

# Über den Zusammenhang zwischen der Aufnahme durch Anionenaustauscher und der Größe der Komplexbildungskonstanten von Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen der Seltenen Erden

Von

M. Wald

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

Mit 9 Abbildungen

*(Eingegangen am 10. März 1961)*

Das Austauschverhalten von Äthylendiamintetraessigsäure-Komplexen der Seltenen Erden an dem stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1 X 4 wurde mit Hilfe der Radioisotopen  $^{140}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{152-154}\text{Eu}$ ,  $^{160}\text{Tb}$ ,  $^{169}\text{Er}$ ,  $^{170}\text{Tm}$  und  $^{175}\text{Yb}$  untersucht, indem die Verteilungskoeffizienten dieser Komplexe einerseits zwischen ÄDTA-beladenem Austauscher und ÄDTA-Lösungen, andererseits zwischen weitgehend nitratbeladenem Austauscher und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen gemessen wurden. Infrarotspektren der freien Komplexsäuren  $\text{H}[\text{Ln}(\text{enta})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wurden für Nd, Sm, Ho und Er aufgenommen, mögliche Ursachen des geschilderten Austauschverhaltens der Ln-ÄDTA-Komplexe werden diskutiert und auf Konfigurationsänderungen der Chelate zurückgeführt. Eine radiochemische Trennung einiger S. E. Metalle in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an dem Anionenaustauscher wird beschrieben.

Die Metalle der Seltenen Erden bilden mit dem Anion der Äthylendiamintetraessigsäure im pH-Bereich 2,8 bis etwa 10 stabile 1:1-Komplexe. In zahlreichen Arbeiten wurden sowohl die Größen der Stabilitätskonstanten dieser Komplexe bestimmt, wie auch mit Hilfe der potentiometrischen, elektrometrischen und Hochfrequenztitration sowie spektrophotometrischer, elektrophoretischer und anderer Methoden ihre Eigen-

schaften untersucht<sup>1-3</sup>. Die Existenz stabiler ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden ist mehrfach zur Grundlage von Trennungsverfahren gemacht worden, die teils auf verschiedenen Methoden der fraktionierten Fällung beruhen, sich jedoch hauptsächlich der Ionenaustauschadsorption an Kationenaustauschern bedienen<sup>4</sup>. Ein Versuch, die Seltenerdmetalle in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an einem stark basischen Anionenaustauscher zu trennen, blieb erfolglos<sup>5</sup>.

Frühere Arbeiten über das Austauschverhalten einer Reihe von Elementen verschiedener Wertigkeit in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an dem stark basischen Anionenaustauscherharz Dowex 1 X 4 ergaben, daß keine Abhängigkeit zwischen der Größe der Stabilitätskonstanten der untersuchten Komplexe und der Stärke ihrer Aufnahme in den Anionenaustauscher besteht; auch die Ladungszahl dieser Komplexe scheint nicht über die Größe der Volumsverteilungskoeffizienten zu entscheiden<sup>6,7</sup>. Im Zusammenhang damit wurde in der vorliegenden Arbeit das Anionenaustauschverhalten der ÄDTA-Komplexe einiger Seltener Erden an Dowex 1 X 4 untersucht. Dabei ist von folgender Überlegung ausgegangen worden: Die dreiwertigen Seltenerdmetalle, die im untersuchten pH-Bereich 4,5—5 gleicherweise einwertig-negative ÄDTA-Komplexe bilden, unterscheiden sich nur im Aufbau ihrer 4f-Elektronenschale. Die Möglichkeit von Unterschieden in den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Austauscher und Komplexion kann als weitgehend eingeschränkt betrachtet werden, zumal die gut abgeschirmten 4f-Elektronen keinen großen Einfluß auf die Bildung der

<sup>1</sup> E. J. Wheelwright, F. H. Spedding und G. Schwarzenbach, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4196 (1953).

<sup>2</sup> E. J. Wheelwright und F. H. Spedding, U. S. At. En. Comm. I SC-637 (1955); R. C. Vickery, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 1817; **1952**, 421, 4357; **1954**, 1181; G. Schwarzenbach und W. Biedermann, Helv. Chim. Acta **31**, 459 (1948); T. Moeller und J. C. Brantley, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5447 (1950); L. Holleck und K. Sölla, Naturwiss. **47**, 442 (1960); R. H. Betts, O. F. Dahlinger und Donna M. Munro, Proc. 1° Unesco Int. Conf. (Paris 1957) **2**, 326; W. P. Schwedow und A. W. Stjepanow, Radiochimija **1**, 65 (1960).

<sup>3</sup> T. Moeller, F. A. J. Moss und R. H. Marshall, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3182 (1955).

<sup>4</sup> J. K. Marsh, J. Chem. Soc. [London] **1950**, 1819; **1951**, 1461, 3057; **1952**, 4804; G. Brunisholz und M. Randin, Helv. Chim. Acta **41**, 195 (1958); **42**, 1927 (1959); R. C. Vickery, Nature [London] **170**, 665 (1952); F. H. Spedding, J. E. Powell und E. J. Wheelwright, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 612, 2557 (1954); J. C. Achard, C. r. hebdom. Acad. Sci. **241**, 800 (1955); G. Brunisholz, Chimia [Bern] **12**, 180 (1958); G. B. Kauffman und J. S. Blank, J. Chem. Educ. **37**, 156 (1960).

<sup>5</sup> A. A. Posdriakow und A. K. Lawruchina, Trudy Kommiss. anal. Chim. **9** (12) 161 (1958).

<sup>6</sup> M. Wald und T. Schönfeld, Mh. Chem. **90**, 189 (1959).

<sup>7</sup> M. Wald, Mh. Chemie **91**, 505 (1960).

Chelatbindung in diesen Komplexen zu haben scheinen<sup>8</sup>. Die Stabilität der Komplexe wächst aber mit steigender Ordnungszahl der Seltenen Erden mehr oder weniger stetig an. Wenn daher die Stärke der Aufnahme von S. E.-ÄDTA-Komplexen in den Anionenaustauscher vom Gang der Werte der Stabilitätskonstanten abweicht, so wären nicht diese Werte, sondern andere Faktoren für die Aufnahme maßgeblich, wobei vor allem an die Beeinflussung der Chelatstruktur durch sterische Faktoren gedacht werden müßte.

