

# Die Aufnahme der Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexe von Zink, Cadmium, Zirkon und Niob durch Anionenaustauscher

Von

M. Wald

Aus dem Institut für Kernforschung der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Warschau

Mit 5 Abbildungen

*(Eingegangen am 1. April 1960)*

Die radioaktiven Indikatoren  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{115\text{m}}\text{Cd}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  und  $^{95}\text{Nb}$  wurden verwendet, um das Austauschverhalten der Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexe dieser Elemente an Säulen des stark basischen Harzes Dowex 1 X4 zu untersuchen. Die Messung der Verteilungskoeffizienten zwischen nitrat-beladenem Austauscher und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen, bzw. zwischen ÄDTA-beladenem Austauscher und ÄDTA-Lösungen ermöglicht Aussagen über die Zusammensetzung der Komplexe, die für den Austauschvorgang bestimmend sind. Zn bildet im untersuchten pH-Bereich 3,0—8,8 einen negativen zweiwertigen Komplex, der durch den Austauscher stärker aufgenommen wird als der Bleikomplex. An nitrat-beladenen Austauschersäulen wird die Elutionsgeschwindigkeit sehr stark durch den ÄDTA-Gehalt der Elutionslösungen beeinflusst, sobald das Verhältnis  $[\text{NO}_3^-] : [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$  unter den Wert  $\sim 100$  absinkt. Der Cadmiumkomplex wird durch den nitrat-beladenen Austauscher im pH-Bereich 5,0—10,0 als zweiwertiger Komplex aufgenommen, jedoch schwächer als der Zinkkomplex. Auch an komplexonbeladenen Austauschersäulen wird der Aufnahmevorgang des Zn und des Cd durch ihre zweiwertigen Komplexe bestimmt, wobei Cd bedeutend schwächer aufgenommen wird als Zn. Zr wird im untersuchten pH-Bereich 5,0—7,5 als zweiwertiger Zirkonylkomplex aufgenommen, unterhalb  $\text{pH} = 3,0$  ist ein einwertiger Komplex, wohl von der Zusammensetzung  $\text{ZrH}_3\text{Y}_2^-$ , für die Aufnahme maßgeblich. Nb wird als Radiokolloid von der Austauschersäule festgehalten. Der Vergleich der Aufnahme der Komplexe  $\text{ZnY}^{2-}$ ,  $\text{PbY}^{2-}$  und  $\text{CdY}^{2-}$  läßt schließen,

daß die Größe der Komplexbildungskonstante, ähnlich wie die Ladungszahl, nicht den entscheidenden Faktor für die Stärke der Aufnahme in den Austauscher bildet.

Die Möglichkeiten radiochemischer Trennungen von Zn, Cd, Pb, Bi einerseits und von Zr—Nb andererseits werden aufgezeigt.

Im Rahmen eines Untersuchungsprogramms über die Aufnahme von Komplexen verschiedener Metalle mit starken Komplexbildnern durch Anionenaustauscher wurde in der vorliegenden Arbeit das Verhalten der ÄDTA-Komplexe der Elemente Zn, Cd, Zr und Nb an Dowex 1 X4-Säulen untersucht. Die Wahl der angeführten Elemente war durch die Zielsetzung bestimmt: vor allem sollte das Verhalten der Komplexe anderer zweiwertiger Metalle mit dem des Bleikomplexes verglichen werden<sup>1</sup>, überdies interessierten Zn und Cd mit Rücksicht darauf, daß sich die Werte ihrer Komplexbildungskonstanten mit ÄDTA nur sehr wenig unterscheiden. Zr wurde untersucht um festzustellen, ob die überaus starke Aufnahme der Komplexe in den Austauscher und die pH-Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung, die beim Thorium festgestellt wurde<sup>2</sup>, auch bei anderen vierwertigen Elementen auftritt. Die Untersuchung der Aufnahme des Niobs ergab sich u. a. auch aus der Tatsache, daß <sup>95</sup>Nb als Tochtersubstanz des <sup>95</sup>Zr mit diesem zusammen auftritt.

### Arbeitsmethodik

1. Als Anionenaustauscherharz diente Dowex 1 X4 (200—400 mesh), ein auf Polystyrolbasis aufgebautes stark basisches Harz mit quartären Ammoniumgruppen. Es befand sich ursprünglich in der Chloridform und wurde durch Schütteln mit einer 2 n NaNO<sub>3</sub>-Lösung bis zum völligen Verschwinden der Chlorionen in die Nitratform übergeführt. Die Technik des Beladens und die Anordnung des Austauschers in Säulenform, Größe und Querschnitt der Austauschersäulen, ihre Vorbehandlung und das Auftragen der zu untersuchenden Radioelemente oder ihrer Gemische auf den Austauscher entsprachen den früher veröffentlichten Angaben (vgl. Fußnote 1).

2. Die untersuchten Radioelemente waren <sup>65</sup>Zn, <sup>115m</sup>Cd und das Radioelementgemisch <sup>95</sup>Zr—<sup>95</sup>Nb. Die beiden erstgenannten Radioindikatoren stammten aus dem staatlichen Trust der Sowjetunion „Soyuzreaktiv“, das Zr-Nb-Gemisch vom Radiochemical Center Amersham.

<sup>65</sup>Zn zerfällt mit einer Halbwertszeit von 245 Tagen, zu 98,5% durch Elektroneneinfang, zu 1,5% durch Emission von Positronen (Maximal-

<sup>1</sup> M. Wald und T. Schönfeld, Mh. Chem. **89**, 189 (1958).

<sup>2</sup> M. Wald und T. Schönfeld, Mh. Chem. **89**, 526 (1958).

energie 0,325 MeV), die von  $\gamma$ -Strahlung (45% Energie = 1,11 MeV) begleitet wird.

