

Über die Aufnahme von Metall-Nitrilotriessigsäure-Komplexen durch Anionenaustauscher

Von

M. Wald und T. Schönfeld

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Januar 1959)

Die Aufnahme von Nitrilotriessigsäure-Komplexen von Strontium, Blei, Yttrium, Wismut und Thorium durch den Anionenaustauscher Dowex-1 wurde untersucht, indem die Elutionsgeschwindigkeiten radioaktiver Isotope dieser Elemente aus Austauschersäulen gemessen wurden. Für die Versuche wurde mit Nitrilotriacetat (NTA) beladener Austauscher verwendet; als Elutionsmittel dienten NTA-Lösungen verschiedener Konzentration. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten (Austauscher/Lösung) geben Hinweise auf die Ladungszahlen der für die Aufnahme in den Austauscher maßgeblichen Metall-NTA-Komplexe und damit auf deren Zusammensetzung. Sie liefern auch Aussagen über die Wechselwirkung zwischen den komplexen Anionen und dem Austauscher. Anwendungsmöglichkeiten der Aufnahme von NTA-Komplexen in den Anionenaustauscher für radiochemische Trennungen werden aufgezeigt.

In früheren Veröffentlichungen^{1, 2, 3} wurde über Untersuchungen berichtet, die sich mit der Aufnahme von Komplexen einiger Metalle mit starken Komplexbildnern (Äthylendiamintetraessigsäure und Hydroxychinolinsulfonsäure) durch Anionenaustauscher befaßten. In der vorliegenden Arbeit soll über ähnliche Versuche mit Komplexen der Nitrilotriessigsäure berichtet werden.

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

² M. Wald und T. Schönfeld, Mh. Chemie **89**, 526 (1958).

³ T. Schönfeld, M. Wald und Maria Bruno, 2nd. U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf, September 1958, Bericht P 1439.

In diesen Versuchen wurde durchweg mit Austauscher gearbeitet, der mit Nitrilotriacetat (NTA) beladen war. Als Elutionsmittel dienen NTA-Lösungen verschiedener Konzentration. Es wurde im „allgemeinen Austauschgleichgewicht“ gearbeitet, d. h. mit Ausnahme der in kleiner Konzentration vorliegenden Metall-NTA-Komplexe befanden sich Austauscher und Elutionslösung während des ganzen Versuches miteinander im Austauschgleichgewicht. Um die Zahl der bei der Auswertung zu berücksichtigenden Austauschprozesse möglichst klein zu halten, wurde vor allem bei einem pH-Wert von 6,1 gearbeitet. Bei diesem liegt das NTA in Lösung praktisch nur in einer Form vor, nämlich als $[N(CH_2COO)_3H]^{2-}$ (abgekürzt: HX^{2-})⁴.

Versuche mit weitgehend nitratgesättigtem Austauscher (vgl. ^{1, 2, 3}) wurden vorläufig nicht angestellt, da die Komplexbildungskonstanten der NTA-Komplexe um mehrere Größenordnungen kleiner sind als die der ÄDTA-Komplexe der gleichen Metalle⁵. Bei derartigen Versuchen mit Metallen geringer Komplexbildungstendenz ist es aber schwierig, die Konzentration des Komplexbildners einerseits so groß zu halten, daß das Metall praktisch zur Gänze als Komplex vorliegt, andererseits aber so klein, daß die Komplexbildneranionen im Vergleich zu den Nitrationen keine merkliche Verdrängungswirkung auf die Metallkomplexe ausüben.

Arbeitsmethodik

1. Verwendet wurde der stark basische Anionenaustauscher Dowex-1-X4 (200—400 mesh) mit quartären Ammoniumgruppen. Die allgemeine Versuchsmethodik, insbesondere die Dimensionen der Säulen, die Methoden der Messung der Elutionsgeschwindigkeit, die Methoden der Gewinnung der radioaktiven Isotope von Blei, Wismut und Thorium, das Aufsetzen der Radioelemente auf die Säulen und die Berechnung der Verteilungskoeffizienten wurden bereits beschrieben^{1, 2}.

