

Untersuchungen zur Trennung der Seltenen Erden durch Ionenaustausch, 2. Mitt.:

Ionenaustauschgleichgewichte in Gegenwart von Acetat

Von

J. Mikler, Helga Auer-Welsbach und A. Brukl

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. November 1962)

Messungen der Verteilungskoeffizienten für die Ionenaustauschgleichgewichte $S.E.^{3+} - NH_4^+$ ($S.E. = Y, La, Pr, Nd, Sm$ und Eu) in Gegenwart von Acetat (Ac) bestätigen die bei relativ niedrigen Acetatkonzentrationen aufgefundene Elutionssequenz. Bei höheren Konzentrationen ergeben sich Überschneidungen der „ $K_v - c_{Ac}$ -Kurven“. Es wird gezeigt, daß bei Betrachtung ausschließlich des Einflusses der Komplexbildung wegen der komplizierten Stöchiometrie im Falle einzähniger Liganden, wie des Acetations, Verschiebungen zu erwarten sind, falls die Differenzen entsprechender Stabilitätskonstanten verschiedenes Vorzeichen haben. Der Einfluß der „Austauschaffinitäten“ wird insofern berücksichtigt, als nur solchen Änderungen mögliche Realität zugestanden wird, welche Verschiebungen in Richtung auf die normale, durch die Ionengrößen bedingte Sequenz darstellen.

In einer früheren Arbeit¹ wurde mitgeteilt, daß bei der Acetatelution der $S.E.$ von stark sauren Kationenaustauschern (Dowex 50 \times 8) Unstimmigkeiten zwischen den Komplexstabilitäten und der beobachteten Elutionssequenz bestehen. Besonders im Falle des Yttriums, welches unter den beschriebenen Versuchsbedingungen zwischen Samarium (bzw. Ytterbium) und Neodym eluiert wird, während es auf Grund der Komplexstabilität dem Praseodym nahestehen sollte, ist diese Erscheinung deutlich ausgeprägt. Um sicherzustellen, daß nicht etwa störende Einflüsse (Kinetik) der durchströmten Packung diese Abweichungen

¹ *H. Auer-Welsbach, K. Knotik, J. Mikler und A. Brukl, Mh. Chem.* **93**, 1388 (1962).

bedingen, wurden an einigen S. E.-Acetatsystemen (S. E. = Y, La, Pr, Nd, Sm und Eu) die Verteilungskoeffizienten des Ionenaustausches für den Gleichgewichtsfall gemessen. Das untersuchte Konzentrationsintervall betrug 0,5—2,0 n Gesamtacetatkonzentration.

Der Verteilungskoeffizient ist das Verhältnis der Konzentrationen des untersuchten Stoffes in der Austauscherphase und in der Lösung, gemessen im Gleichgewichtszustand. Die Konzentration im Austauscher wird häufig im mval je Gramm getrockneten Austauschermaterials ausgedrückt; der resultierende Verteilungskoeffizient ist der bekannte K_d -Wert. Um die erhaltenen Daten gegebenenfalls besser für die Optimierung des chromatographischen Prozesses verwenden zu können, haben wir — etwas abweichend vom üblichen Vorgehen — unsere Konzentrationsmessung durchgehend auf Volumsbasis gestellt. Bedeutet $X_{S. E.}$ die Konzentration eines S. E.-Elementes in mval je cm^3 gequollenen Austauschers und $c_{S. E.}$ seine Konzentration in der Lösung in gleichen Einheiten, dann ist der hier verwendete Verteilungskoeffizient durch die Gleichung

$$K_v = X_{S. E.}/c_{S. E.} \quad (1)$$

definiert. Er ist dimensionslos und steht nach *Glückauf*² im Falle einer Elutionschromatographie in einfacher Beziehung zum Elutionsvolumen (V_{\max}), welches dem Konzentrationsmaximum des eluierten Stoffes im Ablauf entspricht. Wenn α den Anteil des Lösungsvolumens am gesamten Packungsvolumen (V_p) bedeutet, dann gilt

$$\begin{aligned} V_{\max} &= a \cdot V_p, \\ \text{mit } a &= (1 - \alpha) \cdot K_v + \alpha. \end{aligned} \quad (2)$$

Kommt somit bei einer chromatographischen Trennung das Ionenaustauschgleichgewicht zum Tragen, so sollte die Elutionssequenz durch die Werte der Verteilungskoeffizienten festgelegt sein.