$^{115}\text{mCd}$  hat eine Halbwertszeit von 43 Tagen; es wandelt sich unter Emission von  $\beta$ -Strahlung ( $E_{\text{max}} = 1,61$  MeV) über eine Reihe von angeregten Zwischenstufen in  $^{115}\text{In}$  um, wobei  $\gamma$ -Strahlung und Umwandlungselektronen emittiert werden.

$^{95}\text{Zr}$  ist ein  $\beta$ -Strahler ( $E_{\text{max}} = 0,40$  MeV;  $E_{\gamma}$  zu je 49%: 0,72 MeV und 0,75 MeV; IC), der sich mit einer Halbwertszeit von 65 Tagen, zum Teil über das 90-Stunden- $^{95\text{m}}\text{Nb}$ , in das radioaktive Niob-isotop  $^{95}\text{Nb}$  umwandelt; dieses zerfällt mit einer Halbwertszeit von 35 Tagen ( $E_{\beta\text{max}} = 0,16$ ,  $E_{\gamma} = 0,76$  MeV)<sup>3</sup>.

3. Die zu bestimmenden Aktivitäten wurden teils auf der Säule, teils im Eluat gemessen. Messungen an der Säule wurden durch Abtasten mit einem Fensterzählrohr durchgeführt; zur Abschirmung diente eine Bleiplatte entsprechender Dicke, die mit einem 1 mm breiten Spalt versehen war. Das Abtastgerät ermöglichte es, die horizontale Verschiebung des Zählrohres bis auf 0,02 mm genau zu messen. Das Eluat, sofern sein Volumen etwa 10 ml nicht überstieg, wurde tropfenweise auf einem Streifen Pergamentpapier aufgefangen, der sich mit einer Geschwindigkeit von 4 cm pro Min. unterhalb der Spitze des Ausflußröhrchens automatisch in horizontaler Richtung verschob; zu diesem Zwecke wurde der Papierstreifen in ein gewöhnliches Schreibgerät eingespannt, das vorher auf die genannte Geschwindigkeit justiert worden war. Während der Streifen ablief, wurden die auf das Papier fallenden Tropfen unter einer Infrarotlampe getrocknet.

4. Die mittlere Elutionsgeschwindigkeit betrug  $0,45 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ .

5. Aus den Daten über Elutionsvolumina und Verschiebung des Radioelementes längs der Säule bzw. seinen Austritt aus der Säule wurden die Werte seiner Volumsverteilungskoeffizienten zwischen Austausch- und Lösung berechnet; für das „freie Volumen“  $i$  wurde der Wert 0,4 angenommen (vgl. Fußnote 1).

6. Alle Versuche wurden bei Zimmertemp. durchgeführt.

7. Zur Herstellung der Lösungen wurde destilliertes Wasser ausschließlich nach dem Durchlauf durch eine mit Alkali aufgeladene Säule des Kationenaustauschers Amberlite IR-120 verwendet. Die Lösungen wurden in Gefäßen aus ausgedämpftem Hartglas oder aus Polyäthylen aufbewahrt.

<sup>3</sup> D. Strominger, J. M. Hollander und G. T. Seaborg, Rev. Mod. Physics **30**, 2, 585 (1958).

Versuche mit  $^{65}\text{Zn}$  und  $^{115}\text{mCd}$  an nitrat-gesättigten Austauschersäulen im „allgemeinen Austauschgleichgewicht“ (vgl. Fußnote 1)

Eine Reihe von Versuchen befaßte sich mit der Untersuchung des Verhaltens von Zn-ÄDTA- und Cd-ÄDTA-Komplexen an nitrat-gesättigten Dowex 1 X4-Säulen. Die Radioelemente bzw. ihre Gemische wurden meist mit Lösungen von der Zusammensetzung  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ m NaNO}_3 + 1 \cdot 10^{-5} \text{ m Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure),  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ m NaNO}_3 + 1 \cdot 10^{-5} \text{ m Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  und  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ m NaNO}_3 + 1 \cdot 10^{-5} \text{ m Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  aufgenommen, auf die Harzsäule übertragen und eluiert; außerdem wurden auch Versuche mit Lösungen angestellt, die die gleiche Konzentration an  $\text{NaNO}_3$  aufwiesen, aber  $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$  resp.  $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$  an  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  waren. Die Elution der Zn-ÄDTA-Komplexe wurde bei den pH-Werten 3,0; 5,0; 6,5; 7,4 und 8,8, das Verhalten der Cd-ÄDTA-Komplexe bei den pH-Werten 5,0; 6,5; 8,8 und 10,0 untersucht. Bei jedem pH-Wert wurden Versuche mit drei verschiedenen Nitratkonzentrationen angestellt. Die Dimensionen der Säulen betrugen: Durchmesser 2—3 mm, Höhe 6—8 cm.

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse der Versuche über Zn-ÄDTA-Komplexe zusammengefaßt. Neben den Versuchen mit Elutionslösungen,

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten von Zn zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex 1 X4 und Nitratlösungen mit verschiedenem ÄDTA-Gehalt bei pH = 3,0; 5,0; 6,5; 7,4 und 8,8

pH	$[\text{NO}_3^-]$ Mol/Liter	$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ Mol/Liter	<i>D</i>
3,2	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1,2
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	2,5
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	113,1
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	33,9
5,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	250,0
	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	15,5
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	36,5
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1029
6,5	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	17,6
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	36,5; 38,3
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	302,0; 257,0
	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	19,9; 20,0
7,4	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	48,2; 48,0
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1179 ; 1158
	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	18,6
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	30,8
8,8	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	259
	$7,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	26,5
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	48,7; 53,3
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	1172

in welchen das Verhältnis der Konzentration an Nitration zur Konzentration an ÄDTA-Ion minimal 1000:1 betrug, werden vergleichsweise die Ergebnisse angeführt, die mit Lösungen anderer Zusammensetzung erhalten wurden, nämlich mit Konzentrationsverhältnissen  $[\text{NO}_3]:[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] = 750$  bis 10. Abb. 1 stellt die Verteilungskoeffizienten  $D$  des Zn-ÄDTA-Komplexes dar, die in diesen Versuchen ermittelt wurden; zu Vergleichszwecken enthält sie auch die unter analogen Bedingungen bestimmten  $D_{\text{Pb}}$ -Werte (vgl. Fußnote 1).