2. Das Radioelementgemisch ⁹⁰Sr—⁹⁰Y wurde vom Radiochemical Center Amersham bezogen. ⁹⁰Sr wandelt sich mit einer Halbwertszeit von 28 Jahren unter β -Emission ($E_{\max} = 0,54$ MeV) in ⁹⁰Y um. Dieses zerfällt wiederum unter Emission von β -Strahlung ($E_{\max} = 2,27$ MeV) mit einer Halbwertszeit von 65 Stunden. Bei der Bestimmung der Elutionsgeschwindigkeiten erfolgt die Unterscheidung zwischen den beiden Radioelementen entweder auf Grund ihrer verschiedenen Strahlungsenergie (Verwendung von Absorbern) oder auf Grund ihrer Halbwertszeiten (Messung zu verschiedenen Zeitpunkten).

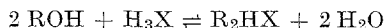
3. Die zum Aufsetzen der Radioelemente auf die Säule und zum Eluieren verwendeten Lösungen von Na_2HX wurden durch Auflösen von fester

⁴ G. Schwarzenbach, E. Kampitsch und R. Steiner, Helv. Chim. Acta **28**, 828 (1945).

⁵ G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, 2. Aufl., Stuttgart 1956.

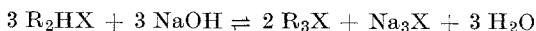
Nitrilotriessigsäure in heißer NaOH und Titrieren mit Natronlauge auf pH = 6,1—6,2 hergestellt (pH-Messung mit Glaselektrode). Na₃X-Lösung wurde durch Versetzen einer Lösung von Na₂HX mit einer äquivalenten Menge NaOH hergestellt.

4. Das Beladen des Austauschers mit NTA für die Versuche bei pH = 6,1 erfolgte, indem das in die OH-Form übergeführte Harz einen Tag lang mit einem geringen Überschuß fester, in Wasser suspendierter Nitrilotriessigsäure geschüttelt wurde:



(vgl. die früher beschriebene Herstellung eines mit ÄDTA beladenen Austauschers¹⁾). Eine Bestimmung der nicht verbrauchten Nitrilotriessigsäure ergab durch Vergleich mit der Kapazität des Austauschers, daß das Harz tatsächlich in die HX²⁻-Form übergegangen war. Auch ein anderer Kontrollversuch zeigte, daß keine ins Gewicht fallenden Mengen des Harzes in den Formen R₃X oder RH₂X vorlagen: eine Menge des beladenen Harzes wurde mit einer Na₂HX-Lösung (5 · 10⁻² m; pH = 6,1) geschüttelt; der pH-Wert der Lösung veränderte sich beim Schütteln praktisch nicht. Wäre ein merklicher Teil des Austauschers in einer anderen Form als R₂HX vorgelegen, so hätte sich der pH-Wert der Lösung durch einen Austauschprozeß verschieben müssen.

5. Für Versuche bei höherem pH-Wert wurde der Austauscher zu einem beträchtlichen Teil mit X³⁻ beladen: Eine bekannte Menge des HX²⁻-beladenen Harzes wurde mit einem Gemisch von Na₃X und der zur Abbindung der Wasserstoffatome des HX²⁻ erforderlichen Menge NaOH geschüttelt:



Der Zusatz von Na₃X erfolgte, um die zu erwartende Reaktion R₃X + 3 OH⁻ ⇌ 3 ROH + X³⁻ möglichst weit zurückzudrängen. Infolge der Bildung von Na-NTA-Komplexen⁴ ist der gewonnene Austauscher zum Teil mit NaX²⁻-Ionen beladen, stellt also ein Gemisch von R₃X und R₂NaX dar. Das Vorhandensein von Natriumionen im Austauscher wurde auch analytisch festgestellt.

Ermittlung der Verteilungskoeffizienten

Eine Gruppe von Elutionsversuchen wurde an Säulen aus NTA-gesättigtem Anionenaustauscher (R₂HX) bei pH = 6,1—6,2 durchgeführt. Eluiert wurde mit Na₂HX-Lösungen im Konzentrationsbereich 0,005 bis 0,1 m. Die Versuche wurden gesondert für ⁹⁰Sr—⁹⁰Y, für ²¹⁰Pb—²¹⁰Bi und für ²³⁴Th vorgenommen, und zwar mit den trägerfreien Radioelementen. Die erhaltenen Verteilungskoeffizienten sind aus Abb. 1 zu entnehmen. Um besseren Einblick in die für die Aufnahme der Komplexe maßgeblichen Faktoren zu erhalten (vgl. unten), wurden die Versuche mit Elutionslösungen von der Konzentration 0,1 m auch unter Trägerzusatz durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde das trägerfreie Radiosotop jeweils mit 3—4 Tropfen einer 5 · 10⁻³ m Lösung seiner stabilen bzw. sehr langlebigen Isotope verdünnt, der beim Eindampfen verbleibende trockene Rückstand mit 3—4 Tropfen einer 0,1 m NTA-Lösung aufgenommen und so auf die Austauschersäule gebracht. Diese

Versuchsbedingungen gewährleiten die praktisch quantitative Umwandlung der untersuchten Elemente in die Komplexform. Die ermittelten Verteilungskoeffizienten sind ebenfalls in Abb. 1 eingezeichnet.