### Arbeitsbedingungen

1. Als Austauschharz wurde Dowex 1X4 verwendet (200—400 mesh). Bezüglich seiner Vorbehandlung, seiner Beladung mit Nitrationen und

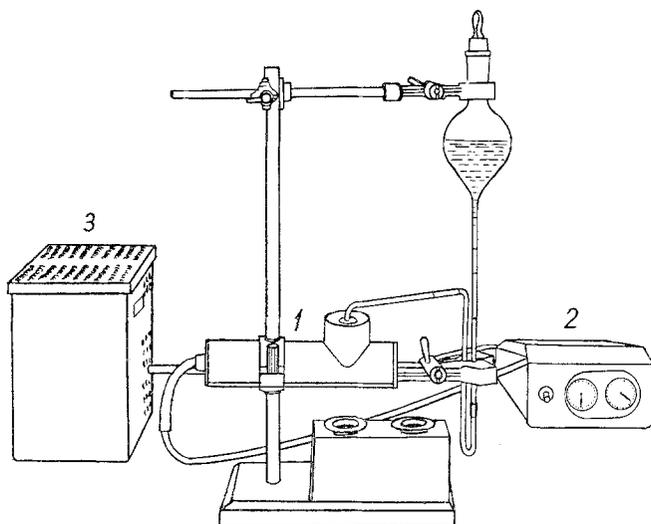


Abb. 1. Automatischer Tropfenzähler:

- 1 Eigentliches Gerät mit Linse und Photowiderstand
- 2 Zählwerk
- 3 Akkumulator, laufend vom Netz gespeist

mit ÄDTA, seiner Anordnung in der Säule, der Höhe und des Querschnittes der Säule, des Auftragens der komplexgebundenen Radioisotope und ihrer Gemische sowie ihrer Elution, schließlich der Aktivitätsmessungen an den Eluatfraktionen gelten die früheren Angaben (vgl. Fußnote 7).

2. Es wurden folgende Isotopen der Seltenen Erden (sowie des Lanthans) untersucht: <sup>140</sup>La, <sup>144</sup>Ce, <sup>147</sup>Nd, <sup>147</sup>Pm, <sup>152-154</sup>Eu, <sup>160</sup>Tb, <sup>169</sup>Er, <sup>170</sup>Tm und <sup>175</sup>Yb. Die Isotopen wurden bezogen: Er, Tm, Tb und Yb vom Radiochemical Center Amersham, Ce und Nd vom Oak Ridge National Laboratory, Pm und Eu vom „Soyuzreaktiv“, schließlich La von N. V. Duphar, Amsterdam.

<sup>8</sup> T. Moeller und E. P. Horwitz, J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 49 (1959).

Alle angeführten Seltenerdmetalle sind  $\beta$ -Strahler mit folgenden Maximalenergien und Halbwertszeiten:  $^{140}\text{La}$ , 2,20 MeV, 40,2 Stunden;  $^{144}\text{Ce}$ , 0,31 MeV, 285 Tage;  $^{147}\text{Nd}$ , 0,81 MeV, 11,1 Tage;  $^{147}\text{Pm}$ , 0,22 MeV, 2,6 Jahre;  $^{152-154}\text{Eu}$ , 1,84 MeV, 13 und 16 Jahre;  $^{160}\text{Tb}$ , 0,86 MeV, 73 Tage;  $^{169}\text{Er}$ ,

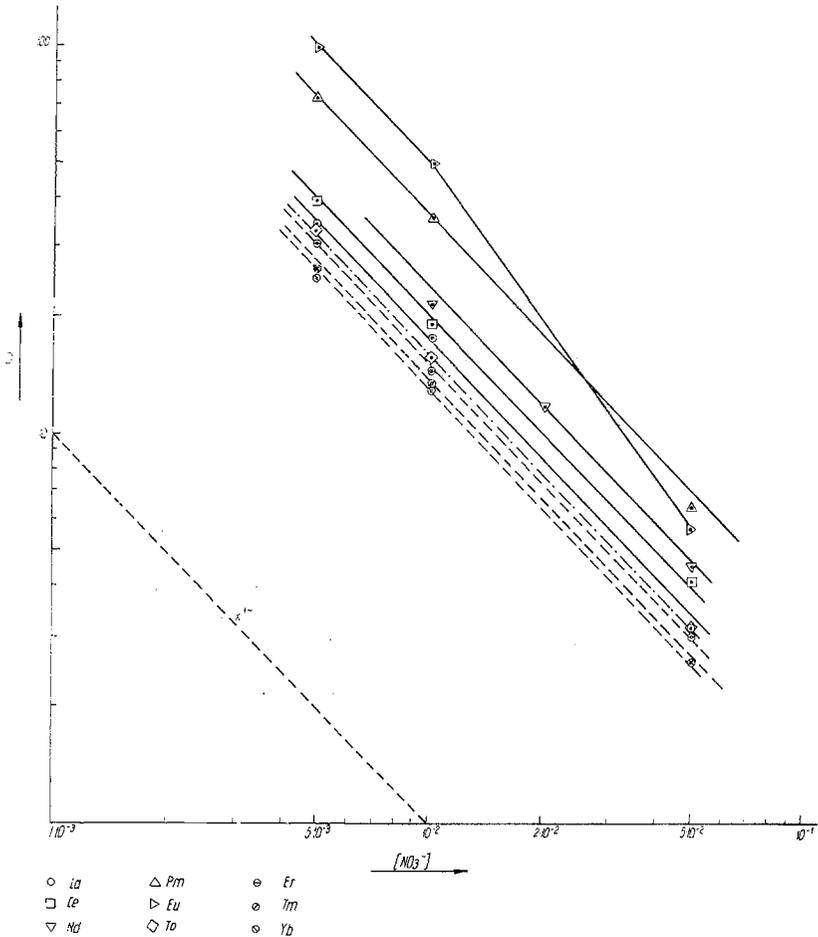


Abb. 2. Verteilungskoeffizienten der Seltenerdmetalle zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen bei pH=5

0,33 MeV, 9,4 Tage;  $^{170}\text{Tm}$ , 0,97 MeV, 127 Tage;  $^{175}\text{Yb}$ , 0,47 MeV, 4,2 Tage. In allen Fällen, außer beim Pm und Er, wird die Emission der  $\beta$ -Strahlung auch von  $\gamma$ -Strahlung begleitet;  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Nd}$ ,  $^{170}\text{Tm}$  und  $^{175}\text{Yb}$  emittieren auch Umwandlungselektronen.