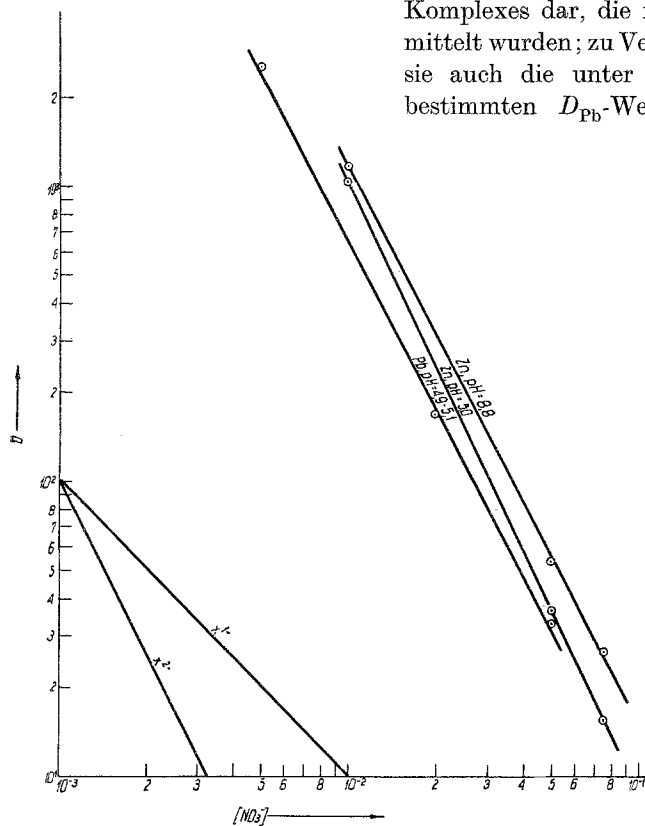


Abb. 1

Abb. 1. Verteilungskoeffizienten von Zink ( $^{65}\text{Zn}$ ) zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen

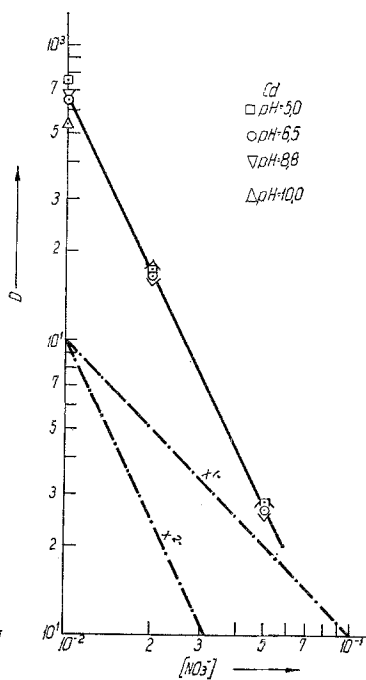


Abb. 2

Abb. 2. Verteilungskoeffizienten von Cadmium ( $^{115}\text{mCd}$ ) zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen

Entsprechende Werte für Cd enthält die Tab. 2. Abb. 2 zeigt die Verteilungskoeffizienten des Cd-ÄDTA-Komplexes im  $\log D$ — $\log [\text{NO}_3^-]$ -Diagramm bei pH = 5,0; 6,5; 8,8 und 10,0.

Versuche mit  $^{65}\text{Zn}$  und  $^{115}\text{mCd}$  an ÄDTA-beladenen Säulen im „allgemeinen Austauschgleichgewicht“

Eine Serie von Versuchen wurde angestellt, um das Verhalten der Zn-ÄDTA- und Cd-ÄDTA-Komplexe an Austauschersäulen zu unter-

Tabelle 2. Verteilungskoeffizienten von Cd zwischen weitgehend nitrat-beladenem Dowex 1 X4 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen bei pH = 5,0; 6,5; 8,8 und 10,0

pH	$[\text{NO}_3^-]$ Mol/Liter	$[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ Mol/Liter	<i>D</i>
5,0	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	28,7
	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	172,5
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	744,1
6,5	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	26,2
	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	165,9
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	655,1
8,8	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	25,4
	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	160,5
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	665,5
10,0	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	27,6
	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	172,5
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	527,0

suchen, die mit  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  abgesättigt waren. Zur Gewährleistung des „allgemeinen Austauschgleichgewichtes“ dürfen in diesem Falle — abgesehen von der vernachlässigbaren Menge der Metall-ÄDTA-Komplexe — als Anionen ausschließlich ÄDTA-Ionen längs der Austauschersäule vorhanden sein. Das Auswaschen der Radioelemente aus den Säulen erfolgte mit  $1 \cdot 10^{-3}$  m,  $1 \cdot 10^{-2}$  m und  $5 \cdot 10^{-2}$  m ÄDTA-Lösungen vom pH-Wert  $\sim 5,3$ . Der Austauscher war mit den gleichen Lösungen vorbehandelt worden, die Austauschersäulen hatten Durchmesser von etwa 2 mm, ihre Höhe betrug je nach Versuch 4,5—5,8 cm. Aus Abb. 3 sind die aus den experimentellen Daten berechneten Verteilungskoeffizienten der Zn-ÄDTA- bzw. Cd-ÄDTA-Komplexe zwischen ÄDTA-beladenem Anionenaustauscher und ÄDTA-Lösungen zu ersehen. Außerdem enthält Abb. 3 auch die an anderer Stelle mitgeteilten Werte der Verteilungskoeffizienten einiger Metall-ÄDTA-Komplexe, was einen Vergleich aller untersuchten *D*-Werte ermöglicht<sup>4</sup>.