Experimentelles

Die Gleichgewichtsansätze bestanden aus je 5 g standardisierter NH_4^+ -Form von Dowex 50 \times 8 und je 5 ml der Ausgangslösungen, deren Zusammensetzung aus Tab. 1 ersichtlich ist. Innerhalb einer Meßreihe wurde jeweils die S. E.-Konzentration ($c_{S. E.}^\circ$) konstant gehalten, während die Acetatkonzentration (c_{Ac}) variierte. Zur Herstellung der S. E.-Lösungen dienten spektralreine Oxide des Y, La, Pr, Nd, Sm und Eu. Durch Lösen in genügend Essigsäure und mehrmaliges Abdampfen wurden die Acetate hergestellt. Berechnete Mengen dieser Präparate (bezogen auf den experimentell bestimmten S. E.-Gehalt) wurden in Ammoniumacetatlösungen unterschiedlicher Konzentration gelöst. Die Mengen waren so bemessen, daß die resultierende S. E.-Konzentration ($c_{S. E.}^\circ$) für alle Lösungen innerhalb eines Systems

² E. Glückauf in „Ion Exchange and its Applications“, Soc. chem. Ind. 1955, S. 34.

Tabelle 1. Konzentration der Ausgangslösungen

	Konzentration [mval/cm ³]							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
c^0_{Y}	0,425	0,422	0,422	0,424	0,425	0,425	0,500	0,500
$c^0_{\text{NH}_4\text{Ac}}$	0,096	0,188	0,270	0,396	0,504	0,593	1,100	1,600
c^0_{Ac}	0,521	0,610	0,692	0,820	0,929	1,018	1,600	2,100
c^0_{La}	0,441	0,442	0,442	0,438	0,438	0,438		
$c^0_{\text{NH}_4\text{Ac}}$	0,095	0,195	0,319	0,395	0,507	0,705		
c^0_{Ac}	0,536	0,637	0,761	0,833	0,945	1,143		
c^0_{Pr}	0,428	0,429	0,428	0,431	0,429	0,430	0,429	0,431
$c^0_{\text{NH}_4\text{Ac}}$	0,096	0,188	0,270	0,396	0,504	0,593	1,100	1,600
c^0_{Ac}	0,524	0,617	0,698	0,827	0,933	1,023	1,529	2,031
c^0_{Nd}	0,431	0,429	0,429	0,429	0,430	0,430	0,430	0,430
$c^0_{\text{NH}_4\text{Ac}}$	0,096	0,188	0,270	0,396	0,504	0,593	1,100	1,600
c^0_{Ac}	0,527	0,617	0,699	0,825	0,934	1,023	1,530	2,030
c^0_{Sm}	0,433	0,433	0,433	0,433	0,433	0,432	0,435	0,429
$c^0_{\text{NH}_4\text{Ac}}$	0,095	0,195	0,319	0,395	0,507	0,705	1,100	1,600
c^0_{Ac}	0,528	0,628	0,752	0,828	0,940	1,137	1,535	2,029
c^0_{Eu}	0,431	0,431	0,430	0,431	0,428	0,428	0,431	0,425
$c^0_{\text{NH}_4\text{Ac}}$	0,095	0,195	0,319	0,395	0,507	0,705	1,100	1,600
c^0_{Ac}	0,526	0,626	0,749	0,826	0,935	1,133	1,531	2,025

konstant war. Tab. 1 gibt die Zusammensetzung der verwendeten Ausgangslösungen an. Die Ammoniumacetatlösungen wurden durch Lösen des kristallisierten Salzes in Wasser hergestellt, ihr Gehalt nach der Ionenaustauschmethode von *Samuelson*³ bestimmt.

