

Über das Verhalten von Metall-Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen an Anionenaustauschersäulen; II. Thorium-Komplexe

Von

M. Wald und T. Schönfeld

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Juni 1958)

Mit Hilfe des Radioelementes ^{234}Th (UX_1) wurde das Verhalten trägerfreier Mengen von Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen des Thoriums an Säulen des stark basischen Anionenaustauschers Dowex 1 untersucht. Die Elutionsgeschwindigkeit des Radioelementes wurde an nitratbeladenen Austauschersäulen und an Austauschersäulen bestimmt, die mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA , H_2Y^{2-}) beladen waren. Durch Versuche mit verschiedenen Elutionslösungen (Änderung von pH, Nitrat- und ÄDTA-Konzentration) wurde die Verteilung der Th-ÄDTA-Komplexe zwischen Lösung und Austauscher näher untersucht. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß im untersuchten pH-Bereich 3,1—8,8 Thorium-ÄDTA-Komplexe mit den Ladungszahlen -1 , -2 und -3 für die Aufnahme in den Austauscher maßgeblich sind. Im Vergleich zu anderen bisher untersuchten Metall-ÄDTA-Komplexen werden die Th-Komplexe sehr stark aufgenommen. Es dürfte sich bei ihnen um Komplexe handeln, die je ein Thoriumion und zwei ÄDTA-Ionen enthalten (ThH_3Y_2^- , $\text{ThH}_2\text{Y}_2^{2-}$ und ThHY_2^{3-}).

Für radiochemische Trennungen ist die besonders starke Aufnahme der Thorium-ÄDTA-Komplexe von Interesse, da sie eine einfache Abtrennung von anderen, ebenfalls ÄDTA-Komplexe bildenden Elementen ermöglicht.

In Fortführung einer früheren Arbeit wurde die Aufnahme von Thorium-ÄDTA-Komplexen durch stark basische Anionenaustauscher untersucht. Ursprünglich geschah dies in der Erwartung, Angaben über die Aufnahme neutraler ÄDTA-Komplexe (ThY) zu erhalten. Die schon

bei den ersten Versuchen beobachtete sehr starke Aufnahme in den Austauscher zeigte jedoch, daß das Adsorptionsverhalten unter unseren Arbeitsbedingungen im wesentlichen durch das Auftreten anionischer Komplexe bestimmt wird. Die erhaltenen Versuchsergebnisse liefern daher vor allem Aussagen über das Verhalten dieser Komplexe.

Arbeitsmethodik

1. Hinsichtlich des Austauschers (Dowex 1-X 4, 200—400 mesh), seiner Vorbehandlung, der Anordnung und des Querschnittes der Austauschersäulen und der Aktivitätsmessung an den Eluat-Fractionen gelten die Angaben unserer früheren Veröffentlichung¹.

2. An der Säule zurückbleibende Radioelemente wurden durch Abtasten der Säule (im Glasröhrchen) mit einem Glocken-Zählrohr festgestellt, das mit einer Schlitzblende aus Blei versehen war (Spaltbreite etwa 2 mm).

3. Das Radioelement Thorium 234 (UX₁) wurde aus Uranylнитrat nach der von *Dyrssen*² angegebenen Methode trägerfrei abgetrennt. Der bei dieser Methode nach dem Entfernen von Oxalsäure durch Sublimation verbleibende uranfreie Thorium-Rückstand wurde mit Salpetersäure aufgenommen und die so erhaltene Lösung des ²³⁴Th wieder zur Trockene eingedampft. Dieser Rückstand wurde dann mit der Elutionslösung aufgenommen.

²³⁴Th (Halbwertszeit 24,1 Tage) ist ein β -Strahler mit der sehr geringen maximalen Energie von 0,19 MeV; die Strahlung des Radioelementes wird daher auch mit dünnfenstrigen Zählrohren nur mit geringer Ausbeute gemessen. Das Produkt seines radioaktiven Zerfalls, ²³⁴Pa (UX₂), ist jedoch ebenfalls β -aktiv und zwar mit einer Halbwertszeit von 1,17 Min. und einer max. Strahlungsenergie von 2,3 MeV. In etwa 10 Min. bildet sich also aus dem ²³⁴Th die Gleichgewichtsmenge ²³⁴Pa nach, so daß für die Bestimmung des ²³⁴Th die gut meßbare β -Strahlung des ²³⁴Pa herangezogen werden kann. (Das Kernisomere UZ des ²³⁴Pa wird nur in sehr geringer Menge gebildet und braucht daher hier nicht berücksichtigt zu werden.)