3. Größere Eluatfraktionen wurden mit Hilfe eines automatischen Fraktionskollektors aufgefangen. Für die Mehrzahl der Versuche wurde ein automatischer Tropfenzähler verwendet (Abb. 1), dessen Prinzip darauf beruhte, daß der Tropfen, der sich nach Durchlaufen des Harzbettes vom Kapillarrohr

losriß (etwa 0,065 ml), auf seinem Wege in das Auffanggefäß einen Lichtstrahl zwischen Lichtquelle und Photowiderstand unterbrach, was einen Impuls auslöste, der von einem Zählwerk registriert wurde. Sonst gelten für die Meßmethodik die früher mitgeteilten Angaben<sup>9</sup>.

Die Infrarotanalysen wurden mittels eines Hilger-800-Infrarot-Spektrophotometers in einer Nujol-Dispersion zwischen NaCl-Prismen durchgeführt. Die Komplexsäuren  $H[Ln(enta)]xH_2O$  ( $Ln = Nd, Sm, Ho$  und  $Er$ ) wurden nach dem von *Moeller, Moss* und *Marshall*<sup>8</sup> angegebenen Verfahren unter Verwendung spektroskopisch reiner Seltenerdoxyde hergestellt.

### Durchführung der Versuche

Die Versuche können im Prinzip in zwei Serien eingeteilt werden. In der einen Gruppe von Versuchen befand sich der in die Nitratform übergeführte Austauscher sowohl während seiner Vorbehandlung, wie auch während des Versuchsablaufes im Austauschgleichgewicht mit Nitratlösungen verschiedener Konzentration, die 0,2—2% Äthylendiamintetraacetat enthielten. Die zweite Versuchsreihe wurde mit einem durch ÄDTA abgesättigten Harz durchgeführt, das bei der Vorbehandlung und während der Versuchsdauer mit reinen ÄDTA-Lösungen verschiedener Konzentration im Gleichgewicht verblieb.

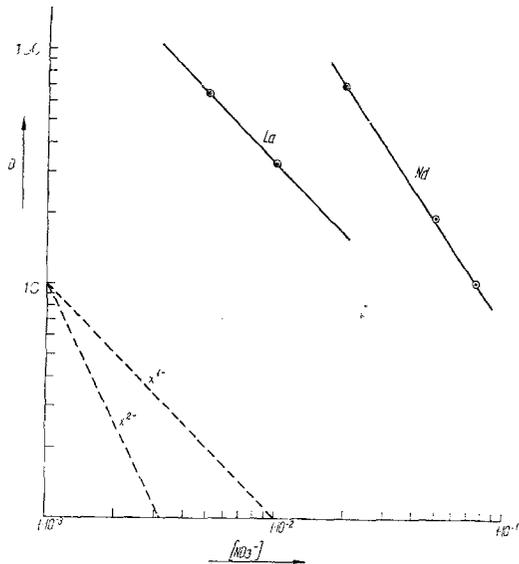


Abb. 3. Verteilungskoeffizienten von Nd und La zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex-1 und ÄDTA-haltigen Nitratlösungen bei höheren pH-Werten

La—pH = 9,5; ÄDTA-Gehalt =  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l  
Nd—pH = 8,5; ÄDTA-Gehalt =  $2,5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l

#### 1. Die Versuche an nitratgesättigten Austauschersäulen

Es wurden die Volumensverteilungskoeffizienten der ÄDTA-Komplexe der untersuchten Seltenerdmetalle bei pH = 5 und Zimmertemp. zwischen dem nitratbeladenen Anionenaustauscher Dowex 1X4 und Nitratlösungen folgender Zusammensetzung bestimmt:  $5,0 \cdot 10^{-2}$  m  $NaNO_3 + 1,0 \cdot 10^{-4}$  m  $Na_2H_2Y$  (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure);  $1,0 \cdot 10^{-2}$  m  $NaNO_3 + 1,0 \cdot 10^{-4}$  m  $Na_2H_2Y$  und  $5,0 \cdot 10^{-3}$  m  $NaNO_3 + 1,0 \cdot 10^{-4}$  m  $Na_2H_2Y$ . Zu diesem Zwecke wurden die Radioisotope mit der entsprechenden Lösung aufgenommen, auf die Harzsäule aufgetragen und mit der gleichen Lösung eluiert. Die Versuchsergebnisse für pH = 5 sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Abb. 2 zeigt die Verteilungskoeffizienten der untersuchten Seltenerdkomplexe im  $\log D - \log [NO_3^-]$ -Diagramm bei pH = 5.

<sup>9</sup> M. Wald und T. Schönfeld, Mh. Chem. 89, 526 (1958).

Einige Bestimmungen der Verteilungskoeffizienten wurden auch bei  $\text{pH} = 8,5-9,5$  durchgeführt; die gemessenen Werte sind in Tab. 2 zu finden. Abb. 3 stellt diese Meßergebnisse im  $\log D - \log [\text{NO}_3^-]$ -Diagramm dar.