Der Kationenaustauscher Dowex 50 × 8 (NH₄⁺; 50—100 mesh) wurde in einer standardisierten gequollenen Form eingesetzt, um Konzentrationsverschiebungen, lediglich auf Grund von Quellungsänderungen, so gut wie möglich auszuschalten. Die Standardisierung erfolgte durch Zentrifugieren der reinen unter Wasser aufbewahrten Ammoniumform des Harzes unmittelbar vor seiner Verwendung. Als günstig erwies sich eine Zentrifugierdauer von 30 Min. bei 2000 U/min. Dabei hat sich die von *Helfferrich*⁴ beschriebene Anordnung sehr gut bewährt. Die mit dem Austauscher gefüllten Glasfrittentiegel (Typ 20 G/G 1) waren am verjüngten Ende mit Gummischeiben versehen, welche im konischen Teil der Zentrifugengläser festsaßen und im unteren Teil genug Raum für die abgetrennte Flüssigkeit ließen. Die Güte dieser Standardisierung wurde überprüft, indem über einen größeren Zeitraum hinweg gewogene Mengen des solcherart standardisierten Materials quantitativ in eine kleine Chromatographiesäule übergeführt, mit HCl in die H⁺-Form gebracht und anschließend mit 0,5 n-NaCl-Lösung eluiert wurden. Die in Freiheit gesetzte Salzsäure konnte mit gestellter Natronlauge titriert und aus dem Verbrauch die Kapazität je Gramm eingesetzter standardisierter Ammoniumform des Austauschers berechnet werden. Tab. 2 gibt über die erhaltenen Ergebnisse Auskunft.

³ R. *Djurfeldt*, J. *Hansen* und O. *Samuelson*, Svensk kem. Tidskr. **59**, 14 (1947); Chem. Abstr. **41**, 3009 (1947).

⁴ F. *Helfferrich*, Ionenaustauscher; Weinheim 1959, S. 220.

Tabelle 2. Austauschkapazitäten*

Gramm standard. AT. (NH ₄ ⁺) einges.	Verbrauch cm ³ 0,4 n NaOH	Kapazität mval/g standard. AT.
4,9980	34,20	2,73 ₇
5,1760	35,40	2,73 ₅
5,1553	35,25	2,73 ₂
4,9722	34,00	2,73 ₅

* AT = Austauscher.

Versuche, das Austauschermaterial unter Verwendung humidistatischer Systeme in bezug auf seinen Quellungszustand zu normieren, waren weniger gut reproduzierbar.

Die Phasentrennung an den äquilibrierten Systemen erfolgte auf die gleiche Weise. Die Festlegung ausschließlich auf Volumskonzentration machte allerdings Dichtemessungen an beiden Phasen notwendig. Deshalb wurde vor dem Zentrifugieren ein entsprechender Teil des Ansatzes in ein Pyknometer (ca. 3 cm³ Inhalt) übergeführt, das Gewicht des Pyknometerinhaltes (Q_{PY}) bestimmt, zentrifugiert und die abgetrennte Austauscherphase nochmals gewogen (\bar{Q}_{PY}). Genauso wurde mit dem Rest des Ansatzes verfahren und durch Addition das Gewicht der gesamten Austauscherphase (\bar{Q}) ermittelt. Anschließend wurde noch die Dichte der Gleichgewichtslösung (ρ_L) bestimmt. Aus diesen Daten errechnet sich das Volumen der Austauscherphase in einem der Gleichgewichtslage entsprechendem Quellungs- zustand aus der Beziehung:

$$\bar{V} = \frac{\bar{Q}}{Q_{PY}} \left(V_{PY} - \frac{Q_{PY} - \bar{Q}_{PY}}{\rho_L} \right) \quad (3)$$

worin V_{PY} das Pyknometervolumen bedeutet und die übrigen Größen die im Text gegebene Bedeutung haben. Die abgetrennten und vereinigten Austauscherphasen wurden nun in eine kleine Säule gebracht und die aufgenommene S.E.-Menge durch Elution mit ca. 10proz. Ammoniumacetatlösung quantitativ in ein Becherglas eluiert und durch Hydroxidfällung bestimmt. Bezeichnet man die gefundene S.E.-Menge in Millival mit $n_{S.E.}$ dann ist

$$X_{S.E.} = n_{S.E.}/\bar{V} \quad (4)$$

Die Konzentration der Lösung ($c_{S.E.}$) wurde durch schonendes Verdampfen eines gemessenen Volumens Lösung unter einem Oberflächenverdampfer und anschließendes Verglühen zum Oxid bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 3 enthält die an den einzelnen Systemen gemessenen wesentlichsten Daten. Unter Beschränkung auf die untersuchten Elemente ist ersichtlich, daß bis zur Gesamt-acetatkonzentration der Spalte 3 Elutionssequenz und K_V -Werte übereinstimmen. Bei höheren Konzentrationswerten des Komplexbildners ergeben sich im Bereiche von Samarium, Europium und Yttrium Umgruppierungen in der der Größe nach geordne-