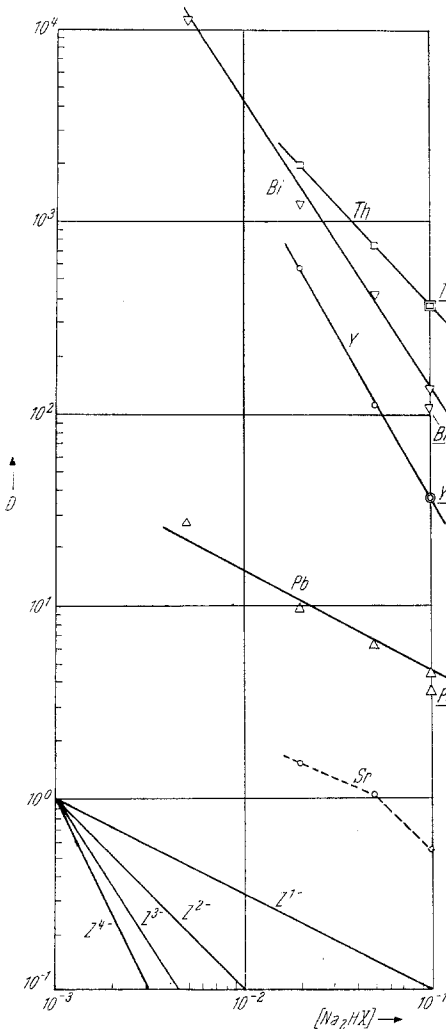


Abb. 1. Verteilungskoeffizienten der untersuchten Elemente zwischen NTA-beladenem Dowex-1 und Lösungen von NTA bei pH = 6,1 (Werte aus Versuchen mit Trägerzusatz durch Unterstreichen gekennzeichnet)

sagen über ihre Zusammensetzung machen zu können. Die bei Vorliegen nur einer Art von Ionen des markierten Elementes geltende Beziehung $d \log D / d \log [Z^{a-}] = \kappa - n/a$ und kompliziertere Ausdrücke für

Als Träger für ^{234}Th wurde bei den zuletzt erwähnten Versuchen natürliches Thorium verwendet. Die Aktivität der β -aktiven und daher vom Geigerzählrohr gut erfaßten Folgeprodukte des ^{232}Th lag weit unterhalb 1% der Aktivität des für den Versuch eingesetzten ^{234}Th . Daher mußte das ^{232}Th weder radiochemisch gereinigt werden, noch waren bei der Messung der Elutionsgeschwindigkeit besondere Maßnahmen erforderlich.

Untersuchungen bei einem höheren pH-Wert als 6,1 wurden mit dem Radioelementgemisch ^{90}Sr - ^{90}Y durchgeführt, und zwar vor allem, weil bei pH = 6,1 das Strontium nur zu einem kleinen Teil als NTA-Komplex vorliegt. In diesen Versuchen wurde bei einem pH-Wert von 10,4 gearbeitet, d. h. mit einem Austauscher, der sich teilweise in der Form R_3X , teilweise in der Form R_2NaX befindet; es wurde mit Na_3X -Lösungen, d. h. mit einem Gemisch der Anionen X^{3-} und NaX^{2-} eluiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 2 wiedergegeben.

Diskussion der Verteilungskoeffizienten

Bei der Betrachtung der für die NTA-Komplexe ermittelten Verteilungskoeffizienten kommt der Möglichkeit Bedeutung zu, aus der Konzentrationsabhängigkeit der Koeffizienten auf die Ladung der Komplexe schließen und damit Aussagen über ihre Zusammensetzung

bestimmte Ionengemische, mit deren Hilfe die Ladungszahlen (n) ermittelt werden können, wurden bereits früher erläutert² (D = Volumsverteilungskoeffizient, $[Z^{a-}]$ = Konzentration des verdrängenden Anions mit Ladungszahl a).