4. Nach mehrmaligem Schütteln mit der Lösung, die in dem betreffenden Versuch für die Elution vorgesehen war, wurde der Austauscher zur Bildung der Säule in das Röhrchen gespült. Die Länge der Säulen betrug 6—13 cm. Die Säulen wurden dann noch mit der Elutionslösung vorgespült, ²³⁴Th in der entsprechenden Elutionslösung aufgesetzt und eluiert. Alle hier berichteten Elutionsversuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Aus dem Zeitpunkt des Auftretens des ²³⁴Th im Eluat bzw. aus seiner Verschiebung in der Säule wurden die Verteilungskoeffizienten D (Verhältnis der Volumskonzentrationen in Austauscher und Lösung) für Thorium nach den bekannten Formeln^{1, 3} und unter der Annahme $i = 0,4$ (vgl.¹) berechnet.

Elutionsversuche

Eine Gruppe von Elutionsversuchen wurde an ÄDTA-gesättigten Säulen durchgeführt. Die Elutionslösungen enthielten zur Gewährleistung des „allgemeinen Austauschgleichgewichtes“ (vgl. ¹) nur ÄDTA, und

¹ *M. Wald* und *T. Schönfeld*, *Mh. Chemie* **89**, 189 (1958).

² *D. Dyrssen*, *Svensk Kem. Tidskr.* **62**, 153 (1950).

³ *A. J. P. Martin* und *R. L. M. Synge*, *Biochem. J.* **35**, 1358 (1941).

zwar in einer Konzentration zwischen 0,01 m und 0,1 m. Der pH-Wert der Elutionslösungen betrug 4,7. Die aus den Versuchen berechneten Verteilungskoeffizienten für Th — d. h. für die Th-ÄDTA-Komplexe —

sind aus Abb. 1 ersichtlich. Abb. 1 und 2 enthalten zum Vergleich auch die in unserer früheren Arbeit ermittelten Werte für Pb-ÄDTA- und Bi-ÄDTA-Komplexe.

An weitgehend nitratgesättigten Säulen wurden Elutionsversuche bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, und zwar bei pH 3,1, 4,7, 7,5 und 8,8. Auf Grund der Vorbehandlung des Austauschers und der Zusammensetzung der Elutionslösungen wurden in den Zonen des Austauschers, in denen sich die Elution des ^{234}Th abspielte, höchstens einige Prozente der Kapazität des Austauschers durch ÄDTA beansprucht. Für die Auswertung der Ergebnisse konnte daher angenommen werden, daß die aufgenommenen Metallkomplexe gegen Nitrationen austauschen. Die Elutionslösungen enthielten meistens $5 \cdot 10^{-4}$ Mol, in einigen Fällen $1 \cdot 10^{-3}$ Mol ÄDTA pro Liter. Bei jedem der angeführten pH-Werte wurde die Elution für mindestens zwei Nitratkonzentrationen untersucht. Die auf Grund der Versuchsergebnisse an nitratbeladenen Säulen berechneten Verteilungskoeffizienten sind in Abb. 2 wiedergegeben.

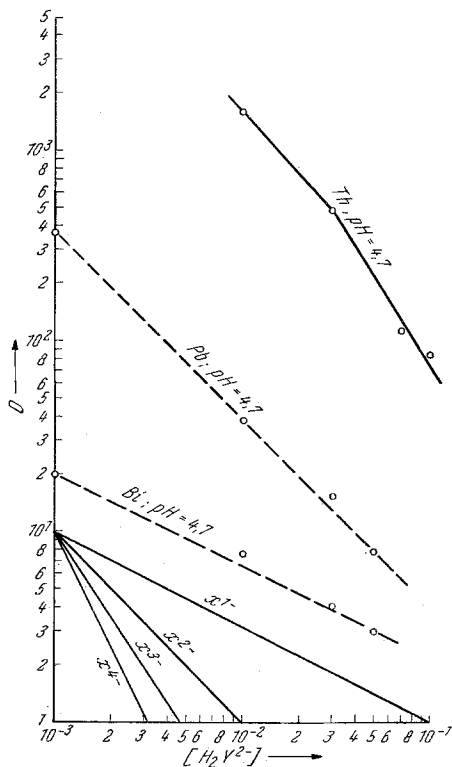


Abb. 1. Verteilungskoeffizienten von Thorium (^{234}Th) zwischen ÄDTA-beladenem Dowex-1 und ÄDTA-Lösungen

Diskussion der ermittelten Verteilungskoeffizienten

Da Thorium eine sehr starke Tendenz zur Bildung von ÄDTA-Komplexen zeigt⁴, ist es klar, daß es sich bei den anionischen Formen des Thoriums, die seine Aufnahme in den Austauscher bewirken, um solche Komplexe handelt. Für das Auftreten derartiger Komplexe bieten sich