Versuche mit  $^{95}\text{Zr}$  und  $^{95}\text{Nb}$  an nitrat-beladenen Dowex 1 X4-Säulen im „allgemeinen Austauschgleichgewicht“

In einer gesonderten Serie von Versuchen wurde das Verhalten von Zr und Nb an nitrat-beladenen Dowex 1 X4-Säulen untersucht. Als

<sup>4</sup> T. Schönfeld, M. Wald und Maria Bruno, 2nd U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf, Sept. 1958, Bericht P 1439.

Radio-indikatoren wurde das Radioelementgemisch  $^{95}\text{Zr}$ — $^{95}\text{Nb}$  im radioaktiven Gleichgewicht verwendet. Zum Aufnehmen und Über-

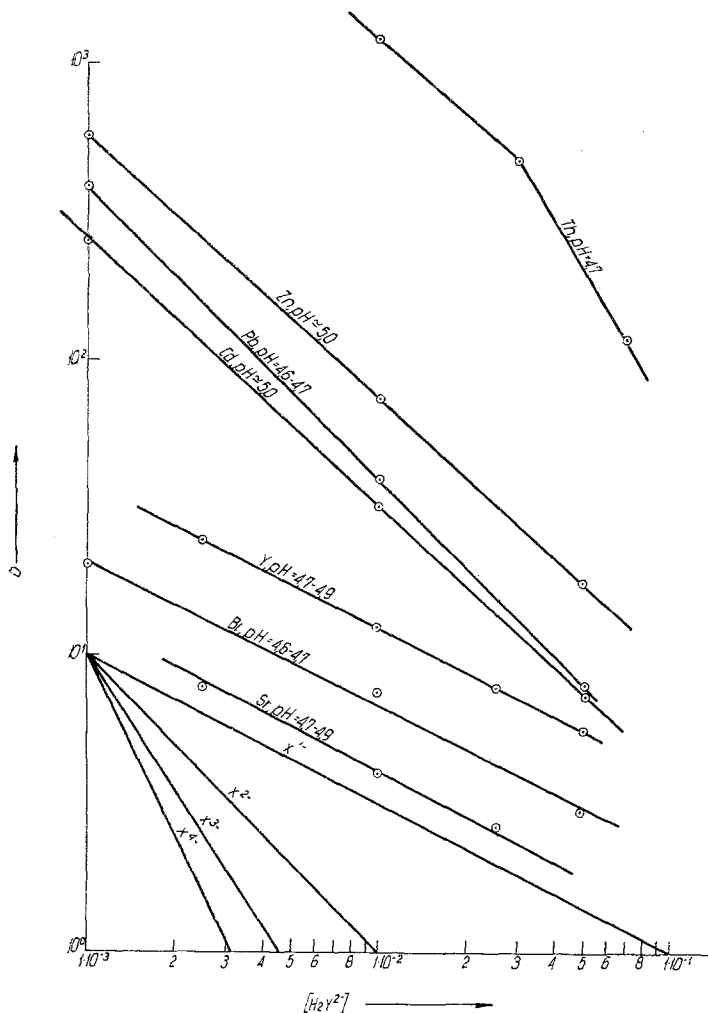


Abb. 3. Verteilungskoeffizienten von Zn und Cd zwischen ÄDTA-beladenem Dowex-1 und ÄDTA-Lösungen

tragen sowie zum Eluieren des Zr-Nb-Gemisches dienten Lösungen folgender Zusammensetzung:  $7,5 \cdot 10^{-1} \text{ m NaNO}_3 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ m Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ;  $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ m NaNO}_3 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ m Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ m NaNO}_3 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ m Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ m NaNO}_3 + 5 \cdot 10^{-4} \text{ m Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ . Die Messungen wurden bei den pH-Werten 1,5; 3,1; 5,0 und 7,5 durchgeführt.

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten von Zr und Nb zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex 1 X4 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen bei pH = 1,5; 3,1; 5,0 und 7,5

pH	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] Mol/Liter	[H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup> ] Mol/Liter	D <sub>Zr</sub>	Δ <sub>Nb</sub>
1,5	7,5 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	2,0	—
	5,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	3,0	—
	2,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	5,6	—
3,1	7,5 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	2,6	—
	5,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	4,2	121
	2,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	15,2	1466
	1,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	35,7	1998
5,0	7,5 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	2,1	155
	5,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	4,4; 5,2	159
	2,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	29,7	1890
7,5	7,5 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	1,5	187
	5,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	3,4	137
	2,0 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-4</sup>	20,4	2451

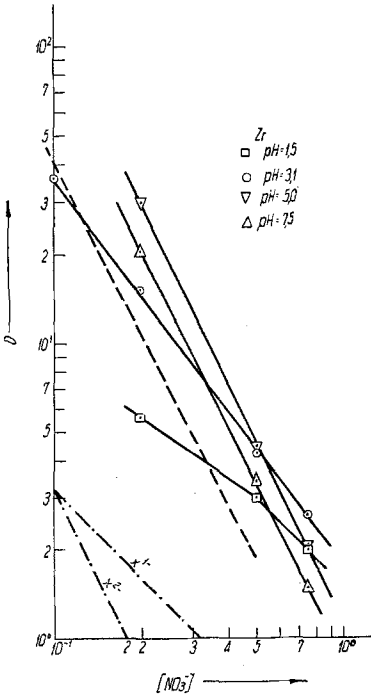


Abb. 4. Verteilungskoeffizienten von Zr (<sup>90</sup>Zr) zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen (gestrichelt Kurve für Th bei pH = 4,7)

