

# Gesetzmäßigkeiten der Aufnahme von Ionen metallischer Elemente durch Anionenaustauscher in Gegenwart von Komplexbildnern

Von

**T. Schönfeld**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

*(Eingegangen am 14. Juni 1962)*

Bei der Aufnahme metallischer Elemente durch Anionenaustauscher, die auf Bildung anionischer oder neutraler Komplexe beruht, können zwei Arten von Systemen unterschieden werden: Bei der einen sind als Anionen praktisch nur Formen des Komplexbildners vorhanden (Systeme der Klasse I), bei der anderen liegen auch Anionen vor, die mit dem interessierenden Metallion keine Komplexe bilden (Systeme der Klasse II). Es wird die Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten für Metallion und der Zusammensetzung der Lösung in Systemen der Klasse II diskutiert. Hierbei wird die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten jeweils von einer der folgenden Größen betrachtet: Konzentration des nicht-komplexbildenden Anions, Konzentration des Komplexbildners, pH-Wert. Es wird gezeigt, daß Messungen des Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von diesen Größen u. a. zu Aussagen über die Ladungszahl der im Austauscher vorliegenden Komplexe und über Unterschiede zwischen der Ligandenanzahl der Komplexe im Austauscher und der Ligandenanzahl der Komplexe in der Lösung führen.

Elemente, die in Lösung gewöhnlich als Kationen vorliegen, können dann in beträchtlichem Maß durch Anionenaustauscher aufgenommen werden, wenn Stoffe anwesend sind, mit denen sie negativ geladene oder neutrale Komplexe bilden. Eine derartige Aufnahme stellt die Grundlage zahlreicher Verfahren der Stofftrennung durch Chromatographie an Anionenaustauschersäulen dar. Diese Verfahren haben besonders in der Radiochemie Anwendung gefunden. Untersuchungen solcher Aufnahmeprozesse führen auch zu Aussagen über Komplexbildung in der Lösung und im

Austauscher sowie zu Aussagen über die Wechselwirkung gebildeter Komplexe mit den Austauschern.

Eingehend erforscht wurde bisher vor allem die Aufnahme von Metallionen durch Anionenaustauscher bei Anwesenheit verhältnismäßig einfach gebauter einwertiger Anionen als Komplexbildner — insbesondere von Chlorid-, Fluorid- und Nitrationen (s. insbesondere <sup>1-5</sup>). In verschiedenen Arbeiten — darunter solchen des Verfassers — wurde die Aufnahme von Metallionen in Gegenwart von Chelatbildnern untersucht <sup>6-15</sup>.

Bei Untersuchungen mit einfach gebauten Komplexbildnern und auch mit Chelatbildnern sind bisher vor allem Messungen an Systemen vorgenommen worden, in denen praktisch alle vorliegenden Anionen Formen des Komplexbildners sind. Diese Art von Zweiphasensystem (Anionenaustauscher—Lösung) soll im folgenden als Klasse I bezeichnet werden. Eine zweckmäßige Methode für die Ableitung der Gesetzmäßigkeiten der Verteilung von Metallionen in derartigen Systemen ist von *Fronaeus* angegeben worden<sup>16</sup>. Eingehendere Behandlungen, die auch hohe Elektrolytkonzentrationen in der Lösungsphase berücksichtigen, wurden von *Marcus* und *Coryell*<sup>17</sup> und von *Kraus* und *Nelson*<sup>18</sup> veröffentlicht.

Eine andere Klasse — im folgenden als Klasse II bezeichnet — stellen Systeme dar, in welchen als Anionen nicht nur Formen des Komplexbild-

<sup>1</sup> *K. A. Kraus* und *F. Nelson*, Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1955, **7**, 113.

<sup>2</sup> *F. Nelson*, *R. M. Rush* und *K. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 339 (1960).

<sup>3</sup> *R. F. Buchanan* und *J. P. Faris*, Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry (Proc. of the Conf. in Copenhagen, September 1960), Wien 1962, **2**, 361.

<sup>4</sup> *Y. Marcus*, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 287 (1960).

<sup>5</sup> *Y. Marcus* und *I. Abrahamer*, J. Inorg. Nucl. Chem. **22**, 141 (1961).

<sup>6</sup> *F. Nelson* und *K. A. Kraus*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 801 (1955).

<sup>7</sup> *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chemie **89**, 189 (1958).

<sup>8</sup> *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chemie **89**, 526 (1958).

<sup>9</sup> *T. Schönfeld*, *M. Wald* und *Maria Bruno*, Proc. Second Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1958, **28**, 48.

<sup>10</sup> *M. Wald* und *T. Schönfeld*, Mh. Chemie **90**, 189 (1959).

<sup>11</sup> *F. Nelson*, *R. A. Day* und *K. A. Kraus*, J. Inorg. Nucl. Chem. **15**, 140 (1960).

<sup>12</sup> *G. R. Choppin*, *D. Moy* und *L. W. Holm*, Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry (Proc. of the Conf. in Copenhagen, September 1960) Wien 1962, **3**, 283.

<sup>13</sup> *M. Wald*, Mh. Chemie **91**, 505 (1960).