Zuerst seien die Ergebnisse bei $\text{pH} = 6,1$ betrachtet. Die sehr niedrigen Verteilungskoeffizienten, die für Strontium gefunden wurden, zeigen, daß dieses Element bei $\text{pH} = 6,1$ nur zu einem kleinen Teil als anionischer Komplex vorliegt. Die sich aus der Bestimmungs- methode ergebende geringe Genauigkeit der Werte für kleine Verteilungs- koeffizienten gestattet keine sichere Ermittlung der Ladungszahl. Da Daten über die Verteilungskoeffizienten des gebildeten Sr-NTA-Komplexes ohne Anwesenheit anderer Ionenarten des Sr vorläufig nicht vorliegen, kann aus den Versuchsergebnissen nicht genau abgeleitet werden, welcher Anteil des Sr unter den einzelnen Versuchsbedingungen als Komplex vor- liegt. Unter der Annahme, daß die Aufnahme als SrX^- erfolgt, kann man durch einen Vergleich mit den für PbX^- erhaltenen Daten schätzen, daß dieser Anteil bei etwa 10—40% liegt. Dies steht zumindest in qualitativer Übereinstimmung mit den von *Schwarzenbach*⁵ angegebenen Werten für Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten der Nitrilotriessigsäure, aus denen sich z. B. errechnet, daß das Verhältnis der Menge Strontium in anionischen Komplexen zur Menge in kationischer Form bei $\text{pH} = 6,1$ und einer NTA-Gesamtkonzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ m den Wert 0,63 an- nimmt, d. h. daß 39% des Sr in komplexer Form vorliegen.

Blei wird, wie die Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungs- koeffizienten zeigt, vor allem als einwertiger Komplex aufgenommen, bei dem es sich wohl um den Komplex PbX^- handelt.

Yttrium wird vor allem als Komplex mit der Ladung -3 in den Austauscher aufgenommen; die erhaltene Neigung $d \log D/d \log [\text{Na}_2\text{HX}]$ ist sogar etwas größer, als diesem Wert entspricht. Auf Grund des ver- hältnismäßig niedrigen pH -Wertes muß man annehmen, daß es sich nicht um NTA-Hydroxokomplexe handelt, sondern um Komplexe, die durch Anlagerung eines zweiten NTA-Ions ihre hohe Ladungszahl er- reichen, d. h. um Komplexe der Zusammensetzung YX_2^{3-} .

Die Existenz von 1:2-Komplexen dreiwertiger Elemente mit NTA ist auch nach anderen Methoden festgestellt worden: 1. Die potentiometrische Ver- folgung der alkalimetrischen Titration von Lösungen dreiwertiger Ionen (La^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+}), denen K_2HX zugesetzt worden war, zeigte, daß je Mol Metall zwei Mole KOH verbraucht werden — allerdings nur dann, wenn K_2HX in bezug auf das Metall mindestens im Molverhältnis 1 : 2 vorhanden ist⁶. 2. Bei Versuchen über die Fällung Seltener Erden mit Ammoniumoxalat aus NTA-haltigen Lösungen wurde gefunden, daß die Fällung erst verhindert wird, wenn die Lösungen zumindest zwei Mole NTA je Mol Metall enthalten⁷.

⁶ *G. Schwarzenbach* und *W. Biedermann*, *Helv. Chim. Acta* **31**, 331 (1948).

⁷ *F. Boulanger*, *Chim. anal.* **35**, 253 (1953).

Wismut wird ebenfalls vor allem als Komplex mit der Ladung -3 in den Anionenaustauscher aufgenommen (siehe Abb. 1). Wegen des verhältnismäßig niedrigen pH-Wertes ist auch hier anzunehmen, daß ein 1 : 2-Komplex, d. h. BiX_2^{3-} , die wesentliche Rolle spielt.