Tabelle 3. Versuchsergebnisse und Verteilungskoeffizienten

	Yttrium							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
c_{Ac}	0,521	0,610	0,692	0,820	0,929	1,018	1,600	2,100
X_Y	0,454	0,434	0,412	0,347	0,318	0,294	0,161	0,102
c_Y	0,038	0,063	0,084	0,140	0,172	0,194	0,387	0,427
K_v	11,9	6,9	4,9	2,5	1,8	1,5	0,4	0,24
	Lanthan							
c_{Ac}	0,536	0,637	0,761	0,853	0,945	1,143		
X_{La}	0,540	0,529	0,513	0,492	0,470	0,415		
c_{La}	0,016	0,025	0,041	0,055	0,074	0,117		
K_v	33,8	20,9	12,5	9,0	6,4	3,0		
	Praseodym							
c_{Ac}	0,524	0,617	0,698	0,827	0,933	1,023	1,529	2,031
X_{Pr}	0,486	0,491	0,457	0,419	0,381	0,359	0,211	0,129
c_{Pr}	0,024	0,034	0,052	0,087	0,114	0,139	0,254	0,324
K_v	20,1	14,4	8,8	4,8	3,3	2,6	0,83	0,40
	Neodym							
c_{Ac}	0,527	0,617	0,699	0,825	0,934	1,023	1,530	2,030
X_{Nd}	0,473	0,460	0,440	0,393	0,380	0,338	0,194	0,117
c_{Nd}	0,028	0,046	0,068	0,102	0,134	0,159	0,268	0,332
K_v	17,0	10,0	6,5	3,9	2,8	2,1	0,72	0,35
	Samarium							
c_{Ac}	0,528	0,628	0,752	0,828	0,940	1,137	1,535	2,030
X_{Sm}	0,503	0,468	0,424	0,389	0,351	0,270	0,170	0,110
c_{Sm}	0,043	0,065	0,106	0,126	0,195	0,266	0,367	0,415
K_v	11,7	7,2	4,0	3,1	1,8	1,0	0,46	0,26
	Europium							
c_{Ac}	0,526	0,626	0,749	0,826	0,935	1,133	1,531	2,025
X_{Eu}	0,488	0,460	0,406	0,382	0,332	0,256	0,156	0,098
c_{Eu}	0,046	0,067	0,110	0,136	0,171	0,232	0,314	0,350
K_v	10,6	6,8	3,7	2,8	1,9	1,1	0,50	0,28

ten Folge der K_v -Werte. So fällt beispielsweise der K_v -Wert für Yttrium unter jene des Samariums und Europiums. Die Konsequenzen für die Elutionsfolgen sind experimentell schwer zu prüfen, da bei diesen relativ hohen Konzentrationen der Trennfaktor wenig von Eins verschieden ist. Weiters ist einer graphischen Auftragung der Verteilungskoeffizienten gegen die Gesamtacetatkonzentration (Abb. 1) zu entnehmen, daß — bei sinngemäßer Extrapolation der Kurven nach kleineren Konzentrationen hin — die Yttriumkurve steiler verläuft als die übrigen und sich der Neodymkurve nähert. Diese Vermutung wird auch durch die Beobachtung gestützt, daß Yttrium und Neodym bei niedrigen Acetatkonzentrationen ähnliches Elutionsverhalten zeigen, was sich in der relativen Unschärfe der Trennung dieser Elemente äußert. Wenn man auch noch den Platztausch von Europium und Samarium (Tab. 3, Spalte

5) als real ansieht, obwohl hier der Effekt in der Größenordnung des Meßfehlers liegt, dann ergibt sich ein kompliziertes Bild von den sich beim Ionenaustausch abspielenden Vorgängen. Nichtsdestoweniger