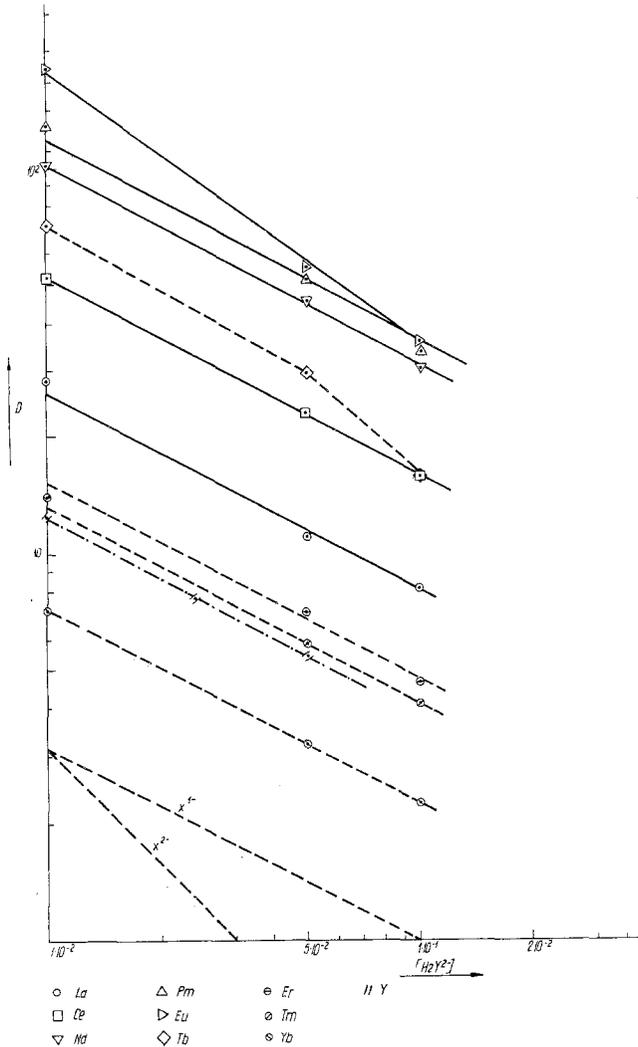


Abb. 4. Verteilungskoeffizienten der Seltenerdmetalle zwischen ÄDTA-beladenem Dowex-1 und ÄDTA-Lösungen bei  $\text{pH} = 4,5$

## 2. Die Versuche an ÄDTA-gesättigten Austauschersäulen

Bei  $\text{pH} = 4,5$  und Zimmertemp. wurde das Anionenaustauschverhalten der Seltenerdmetalle in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an ÄDTA-beladenen Austauschersäulen untersucht, indem die Volumsverteilungskoeffizienten

dieser Metallkomplexe zwischen Austauscher und ÄDTA-Lösungen verschiedener Konzentration bestimmt wurden. Während des gesamten Austauschvorganges verblieb der Austauscher im Gleichgewicht mit  $H_2Y^{2-}$ -Ionen, die als einzige Anionen in Austauscher und Lösung vorhanden waren, wenn man von den ÄDTA-Komplexen des (trägerfrei oder mit geringer Trägerbelastung vorliegenden) Metalls absieht. Für die Vorbehandlung des Austauschers, das Aufsetzen der Radioelementkomplexe auf die Harzsäule und ihre Elution aus der Säule wurden folgende Lösungen angewandt:  $1,0 \cdot 10^{-1}$  m  $Na_2H_2Y$ ,  $5,0 \cdot 10^{-2}$  m  $Na_2H_2Y$  und  $1,0 \cdot 10^{-2}$  m  $Na_2H_2Y$ . Tab. 3 enthält die Werte der auf Grund von experimentellen Daten berechneten Verteilungskoeffizienten ( $D$ ), in Abb. 4 sind die  $D$ -Werte als Funktion der Konzentration der Eluierlösung dargestellt.

### Diskussion der Ergebnisse

#### 1. Das Verhalten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden an nitratbeladenen Austauschersäulen bei $pH = 5$ (Tab. 1, Abb. 2)

Der Massenwirkungsausdruck für das Austauschgleichgewicht zwischen einem Anionenaustauscher und verd. Lösungen, die nur eine Art von Ionen enthalten, welche dem Austausch unterliegen, führt zu der Beziehung

$$d \log D/d \log [A^{a-}] = -n/a$$

wo  $D$  das Gleichgewichtsverhältnis der Volumskonzentrationen der adsorbierten Ionen in Austauscher und Lösung darstellt, in dem hier betrachteten Falle also den Volumsverteilungskoeffizienten des untersuchten Radioelementes in Form seines ÄDTA-Komplexes mit der Ladungszahl  $-n$ ;  $[A^{a-}]$  — die Konzentration der Gegenionen in Lösung, gegen welche die am Austauscher adsorbierten Komplexionen austauschen, in unserem Falle also die Konzentration der Nitrationen in der Eluierlösung.

In Abb. 2 wurden die  $\log D$ -Werte gegen die  $\log [A^a]$ -Werte aufgetragen, die Neigung der so gebildeten Kurve gibt also direkt die Ladungszahl  $-n$  der Komplexe an, die für die Aufnahme in den Austauscher bestimmend sind (vgl. Fußnote 9). Wie man aus der Abb. 2 entnehmen kann, werden die Seltenen Erden bei  $pH = 5$  erwartungsgemäß in Form ihrer ÄDTA-Komplexe mit der Ladungszahl  $-1$ , denen ganz allgemein die Struktur  $LnY^-$  zuzuschreiben ist, in den Anionenaustauscher aufgenommen.

Die Kurve des Eu sei gesondert betrachtet. Im Bereich der verdrängenden Nitratkonzentrationen  $[NO_3^-] = 5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l —  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l entspricht die Neigung der  $d \log D/d \log [NO_3^-]$ -Kurve genau dem Werte  $-1$ , was eindeutig für eine Ladungszahl  $-1$  des Eu-Komplexes ( $EuY^-$ ) spricht. Verwendet man Eluierlösungen mit höheren Nitratkonzentrationen, so wird die Kurve steiler, ihre Neigung beträgt  $-1,32$ . Dies kann einen Hinweis darauf bilden, daß in diesem Konzentrationsintervall neben den einwertigen auch Eu-ÄDTA-Komplexe mit der Ladungszahl  $-2$  am Austauschvorgang teilnehmen. Tatsächlich ist Eu

das einzige Seltenerdmetall, das in der Wertigkeitsstufe + 2 Salze bildet, die in schwach saurer Lösung verhältnismäßig stabil sind; Sm und Yb haben eine geringere Tendenz zur Bildung solcher Salze. Unsere Erfahrung zeigt ferner, daß die *D*-Werte für Eu in verd. Nitratlösungen durch-

Tabelle 1. Verteilungskoeffizienten der Seltenen Erden in Form ihrer ÄDTA-Komplexe zwischen weitgehend nitratbeladenem Dowex 1X4 und Nitratlösungen mit einem ÄDTA-Gehalt von 0,2–2% bei pH = 5

S. E.	$\text{NO}_3^-$ Mol/Liter	$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ Mol/Liter	<i>D</i>
La	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	17,8
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	35,2
Ce	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,2
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	19,3
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	40,3
Nd	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,6
	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	11,8
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	21,8
Pm	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,6
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	36,7
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	74,0
Eu	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	6,0
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	50,6
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	100,0
Tb	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	16,0
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	34,6
Er	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,1
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	14,7
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	31,3
Tm	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,7
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	5,3
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	26,2
Yb	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,6
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	13,3
	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	25,4

weg etwas tiefer lagen als die in Abb. 2 dargestellten, sobald die Lösung des Eu-Isotops vor der Komplexbildung mit starker  $\text{HNO}_3$  behandelt wurde.