Die Ergebnisse der Versuche mit Thorium zeigen eindeutig, daß dieses Element bei $\text{pH} = 6,1$ als zweiwertiges Anion in den Austauscher aufgenommen wird. Die Annahme liegt nahe, daß es sich hierbei um den 1 : 2-Komplex der Zusammensetzung ThX_2^{2-} handelt. Dieser Komplex ist auch bei der alkalimetrischen Titration von Thoriumnitratlösungen gefunden worden, die zwei oder mehr Mol NTA je Mol Thorium enthielten⁸.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse bei $\text{pH} = 10,4$ wird durch die Tatsache erschwert, daß bei der Elution mit Na_3X -Lösungen zwei

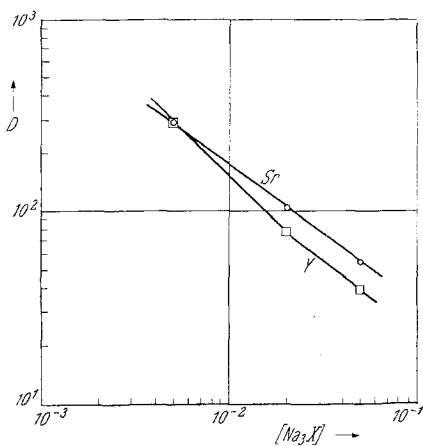


Abb. 2. Verteilungskoeffizienten von Sr und Y zwischen NTA-beladenem Dowex-1 und Lösungen von NTA bei $\text{pH} = 10,4$

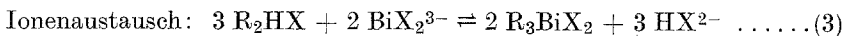
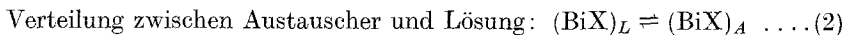
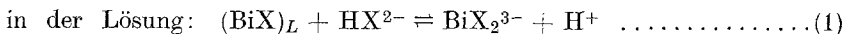
Arten von Anionen, X^{3-} und NaX^{2-} , verdrängend wirken, wobei das bei einem bestimmten pH-Wert vorliegende Verhältnis $[\text{NaX}^{2-}]/[\text{X}^{3-}]$ von der Gesamtkonzentration an NTA abhängt. Immerhin scheint eine klare Aussage über die auftretenden Sr-Komplexe möglich. Die für D_{Sr} im $\log D$ - $\log [\text{Na}_3\text{X}]$ -Diagramm gefundene Neigung von $-0,72$ (Abb. 2) ist als Hinweis anzusehen, daß anionische Komplexe dieses Elementes vorhanden sind, die eine Ladung von mehr als Eins aufweisen. Der für die Neigung gefundene Wert ist nämlich deutlich verschieden von den Werten,

die man für einwertige Strontiumkomplexe ($n = 1$) zu erwarten hätte: bei zweiwertigem verdrängendem Ion ($a = 2$) Neigung = $-0,5$ und bei dreiwertigem verdrängendem Ion ($a = 3$) Neigung = $-0,33$. Da die gefundene Neigung eindeutig gegen ein vierwertiges Sr-haltiges Anion spricht, d. h. gegen einen 1 : 2-Komplex SrX_2^{4-} , ist anzunehmen, daß der Hydroxokomplex $\text{Sr}(\text{OH})\text{X}^{2-}$ für die Aufnahme des Strontiums in den Austauscher maßgeblich ist. Für die Existenz des analogen Ions $\text{Ca}(\text{OH})\text{X}^{2-}$ gibt es Hinweise, jedoch keine genaueren Angaben⁶. In diesem Zusammenhang ist daran zu erinnern, daß die von uns verwendete Untersuchungsmethode unter Umständen das Vorhandensein von Ionen aufzeigt, die in der Lösung nur einen kleinen Teil des Radioelementes enthalten (vgl. ²).

⁸ M. J. Cabell, Analyst 77, 859 (1952).

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten ermöglichen einige interessante Aussagen über die Wechselwirkung zwischen dem Anionenaustauscher und anionischen Metallkomplexen. Schon unsere Untersuchungen über ÄDTA-Komplexe^{1, 2, 3} hatten gezeigt, daß Komplexe, die durch analoge Formeln gekennzeichnet sind, sehr verschieden stark in den Austauscher aufgenommen werden können. Bei den NTA-Komplexen tritt ein derartiger Unterschied besonders deutlich beim Vergleich der Aufnahme von YX_2^{3-} und BiX_2^{3-} in den HX^{2-} -beladenen Austauscher auf (Abb. 1).