⁴ G. Schwarzenbach, R. Gut und G. Anderegg, Helv. Chim. Acta **37**, 937 (1954).

in erster Linie zwei Möglichkeiten der Erklärung: Es könnte sich bei diesen Komplexen entweder um Hydroxo-Komplexe [Zusammensetzung: $\text{Th}(\text{OH})\text{Y}^-$, $\text{Th}(\text{OH})_2\text{Y}^{2-}$] oder um „1:2-Komplexe“ handeln, d. h. um Komplexe, die je ein Ion Thorium und zwei Ionen ÄDTA enthalten.

Das Auftreten von Komplexen der Zusammensetzung ThY ist nach verschiedenen Methoden nachgewiesen worden und scheint in jeder Weise gesichert⁴⁻⁸. Hinweise auf die Bildung von „1:2-Th-ÄDTA-Komplexen“ haben sich bis jetzt nur bei der potentiometrischen Titration von Gemischen

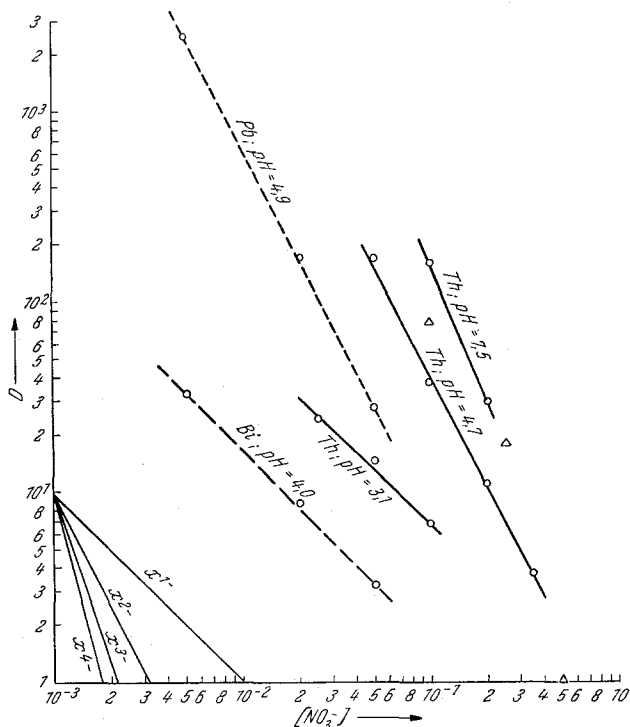


Abb. 2. Verteilungskoeffizienten von Thorium (^{232}Th) zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen (Δ = Werte bei pH 8,8)

eines Thoriumsalzes und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (im Molverhältnis 1:2) mit NaOH ergeben⁵. Andere Untersuchungen haben nicht zu Hinweisen auf die Bildung solcher Komplexe geführt^{4, 6-8}. Eine Betrachtung der Methoden und Ergebnisse dieser Arbeiten — insbesondere der sich der Hochfrequentitration bedie-

⁵ M. J. Cabell, *Analyst* **77**, 859 (1952).

⁶ H. Brintzinger, H. Thiele und U. Müller, *Z. anorg. Chem.* **251**, 285 (1943).

⁷ R. Hara und Ph. West, *Anal. Chim. Acta* **13**, 189 (1955).

⁸ D. I. Rjabtschikow und W. K. Bjelajewa, *J. analyt. Chem. (UdSSR)* **12**, 166 (1957).

nenden Untersuchungen^{7, 8} — zeigt, daß sie kaum Hinweise auf die Existenz von 1:2-Komplexen liefern konnten, daß sie also nicht als Beweis gegen die Existenz solcher Komplexe angesehen werden können.

Das Auftreten von Komplexen der Zusammensetzung Th(OH)Y^- ist eindeutig nachgewiesen worden. So ist es gelungen, Natrium- und Ammoniumsalze dieses Komplexes durch Fällung abzuscheiden⁸. (Auch hieraus ergibt sich kein Beweis gegen das Auftreten von 1:2-Komplexen, da anscheinend nicht der Versuch gemacht wurde, Abscheidungen dieser Art bei ÄDTA-Überschuß durchzuführen.) Für das Auftreten des Hydroxo-Komplexes spricht auch die potentiometrische Titration von Gemischen eines Thoriumsalzes und $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (im Molverhältnis 1:1) mit NaOH ⁵. Die Titrationsversuche ergeben, daß ThY [oder besser $\text{ThY(H}_2\text{O)}_n$ — vgl.⁹] als schwache Säure mit $\text{pK} = 6,7$ angesehen werden kann.