<sup>14</sup> *M. Wald*, Mh. Chemie **92**, 605 (1961).

<sup>15</sup> *A. A. K. Al-Mahdi* und *T. Schönfeld*, Mikrochim. Acta [Wien] **1962**, 254.

<sup>16</sup> *S. Fronaeus*, Svensk Kem. Tidskr. **65**, 1 (1953).

<sup>17</sup> *Y. Marcus* und *C. D. Coryell*, Bull. Res. Council Israel **A 8**, 1 (1959).

<sup>18</sup> *K. A. Kraus* und *F. Nelson*, in „The Structure of Electrolytic Solutions“ (W. J. Hamer, Hrsgb.) New York 1959.

ners, sondern auch nicht-komplexbildende Ionen vorliegen. Messungen an derartigen Systemen sind in einigen Fällen bei Untersuchungen mit Chelatbildnern durchgeführt worden<sup>7-9, 11, 13-15</sup>. Die Verwendung von Systemen der Klasse II kann vor allem aus folgenden Gründen für komplexchemische Untersuchungen von Interesse sein: 1. Messungen an diesen Systemen führen — wie hier gezeigt werden soll — zu Aussagen über die in der Austauscherphase vorliegenden Komplexe. 2. Die meisten Chelatbildner sind schwache Säuren, daher hängt die Zusammensetzung der Austauscherphase bei Systemen der Klasse I von der Konzentration des Chelatbildners in der Lösung und von deren pH-Wert ab, und zwar mitunter in komplizierter Weise. Hingegen kann man in Systemen der Klasse II mit einem großen Überschuß des nicht-komplexbildenden Zusatzes arbeiten und dadurch erreichen, daß die Kapazität des Austauschers praktisch zur Gänze mit den nicht-komplexbildenden Anionen abgesättigt ist. In Systemen der Klasse II kann also die Zusammensetzung der Austauscherphase — was die Hauptmenge betrifft — weitgehend konstant gehalten werden und die Aufnahme von Komplexbildnern ist in diesem Fall — wie später gezeigt werden wird — durch verhältnismäßig einfache Beziehungen zu beschreiben. Allerdings sind Versuche bei Systemen der Klasse II häufig umständlicher als bei Systemen der Klasse I; die Verteilung des Komplexbildners im System muß nämlich entweder durch entsprechende Messungen ermittelt oder durch geeignete, mitunter langwierige Vorbehandlung des Austauschers auf einen bekannten Wert gebracht werden.

In der vorliegenden Mitteilung werden die Gesetzmäßigkeiten für die Verteilung eines Elementes in Systemen der Klasse II diskutiert. Hierbei wird die einschränkende Annahme gemacht, daß der Stoff, dessen Verteilung interessiert, in sehr kleiner Menge vorliegt. Durch die Beschränkung der Diskussion auf kleine Stoffmengen ergibt sich eine Vereinfachung der Beziehungen. Dies hat zwei Gründe: 1. Die Bildung mehrkerniger Komplexe wird bei geringen Stoffkonzentrationen weitgehend vermieden und kann unberücksichtigt bleiben. 2. Wenn die Konzentration des interessierenden Stoffes um vieles kleiner ist als die Konzentration des Komplexbildners und der nicht-komplexbildenden Salzzusätze, so wird die Verteilung dieser Stoffe im System praktisch jene Werte annehmen, die auch in Abwesenheit des interessierenden Stoffes auftreten. Die jeweils auftretende Verteilung eines interessierenden Stoffes wird also keinen merklichen Einfluß auf die Verteilung der anderen Stoffe im System ausüben. In experimenteller Hinsicht ergibt sich aus der Beschränkung auf kleine Stoffmengen keine Schwierigkeit. Die Verteilungsmessungen werden nämlich praktisch immer mit Hilfe radioaktiver Nuklide durchgeführt, d. h. die interessierenden Stoffe werden in radioaktiv markierter Form eingesetzt und ihre Verteilung wird durch Aktivitätsmessungen ermittelt. Wird mit hohen spezifischen Aktivitäten gearbeitet, so werden sehr große

Nachweisempfindlichkeiten erreicht und die Verteilung extrem kleiner Stoffmengen kann festgestellt werden.

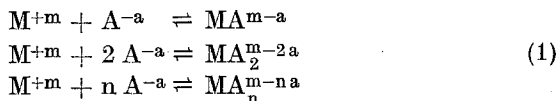
Zur Vereinfachung der Beziehungen wird ferner — auf Grund der bereits erwähnten Zusammenhänge — im folgenden auch die einschränkende Annahme gemacht, daß die Konzentration des Komplexbildners wesentlich geringer als die Konzentration des nicht-komplexbildenden Anions ist, d. h. daß die Kapazität des Austauschers weitgehend durch das letztere Ion, bei dem es sich um das Ion einer starken Säure handelt, abgesättigt ist. In Systemen, in welchen die genannten Annahmen hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse gelten, treten im wesentlichen nur folgende Abhängigkeiten auf: Die Verteilung des Komplexbildners ist eine Funktion der Konzentration des nicht-komplexbildenden Anions und des pH-Wertes. Die Verteilung des interessierenden Metallions ist eine Funktion der Konzentration des nicht-komplexbildenden Anions, der Konzentration des Komplexbildners und des pH-Wertes. Schließlich wird auch die Annahme gemacht werden, daß bestimmte Produkte von Aktivitätskoeffizienten der vorliegenden Teilchenarten konstant bleiben, wenn die Konzentration eines der in Lösung befindlichen Stoffe verändert wird.