Um klarzustellen, ob die Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten auf unterschiedlichen Affinitäten beruhen, mußte geprüft werden, welche Rolle das Vorliegen verschiedener Anteile der Radioelemente in Form der neutralen Komplexe (YX , BiX) spielen kann. Hierzu wurde die Gleichung für den Verteilungskoeffizienten abgeleitet, die sich unter der Annahme ergibt, daß zwei Formen des Radioelementes, nämlich der neutrale Komplex (z. B. BiX) und der dreiwertige 1:2-Komplex (z. B. BiX_2^{3-}), im Austauscher und in der Lösung vorhanden sind und daß als verdrängendes Ion HX^{2-} vorliegt. Die zu berücksichtigenden Gleichgewichte sind in diesem Fall:



Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten lauten:

$$k_1 = \frac{[\text{BiX}_2^{3-}][\text{H}^+]}{[\text{BiX}]_L[\text{HX}^{2-}]}; \quad k_2 = \frac{[\text{BiX}]_A}{[\text{BiX}]_L}; \quad k_3 = \frac{[\text{R}_3\text{BiX}_2]^2[\text{HX}^{2-}]^3}{[\text{R}_2\text{HX}]^3[\text{BiX}_2^{3-}]^2}$$

Man erhält daraus für den Verteilungskoeffizienten:

$$D = \frac{[\text{R}_3\text{BiX}_2] + [\text{BiX}]_A}{[\text{BiX}_2^{3-}] + [\text{BiX}]_L} = \frac{k_3^{1/2} \cdot k_1 \cdot [\text{R}_2\text{HX}]^{3/2} \cdot [\text{HX}^{2-}]^{-1/2} + k_2[\text{H}^+]}{k_1 \cdot [\text{HX}^{2-}] + [\text{H}^+]} \quad (4)$$

Unsere Versuche ergaben nun, daß im untersuchten Konzentrationsbereich ($[\text{HX}^{2-}] = 10^{-3}$ bis 10^{-1}) die Neigung der D_{Y} - und D_{Bi} -Kurven im $\log D$ - $\log [\text{HX}^{2-}]$ -Diagramm annähernd den Wert $-3/2$ aufweist, d. h. $D = k \cdot [\text{HX}^{2-}]^{-3/2}$. Eine solche Beziehung — nämlich

$$D = k_3^{1/2} [\text{R}_2\text{HX}]^{3/2} [\text{HX}^{2-}]^{-3/2}$$

— ergibt sich als Näherung aus der Gleichung (4), wenn die zweiten Terme in Zähler und Nenner wesentlich kleiner als die ersten sind. In dieser Formel scheinen die Konstanten k_1 und k_2 nicht auf, die Werte von D für die einzelnen Elemente werden also unter den Versuchsbedingungen ($\text{pH} = 6,1$; $[\text{HX}^{2-}] = 10^{-3}$ — 10^{-1}) in erster Linie von k_3 , d. h. von der Affinität des Austauschers für den betreffenden Komplex, bestimmt.

Auch eine Betrachtung der für k_1 , k_2 und k_3 zu erwartenden Zahlenwerte zeigt, daß die erwähnten Größenverhältnisse der Terme von Gleichung (4) plausibel sind. Nach den Angaben von *Schwarzenbach* und Mitarbeitern^{5, 6} gilt für dreiwertige Elemente: $[\text{MeX}_2^{3-}] / [\text{MeX}] \cdot [\text{X}^{3-}] \approx 10^{7.5}$ (größenordnungsmäßig) und für die dritte Dissoziationskonstante der Nitrilotriessigsäure $pK_3 = 9,7$; daraus ergibt sich $k_1 \approx 10^{-2,2}$. Der Verteilungskoeffizient des neutralen Komplexes k_2 kann möglicherweise den Wert 1 beträchtlich übersteigen, aber wohl kaum um mehr als zwei Größenordnungen. Auf Grund unserer früheren Erfahrungen über Anionenaustauschprozesse⁴ kann angenommen werden, daß k_3 jedenfalls nicht kleiner als 10^{-2} ist. (Tatsächlich gefunden wurden Werte von der Größenordnung 10.) $[\text{R}_2\text{HX}]$ trägt beim verwendeten Austauscher 1,0. Setzt man diese Zahlenwerte in Gleichung (4) ein, so zeigt sich, daß bei den verwendeten Konzentrationen des Elutionsmittels die zweiten Terme in Zähler und Nenner bedeutend kleiner als die ersten Terme sind.