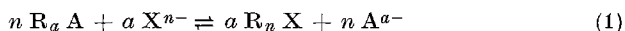
Unsere Ergebnisse weisen nun darauf hin, daß die Aufnahme des Th in den Austauscher in Form von 1:2-Komplexen erfolgt. Hierzu seien die Werte für die Aufnahme des Thoriums in den nitrat-beladenen Austauscher bei $\text{pH} = 3,1$ betrachtet. Wie weiter unten ausgeführt wird, zeigen diese Werte, daß für die Aufnahme in den Austauscher bei diesem pH-Wert vor allem einwertige Komplexe verantwortlich sind. Man kann nun zeigen, daß Hydroxo-Komplexe hierfür kaum in Frage kommen. Nimmt man für ThY den erwähnten pK-Wert von 6,7 an, so ergibt sich, daß bei $\text{pH} = 3,1$ nur 0,025% des Thoriums als Th(OH)Y^- , der Rest als ThY vorliegt. Mit Hilfe der im folgenden abgeleiteten Gleichung (10) und der Annahme, daß der Neutralkomplex ThY einen Verteilungskoeffizienten von 1 aufweist, kann man dann zeigen, daß die tatsächlich erhaltene Neigung der $\log D$ - $\log [\text{NO}_3^-]$ -Kurve bei $\text{pH} = 3,1$ (siehe Abb. 2) nur möglich wäre, wenn Th(OH)Y^- rund 600mal stärker in den Austauscher aufgenommen wird als NO_3^- , d. h. wenn gelten würde:

$$\frac{[\text{RTh(OH)Y}][\text{NO}_3^-]}{[\text{RNO}_3][\text{Th(OH)Y}^-]} > 600$$

Da derartig große Unterschiede in der Aufnahme von Ionen gleicher Wertigkeit in einen Austauscher aber kaum möglich sind, ist anzunehmen, daß 1:2-Komplexe für die Aufnahme verantwortlich sind.

Die in unseren Versuchen erhaltenen Ergebnisse können zu Aussagen über die Ladungszahl der für die Aufnahme in den Austauscher maßgeblichen Th-ÄDTA-Komplexe herangezogen werden.

Einfache Beziehungen gelten, wenn das in unwägbarer Menge vorliegende Radioelement, hier also das Thorium, in Lösung und Austauscher nur in Form eines bestimmten Komplexes vorkommt. Bezeichnet man diesen Komplex mit X^{n-} und die in großer Menge vorliegenden Anionen, gegen die Austausch erfolgt, mit A^{a-} , so kann für die Austauschprozesse allgemein geschrieben werden:



⁹ G. Schwarzenbach und H. Ackermann, Helv. Chim. Acta **30**, 1798 (1947).

In verdünnten Lösungen gilt für die Austauschgleichgewichte ein Massenwirkungsausdruck:

$$K = \frac{[\text{R}_n\text{X}]^a \cdot [\text{A}^{a-}]^n}{[\text{R}_a\text{A}]^n \cdot [\text{X}^{n-}]^a} \quad (2)$$

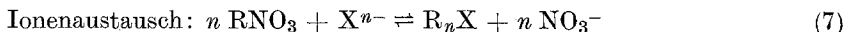
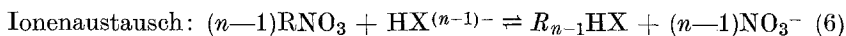
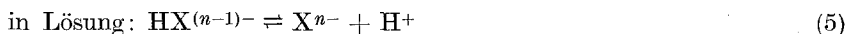
Da $[\text{R}_a\text{A}]$ unter den Versuchsbedingungen praktisch als konstant betrachtet werden kann, ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten D , der durch das Verhältnis der Radioelementkonzentration in Austauscher und Lösung definiert ist:

$$D = [\text{R}_n\text{X}] / [\text{X}^{n-}] = K' [\text{A}^{a-}]^{-n/a} \quad (3)$$