Zunächst sollen allgemeine Ausdrücke für die Verteilung eines Metallions zwischen Lösung und Austauscher abgeleitet und diese dann für den Fall diskutiert werden, daß in Systemen der Klasse II einzelne Ionenkonzentrationen in der Lösungsphase variiert werden.

#### Allgemeine Ausdrücke für den Verteilungskoeffizienten

Die Aufnahme eines in kleiner Menge vorliegenden Stoffes in einen Austauscher wird gewöhnlich durch den Verteilungskoeffizienten beschrieben, der durch das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Phasen gegeben ist und der hier (für ein metallisches Element M) mit  $D_M$  bezeichnet sei. Allgemeine Ausdrücke für  $D_M$  sollen nun abgeleitet werden. In mancher Hinsicht wird hierbei die von *Fronaeus*<sup>16</sup> bei der Behandlung von Systemen der Klasse I vorgeschlagene Betrachtungsweise herangezogen. Die im folgenden verwendeten Symbole sind in Tab. 1 (Anhang) zusammengefaßt.

Wir nehmen an, daß in Lösung und Austauscher Komplexbildungsprozesse folgender Art ablaufen:



Für die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Formen von M gelten die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten in Lösung:

$$\beta_n = \frac{\langle MA_n \rangle}{\langle M \rangle \cdot \langle A \rangle^n} = \frac{[MA_n]}{[M] \cdot [A]^n} \cdot G_n \quad (2)$$

im Austauscher:

$$\beta_{nR} = \frac{\langle MA_n \rangle_R}{\langle M \rangle_R \cdot \langle A \rangle_R^n} = \frac{[MA_n]_R}{[M]_R \cdot [A]_R^n} \cdot G_{nR} \quad (3)$$

bzw. die Konzentrationsgleichgewichtskonstanten in Lösung:

$$\beta'_n = \frac{[MA_n]}{[M] \cdot [A]^n} = \frac{\beta_n}{G_n} \quad (4)$$

im Austauscher:

$$\beta'_{nR} = \frac{[MA_n]_R}{[M]_R \cdot [A]_R^n} = \frac{\beta_{nR}}{G_{nR}} \quad (5)$$

wobei die mit spitzen Klammern bezeichneten Größen die Aktivitäten, die mit eckigen Klammern bezeichneten die Konzentrationen der Stoffe sind.  $G$  ist das Produkt der entsprechenden Aktivitätskoeffizienten. Größen, die sich auf die Austauscherphase beziehen, werden mit dem Index  $R$  gekennzeichnet (vgl. Tab. 1). Die Austauscherphase unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung wesentlich von der Lösungsphase und zeichnet sich im allgemeinen durch sehr hohe Ionenkonzentration aus. Daher muß angenommen werden, daß für die beiden Phasen unterschiedliche Konzentrationsgleichgewichtskonstanten gelten.

Für die Gesamtkonzentrationen von  $M$  in den beiden Phasen,  $[M_t]$  und  $[M_t]_R$ , kann man unter Heranziehung der Gl. (4) und (5) schreiben:

$$[M_t] = [M] \cdot \sum_{i=0}^n \beta'_i \cdot [A]^i \quad (6)$$

$$[M_t]_R = [M]_R \cdot \sum_{i=0}^n \beta'_{iR} \cdot [A]_R^i \quad (7)$$

wobei natürlich gilt  $\beta'_0 = 1$  und  $\beta'_{0R} = 1$ .

Durch Heranziehung der von *Donnan* entwickelten Theorie der Membrangleichgewichte<sup>19-21</sup> erhält man eine Beziehung zwischen  $[M]$  und  $[M]_R$ . Für das elektroneutrale Salz  $M_a A_m$  gilt:

$$[M]^a \cdot [A]^m \cdot G_{M_a A_m, D} = [M]_R^a \cdot [A]_R^m \cdot G_{M_a A_m, DR} \cdot F_{M_a A_m} \quad (8)$$

wobei  $F_{M_a A_m}$  ein Faktor ist, der sich aus den Volumsverhältnissen bzw. aus der Transferierung von Lösungsmittel mit den Solvathüllen der austauschenden Ionen ergibt, und  $G_{M_a A_m, D}$  und  $G_{M_a A_m, DR}$  die entsprechenden Aktivitätskoeffizientenprodukte bezeichnen.

<sup>19</sup> *F. G. Donnan* und *E. A. Guggenheim*, *Z. physik. Chem.* **A 162**, 346 (1934).

<sup>20</sup> *F. G. Donnan*, *Z. physik. Chem.* **A 168**, 369 (1934).