Tab. 3 enthält die Werte der für Zr und Nb auf Grund der Elutionsergebnisse errechneten Verteilungskoeffizienten. Die in Spalte 5 unter Δ<sub>Nb</sub> erfaßten Werte wurden aus der Verschiebung des Nb auf der Austauschersäule auf die gleiche Weise berechnet, wie die Verteilungskoeffizienten der übrigen Metall-ÄDTA-Komplexe (vgl. Fußnote 1). Die Zahlenwerte sprechen jedoch dafür, daß es sich hier nicht um Nb-ÄDTA-Komplexe handelt, sie können daher nicht als Verteilungskoeffizienten eines Niobkomplexes angesehen werden. Auf diese Frage soll weiter unten eingegangen werden.

In Abb. 4 sind die D-Werte der Zr-ÄDTA-Komplexe in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration der ÄDTA-haltigen Elutionslösungen dargestellt.



## Diskussion der Ergebnisse

1. *Die Verteilungskoeffizienten von Zn-ÄDTA-Komplexen.* Abb. 1 gestattet auf Grund der Beziehung  $d \log D / d \log [A^{a-}] = -n/a$  ( $D$  = Verteilungskoeffizient,  $[A^{a-}]$  = Konzentration des verdrängenden Anions mit der Ladungszahl  $a$ , vgl. Fußnote 2), die Ladungszahl  $n$  der anionischen Zn-ÄDTA-Komplexe zu ermitteln, die für die Aufnahme in den Austauscher bestimmend sind. Es seien zunächst die Verteilungsgleichgewichte betrachtet, die sich bei Verwendung von Elutionslösungen mit einem ÄDTA-Gehalt von  $1 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter einstellen. Erwartungsgemäß tritt im pH-Bereich 5,0—8,8 ein zweiwertiger anionischer Zn-ÄDTA-Komplex auf, d. h. der Komplex  $ZnY^{2-}$ . Bei pH = 3,2 entsprechen die niedrigen  $D$ -Werte dem Umstand, daß der Zinkkomplex schon zum Teil dissoziiert ist und Zn nur mehr zu etwa 95% als Komplex vorliegt. Eine ÄDTA-Konzentration von  $1 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter genügt, um das gesamte Zn in die Komplexform überzuführen. Wird jedoch eine Elutionslösung mit höherer ÄDTA-Konzentration, z. B.  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter, angewandt, so macht sich die verdrängende Wirkung der ÄDTA-Ionen stark bemerkbar. Um also aus der Abhängigkeit  $d \log D / d \log [A^{a-}]$  auf die Zusammensetzung der Metallkomplexe schließen zu können, muß in einem Bereich gearbeitet werden, in dem die ÄDTA-Konzentration zwar genügend groß ist, um das gesamte vorhandene Metall in die Komplexform zu verwandeln, jedoch gleichzeitig klein genug, um nicht als verdrängendes Agens eine Rolle zu spielen.

Die pH-Unabhängigkeit der Neigung  $d \log D / d \log [A^{a-}]$  läßt schließen, daß Komplexe anderer Zusammensetzung neben  $ZnY^{2-}$  nicht auftreten (Abb. 1).

Auch aus ÄDTA-Lösungen wird Zn bei pH = 5,0 in ÄDTA-gesättigte Austauschersäulen in Form eines zweiwertigen Komplexes aufgenommen (Abb. 3).

2. *Das Verhalten von Cd (Tab. 2).* Im pH-Bereich 5,0—10,0 ist für die Aufnahme des Cd in den Austauscher ein zweiwertiger Komplex, also  $CdY^{2-}$ , maßgeblich; die  $D_{Cd}$ -Werte sind in diesem Bereich weitgehend pH-unabhängig. Der Cd-Komplex wird beträchtlich schwächer als der Zn-Komplex durch Austauschadsorption festgehalten; die Stärke seiner Aufnahme gleicht ungefähr der des Pb-Komplexes (Abb. 2).

Ähnlich wie Zn wird auch Cd aus ÄDTA-Lösungen bei pH = 5,0 an ÄDTA-gesättigten Austauschersäulen als zweiwertiger Komplex festgehalten (Abb. 3).

3. *Das Verhalten der Radioelemente Zr und Nb*

In früheren Untersuchungen über die Aufnahme von ÄDTA-Komplexen einiger Radioelemente durch Anionenaustauschersäulen<sup>1, 2, 4</sup> ist besonders das Verhalten des Th aufgefallen: unabhängig von den Versuchsbedingungen (pH, Nitratkonzentration der Elutionslösungen, nitrat- oder komplexon-be-

ladene Austauschersäulen) scheint Th im untersuchten Bereich Hydrogenkomplexe zu bilden, die zwei Ionen ÄDTA je Ion Th enthalten, resp. gewöhnliche 1:2-Komplexe mit Nitrilotriessigsäure<sup>5</sup>. Die Zusammensetzung der Th-ÄDTA-Komplexe ist pH-abhängig und gemäß der Annahme geht mit steigendem pH der einwertige in den zwei- und dieser in den dreiwertigen Komplex über. Die Th-Komplexe werden unvergleichlich stärker in den Austauscher aufgenommen als die mit anderen Metallen gebildeten Komplexe gleicher Ladung.

Es war daher von Interesse zu untersuchen, wie sich unter analogen Bedingungen andere vierwertige Elemente, z. B. Zr, verhalten. Da zu diesem Zwecke das Radioelementgemisch <sup>95</sup>Zr — <sup>95</sup>Nb verwendet wurde, konnte daneben, abgesehen von der Möglichkeit einer Trennung beider Elemente, auch das Verhalten des Nb(V) untersucht werden.