Die Neigung der in einem $\log D$ - $\log [\text{A}^{a-}]$ -Diagramm erhaltenen Kurve gibt daher die Ladungszahl des in unwägbarer Menge vorliegenden Komplexes des Radioelementes an:

$$d \log D / d \log [\text{A}^{a-}] = -n/a \quad (4)$$

Die beobachtete starke pH-Abhängigkeit von D (siehe Abb. 2) weist jedoch darauf hin, daß das Thorium unter den Bedingungen unserer Versuche im allgemeinen nicht in Form nur eines Komplexes, sondern meistens in zwei, unter Umständen sogar in mehreren verschiedenen Komplexen vorliegt, zwischen denen Säure-Basen-Gleichgewichte bestehen. Die Aufnahme in den Austauscher kann dann in erster Näherung als Überlagerung der Austauschprozesse der einzelnen miteinander im Gleichgewicht befindlichen Ionenarten beschrieben werden. Als Ausgangspunkt für die Diskussion der Versuchsergebnisse sei hier gezeigt, wie der Verteilungskoeffizient für die Aufnahme in den nitratbeladenen Austauscher beim Vorliegen von zwei Komplexen, die in Lösung miteinander im Säure-Basen-Gleichgewicht stehen, durch Zusätze von NaNO_3 beeinflußt wird. Bezeichnet man die beiden Komplexe mit X^{n-} und $\text{HX}^{(n-1)-}$, so können die zu berücksichtigenden Gleichgewichte in folgender Weise geschrieben werden:



Für diese Prozesse können in der üblichen Weise Ausdrücke für Gleichgewichtskonstanten geschrieben werden, die im folgenden mit K_D , K_{HX} und K_X bezeichnet werden. Das Konzentrationsverhältnis $[\text{X}^{n-}] / [\text{HX}^{(n-1)-}]$ ist durch den pH-Wert bestimmt und sei mit C bezeichnet ($C = K_D[\text{H}^+]^{-1}$). Dann ergibt sich:

$$D = \frac{[\text{R}_{n-1}\text{HX}] + [\text{R}_n\text{X}]}{[\text{HX}^{(n-1)-}] + [\text{X}^{n-}]} = \frac{1}{[\text{HX}^{(n-1)-}] + [\text{X}^{n-}]} \left(K_{\text{HX}} \frac{[\text{RNO}_3]^{n-1}}{[\text{NO}_3^-]^{n-1}} [\text{HX}^{(n-1)-}] + K_X \frac{[\text{RNO}_3]^n}{[\text{NO}_3^-]^n} [\text{X}^{n-}] \right) = \frac{1}{1 + C} \frac{[\text{RNO}_3]^{n-1}}{[\text{NO}_3^-]^{n-1}} \left(K_{\text{HX}} + CK_X \frac{[\text{RNO}_3]}{[\text{NO}_3^-]} \right) \quad (8)$$

Für die Beziehung zwischen D und $[\text{NO}_3^-]$ ergeben sich daher zwei Grenzfälle. Ist $K_{\text{HX}} > C K_{\text{X}}[\text{RNO}_3] / [\text{NO}_3^-]$ so wird D proportional zu $[\text{NO}_3^-]^{1-n}$, bei einem umgekehrten Verhältnis der beiden Größen wird D proportional zu $[\text{NO}_3^-]^{-n}$. Bei einer Darstellung der Beziehung (8) im $\log D$ - $\log [\text{NO}_3^-]$ -Diagramm erhält man daher zwei Gerade, die durch einen gekrümmten Kurvenabschnitt miteinander verbunden sind. Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung einer solchen Kurve für den Fall $n = 2$. Im Bereich großer Werte von $[\text{NO}_3^-]$ entspricht die Neigung der Kurve ($d \log D / d \log [\text{NO}_3^-]$) der Ladungszahl des Komplexes $\text{HX}^{(n-1)-}$, bei kleinen $[\text{NO}_3^-]$ -Werten der Ladungszahl des Komplexes X^{n-} . Es sei auch vermerkt, daß das Radioelement im Austauscher im ersten Grenzfall fast nur in der Form $\text{HX}^{(n-1)-}$, im zweiten Grenzfall fast nur in der Form X^{n-} vorliegt.

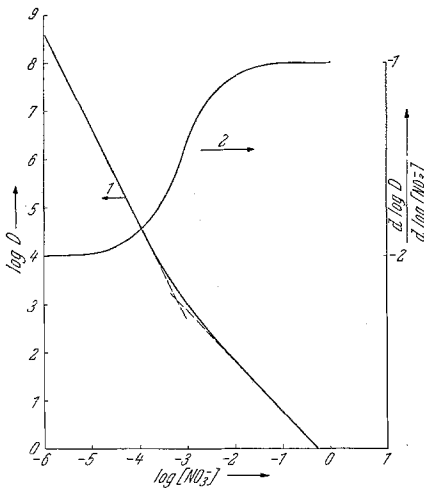


Abb. 3. Schematische Darstellung der Aufnahme eines Radioelementes in einen Anionenaustauscher, wenn dieses in Lösung in Form von zwei Komplexen vorliegt, die miteinander im Säure-Basen-Gleichgewicht stehen