<sup>21</sup> Siehe *E. A. Guggenheim*, *Thermodynamics—an advanced treatise*, Amsterdam 1949, S. 337.

Für den Verteilungskoeffizienten kann man nun schreiben

$$D_M = \frac{[M_t]_R}{[M_t]} = \left( \frac{G_{M_a A_m, D}}{G_{M_a A_m, DR}} \right)^{1/a} \cdot F_{M_a A_m}^{-1/a} \cdot \frac{[A]^{m/a} \cdot \sum \beta'_{iR} \cdot [A]_R^i}{[A]_R^{m/a} \cdot \sum \beta'_i \cdot [A]^i} \quad (9)$$

Da im Rahmen unserer Untersuchungen in einigen Fällen Ergebnisse erhalten wurden, die auf das Auftreten protonierter bzw. hydroxylierter Komplexe hinweisen, sollen die Gleichgewichte auch für Fälle dieser Art diskutiert werden. Als Bildungsreaktion für einen protonierten Komplex  $MH_s A_n^{m+s-n a}$  sei angenommen:



Für diesen Prozeß kann man Gleichgewichtskonstanten in Analogie zu Gl. (4) und (5) formulieren in Lösung:

$$\beta'_{ns} = \frac{[MH_s A_n]}{[M] \cdot [H]^s \cdot [A]^n} \quad (11)$$

im Austauschere:

$$\beta'_{nsR} = \frac{[MH_s A_n]_R}{[M]_R \cdot [H]_R^s \cdot [A]_R^n} \quad (12)$$

Für den Verteilungskoeffizienten erhält man den der Gl. (9) entsprechenden Ausdruck

$$D_M = \left( \frac{G_{M_a A_m, D}}{G_{M_a A_m, DR}} \right)^{1/a} \cdot F_{M_a A_m}^{-1/a} \cdot \frac{[A]^{m/a} \cdot \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s \beta'_{ijR} \cdot [H]_R^j \cdot [A]_R^i}{[A]_R^{m/a} \cdot \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s \beta'_{ij} \cdot [H]^j \cdot [A]^i} \quad (13)$$

Diese Beziehung kann auch auf hydroxylierte Komplexe  $M(OH)_t A_n^{m-t-n a}$  angewendet werden. Zur Erläuterung sei die Bildungsreaktion betrachtet:



Da die Konzentration des Wassers praktisch konstant ist, kann man schreiben:

$$\beta'_{nt} = \frac{[M(OH)_t A_n] \cdot [H]^t}{[M] \cdot [A]^n} \quad (15)$$

Zur Berücksichtigung hydroxylierter Komplexe setzt man also  $t = -s$  und dehnt die Summierung in Gl. (13) auch auf Terme mit negativem  $j$  aus.

### Systeme mit nicht-komplexbildenden Anionen

Die Systeme der Klasse II sind dadurch gekennzeichnet, daß in der Austauscherephase und in der Lösungsphase neben den Formen des anionischen Komplexbildners A ein nicht-komplexbildendes Anion vorliegt, das hier mit  $B^{-b}$  bezeichnet sei. Entsprechend den bisher durchgeführten

Untersuchungen beschränken wir die Betrachtung auf Fälle, bei denen  $b = 1$  und  $B^-$  das Anion einer starken Säure ist. Ferner wird — wie bereits einleitend dargelegt — angenommen, daß die Kapazität des Austauschers weitgehend durch  $B^-$  abgesättigt ist, d. h.  $[B]_R \gg [A_t]_R$  und daher  $[B]_R = \text{const.}$  Dies wird dadurch erzielt, daß man die Versuche unter der Bedingung  $[B] \gg [A_t]$  durchführt.

Bei Untersuchungen an Systemen der Klasse II handelt es sich vor allem um Bestimmungen von  $D_M$  in Abhängigkeit von  $[A_t]$ ,  $[B]$  und  $[H]$ . Innerhalb einer Versuchsreihe wird gewöhnlich nur eine dieser Größen variiert. Bei den hier angenommenen Größenverhältnissen zwischen  $[B]$  und  $[A_t]$  bzw. zwischen  $[B]_R$  und  $[A_t]_R$  werden die Aktivitätskoeffizienten im wesentlichen nur von  $[B]$  bestimmt. Im Rahmen von Versuchsreihen, bei denen  $[A_t]$  oder  $[H]$  variiert werden, tritt daher keine nennenswerte Änderung im Wert der Aktivitätskoeffizientenprodukte in den Gl. (9) und (13) auf. In Versuchsreihen, bei denen  $[B]$  variiert wurde, sind meistens keine höheren Konzentrationen von  $B^-$  verwendet worden, so daß auch innerhalb dieser Versuchsreihen keine wesentliche Änderung im Wert der Aktivitätskoeffizientenprodukte und der von solchen Produkten abhängigen Konzentrationsgleichgewichtskonstanten auftrat. Für die Diskussion der Versuche kann man daher zunächst Ausdrücke verwenden, wie sie im folgenden aus den Gl. (9) und (13) unter der Annahme konstant bleibender Produkte der Aktivitätskoeffizienten und Konzentrationsgleichgewichtskonstanten abgeleitet werden.