Es seien zunächst die Werte für Zr betrachtet. Wie aus Tab. 3 und Abb. 4 zu ersehen ist, wird Zr bei pH = 5,0 als zweiwertiger ÄDTA-Komplex in den Austauscher aufgenommen, der entweder die Struktur eines 1:2-Hydrogenkomplexes, d. h.  $\text{ZrH}_2\text{Y}_2^{2-}$ , oder eines Zirkonylkomplexes  $\text{ZrOY}^{2-}$  haben könnte. Nun ist aber bei pH = 7,5 und höheren pH-Werten auch ein zweiwertiger Komplex für den Austauschvorgang maßgeblich. Aus dieser Unabhängigkeit der Zusammensetzung des Komplexes vom pH-Wert im genannten Bereich 5,0—7,5 folgt, daß es sich nicht um einen Zr-ÄDTA-1:2-Komplex handeln kann, denn dieser müßte bei höheren pH-Werten durch Abgabe eines Protons in einen dreiwertigen negativen Hydrogenkomplex übergegangen sein. Zudem wurde das stabile wasserlösliche Zr-ÄDTA-Komplexsalz bei pH = 6 isoliert, wobei sich erwies, daß diese Verbindung nur eine ÄDTA-Gruppe je Atom Zr enthält<sup>6,7</sup>. Das gleiche Verhältnis konnte auch auf Grund verschiedener Titrationsmethoden festgestellt werden<sup>8-11</sup>. Andererseits ist die überaus starke Tendenz von Zr-Verbindungen zur Hydrolyse unter Bildung von Zirkonylverbindungen wohl bekannt. Daher kann der zweiwertige Komplex nur als Zirkonylkomplex  $\text{ZrOY}^{2-}$  gedeutet werden. Bei pH = 3,1 dagegen wird für Zr im  $\log D/\log [\text{NO}_3^-]$ -Diagramm die Neigung — 1,32 gefunden. Im Hinblick auf die Einwertigkeit der verdrängenden Ionen ( $\text{NO}_3^-$ ) spricht diese Neigung, die zwischen die Werte für ein einwertiges ( $-n/a = 1,0$ ) und ein zweiwertiges ( $-n/a = 2,0$ ) Komplexion fällt, für das Vorhandensein eines Gleichgewichtes zwischen ein- und zweiwertigen Zr-ÄDTA-Komplexen, wobei das einwertige Komplexion in

<sup>5</sup> M. Wald und T. Schönfeld, Mh. Chem. **90**, 189 (1959).

<sup>6</sup> L. O. Morgan und N. L. Justus, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 38 (1956).

<sup>7</sup> W. B. Blumenthal, Chem. Behaviour of Zirconium, Princeton, New Jersey 1958.

<sup>8</sup> G. W. C. Milner und P. J. Phennah, Analyst **79**, 475 (1954).

<sup>9</sup> J. S. Fritz und M. O. Fulda, Anal. Chem. **26**, 1206 (1954).

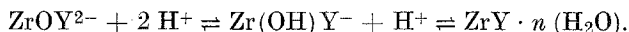
<sup>10</sup> G. W. C. Milner und J. W. Edwards, Analyst **80**, 879 (1955).

<sup>11</sup> M. Bobtelsky und R. Rafailoff, Anal. Chim. Acta **17**, 308 (1957).

überwiegendem Maße für die Aufnahme des Zr in den Austauscher verantwortlich ist.

Wenn bei noch niedrigeren pH-Werten gearbeitet wird, so erfährt die Neigung der Geraden im  $\log D/\log [\text{NO}_3^-]$ -Diagramm eine weitere Abflachung, d. h., daß der Anteil der einwertigen Komplexionen weiter steigt. Bei  $\text{pH} = 1,5$  erreicht die Neigung für  $[\text{NO}_3^-] = 7,5 \cdot 10^{-1} \text{ m}$  —  $5 \cdot 10^{-1} \text{ m}$  den Wert 1 und knapp unterhalb  $\text{pH} = 1,5$  den Wert 0,7. Möglicherweise kommt es in diesem pH-Bereich bereits zur Bildung von Neutralkomplexen  $\text{ZrY} \cdot n (\text{H}_2\text{O})$ .

Das Auftreten einwertig-negativer Zr-ÄDTA-Komplexe unterhalb  $\text{pH} = 3,1$  und hauptsächlich unterhalb  $\text{pH} = 2$  kann auf zweierlei Art gedeutet werden, nämlich durch die Bildung von Hydroxokomplexen, die infolge der Abgabe von Protonen durch koordinativ gebundenes Wasser entstehen, oder durch die Bildung von Zr-ÄDTA-1:2-Komplexen. Im ersten Falle würde der folgende pH-abhängige Übergang stattfinden:



Auf die Tatsache, daß Komplexe der Art  $\text{MeY}^{2-} \cdot n (\text{H}_2\text{O})$  durch Protonenabgabe in Hydroxokomplexe übergehen können, ist bereits hingewiesen worden<sup>12</sup>.

Im zweiten Falle kommt es zur Bildung von einwertigen 1:2-Hydrogenkomplexen, denen die Zusammensetzung  $\text{ZrH}_3\text{Y}_2^-$  zuzuschreiben ist.