An anderer Stelle (vgl. Fußnote 7) ist auf die Abhängigkeit der Elutionsgeschwindigkeit der Metallkomplexe von dem ÄDTA-Gehalt der eluierenden Nitratlösung hingewiesen worden, insbesondere auf die Notwendigkeit, allzu hohe ÄDTA-Zusätze zu vermeiden, weil diese die Interpretation der Neigung der  $\log D/\log [\text{NO}_3^-]$ -Kurven erschweren. Im

Zusammenhang damit sei betont, daß bei Verwendung von Radioisotopen mit Trägerbelastung die Nitratlösung, in der das Isotop auf die Harzsäule aufgesetzt und eluiert wird, genügend ÄDTA enthalten muß, um das gesamte Metall in die Komplexform zu verwandeln. Anderenfalls wird bei Komplexen mit geringen *D*-Werten das Elutionsmaximum über einen breiten Elutionsbereich verschmiert, während Komplexe mit mittleren und hohen *D*-Werten gleich zu Beginn der Elution ein zusätzliches Aktivitätsmaximum aufweisen, das von Metallionen herrührt, die infolge von ÄDTA-Mangel nicht zu Komplexen gebunden wurden.

2. Das Verhalten der La-ÄDTA- und Nd-ÄDTA-Komplexe an nitratbeladenen Austauschersäulen bei pH = 8,5—9,5 (Tab. 2, Abb. 3)

Beide ÄDTA-Komplexe werden bei höheren pH-Werten (pH = 9,5 für La und 8,5 für Nd) bedeutend stärker in den Austauscher aufgenommen

Tabelle 2. Verteilungskoeff. von La und Nd bei pH = 8,5 und 9,5

S. E.	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Mol/Liter	H <sub>3</sub> Y <sup>2-</sup> Mol/Liter	pH	<i>D</i>
La	1,0 · 10 <sup>-2</sup>	1,0 · 10 <sup>-4</sup>	9,5	33
	5,0 · 10 <sup>-3</sup>	1,0 · 10 <sup>-4</sup>	9,5	66,6
Nd	7,5 · 10 <sup>-2</sup>	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	8,5	10,2; 9,8
	5,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	8,5	19,5; 20,7
	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	2,5 · 10 <sup>-4</sup>	8,5	69

als bei pH = 5. Bei pH = 9,5 bildet La einen einwertig-negativen Komplex, die Neigung der log *D*/log [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]-Kurve bei diesem Wert verläuft genau parallel zur Neigung bei pH = 5. Im Gegensatz zu diesem Verhalten der La-ÄDTA-Komplexe zeigt die log *D*/log [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]-Kurve für die Nd-ÄDTA-Komplexe bei pH = 8,5 einen steileren Verlauf; ihre Neigung beträgt 1,45 und läßt schließen, daß bei diesem pH-Wert auch Nd-ÄDTA-Komplexe mit der Ladungszahl - 2 am Austauschvorgang teilnehmen. Im Zusammenhang mit der bedeutend schwächer basischen Natur des Nd ( $K_{La(OH)_3} = 1,0 \cdot 10^{-19}$ ;  $K_{Nd(OH)_3} = 1,9 \cdot 10^{-21}$ ) liegt die Annahme nahe, daß bei pH = 8,5—9,5 auch die Art Nd(OH)Y<sup>2-</sup> in Lösung vorhanden ist, und zwar in beträchtlicher Konzentration.

Ganz allgemein scheinen diese Meßwerte auf gewisse Vorteile hinzuweisen, die insbesondere für die Trennung der Seltenen Erden in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an stark basischen nitratbeladenen Anionenaustauschern im Bereich höherer pH-Werte erwachsen. So z. B. beträgt bei einer Konzentration der eluierenden Nitratlösung 2 · 10<sup>-2</sup> Mol/l der Trennfaktor für Nd und La bei pH = 5 nur etwa 1,4, dagegen bei pH = 8,5—9,5 etwa 4,4. Die Möglichkeit, in diesem pH-Bereich exakte

Trennungen der Seltenen Erden in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an Anionenaustauschern durchzuführen, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

3. *Das Verhalten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden an ÄDTA-beladenen Austauschersäulen bei pH = 4,5 (Tab. 3, Abb. 4)*

Wie aus Abb. 4 zu ersehen ist, werden die Seltenen Erden aus ÄDTA-Lösungen als Komplexe mit der Ladungszahl  $-1$  ( $\text{LnY}^-$ ) in den ÄDTA-

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten der Seltenen Erden in Form ihrer ÄDTA-Komplexe zwischen ÄDTA-beladenem Dowex 1X4 und ÄDTA-Lösungen bei pH = 4,5

S. E.	$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ Mol/Liter	$D$
La	$1,0 \cdot 10^{-1}$	8,3
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	10,9
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	28,0; 28,8
Ce	$1,0 \cdot 10^{-1}$	16,0
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	23,3
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	51,7
Nd	$1,0 \cdot 10^{-1}$	30,4
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	45,5
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	109,9
Pm	$1,0 \cdot 10^{-1}$	33,8
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	52,0
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	128,0
Eu	$1,0 \cdot 10^{-1}$	35,7
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	55,0; 54,2
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	182,0; 185,0
Tb	$1,0 \cdot 10^{-1}$	16,5; 16,2
	$7,5 \cdot 10^{-2}$	21,3
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	30,4; 29,0
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	43,0
Er	$1,0 \cdot 10^{-2}$	71,5
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	4,7
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	7,2
Tm	$1,0 \cdot 10^{-2}$	14,7
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	4,2
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	5,9
Yb	$1,0 \cdot 10^{-2}$	14,6
	$1,0 \cdot 10^{-1}$	2,3
	$5,0 \cdot 10^{-2}$	3,2
	$1,0 \cdot 10^{-2}$	7,2

gesättigten Anionenaustauscher aufgenommen. Eine gewisse Sonderstellung nimmt in dieser Hinsicht das Terbium ein. Während die Neigung der Tb-Kurve im  $\log D/\log [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ -Diagramm innerhalb des Konzentrationsbereiches der eluierenden Lösung  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  bis