Kurve 1: Beziehung zwischen D und $[\text{NO}_3^-]$ [Gleichung 8] für $n = 2$; $K_{\text{HX}} = 0,30$; $K_{\text{X}} = 0,10$;
 $C = 1,05 \cdot 10^{-3}$

Kurve 2: $\frac{d \log D}{d \log [\text{NO}_3^-]}$ als Funktion von $[\text{NO}_3^-]$ [Gleichung 9]; Werte wie bei Kurve 1

Gleichung (8) zeigt, daß bei einem bestimmten pH-Wert und über einen großen Bereich der Nitratkonzentration vorgenommene Bestimmungen des Verteilungskoeffizienten zu Zahlenwerten für n , $K_{\text{HX}} / (1 + C)$ und $C \cdot K_{\text{X}} / (1 + C)$ führen sollten. Da $C = K_D[\text{H}^+]^{-1}$, würde eine Bestimmung von D in Abhängigkeit von $[\text{NO}_3^-]$ bei mehreren, im entsprechenden pH-Bereich liegenden pH-Werten zu gesonderten Werten von C (oder K_D), K_{HX} und K_{X}

führen. Solche Ermittlungen sind natürlich nur möglich, wenn die Gleichungen (5)—(7) und die für sie angenommenen Massenwirkungsausdrücke eine genaue Beschreibung der Gesamtheit der ablaufenden Prozesse unter allen angewendeten Versuchsbedingungen darstellen.

Wegen der bei höheren Nitratkonzentrationen zu erwartenden Abweichungen von den einfachen Gesetzmäßigkeiten und wegen der begrenzten Genauigkeit der Bestimmungen von D sind derartige Ermittlungen mit Schwierigkeiten verbunden und wurden daher in unseren Versuchen nicht unternommen. Die erhaltenen Werte für D können jedoch zu Aussagen über die Ladungszahl der Komplexe bei verschiedenen pH-Werten herangezogen werden. Hierzu muß vor allem abgeschätzt werden, ob

die sich aus den Versuchsdaten ergebenden Neigungen $d \log D / d \log [\text{NO}_3^-]$ (oder eventuell $d \log D / d \log [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$) dem einen oder dem anderen der beiden Grenzfälle entsprechen, ob also neben dem Komplex, der die durch die Neigung gegebene Ladungszahl aufweist, auch Komplexe mit einer um 1 höheren oder einer um 1 niedrigeren Ladungszahl vorliegen. Zur Erleichterung solcher Betrachtungen kann man einen allgemeinen Ausdruck für jene $[\text{NO}_3^-]$ -Konzentration ableiten, bei der die Neigung der $\log D$ - $\log [\text{NO}_3^-]$ -Kurve den Wert $0,5 - n$ hat.

$$\frac{d \log D}{d \log [\text{NO}_3^-]} = - \frac{(n-1) K_{\text{HX}} + n \frac{[\text{RNO}_3]}{[\text{NO}_3^-]} C \cdot K_{\text{X}}}{K_{\text{HX}} + \frac{[\text{RNO}_3]}{[\text{NO}_3^-]} C \cdot K_{\text{X}}} \quad (9)$$

Setzt man diese Neigung gleich $0,5 - n$, so ergibt sich

$$C \cdot K_{\text{X}} / K_{\text{HX}} = [\text{NO}_3^-] / [\text{RNO}_3] \quad (10)$$

Man kann nun annehmen, daß die jeweils höchste oder niedrigste Konzentration des untersuchten Bereiches — auf Grund der Ungenauigkeit der Beobachtung — bereits dem gekrümmten Kurvenstück angehört, jedoch die Neigung bei diesen Punkten vom Wert $-n$ bzw. $1 - n$ um höchstens 0,15 abweicht. Dann läßt sich mit Hilfe von Gleichung (9) (graphische Darstellung in Abb. 3) zeigen, daß jener Wert von $[\text{NO}_3^-]$, bei dem frühestens eine Änderung der Neigung um 0,5 möglich ist, sich um einen Faktor von rund 5 vom letzten untersuchten $[\text{NO}_3^-]$ -Wert unterscheidet. Setzt man den so erhaltenen $[\text{NO}_3^-]$ -Wert in die Gleichung (10) ein, so erhält man maximale bzw. minimale Werte für $C \cdot K_{\text{X}} / K_{\text{HX}}$.