Unsere Versuche zeigen auch, daß die Stärke der Aufnahme von Komplexen der untersuchten Art in den verwendeten Austauscher nicht in erster Linie von der Ladungszahl bestimmt sein muß: der zweiwertige Thoriumkomplex ThX_2^{2-} wird bei allen untersuchten Konzentrationen des Elutionsmittels stärker aufgenommen als die dreiwertigen Komplexe YX_2^{3-} und BiX_2^{3-} . Eine auffallend starke Aufnahme der Thoriumkomplexe wurde bereits bei den Untersuchungen der ÄDTA-Komplexe beobachtet, dort konnten allerdings nur Thorium-ÄDTA-Komplexe mit dem Zusammensetzungsverhältnis 1 : 2 mit 1 : 1-Komplexen anderer Elemente verglichen werden. Daß der Einfluß der Ladungszahl auf die Bindungsstärke, d. h. der elektrostatische Anteil der Wechselwirkung Austauscher — Ion, gegenüber anderen, mehr spezifischen Faktoren zurücktreten kann, ist auch bei der Untersuchung der Aufnahme komplexer Kationen in Kationenaustauscher festgestellt worden⁹.

Da die bisher diskutierten Versuche mit trägerfreien Mengen der Radioelemente durchgeführt wurden, drängte sich die Frage auf, ob sich starke Unterschiede in der Aufnahme bestimmter anionischer Komplexe nicht vielleicht dadurch ergeben, daß im Austauscher in kleiner Konzentration Stellen vorhanden sind, die — etwa auf Grund besonderer sterischer Verhältnisse — eine erhöhte Affinität für bestimmte Ionen zeigen. Um dies zu prüfen, wurden einige Versuche unter Zusatz von inaktivem Träger wiederholt, d. h. die Versuche nicht trägerfrei, sondern mit etwa $1,0 \cdot 10^{-6}$ Mol von jedem der betreffenden Elemente durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Verteilungskoeffizienten (Abb. 1) stimmen mit den für die trägerfreien Radioelemente ermittelten recht gut überein. Es besteht daher keine besondere Affinität für kleinste Mengen der untersuchten Ionen.

⁹ *B. Baysal*, 2nd U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf, September 1958, Bericht P 1600.

Anwendung für radiochemische Trennungen

Die Möglichkeit einer Trennung der untersuchten Elemente auf Grund des Adsorptionsverhaltens ihrer NTA-Komplexe wurde durch einen Versuch deutlich gemacht, bei dem alle fünf Elemente (^{90}Sr , ^{210}Pb , ^{90}Y , ^{210}Bi und ^{234}Th) trägerfrei gleichzeitig auf eine R_2HX -Säule gebracht und mit 0,1 m Na_2HX (bei $\text{pH} = 6,1$) eluiert wurden. Der Austritt der eluierten Elemente aus der Säule ist in Abb. 3a dargestellt. Thorium

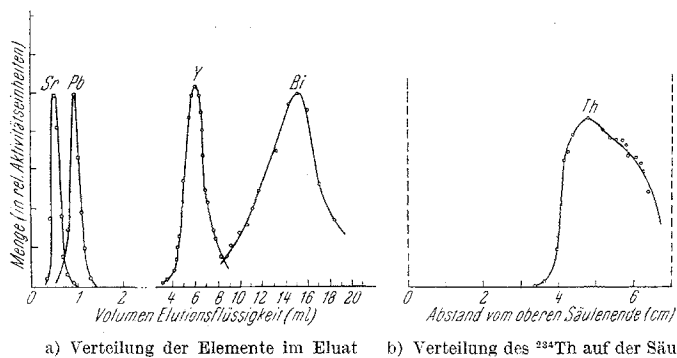


Abb. 3. Elution eines Gemisches der untersuchten Radioelemente mit 0,1 m Na_2HX aus einer mit HX^{2-} -beladenen Dowex-1-Säule (Dimensionen der Säule: Durchmesser 2 mm; Länge 7 cm. 28 ml Elutionsflüssigkeit durchgeschickt)

wurde auf der Säule belassen, seine Verteilung ist in Abb. 3b dargestellt; es kann natürlich bei einer praktischen Trennung z. B. durch Steigerung der Konzentration des Elutionsmittels verhältnismäßig schnell eluiert werden.

Der eine von uns (M. W.) dankt dem I. Chemischen Institut der Universität Wien für die gewährte Gastfreundschaft und der polnischen Atomenergiebehörde (Biuro Pełnomocnika Rządu dla Spraw Wykorzystania Energii Jądrowej) für die Ermöglichung eines Studienaufenthaltes in Wien.