$5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l  $H_2Y^{2-}$  genau  $-0,5$  beträgt und von der Existenz von Tb-Komplexen mit der Ladungszahl  $-1$  zeugt ( $TbY^-$ ), weist die Kurve im anschließenden höheren Konzentrationsbereich  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l bis  $1 \cdot 10^{-1}$  Mol/l  $H_2Y^{2-}$  eine Neigung von genau  $-1$  auf, was eine Ladungszahl von  $-2$  anzeigt. Tb bildet jedoch keine Verbindungen in der Wertigkeitsstufe 2. Vierwertig tritt es ausschließlich in seinem Dioxyd  $TbO_2$ , nicht aber in Salzen auf; daher muß auch die Annahme fallengelassen werden, daß der steile Abschnitt der Tb-Kurve aus der Überlagerung von zwei Prozessen resultiert, nämlich der Elution der Tb-Komplexe  $TbY^-$  und dem Ausfluß aus der Harzsäule eines neutralen Komplexes  $(TbY)^0$  mit einem Verteilungskoeffizienten  $> 1$ , zumal selbst bei Verwendung sehr verd. Eluierlösungen die Existenz eines Neutralkomplexes, die sich in einem Aktivitätsmaximum in den frühesten Eluatsfraktionen äußern müßte, niemals beobachtet wurde. Wir vermuten, daß der Kurvenabschnitt im Konzentrationsbereich  $1 \cdot 10^{-2}$  bis  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l  $H_2Y^{2-}$  die wirklichen Austauschverhältnisse wiedergibt, während bei höheren ÄDTA-Konzentrationen zusätzliche und nicht geklärte Effekte auftreten, wie dies an anderer Stelle für Th-ÄDTA-Komplexe angenommen werden mußte (vgl. Fußnote 9).

#### 4. Verteilungskoeffizienten und Stabilitätskonstanten der Seltenerd-ÄDTA-Komplexe (Abb. 5)

Die Stabilitätskonstanten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden steigen mit sinkender Basizität der Elemente an, und zwar insgesamt vom La zum Lu um etwa 5 Größenordnungen ( $\log K_{kLa} = 15,14$ ;  $\log K_{kLu} = 20,07$ ); von Element zu Element beträgt der Anstieg im Mittel  $10^{0,377}$  (vgl. Fußnote 1). Auf dieser Grundlage basiert u. a. die bekannte Methode der Auftrennung eines Seltenerdgemisches an einem mit Cu als Zwischenkomplexbildner beladenen Kationenaustauscher. Dabei verlassen die S. E. den Austauscher in der Reihenfolge vom Lu zum La, d. h. nach abfallendem Werte ihrer Stabilitätskonstanten (vgl. Fußnote 8). Diese Elutionsfolge wird im Prinzip durch die Reihenfolge bestimmt, in der die S. E. durch Cu-Ionen aus ihren Komplexen verdrängt werden, was um so leichter geschieht, je weniger stabil der S. E.-Komplex ist. Für die Adsorption der leichteren (schwächere Komplexe bildenden) S. E.-Kationen durch den Kationenaustauscher bestehen also günstigere Bedingungen. Man kann daher im angeführten Falle die Größe der Stabilitätskonstanten der S. E.-ÄDTA-Komplexe für die Elutionsreihenfolge der Seltenen Erden aus einem Kationenaustauscher indirekt verantwortlich machen. Über die Beziehung zwischen der Größe der Stabilitätskonstante und der Stärke der Aufnahme der Komplexe in den Austauscher kann im Falle eines Kationenaustauschers naturgemäß nichts ausgesagt werden.

Andererseits ergeben Untersuchungen an Anionenaustauschern, daß die Größe der Stabilitätskonstante von Metall-ÄDTA-Komplexen für die Stärke der Aufnahme dieser Komplexe in den Anionenaustauscher nicht maßgeblich ist (vgl. Fußnote 7). Abb. 5 gestattet einen Einblick in die für Seltenerd-ÄDTA-Komplexe geltenden Beziehungen. Es sind auf der Abszissenachse die Logarithmen der Stabilitätskonstanten, auf der Or-

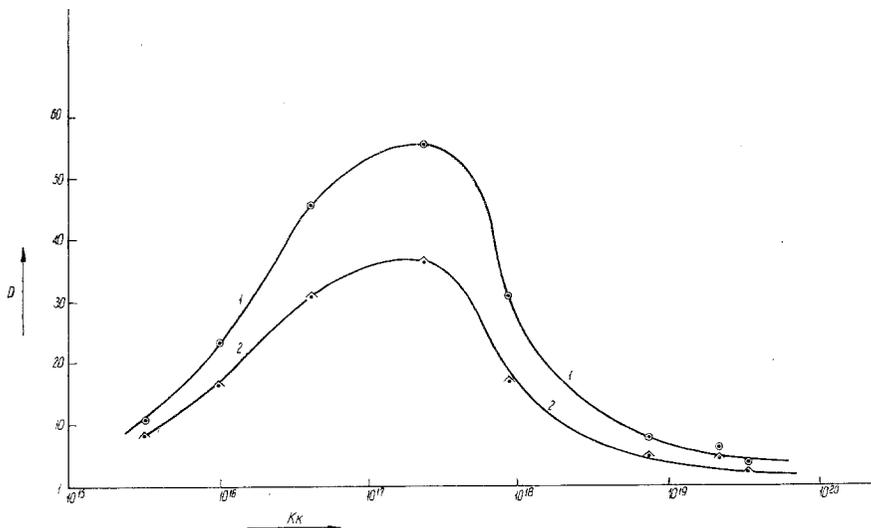


Abb. 5. Änderung der Verteilungskoeffizienten der Seltenerd-ÄDTA-Komplexe mit der Stabilitätskonstante. Werte für ÄDTA-beladenen Austauscher. Konzentration der Eluierlösung:

$5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (Kurve 1)  
 $1 \cdot 10^{-1}$  Mol/l  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (Kurve 2)

dinatenachse die Werte der entsprechenden Verteilungskoeffizienten der untersuchten S. E.-ÄDTA-Komplexe aufgetragen und zwar bei den Konzentrationen der Eluierlösung:  $5 \cdot 10^{-2}$  Mol/l  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  (Kurve 1) und  $1 \cdot 10^{-2}$  Mol/l  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  (Kurve 2). Im Bereich der leichten S. E. wächst die Stärke der Aufnahme durch den Anionenaustauscher mit wachsender Stabilitätskonstante, erreicht beim Eu (möglicherweise beim nicht untersuchten Gd) einen maximalen Wert, sinkt dann steil zum Tb und Er ab und verläuft weiter recht flach. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch die Abhängigkeit zwischen  $D$  und  $K_k$  bei der Elution mit Nitratlösungen an nitratgesättigten Anionenaustauschern.