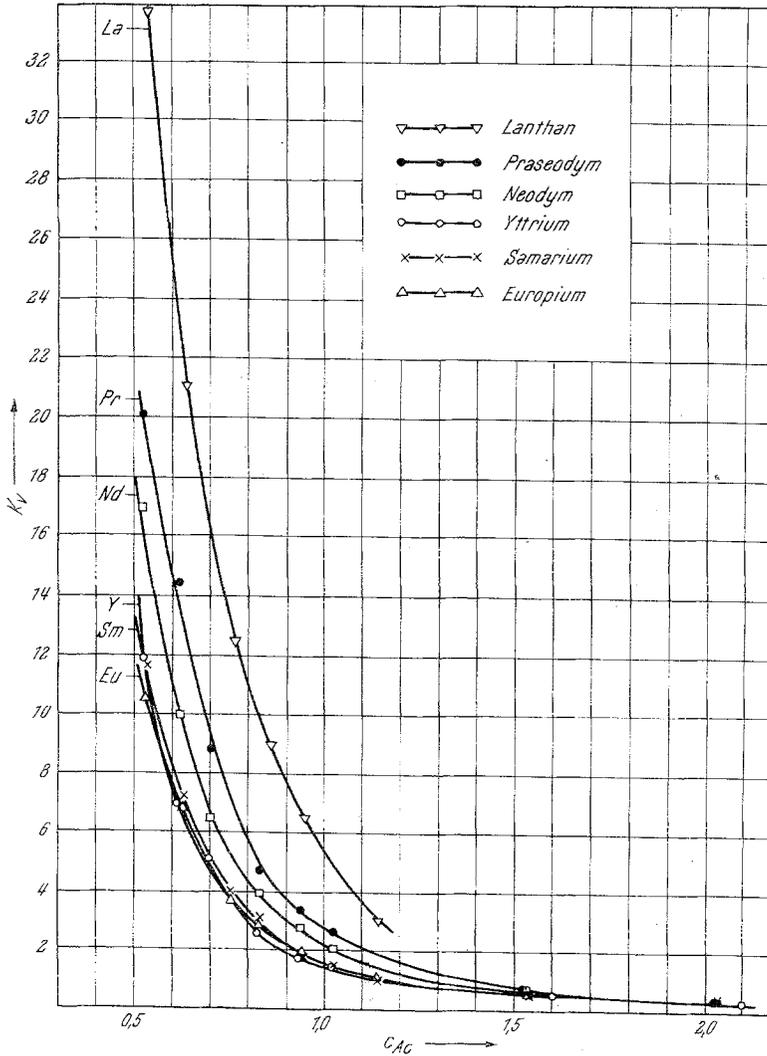


Abb. 1. Verteilungskoeffizienten und Gesamtacetatkonzentration

lassen sich Erscheinungen der geschilderten Art ganz allgemein folgern, sofern gewisse Beziehungen zwischen den einzelnen Stabilitätskonstanten erfüllt sind. Allerdings sind wegen der eingehenden Vereinfachungen keine quantitativen Ergebnisse zu erwarten.

Außerdem ist zu bedenken, daß bei einem Austausch zwischen ein- und mehrwertigen Ionen die Ionenstärke des Mediums nicht konstant bleiben kann, während die Werte der Stabilitätskonstanten der S. E.-Acetatsysteme stark von der Ionenstärke des Mediums abhängen, wie ein Vergleich der Arbeiten von *Sonesson*⁵ einerseits und der von *Kolat* und *Powell*⁶ andererseits zeigt. Unter der Annahme, daß vom Austauscher nur die freien S. E.³⁺-Ionen in nennenswerten Mengen aufgenommen werden, und unter Vernachlässigung der Unterschiede in der „Adsorptionsaffinität“ läßt sich zeigen⁷, daß

$$K_v = \text{prop. } \alpha_0 \quad (5)$$

ist, wobei α_0 den nicht an Acetation gebundenen Bruchteil an Metallion bedeutet (Bildungsgrad) und durch