Die Existenz von Zr-ÄDTA-1:2-Komplexen ist mehrfach sichergestellt worden. Die direkte Titration von Zr mit ÄDTA kann unter Bedingungen geführt werden, bei denen Zr und ÄDTA im Molverhältnis 1:2 reagieren. Wird Zr bei  $\text{pH} < 2$  mit ÄDTA titriert, so reagiert es nur dann im Molverhältnis 1:1, wenn die titrierte Lösung vorher auf Siedetemp. gebracht worden ist, d. h. wenn Sicherheit besteht, daß die Reaktion zwischen Zirkonylonen und Komplexon abläuft<sup>8, 13</sup>. Ist die Lösung kalt, so liegt Zr, zumindest teilweise, als  $\text{Zr}^{4+}$  vor und für die Titration wird die doppelte Menge ÄDTA verbraucht, weil  $\text{Zr}^{4+}$  mit ÄDTA unter Bildung von 1:2-Komplexen reagiert<sup>13</sup>. Die Annahme, daß in unserem Falle ein  $\text{ZrH}_3\text{Y}_2^-$ -Komplex vorliegt, kann daher die weitaus größere Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen.

Die Versuche mit Zirkon an nitrat-beladenen Austauschersäulen ergeben allgemein, daß das vierwertige Zr, ähnlich wie Th, außerordentlich stark durch den Austauscher gebunden wird; die Verteilungskoeffizienten der Zirkonkomplexe bei  $\text{pH} = 3\text{—}5$  sind sogar beträchtlich größer als selbst die der Thoriumkomplexe (vgl. Abb. 4).

Die Existenz eines Nb-ÄDTA-Komplexes, allerdings nur innerhalb des pH-Bereiches 3,0—6,0, wurde auf Grund polarographischer Untersuchungen festgestellt<sup>14</sup>. Andererseits weist G. Schwarzenbach auf die geringe Neigung

<sup>12</sup> G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta* **30**, 1798 (1947).

<sup>13</sup> A. Musil und M. Theis, *Z. anal. Chemie* **144**, 427 (1955).

<sup>14</sup> D. J. Ferret und G. W. C. Milner, *J. Chem. Soc. [London]* **1956**, 1186.

des Nb hin, mit Komplexon eine Verbindung einzugehen; Nb gehört zu den wenigen Kationen, die statt basischem Stickstoff lieber Sauerstoff als Ligandatom aufnehmen und daher das Hydroxylion dem Komplexon-Anion vorziehen<sup>15</sup>.

Die in unseren Versuchen gefundenen Verteilungskoeffizienten des Nb zeigen keine gesetzmäßig zu erfassende Abhängigkeit von der Konzentration des verdrängenden Anions. Nb wird durch den Anionenaustauscher überaus stark festgehalten; unter der Annahme eines Ionenaustauschmechanismus ergeben sich für eine eluierende Nitratlösung von der Konzentration  $[\text{NO}_3^-] = 2 \cdot 10^{-1}$  Mol/Liter  $D_{\text{Nb}}$ -Werte von mehreren Tausend. Dieses Verhalten läßt schließen, daß im Falle des Nb nicht Ionenaustausch, sondern eine Erscheinung grundsätzlich anderer Art, nämlich Radiokolloidbildung, als Ursache der Adsorption anzusprechen ist.

4. *Der Einfluß der ÄDTA-Konzentration.* In Tab. 1 sind u. a. typische Beispiele einiger Versuchsreihen enthalten, welche — unter sonst gleichen Bedingungen — die Abhängigkeit der Elutionsgeschwindigkeit vom ÄDTA-Gehalt der Nitratlösungen illustrieren. Die angeführten Versuchsbeispiele lassen einerseits deutlich erkennen, daß sehr kleine Konzentrationen des Komplexbildners ausreichen, um das Radioelement völlig in der Komplexform zu halten; andererseits macht sich mit steigender ÄDTA-Konzentration der verdrängende Einfluß der Ionen des Komplexbildners immer mehr bemerkbar. Natürlich stellen sich im Maße, wie die Komplexbildnerionen auch als verdrängende Ionen eine Rolle zu spielen beginnen, neue und komplizierte Gleichgewichtsverhältnisse ein, die die Auswertung der Versuche erschweren. Auf Grund der Daten in Tab. 1 kann qualitativ geschätzt werden, daß bei einem Verhältnis  $[\text{NO}_3^-]:[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] < 100$  die Ionen des Komplexbildners bereits eine merkliche Rolle zu spielen beginnen.

5. *Ladungszahl, Stabilitätskonstante und Verteilungskoeffizient.* Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß sich die Verteilungskoeffizienten von Metallkomplexen bei demselben pH-Wert trotz gleicher Ladungszahl merklich unterscheiden können; als Beispiele sind die Komplexe  $\text{BiY}^-$  und  $\text{YY}^-$ ,  $\text{PbY}^{2-}$  und  $\text{ThH}_2\text{Y}_2^{2-}$  sowie  $\text{BiX}_2^{3-}$  und  $\text{YX}_2^{3-}$  angeführt worden. Nun erweist sich, daß sich in gleichen pH-Bereichen auch die Verteilungskoeffizienten des Zn-ÄDTA-Komplexes ( $D_{\text{ZnY}^{4-}}$ ) merklich von denen einiger anderer zweiwertiger Komplexe unterscheiden; so z. B. wird bei gleichen pH-Werten der Zn-Komplex beträchtlich stärker in den Austauscher aufgenommen als der Pb-Komplex und der Cd-Komplex.

Die Volumsverteilungskoeffizienten von Zn- und Cd-ÄDTA-Komplexen zwischen vollständig komplexon-beladenen Austauschersäulen und

<sup>15</sup> G. Schwarzenbach, Komplexometr. Titr., 3. Aufl., Stuttgart 1957.