Abb. 5 zeigt recht eindrucksvoll, daß die Adsorption der S. E.-ÄDTA-Komplexe nicht durch die Stabilitätskonstanten maßgeblich bestimmt wird. Zwar steigen vom La bis zum Eu (oder Gd) sowohl die  $D$ -Werte, wie auch die  $K_k$ -Werte an, doch widersprechen die Beziehungen bei den

schweren S. E., wo die  $K_f$ -Werte weiter ansteigen, während die  $D$ -Werte stark absinken, einem ursächlichen Zusammenhang.

5. Verteilungskoeffizienten und Chelatstruktur (Abb. 6—8, Tab. 4)

Der Anstieg der Stabilitätskonstanten der S. E.-ÄDTA-Komplexe erfährt im Bereich der Triade Sm, Eu und Gd eine Hemmung, die von *Wheelwright*, *Spedding* und *Schwarzenbach*<sup>1</sup> durch sterische Behinderung bei der Koordination aller 4 Carboxylatgruppen des ÄDTA-Anions rund um das mit steigender Atomzahl immer kleiner werdende S. E.-Kation

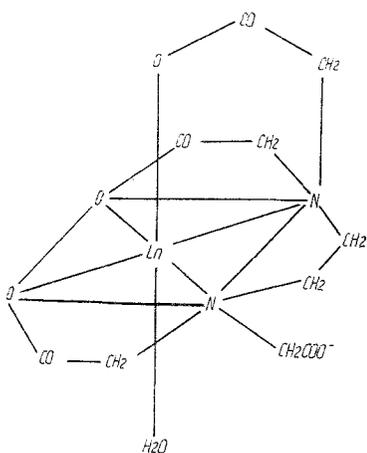


Abb. 6. Strukturmodell der ÄDTA-Komplexe der leichten Seltenen Erden

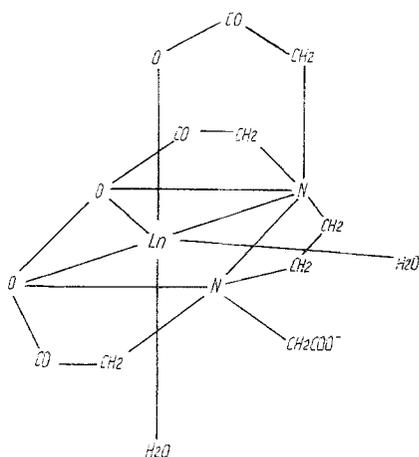


Abb. 7. Strukturmodell der ÄDTA-Komplexe der schweren Seltenen Erden

erklärt wurde. Demnach wirkt das ÄDTA-Ion bis zum Gd als sechszählige, jedoch den schwereren S. E. gegenüber nur als fünfzählige Gruppe, wobei die 6. Koordinationslage der schwereren S. E. durch ein Wassermolekül besetzt wird. Diese Überwindung der sterischen Koordinationsbehinderung hinter dem Gd ermöglicht einen weiteren Anstieg der Stabilitätskonstante.

*Moeller*, *Moss* und *Marshall*<sup>3</sup> haben im Infrarotspektrum der Säure  $H[Nd(enta)]xH_2O$  eine Absorptionsbande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  gefunden, die komplexgebundenen  $-\text{COO}^-$ -Gruppen entspricht, und eine zweite bei  $1672\text{ cm}^{-1}$ , die von der Anwesenheit einer teilweise assoziierten  $-\text{COOH}$ -Gruppe zeugt. Die relativen Intensitäten beider Banden sowie Ergebnisse der thermischen Analyse führten zu dem Schluß, daß in der genannten Verbindung ein fünfzähliges Chelat vorliegt, während die sechste Koordinationsstelle des Nd durch ein Wassermolekül abgesättigt ist.

Demnach müßte zum Zwecke der Überwindung der sterischen Hinderung im Bereich des Sm-Gd-Plateaus hinter dem Gd die Öffnung einer zusätzlichen Koordinationsbindung erfolgen, unter Ausbildung eines vierzähligen Chelates mit zwei freien  $-\text{COO}-$ Gruppen und Besetzung einer weiteren Koordinationslage des Metalls durch ein Wassermolekül, d. h. die Öffnung einer Me-O-Bindung.

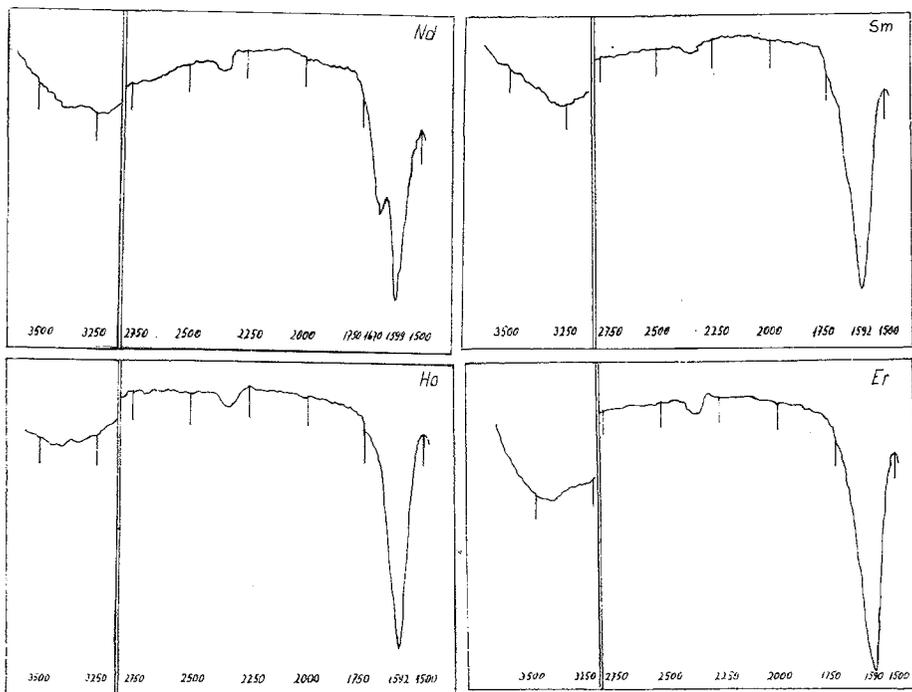


Abb. 8. Infrarotspektren der ÄDTA-Komplexe von Nd, Sm, Ho und Er

*Beets* und *Dahlinger*<sup>10</sup> kamen auf Grund von Entropiemessungen zu dem Schluß, daß hinter dem Gd eine Konfigurationsänderung durch Öffnung eines der Me-N-Ringe unter Ausbildung eines vierzähligen Chelates und Anschluß eines zweiten koordinativ gebundenen Wassermoleküls stattfindet. Demgemäß würde die Struktur der Chelate bis etwa Gd der Abb. 6, die der weiteren S. E.-Chelate der Abb. 7 entsprechen.

Wir haben nun die Komplexsäuren  $\text{H}[\text{Ln}(\text{enta})]_x\text{H}_2\text{O}$  für Nd, Sm, Ho und Er dargestellt und ihre IR-Spektren aufgenommen. In Abb. 8 sind die für die Deutung maßgebenden Gebiete wiedergegeben. Wie daraus ersichtlich ist, entspricht das IR-Spektrum des Nd-ÄDTA-Komplexes

<sup>10</sup> R. H. Beets und O. F. Dahlinger, *Canad. J. Chem.* **37**, 91 (1959).

genau dem von *Moeller, Moss* und *Marshall*<sup>3</sup> erhaltenen Bilde. Im Gegensatz dazu sind die Absorptionsbanden der Komplexe des Sm, Ho und Er im Gebiete  $1550\text{ cm}^{-1}$ — $1700\text{ cm}^{-1}$  zwar breiter als die Banden des Nd, weisen jedoch kein zusätzliches Maximum auf. Dies bedeutet keineswegs, daß sie als ausschließlich komplexgebundenen Carboxylgruppen zugehörig gedeutet werden müssen, doch bieten sie auch keinen Anhaltspunkt für die Annahme einer Existenz von zwei freien Carboxylgruppen. Andererseits kann die von *Betts* und *Dahlinger*<sup>10</sup> angenommene Aufspaltung einer Me-N-Bindung im Chelat (Abb. 7) möglicherweise den Gang der *D*-Werte der ÄDTA-Komplexe der schweren S. E. erklären.

Tabelle 4. Abnahme der Ionenradien und der Verteilungskoeffizienten der S. E.-ÄDTA-Komplexe (hinter Gd)

S. E.	Differenzen der Ionenradien Å	Differenzen der Verteil. Koeff.	
		$5 \cdot 10^{-2}\text{m H}_2\text{Y}^{2-}$	$1 \cdot 10^{-2}\text{m H}_2\text{Y}^{2-}$
Eu—Tb	0,04	25	110
Tb—Er	0,05	23	58
Er—Tm	0,00	1,2	0,1
Tm—Yb	0,04	2,6	7,4

Zu diesem Zwecke müßte man annehmen, daß das zweite Wassermolekül, welches die hinter Gd freigewordene Koordinationslage des S. E.-Metalls besetzt, mit der „freien“ COO-Gruppe eine Wasserstoffbrücke bildet; diese innermolekulare Wasserstoffbrücke würde eine Abschwächung des anionischen Charakters des Komplexes bewirken, was sich in einer Verminderung der Aufnahme des Seltenerd-Komplexes in den Anionenaustauscher ausdrücken müßte. Dieser Effekt würde sich mit zunehmender Ionenkontraktion des S. E.-Metalls und dem damit verbundenen Anstieg der Stabilitätskonstante in wachsendem Maße bemerkbar machen und fortschreitend eine Abnahme der Volumsverteilungskoeffizienten bewirken. Eben dieses Verhalten wurde in unseren Versuchen beobachtet.

Wenn man die Differenzen der Ionenradien und die Differenzen der Volumsverteilungskoeffizienten (hinter Gd) miteinander vergleicht, so läßt sich jedenfalls qualitativ ein paralleler Verlauf feststellen (Tab. 4).

#### 6. Die Möglichkeit radiochemischer Trennungen (Abb. 9)

Das Austauschverhalten der ÄDTA-Komplexe der Seltenen Erden an einem ÄDTA-beladenen Anionenaustauscher ermöglicht die radiochemische Trennung von Seltenen Erden, deren Verteilungskoeffizienten genügend weit auseinanderliegen. Dies wurde von einem Versuch bestätigt, dessen Ergebnis in Abb. 9 dargestellt ist. Das Gemisch der Radioelemente <sup>144</sup>Ce, <sup>152–154</sup>Eu und <sup>175</sup>Yb wurde aus einer Harzsäule (Höhe

24,5 cm, Durchmesser 3,2 mm) mit ÄDTA ( $5 \cdot 10^{-2}$  m) eluiert. Über weitere Versuche dieser Art wird an anderer Stelle berichtet<sup>11</sup>.

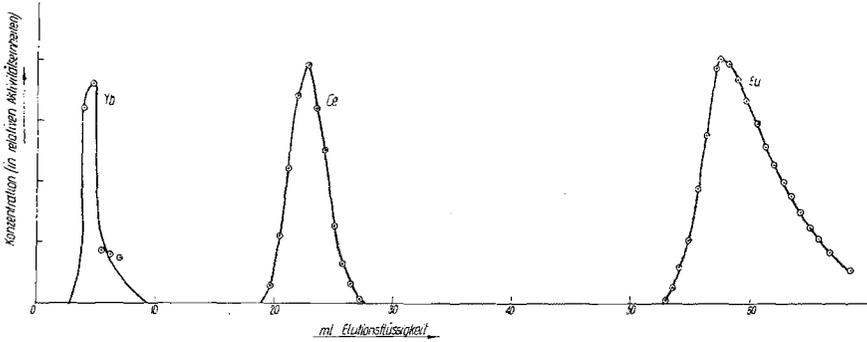


Abb. 9. Trennung von Eu, Yb und Ce in Form ihrer ÄDTA-Komplexe an Dowex-1 X 4

Der Autor dankt den Herren Dipl.-Ing. *Zdzisław Kowalski* und *Ryszard Henrych* für die Konstruierung des automatischen Tropfenzählers. Besonderer Dank gebührt Herrn Chemie-Techniker *Wiesław Zulczyk* sowie Frl. Chemie-Techniker *Zuzanna Laskowska* für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

<sup>11</sup> *M. Wald*, *Nukleonika* 6, (1961) (im Druck).