Es sei nun zuerst die Kurve für $\text{pH} = 4,7$ (Abb. 2) betrachtet, die eine Neigung von genau -2 aufweist und daher das Vorhandensein von Komplexen der Ladungszahl -2 anzeigt. Zu prüfen ist, ob bei $[\text{NO}_3^-] < 0,05$ ein Übergang zu einer Neigung -3 oder bei $[\text{NO}_3^-] > 0,35$ ein Übergang zu einer Neigung -1 zu erwarten ist. Hierzu setzt man in die Gleichung (10) zur Prüfung auf die Anwesenheit eines Komplexes mit der Ladung -3 $[\text{RNO}_3] / [\text{NO}_3^-] = 200$ ($[\text{RNO}_3] = 2,06$; vgl.¹⁾), zur Prüfung auf die Anwesenheit eines Komplexes mit der Ladung -1 $[\text{RNO}_3] / [\text{NO}_3^-] = 1,2$ ein. Man erhält also im ersten Fall $C \cdot K_{\text{X}} / K_{\text{HX}} < 5 \cdot 10^{-3}$, im zweiten Fall $C \cdot K_{\text{X}} / K_{\text{HX}} > 0,8$. Da nach unseren Beobachtungen $K_{\text{X}} / K_{\text{HX}}$ gewöhnlich zwischen 0,2 und 0,6 liegt, sagen diese Werte aus, daß bei $\text{pH} = 4,7$ in Lösung neben dem zweiwertigen Th-ÄDTA-Komplex kaum ein dreiwertiger, möglicherweise jedoch ein einwertiger Komplex vorliegt und zwar in Konzentrationen, die die Konzentration des zweiwertigen Komplexes erreichen könnten.

Die $\log D$ - $\log [\text{NO}_3^-]$ -Kurve für $\text{pH} = 3,1$ besitzt eine Neigung von

nahe -1 und zeigt daher das Vorhandensein von Komplexen der Ladung -1 an. Diese Kurve kann in analoger Weise wie oben auf das Vorhandensein von Komplexen mit anderer Ladungszahl geprüft werden. Auch in diesem Fall zeigt sich, daß Komplexe mit einer höheren Ladungszahl in Lösung höchstens in sehr geringer Menge vorliegen können; hingegen ist es möglich, daß ungeladene Komplexe in größerer Konzentration vorhanden sind.

Die $\log D$ - $\log [\text{NO}_3^-]$ -Kurve für $\text{pH} = 7,5$ zeigt eine Neigung von $-2,4$. Daraus und mit Hilfe der Gleichungen (8) bzw. (10) kann man ersehen, daß bei diesem pH das Thorium noch vorwiegend in Form des Komplexes mit Ladung -2 vorliegt, jedoch bereits beträchtliche Mengen eines Komplexes mit Ladung -3 vorhanden sind.

Auf Grund der Ergebnisse bei $\text{pH} = 7,5$ wäre für $\text{pH} = 8,8$ ein weiteres Ansteigen der Werte für D und eine Zunahme der Neigung der $\log D$ - $\log [\text{NO}_3^-]$ -Kurve zu erwarten gewesen. Die tatsächlich gefundenen Werte stimmen damit jedoch nicht überein, so ist D bei $\text{pH} = 8,8$ und $[\text{NO}_3^-] = 0,1$ bedeutend geringer als bei $\text{pH} 7,5$ und gleicher Nitratkonzentration. Die Vermutung lag nahe, daß bei dieser weiteren Erhöhung des pH -Wertes auch Hydrolyse auftritt, daß also Th-ÄDTA-Hydroxo-Komplexe, Thorium-Hydroxo-Komplexe (ohne ÄDTA) (vgl.¹⁰) oder radiokolloidales Thoriumhydroxyd gebildet wird. Eine qualitative Bestätigung dieser Vermutung brachte ein einfacher Versuch: Teile einer Lösung mit den Konzentrationen $5 \cdot 10^{-2}$ m $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ und $1,6 \cdot 10^{-3}$ m $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ wurden mit NaOH auf verschiedene pH -Werte eingestellt. Während die auf $\text{pH} = 7,5$ gebrachte Lösung überhaupt klar blieb, zeigte die Lösung mit $\text{pH} = 8,8$ nach einigen Stunden eine schwache Trübung.

Die Versuche an den NO_3^- -beladenen Säulen ergeben also, daß sich die Th-ÄDTA-Komplexe — unter der Annahme, daß es sich um 1:2-Komplexe handelt — in folgender Weise ineinander umwandeln: ThH_3Y_2^- wandelt sich im Bereich $\text{pH} \sim 4$ in $\text{ThH}_2\text{Y}_2^{2-}$ um (d. h. $\text{pK} \sim 4$), $\text{ThH}_2\text{Y}_2^{2-}$ in ThHY_2^{3-} im Bereich $\text{pH} 7-8$ (d. h. $\text{pK} \sim 7-8$).

Eine gewisse Schwierigkeit ergibt sich bei der Diskussion der Verteilungskoeffizienten an den ÄDTA-beladenen Säulen ($\text{pH} = 4,7$) (vgl. Abb. 1). Die Neigung der $\log D$ - $\log [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ -Kurve zwischen den Werten bei $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2}$ und $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 3 \cdot 10^{-2}$ ist fast genau -1 , d. h. sie zeigt eine Ladungszahl von -2 an, zwischen den Werten $[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 3 \cdot 10^{-2}$ und den höheren ÄDTA-Konzentrationen tritt jedoch eine Neigung von $-1,5$ auf, die einer Ladungszahl von -3 entspricht. Wir neigen zur Annahme, daß die Werte bei den niedrigeren ÄDTA-Konzentrationen, die auch mit den Ergebnissen an den NO_3^- -Säulen übereinstimmen, die Ladungszahl richtig angeben und daß bei den höheren ÄDTA-Konzentrationen zusätzliche Effekte auftreten, die durch das einfache Modell nicht erfaßt werden und die besonders bei den Th-ÄDTA-Komplexen eine Rolle spielen, möglicherweise wegen deren beträchtlicher Größe.

¹⁰ S. Hietanen, Acta Chem. Scand. 8, 1626 (1954).

Anwendung für radiochemische Trennungen

Für radiochemische Trennungen bietet vor allem die im Vergleich zu den ÄDTA-Komplexen anderer Metalle sehr starke Aufnahme der Th-ÄDTA-Komplexe durch Anionenaustauscher Interesse. Beispielsweise kann ein Gemisch der Radioelemente ^{234}Th , ^{210}Pb und ^{210}Bi sowohl an nitratbeladenen wie an ÄDTA-beladenen Säulen vollkommen scharf getrennt werden, wobei das Thorium unter den für die Elution von Pb und Bi geeigneten Bedingungen (in unseren Versuchen für nitratbeladene Säulen $[\text{NaNO}_3] = 0,05$, für ÄDTA-beladene Säulen $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}] = 0,03$) so stark vom Austauscher festgehalten wird, daß für seine Elution Lösungen bedeutend höherer Konzentration verwendet werden müssen. Wie Untersuchungen über das Verhalten von Strontium- und Yttrium-ÄDTA-Komplexen an Anionenaustauschersäulen¹¹ zeigen, kann Thorium in ähnlicher Weise auch von Erdalkalimetallen und Seltenen Erden abgetrennt werden.

Vorläufig ohne Erfolg blieben Versuche, die starke Aufnahme des Thoriums für eine Trennung $^{234}\text{Th} - ^{234}\text{Pa}$ ($\text{UX}_1 - \text{UX}_2$) auszunützen. ^{234}Th wurde in Form des ÄDTA-Komplexes an einer kleinen Menge Dowex 1 (Nitrat-Form) adsorbiert, die dann nach der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes $^{234}\text{Th} - ^{234}\text{Pa}$ mit NO_3^- -ÄDTA-Lösungen geschüttelt wurde ($[\text{NO}_3^-] = 0,05 - 0,15$, $[\text{Y}] = 0,001$); jedoch konnte auch bei Anwendung verschiedener pH-Werte kein Übertritt von ^{234}Pa in die Lösung beobachtet werden. Offenbar bildet Protactinium keine 1:1-ÄDTA-Komplexe oder sind derartige Komplexe unter den im Austauscher herrschenden Bedingungen nicht stabil, so daß das Protactinium durch Hydrolyse in Formen übergeht, die vom Austauscher zurückgehalten werden. In Gruppe Va des Periodensystems sind zwar Niob-ÄDTA-Komplexe beobachtet worden; sie zerfallen aber bei $\text{pH} > 6$ ¹². Über Tantal-ÄDTA-Komplexe sind uns keine Veröffentlichungen bekannt. Mögliche Gründe für die geringe Neigung dieser Elemente zur Bildung von ÄDTA-Komplexen sind angeführt worden¹³. Die Neigung des Protactiniums zur Hydrolyse ist jedenfalls größer als die des Niobs.

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. W. Breitenbach, Herrn Prof. Dr. E. Broda und der polnischen Atomenergiebehörde (Biuro Pełnomocnika Rządu dla Spraw Wykorzystania Energii Jądrowej) für die uns gewährte Förderung, die diese Arbeit ermöglicht hat.

¹¹ Maria Bruno und T. Schönjeld (unveröffentlichte Versuche).

¹² D. J. Ferrett und G. W. C. Milner, Nature **175**, 477 (1955), J. Chem. Soc. **1956**, 1186.

¹³ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, 2. Aufl., S. 95. Stuttgart 1957.