ÄDTA-Lösungen verschiedener Konzentration sind in Abb. 3 eingezeichnet. Zu Vergleichszwecken werden in Abb. 3 auch die an anderer Stelle<sup>4</sup> mitgeteilten Werte der Verteilungskoeffizienten einiger Metall-ÄDTA-Komplexe dargestellt. Aus dem Vergleich folgt, daß die gleiche Erscheinung einer viel stärkeren Aufnahme von Zn-ÄDTA-Komplexen als von Pb- und Cd-ÄDTA-Komplexen auch in den Versuchen auftritt, die an ÄDTA-gesättigten Austauschersäulen und mit ÄDTA-Lösungen durchgeführt wurden.

Während in den früher genannten Beispielen die Werte der Stabilitätskonstanten gleichgeladener Komplexe nicht verglichen werden kann-

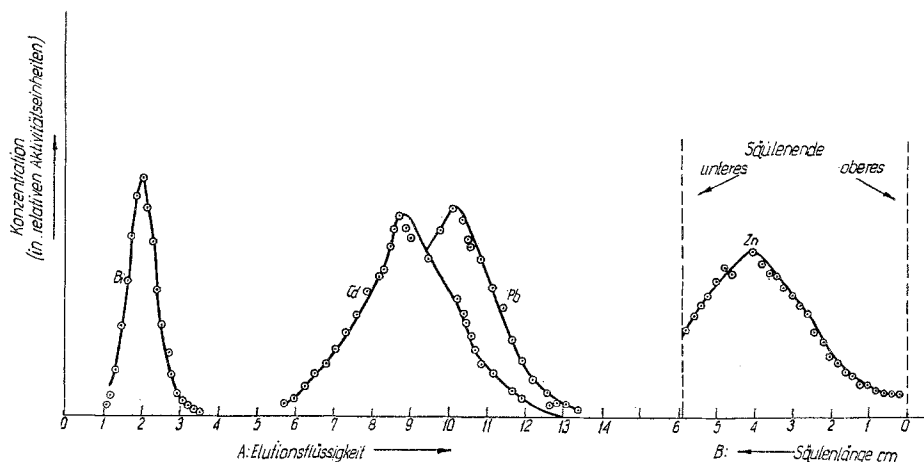


Abb. 5. Trennung von Bi-ÄDTA, Cd-ÄDTA und Zn-ÄDTA an einer ÄDTA-gesättigten Dowex-1-Säule; Elution mit 0,01 m  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ . Durchsatz = 13,7 ml

ten, da die Stabilitätskonstanten der Komplexe  $\text{BiY}^-$  und  $\text{ThH}_2\text{Y}_2^-$  nicht gemessen wurden (die für den Th-Komplex angegebene Größe<sup>15</sup> gilt für den Komplex  $\text{ThY}$ ), ist im Falle von  $\text{ZnY}^{2-}$ ,  $\text{PbY}^{2-}$  und  $\text{CdY}^{2-}$  so ein Vergleich ohne weiteres möglich<sup>15</sup>. Die Stabilitätskonstante des Pb-Komplexes liegt um 1,54 Zehnerpotenzen höher als die des Zn-Komplexes ( $\log K_{\text{PbY}} = 18,04$ ;  $\log K_{\text{ZnY}} = 16,50$ ); dessenungeachtet wird der Zn-Komplex beträchtlich stärker in den Austauscher aufgenommen als der Pb-Komplex (Abb. 1). Andererseits unterscheiden sich die Logarithmen der Komplexbildungskonstanten von  $\text{ZnY}^{2-}$  und  $\text{CdY}^{2-}$  nur um 0,04 (16,50 für  $\text{ZnY}$  und 16,46 für  $\text{CdY}$ <sup>15</sup>). Trotzdem wird  $\text{ZnY}^{2-}$  beträchtlich stärker in den komplexon-beladenen Austauscher aufgenommen als  $\text{CdY}^{2-}$ .

\* Für die Stabilitätskonstante des  $\text{BiY}$  kann schätzungsweise der Wert  $10^{26}$ — $10^{28}$  angenommen werden. (Private Mitteilung von Herrn Dr. Th. Schönfeld, Anorganisch- und Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Wien.)

Diese Erscheinungen gestatten den Schluß, daß die Größe der Komplexbildungskonstante, ähnlich wie die der Ladungszahl, nicht den entscheidenden Faktor für die Stärke der Aufnahme eines Komplexes in den Austauscher bildet.

6. *Eignung für radiochemische Trennungen.* Die angeführten Daten (Abb. 1—4) lassen ohne weiteres die Möglichkeit einer Trennung von Zn und Cd ersehen. Aus dem Vergleich mit früheren Versuchen<sup>1</sup> folgt, daß auch Bi von beiden Elementen getrennt werden kann. Abb. 5 stellt das Ergebnis eines Versuches dar, der zur experimentellen Überprüfung dieser Möglichkeit angestellt wurde. <sup>210</sup>Pb wird allerdings zum Teil von <sup>115m</sup>Cd überdeckt, da beide Elutionsbanden ziemlich breit sind. Die radiochemische Reinheit der aus ihrem Gemisch abgetrennten Elemente Zn und Cd ist praktisch 100prozentig.

Die Trennung von Zr und Nb verläuft anstandslos. Beispielsweise genügte etwa 1 ml einer auf pH = 5,0 eingestellten Lösung von  $7,5 \cdot 10^{-1}$  Mol/Liter NaNO<sub>3</sub> +  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/Liter Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y, um aus einer etwa 8 cm hohen Austauschersäule vom Durchmesser etwa 2,5 mm das gesamte im aufgesetzten Radioelementgemisch enthaltene <sup>95</sup>Zr zu eluieren. Ebenso folgt aus Abb. 4 die Möglichkeit einer Trennung von Zr und Th.

Der Autor dankt Herrn Dr. T. Schönfeld für wertvolle Diskussionsbemerkungen.

Der Autor dankt auch Herrn Chemie-Techniker Wiesław Zulczyk für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche.