemisch der Radioelemente in diesen Lösungen auf die entsprechenden Säulen aufgesetzt und eluiert. Der pH-Wert der Lösungen betrug 4,9—5,1.

Die Auswertung der Elutionskurven erfolgt analog der im vorigen Abschnitt durchgeführten. Entsprechend den dort angegebenen Gleichungen (1) bis (6) gilt hier:



$$K_{\text{Pb}} = \frac{[\text{R}_2\text{PbY}][\text{NO}_3^-]^2}{[\text{RNO}_3^-]^2 [\text{PbY}^{2-}]} \quad (12)$$

$$K_{\text{Bi}} = \frac{[\text{RBiY}][\text{NO}_3^-]}{[\text{RNO}_3^-][\text{BiY}^-]} \quad (13)$$

$$D_{\text{Pb}} = K'_{\text{Pb}}/[\text{NO}_3^-]^2 \quad (14)$$

$$D_{\text{Bi}} = K'_{\text{Bi}}/[\text{NO}_3^-] \quad (15)$$

Ergebnisse und Auswertung der Versuche sind in *Tab. 2* zusammengestellt.

Tabelle 2

Verhalten von Pb-ÄDTA- und Bi-ÄDTA-Komplexen an NO_3^- -
beladenen Säulen $i = 0,40$; $[\text{RNO}_3] = 2,06 \text{ Mol/Liter}$

Elutionslösung									
	$[\text{NO}_3^-]$ Mol/Liter	$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ Mol/Liter	V_S	$(V_D)_{\text{Pb}}$	D_{Pb}	K_{Pb}	$(V_D)_{\text{Bi}}$	D_{Bi}	K_{Bi}
A	0,005	$1 \cdot 10^{-5}$	0,151	$\sim 223^a$	~ 2500	0,014	3,03	32,8	0,080
B	0,02	$1 \cdot 10^{-5}$	0,154	15,8 ^a	169	0,016	0,86	8,6	0,084
C	0,05	$1 \cdot 10^{-5}$	0,148	2,96	32,7	0,019	0,26	2,3	0,055

^a) Aus der Verschiebung in der Säule berechnet.

Die erhaltenen Werte stehen also für D_{Pb} im Verhältnis 76,4:5,1:1 und für D_{Bi} im Verhältnis 14,2:3,7:1, was mit den aus den Gleichungen (14) und (15) sich ergebenden Verhältnissen 100:6,25:1 bzw. 10:2,5:1 innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen übereinstimmt.

Diese Versuchsreihe kann daher als weitere Bestätigung für die Aufnahme der Radioelemente in Form der Ionen PbY^{2-} und BiY^- angesehen werden. Die für K_{Bi} erhaltenen Werte sagen aus, daß BiY^- bedeutend schwächer in den Austauscher aufgenommen wird als NO_3^- , was in erster Linie auf die beträchtliche Größe des Komplexions zurückzuführen sein dürfte. Ferner zeigt die Versuchsreihe, daß Trennungen, bei denen die Bildung von ÄDTA-Komplexen ausgenutzt wird, auch an Austauschersäulen durchgeführt werden können, die vorwiegend nicht mit ÄDTA beladen sind.

Versuche an ÄDTA-gesättigten Säulen ohne „allgemeines Austauschgleichgewicht“

Schon zu Beginn der Untersuchung der Eignung von ÄDTA-beladenen Anionenaustauschersäulen für radiochemische Trennungen hatte sich gezeigt, daß auch bei Elution der Säulen mit Lösungen, die kein ÄDTA enthalten, gute Trennungen möglich sind. Bringt man z. B. auf eine ÄDTA-beladene Dowex-1-Säule (5,5 cm lang) das Radioelementgemisch ^{210}Pb - ^{210}Bi in 0,1 ml einer 0,001 m HNO_3 und eluiert die Säule mit 0,001 m HNO_3 , so wird Wismut ziemlich schnell hinausgespült, während das Blei auch noch nach vielstündiger Elution in den obersten Schichten der Säule festgestellt werden kann. *Abb. 2* zeigt die Konzentration der Radioelemente in den Eluatfraktionen und Säulenabschnitten dieses Versuches.

Folgende Erklärung für diese Trennung liegt nahe: Die Nitrationen der Elutionslösung verdrängen kleine Mengen H_2Y^{2-} vom Austauscher. Diese reagieren nun unter Komplexbildung (PbY^{2-} und BiY^-) mit den aufgesetzten Radioelementen und die gebildeten Komplexanionen werden vom Austauscher aufgenommen. Die maximale H_2Y^{2-} -Konzentration, die durch die Elutionslösung hervorgerufen werden kann, beträgt $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$. Ein Vergleich mit *Tab. 1* zeigt, daß eine Konzentration dieser Größenordnung wohl eine ziemlich rasche Elution von BiY^- , jedoch nur eine

äußerst langsame Verschiebung von PbY^{2-} entlang einer ÄDTA-beladenen Säule bewirkt. Auch Nitration, das möglicherweise noch entlang der Säule vorhanden ist, wirkt ähnlich (vgl. *Tab. 2*).

Andere Elutionsflüssigkeiten wurden in analoger Weise untersucht. Mit (einfach) destilliertem Wasser wurde ein qualitativ ähnliches Verhalten wie mit 0,001 m HNO_3 beobachtet. Wahrscheinlich wirken in diesem Fall die im Wasser gelösten Bicarbonationen verdrängend.

Setzt man das Radioelementgemisch in 0,001 m NaOH auf und eluiert mit einer solchen Lösung, so erhält man wohl — ähnlich wie in den oben beschriebenen Versuchen — einen ziemlich schnellen Austritt

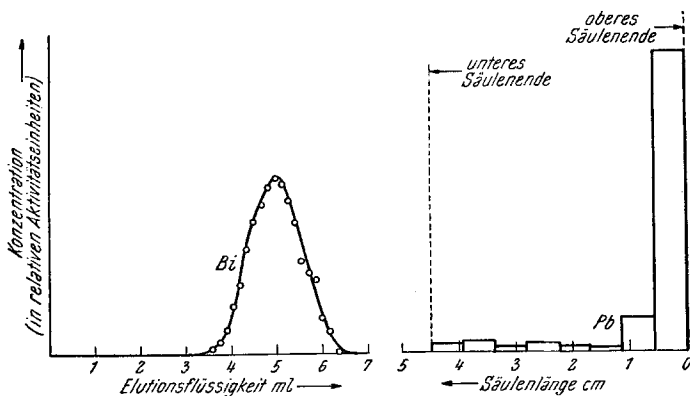


Abb. 2. Trennung der Pb-ÄDTA- und Bi-ÄDTA-Komplexe an einer ÄDTA-gesättigten Dowex-1-Säule bei Elution mit 0,001 m HNO_3 (8,5 ml durchgesetzt)

von Wismut, jedoch zeigte die Untersuchung der Säule, daß in deren obersten Schichten ein beträchtlicher Anteil ($\sim 26\%$) des aufgesetzten Wismuts festgehalten wird. Etwas unterhalb dieser Schicht wurde eine praktisch das ganze Blei enthaltende Schicht festgestellt. Die Teilung des Wismuts in zwei Fraktionen dürfte auf eine Adsorption von Wismut als Radiokolloid zurückzuführen sein, für die auch die Tatsache wesentlich ist, daß von pH-Werten von etwa 10 aufwärts das sehr schwerlösliche Wismuthydroxyd stabiler ist als der Bi-ÄDTA-Komplex¹⁴. Unter den Bedingungen des Versuchs bildet sich nämlich in der obersten Schicht der Säule eine Zone hohen pH's heraus, und zwar einerseits dadurch, daß der Austausch der OH^- -Ionen der Elutionslösung gegen die H_2Y^{2-} -Ionen des Austauschers nicht augenblicklich stattfindet, andererseits dadurch, daß sich mit dem Fortschreiten der Elution auch das Gleichgewicht zu höheren pH-Werten verschiebt. Wismut liegt in 0,001 m NaOH zumindest zu einem großen Teil als radiokolloidales Hydroxyd vor. In dieser Form kann das Wismut am Anionenaustauscher adsorptiv festgehalten wer-

¹⁴ R. Přibil und J. Čáta, Coll. Czech. Chem. Comm. **16**, 391 (1951).

den, wobei es sich nicht um einen Ionenaustauschprozeß handelt¹⁵. In der Zone hohen pH's am Austauscher erfolgt daher wegen der Stabilität der Kolloidteilchen praktisch keine Elution des als Radiokolloid festgehaltenen Wismuts. Jener Teil des Wismuts aber, der nicht in der Zone hohen pH's als Radiokolloid festgehalten wird, verhält sich so wie das Wismut in den anderen Versuchen und wird daher schnell eluiert.

Läßt man das Eluat aus einer ÄDTA-beladenen Säule durch eine NO_3^- -beladene Säule fließen, so wird das aus der ersten Säule eluierte Wismut stark zurückgehalten. Die entsprechenden Versuche wurden in „Doppelsäulen“ angestellt, die aus einer unteren Schicht von NO_3^- -beladenem Dowex 1 und einer oberen Schicht von ÄDTA-beladenem Dowex 1 bestanden, welche durch einen dünnen Glaswollepfropfen getrennt waren. Bei einem der Versuche wurde in folgender Weise vorgegangen: Höhe der beiden Schichten je 4,5 cm; das Radioelementgemisch wurde in 0,001 m HNO_3 aufgesetzt und dann mit 0,001 m HNO_3 eluiert. Auch nach Durchsatz von 25 ml Elutionsflüssigkeit konnte kein Austritt von Radioelementen aus der Doppelsäule festgestellt werden. Aktivitätsmessungen an der zerlegten Säule zeigten, daß sich das Blei in den obersten Teilen der ÄDTA-beladenen Schicht, das Wismut in der NO_3^- -beladenen Schicht — etwa 2 cm unterhalb des oberen Randes dieser Schicht — befand.

Für das Verhalten des Wismuts am unteren Säulenabschnitt (R^+NO_3^-) liegt folgende Erklärung nahe: Aus dem oberen Säulenabschnitt ($\text{R}^+\text{H}_2\text{Y}^{2-}$) tritt eine Lösung mit einer H_2Y^{2-} -Konzentration von etwa $5 \cdot 10^{-4}$ m aus. Das H_2Y^{2-} wird schon in den obersten Schichten des unteren Abschnitts weitgehend gegen NO_3^- ausgetauscht, so daß der untere Säulenabschnitt von einer Lösung durchströmt wird, die der in die „Doppelsäule“ oben eingeführten Elutionslösung (0,001 m NO_3^-) entspricht. Wie man aus *Tab. 1* und *2* entnehmen kann, beträgt aber D für BiY^- an einer R^+NO_3^- -Säule und bei $[\text{NO}_3^-] = 0,001$ m nur etwa ein Fünftel des entsprechenden Wertes für eine $\text{R}^+\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ -Säule und $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 0,0005$ m. Die Elution von BiY^- an der R^+NO_3^- -Schicht geht also dann nur sehr langsam vor sich, d. h. das aus dem oberen in den unteren Säulenabschnitt eintretende Wismut wird am letzteren stark festgehalten. Hierzu könnte möglicherweise noch ein zweiter Effekt beitragen. Falls die Adsorption von H_2Y^{2-} am unteren Säulenabschnitt schon in den obersten Schichten praktisch quantitativ ist, würde der mit H_2Y^{2-} im Gleichgewicht befindliche Komplex BiY^- fortschreitend zerfallen, und die dadurch gebildeten Wismutionen würden unter den in der Säule herrschenden Bedingungen ein Hydroxyd-Radiokolloid bilden, das am Austauscher stark adsorbiert wird¹⁵.