#### Der Verteilungskoeffizient als Funktion der Konzentration des nicht-komplexbildenden Anions

Wird in einer Versuchsreihe nur die Konzentration des nicht-komplexbildenden Anions  $B^-$  variiert, so gilt  $[A_t] = \text{const.}$  und  $[H] = \text{const.}$  Für die Ableitung geeigneter Ausdrücke muß zunächst die Aufnahme von  $A^{-a}$  in den Austauscher betrachtet werden. Diese Aufnahme kann in folgender Weise ausgedrückt werden:



Die Gleichgewichtslage für diesen Aufnahme-prozeß kann für die hier interessierenden Bedingungen durch einen „Massenwirkungsausdruck“ beschrieben werden, der sich auch aus der *Donnan*-Membran-Theorie ergibt:

$$\frac{[A]_R \cdot [B]^a}{[A] \cdot [B]_R^a} = k_{AB} \quad (17)$$

Da bei konstantem pH-Wert nicht nur  $[A_t]$  sondern auch  $[A]$  innerhalb der Versuchsreihe konstant bleibt und da — wie bereits früher diskutiert —  $[B]_R = \text{const.}$ , folgt aus Gl. (17)

$$[A]_R = k_{18} \cdot [B]^{-a} \quad (18)$$

Für die Diskussion von Systemen, in denen keine protonierten oder hydroxylierten Komplexe auftreten, setzen wir Gl. (18) in Gl. (9) ein und erhalten:

$$D_M = \text{const.} \cdot [B]^m \cdot \sum \beta'_{iR} \cdot k_{18}^i \cdot [B]^{-a_i} \quad (19)$$

Bei der Auswertung von Messungen des Verteilungskoeffizienten ist es zweckmäßig, die Neigung der Kurven im  $\log D_M$ - $\log [B]$ -Diagramm zu betrachten. Einen Ausdruck für diese Neigung erhält man durch Differenzieren der Gl. (19):

$$\frac{d \log D_M}{d \log [B]} = m - a \cdot \bar{n}_R = \bar{z}_R \quad (20)$$

wobei  $\bar{n}_R$  die mittlere Ligandenanzahl und  $\bar{z}_R$  die mittlere Ladungszahl der Formen von M in der Austauschphase bezeichnen (vgl. Tab. 1). Messungen von  $D_M$  als Funktion von  $[B]$  führen also zu Aussagen über die Ladungs- und Ligandenanzahl von M in der Austauschphase. Messungen an Systemen der Klasse I, d. h. Bestimmungen von  $D_M$  als Funktion von  $[A]$ , ermöglichen hingegen Aussagen über  $\bar{n}$  und  $\bar{z}$ , also über Größen, welche die Formen von M in der Lösungsphase betreffen.

Wenn  $d \log D_M / d \log [B]$  über ein größeres Wertebereich von  $[B]$  konstant ist, so weist dies darauf hin, daß nur ein Term des Summenausdrucks in Gl. (19) ins Gewicht fällt, daß also M im Austauscher praktisch nur in einer Form  $MA_n$  vorliegt. Die Neigung der Kurve gibt dann die Ladungszahl der betreffenden Form an. Eine derartige Auswertung war z. B. bei den eigenen Untersuchungen über Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure in mehreren Fällen möglich<sup>7,9</sup>.

Für die Diskussion von Systemen, in denen protonierte oder hydroxylierte Komplexe auftreten, muß eine Beziehung zwischen  $[H]_R$  und  $[B]$  ermittelt werden. Hierzu wird am besten das *Donnan*-Gleichgewicht für die Aufnahme des vollständig dissoziierten Stoffes  $H^+B^-$  betrachtet. Für dieses Gleichgewicht gilt:

$$[H] \cdot [B] \cdot G_{HB, D} = [H]_R \cdot [B]_R \cdot G_{HB, DR} \cdot F_{HB} \quad (21)$$

Da  $[H] = \text{const.}$  und  $[B]_R = \text{const.}$ , folgt

$$[H]_R = \text{const.} \cdot [B] = k_{22} \cdot [B] \quad (22)$$

Durch Einsetzen von Gl. (18) und (22) in Gl. (13) erhält man:

$$D_M = \text{const.} \cdot [B]^m \cdot \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s \beta'_{ijR} \cdot k_{18}^i \cdot k_{22}^j \cdot [B]^{j-a_i} \quad (23)$$

Differenzieren dieses Ausdrucks gibt wieder die Kurvenneigung im  $\log D_M$ - $\log [B]$ -Diagramm, die im Hinblick auf die Auswertung von Messungen des Verteilungskoeffizienten interessiert:

$$\frac{d \log D_M}{d \log [B]} = m - a \cdot \bar{n}_R + \bar{s}_R = \bar{z}_R \quad (24)$$



wobei  $\bar{s}_R$  die mittlere Protonierungszahl der Formen von M in der Austauschphase bezeichnet. Der Kurvenverlauf im  $\log D_M$ - $\log [B]$ -Diagramm zeigt also auch bei Auftreten protonierter oder hydroxylierter Komplexe die mittlere Ladungszahl der Formen von M in der Austauschphase an.

Diese Beziehung wurde z. B. bei Untersuchungen über Thorium-ÄDTE-Komplexe herangezogen, bei denen durch Verteilungsmessungen mit Nitrationen als nicht-komplexbildenden Anionen verschiedene protonierte Komplexe aufgefunden wurden<sup>8,9</sup>, nämlich  $\text{ThH}_3\text{Y}_2^-$ ,  $\text{ThH}_2\text{Y}_2^{-2}$  und  $\text{ThHY}_2^{-3}$  { Y<sup>-4</sup> bezeichnet das Anion der ÄDTE:  $[(\text{OOC} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2]^{-4}$  }.

#### Der Verteilungskoeffizient als Funktion der Konzentration des Komplexbildners

Für Versuchsreihen, bei denen nur die Konzentration des Komplexbildners variiert wird, gilt  $[B] = \text{const.}$  und  $[H] = \text{const.}$  Es gilt auch Gl. (17), aus der man aber jetzt durch Berücksichtigung der konstant bleibenden Größen die folgende Beziehung erhält:

$$[A]_R = k_{25} \cdot [A] \quad (25)$$

Einsetzen dieser Beziehung in Gl. (9) bzw. Gl. (13) ergibt für den Fall der Abwesenheit protonierter oder hydroxylierter Komplexe:

$$D_M = \text{const.} \left( \sum \beta'_{iR} \cdot k_{25}^i \cdot [A]^i \right) \cdot \left( \sum \beta'_i \cdot [A]^i \right)^{-1} \quad (26)$$

bzw. bei Auftreten protonierter oder hydroxylierter Komplexe:

$$D_M = \text{const.} \left( \sum \sum \beta'_{i j R} \cdot k_{25}^i \cdot [H]_R^j \cdot [A]^i \right) \cdot \left( \sum \sum \beta'_{i j} \cdot [H]^j \cdot [A]^i \right)^{-1} \quad (27)$$

Da  $[H] = \text{const.}$  und  $[H]_R = \text{const.}$  ergibt sich beim Differenzieren jedes dieser beiden Ausdrücke:

$$\frac{d \log D_M}{d \log [A]} = \frac{d \log D_M}{d \log [A_t]} = \bar{n}_R - \bar{n} \quad (28)$$

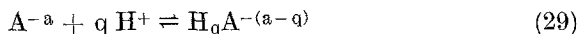
Die Gl. (26), (27) und (28) gelten sowohl für Komplexbildner, die nur in der Form  $A^{-a}$  auftreten, wie auch für Komplexbildner, die in protonierten Formen  $H_q A^{-(a-q)}$  auftreten.

Gl. (28) zeigt, daß Messungen von  $D_M$  in Abhängigkeit von  $[A_t]$  zu Aussagen über Unterschiede in der mittleren Ligandenzahl der Formen von M in der Austausch- und in der Lösungsphase führen. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen wurde bei einigen Systemen  $[A_t]$  variiert und hierbei festgestellt, daß keine Änderung im Wert von  $D_M$  auftrat. Dieses Ergebnis führt zur Aussage:  $\bar{n}_R = \bar{n}$ . Die bei den Versuchen auftretenden Chelatbildnerkonzentrationen waren also genügend groß, um das Metallion M in beiden Phasen praktisch quantitativ in den Komplex mit der höchsten möglichen Ligandenzahl überzuführen.

### Der Verteilungskoeffizient als Funktion des pH-Wertes

Wird bei einer Versuchsreihe in der Lösungsphase nur der pH-Wert variiert, so gilt  $[A_t] = \text{const.}$  und  $[B] = \text{const.}$  Wenn der Komplexbildner nur in der Form  $A^{-a}$  (also nicht in protonierten Formen  $H_q A^{-(a-q)}$ ) vorliegt, so bleiben natürlich auch  $[A]$  und  $[A]_R$  innerhalb der Versuchsreihe konstant. Bei Abwesenheit protonierter und hydroxylierter Komplexe wird dann  $D_M$  durch Änderungen im pH-Wert nicht beeinflusst.

Für die Diskussion von Systemen, in denen protonierte Formen des Komplexbildners, aber keine protonierten oder hydroxylierten Komplexe auftreten, gehen wir von der Dissoziation bzw. Protonenanlagerung des Komplexbildners aus. Solche Prozesse können in folgender Weise allgemein dargestellt werden:



Die Gleichgewichtslage eines derartigen Prozesses wird durch einen Massenwirkungsausdruck beschrieben:

$$\beta'_{Aq} = \frac{[H_q A]}{[H]^q \cdot [A]} \quad (30)$$

Analoge Gleichungen gelten für  $\beta'_{AqR}$ , d. h. für die entsprechenden Prozesse in der Austauscherphase. Faßt man alle Protonierungsstufen für einen bestimmten Komplexbildner in der Lösungsphase zusammen, so erhält man:

$$[A] = [A_t] \cdot \left( \sum_{h=0}^q \beta'_{Ah} \cdot [H]^h \right)^{-1} \quad (31)$$

Für die Aufnahme von  $A^{-a}$  in den Austauscher gilt wieder Gl. (25). Einsetzen der Gl. (25) und (31) in Gl. (9) ergibt:

$$D_M = \text{const.} \frac{\sum_i \beta'_{iR} \cdot k_{25}^i \cdot [A_t]^i \cdot \left( \sum_h \beta'_{Ah} \cdot [H]^h \right)^{-i}}{\sum_i \beta'_i \cdot [A_t]^i \cdot \left( \sum_h \beta'_{Ah} \cdot [H]^h \right)^{-i}} \quad (32)$$

Für die Auswertung von Messungen des Verteilungskoeffizienten interessiert wieder die Neigung im  $d \log D_M$ - $d \log [H]$ -Diagramm. Die Rechnung ergibt:

$$\frac{d \log D_M}{d \log [H]} = \bar{q} \cdot (\bar{n} - \bar{n}_R) \quad (33)$$

wobei  $\bar{q}$  die mittlere Protonierungszahl des Komplexbildners in der Lösungsphase bezeichnet.

Der in typischen Fällen im  $\log D_M$ - $\log [H]$ -Diagramm auftretende Kurvenverlauf sei kurz diskutiert. Bei hohen pH-Werten erfolgt verhältnismäßig starke Aufnahme in den Austauscher, d. h.  $D_M$  nimmt hohe Werte an.

Unter diesen Bedingungen ist  $\bar{q}$  annähernd Null. Auch  $(\bar{n} - \bar{n}_R)$  kann, wie in verschiedenen Fällen aus den Messungen zu ersehen war, praktisch gleich Null sein. Jedenfalls wird bei hohen pH-Werten die Neigung der  $D_M$ -Kurve von Null nur wenig verschieden sein. Mit abnehmendem pH-Wert nimmt zunächst  $\bar{q}$  zu und  $\bar{n}$  ab. Es tritt dadurch eine steile Abnahme im Wert von  $D_M$  ein. Bei noch kleineren pH-Werten, bei denen M schon weitgehend als freies Metallion und nicht mehr in Form eines Komplexes vorliegt, nähert sich  $(\bar{n} - \bar{n}_R)$  wieder dem Wert Null. Der Verlauf der  $D_M$ -Kurve wird also wieder verflachen. Allerdings wird diese Änderung erst bei sehr niedrigen  $D_M$ -Werten deutlich auftreten, wodurch die experimentelle Beobachtung erschwert wird. Bestimmungen von  $D_M$  in Abhängigkeit vom pH-Wert sind für die Komplexe der Erdalkalimetalle mit ÄDTE durchgeführt worden<sup>11</sup>.

Nun sollen die Beziehungen zwischen  $D_M$  und  $[H]$  abgeleitet werden, die bei Auftreten protonierter oder hydroxylierter Komplexe gelten. Da  $[B] = \text{const.}$  und  $[B]_R = \text{const.}$ , ersieht man aus Gl. (21), daß für die hier interessierenden Systeme folgende Beziehung gilt:

$$[H]_R = k_{34} \cdot [H] \quad (34)$$

Durch Einsetzen der Gl. (25), (31) und (34) in Gl. (13) ergibt sich:

$$D_M = \text{const.} \cdot \frac{\sum_i \sum_j \beta'_{ijR} \cdot k_{34}^j \cdot [H]^j \cdot k_{25}^i \cdot [A_t]^i \cdot \left( \sum_h \beta'_{Ah} \cdot [H]^h \right)^{-i}}{\sum_i \sum_j \beta'_{ij} \cdot [H]^j \cdot [A_t]^i \cdot \left( \sum_h \beta'_{Ah} \cdot [H]^h \right)^{-i}} \quad (35)$$

Für die Neigung im  $\log D_M$ - $\log [H]$ -Diagramm erhält man:

$$\frac{d \log D_M}{d \log [H]} = \bar{q} \cdot (\bar{n} - \bar{n}_R) - (\bar{s} - \bar{s}_R) \quad (36)$$

wobei  $\bar{s}$  und  $\bar{s}_R$  die mittleren Protonierungszahlen für die Formen von M in Lösung bzw. im Austauscher bezeichnen.

Tabelle 1. Überblick über die verwendeten Symbole

$[\dots], [\dots]_R$	Konzentrationen einzelner Ionen- oder Molekülarten in der Lösung bzw. im Austauscher. Ladungszahlen der Ionen werden bei Konzentrations- und Aktivitätsgrößen nicht geschrieben.
$[\dots], [\dots]_R$	Gesamtkonzentration eines Stoffes unabhängig von seiner chemischen Form in der Lösung bzw. im Austauscher (insbesondere $[M_t], [A_t]$ ).
$\langle \dots \rangle, \langle \dots \rangle_R$	Aktivitäten einzelner Ionen- oder Molekülarten in der Lösung bzw. im Austauscher.
$A^{-a}$	Anion des Komplexbildners bei Abdissoziation aller hierzu befähigter Protonen.
$a$	Ladungszahl von A.
$B^{-}$	nicht-komplexbildendes Anion, hier immer mit Ladungszahl $-1$ .
$D_M$	Verteilungskoeffizient für das Metallion M zwischen Anionenaustauscher und Lösung.
$F$	Donnan-Gleichgewicht-Aufnahmefaktor.

$G$	Produkte von Aktivitätskoeffizienten —
$G_n, G_{nR}$	für Bildung nicht-protonierter Komplexe in der Lösung bzw. im Austauscher.
$G_{ns}, G_{nsR}$	für Bildung protonierter oder hydroxylierter Komplexe.
$G_{.D}, G_{.DR}$	für Aufnahme eines betrachteten Neutralstoffes entsprechend der <i>Donnan</i> -Membran-Theorie.
$H_q A^{-(a-q)}$	protonierte Form eines schwach sauren Komplexbildners.
$h$	Laufzahl für $q$ bei Summierungen.
$i$	Laufzahl für $n$ bei Summierungen.
$j$	Laufzahl für $s$ bei Summierungen.
$k$	verschiedene Konstanten; die Indexpzahlen geben die Nummer der Gleichung, in der die betreffende Konstante definiert wird.
$M^{+m}$	Kation eines metallischen Elementes.
$MA_n^{m-na}$	nicht-protonierte (nicht-hydroxylierte) Komplexe.
$MH_s A_n^{m+s-na}$	protonierte Komplexe.
$M(OH)_t A_n^{m-t-ns}$	hydroxylierte Komplexe.
$m$	Ladungszahl von $M$ .
$n$	Ligandenzahl (Zahl der Ionen $A^{-a}$ in einem Komplex).
$\bar{n}, \bar{n}_R$	mittlere Ligandenzahl von $M$ in der Lösung bzw. im Austauscher

$$\bar{n} = \left( \sum_{i=0}^n i \cdot \beta'_i \cdot [A]^i \right) \cdot \left( \sum_{i=0}^n \beta'_i \cdot [A]^i \right)^{-1} \quad \text{oder}$$

$$\bar{n} = \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s i \cdot \beta'_{ij} \cdot [H]^j \cdot [A]^i \right) \cdot \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s \beta'_{ij} \cdot [H]^j \cdot [A]^i \right)^{-1}$$

$q$	Protonierungszahl des Komplexbildners (vgl. $H_q A^{-(a-q)}$ ).
$\bar{q}$	mittlere Protonierungszahl des Komplexbildners in der Lösung

$$\bar{q} = \left( \sum_{h=0}^q h \cdot \beta'_{Ah} \cdot [H]^h \right) \cdot \left( \sum_{h=0}^q \beta'_{Ah} \cdot [H]^h \right)^{-1}$$

$R$ (als Index)	bezeichnet die für die Austauscherphase geltenden Größen.
$s$	Protonierungszahl bei protonierten Komplexen (für hydroxylierte Komplexe: $s = -t = < 0$ ).

$\bar{s}, \bar{s}_R$	mittlere Protonierungszahl für Formen von $M$ in der Lösung bzw. im Austauscher
----------------------	---

$$\bar{s} = \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s j \cdot \beta'_{ij} \cdot [H]^j \cdot [A]^i \right) \cdot \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s \beta'_{ij} \cdot [H]^j \cdot [A]^i \right)^{-1}$$

t Hydroxylierungszahl bei hydroxylierten Komplexen (vgl.  $M(OH)_t A_n^{m-t-na}$ ).

$\bar{z}$ ,  $\bar{z}_R$  mittlere Ladungszahl der Formen von M in der Lösung bzw. im Austauscher

$$\bar{z} = \left( \sum_{i=0}^n (m - a i) \cdot \beta'_i \cdot [A]^i \right) \cdot \left( \sum_{i=0}^n \beta'_i \cdot [A]^i \right)^{-1} \quad \text{oder}$$

$$\bar{z} = \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s (m + j - a i) \cdot \beta'_{ij} \cdot [H]^j \cdot [A]^i \right) \cdot \left( \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^s \beta'_{ij} \cdot [H]^j \cdot [A]^i \right)^{-1}$$

$\beta$ ,  $\beta_R$  thermodynamische Gleichgewichtskonstanten für Prozesse in der Lösung bzw. im Austauscher.

$\beta'$ ,  $\beta'_R$  Konzentrationsgleichgewichtskonstanten für Prozesse in der Lösung bzw. im Austauscher.

$\beta_n$ ,  $\beta'_n$ ,  $\beta_{nR}$ ,  $\beta'_{nR}$  Gleichgewichtskonstanten für Bildung nicht-protonierter bzw. nicht-hydroxylierter Komplexe nach Bjerrum ( $n$  = Ligandenzahl).

$\beta'_{ns}$ ,  $\beta'_{nsR}$  Gleichgewichtskonstanten für Bildung protonierter oder hydroxylierter Komplexe ( $n$  = Ligandenzahl,  $s$  = Protonierungszahl).

$\beta'_{nt}$  Gleichgewichtskonstanten für Bildung hydroxylierter Komplexe.

$\beta'_{Aq}$  Gleichgewichtskonstanten für Protonierung schwach saurer Komplexbildner ( $q$  = Protonierungszahl).