¹⁵ M. Wald und T. Schönfeld (unveröffentlichte Versuche).

Anwendungen in der Radiochemie

Die hier beschriebenen Trennungen nützen vor allem die Ladungsunterschiede zwischen den anionischen ÄDTA-Komplexen von Metallen verschiedener Wertigkeit (Pb^{2+} , Bi^{3+}) aus. Im allgemeinen sind derartige Trennungen auch an Kationenaustauschern möglich, wobei ohne Komplexbildner gearbeitet werden kann. Durch Komplexbildung kann jedoch eine Änderung der Reihung der betreffenden Metalle hinsichtlich des Absolutwertes der Ladungszahl der Ionen, in denen sie vorliegen, erzielt werden. Zum Beispiel ändert sich die Ladungszahl bei Komplexbildung mit ÄDTA für die meisten Metalle um -4 , wodurch die Änderung der Reihung nach der absoluten Ladungszahl in sehr vielen Fällen möglich wird. Durch eine derartige Änderung der Reihung wird die Elutionsreihenfolge entsprechend verändert: Die beim Arbeiten mit Kationenaustauschern stark festgehaltenen Ionen werden bei der Elution in Form anionischer Komplexe aus Anionenaustauschern verhältnismäßig leicht eluiert und umgekehrt.

Für die Radiochemie ist die Möglichkeit einer solchen Umkehr der Elutionsreihenfolge in verschiedenen Fällen von Interesse, insbesondere wenn eine kurzlebige Tochtersubstanz von einer längerlebigen Muttersubstanz wiederholt abgetrennt werden soll (eine solche Abtrennung wird häufig als „Melken“ bezeichnet). In diesen Fällen ist es zweckmäßig, die Muttersubstanz an einem Austauscher adsorbieren zu können, die Tochtersubstanz dort nachwachsen zu lassen und diese dann unter Bedingungen zu eluieren, die die Lage der Muttersubstanz in der Austauscherschicht möglichst unverändert lassen. Die häufigste Zerfallsart ist nun der β -Zerfall, der von einer Zunahme der Kernladungszahl um eine Einheit begleitet wird, d. h. daß die Tochtersubstanz in sehr vielen Fällen eine höhere Wertigkeit als die Muttersubstanz aufweist. Dann ist „Melken“ an einer Kationenaustauschersäule schwierig, hingegen an einer Anionenaustauschersäule — nach Umkehr der Reihung der absoluten Ladungen — leicht durchführbar.

Für viele Anwendungen dürfte die Anwesenheit von Komplexbildnern neben der zu gewinnenden Tochtersubstanz nicht stören, bei Verwendung starker Komplexbildner wie ÄDTA können ihre Mengen sehr klein gehalten werden. Aber auch die Abtrennung oder Zerstörung des Komplexbildners bereitet grundsätzlich keine Schwierigkeit.

Die Möglichkeit, Ionen gleicher Wertigkeit mit Hilfe ihrer ÄDTA-Komplexe an Anionenaustauschern zu trennen, dürfte zumindest dort bestehen, wo die Komplexe unterschiedliche Struktur aufweisen. Diese Frage wird gegenwärtig geprüft.

Der eine von uns (M. W.) dankt Herrn Professor *Dr. J. W. Breitenbach* für die Gewährung eines Arbeitsplatzes am I. Chemischen Institut der Universität Wien und der polnischen Atomenergiebehörde (Biuro Pełnomocnika Rządu dla Spraw Wykorzystania Energii Jądrowej) für ein Stipendium, wodurch ihm die Ausführung der hier beschriebenen Untersuchungen ermöglicht wurde. Herrn Prof. *Dr. E. Broda* danken wir für die Förderung unserer Arbeit. Die Radioelemente wurden uns freundlicherweise vom Institut für Radiumforschung und Kernphysik der Österreichischen Akademie der Wissenschaften zur Verfügung gestellt.