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 [\text{Ac}] + \beta_2 [\text{Ac}]^2 + \beta_3 [\text{Ac}]^3} \quad (6)$$

gegeben ist. $[\text{Ac}]$ bedeutet die Konzentration der freien, d. h. nicht an Metallion gebundenen Acetationen; β_1 , β_2 und β_3 sind die Bruttostabilitätskonstanten der entsprechenden S. E.-Acetatkomplexe. Ein Schnittpunkt der α_0 -Funktionen für ein gegebenes S. E.-Paar würde unter dem Vorbehalt der Richtigkeit der Vereinfachungen einen Wechsel in der Elutionssequenz bedingen. Bezeichnen wir die Differenzen entsprechender Stabilitätskonstanten zweier Erden: $\beta_{11} - \beta_{12}$, $\beta_{21} - \beta_{22}$ und $\beta_{31} - \beta_{32}$ mit Δ_1 , Δ_2 bzw. Δ_3 , dann erhält man aus der Bedingung

$$\alpha_{01} = \alpha_{02} \quad (7)$$

für gleichen α_0 -Wert eines Erdenpaares

$$[\text{Ac}] = -\frac{\Delta_2}{2 \cdot \Delta_3} \pm \sqrt{\frac{\Delta_2^2}{4 \Delta_3^2} - \Delta_1/\Delta_2} \quad (8)$$

Man sieht, daß $[\text{Ac}]$ nur dann positive Werte — und nur diese haben physikalische Bedeutung — annehmen kann, wenn die Differenzen Δ_1 , Δ_2 und Δ_3 nicht alle das gleiche Vorzeichen haben.

In Tab. 4 sind die aus den *Sonesson*schen Werten berechneten Differenzen zusammengestellt. Die Kombinationen in den umrandeten Feldern genügen der Bedingung verschiedener Vorzeichen, was einem Schnitt der α_0 -Funktionen entspricht. Eventuell ist auch ein Wechsel in der Elutionsposition zu erwarten. In manchen Fällen liegen die Differenzen allerdings in der Größenordnung der Fehlergrenzen der Werte der Stabilitätskonstanten und sind unter Umständen auszuschneiden.

⁵ *A. Sonesson*, Acta Chem. Scand. **12**, 165, 1937 (1958); **13**, 1437, (1959); **14**, 1495 (1960).

⁶ *R. S. Kolat* und *J. E. Powell*, Inorg. Chem. **1**, (2), 293 (1962).

⁷ *J. Mikler*, Dissertat. Univ. Wien (1962).

Tabelle 4. Berechnete Differenzen der Stabilitätskonstanten

	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb
Δ_1	+	2	14	31	46	69	35	13	9	6	10
Δ_2	—	160	30	190	560	1350	860	470	270	220	220
Δ_3	—	1450	1050	500	500	4700	2800	3700	3200	2100	1100
Δ_1		+	12	29	44	67	33	11	7	4	8
Δ_2		+	190	350	700	1510	1020	630	430	380	380
Δ_3		+	400	950	1950	6150	4250	5150	4650	3550	2550
Δ_1				17	32	55	21	1	5	8	4
Δ_2				160	530	1320	830	440	240	190	190
Δ_3				550	1550	5750	3850	4750	4250	3150	2150
Δ_1					15	38	4	18	22	25	21
Δ_2					370	1160	670	280	80	30	30
Δ_3					1000	5200	3300	4200	3700	2600	1600
Δ_1						23	11	33	37	40	36
Δ_2						790	300	90	290	340	340
Δ_3						4200	2300	3200	2700	1600	2660
Δ_1							34	56	60	63	59
Δ_2							490	880	1080	1130	1080
Δ_3							1900	1000	1500	2600	3600
Δ_1								22	26	29	25
Δ_2								390	590	640	640
Δ_3								900	400	700	1700
Δ_1									4	7	3
Δ_2									200	250	250
Δ_3									500	1600	2600
Δ_1										3	1
Δ_2										50	50
Δ_3										1100	2100
Δ_1											4
Δ_2											0
Δ_3											1000

Tab. 5 gibt die nach Gleichung (8) berechneten Werte der freien Acetatkonzentration und die zugehörige Sequenz der α_0 -Werte wieder, welche unter dem Vorbehalt der Richtigkeit der getroffenen Voraus-

Tabelle 5. Elutionssequenzen in Abhängigkeit von der Acetatkonzentration

[Ae]	Sequenzen nach steigenden α_0 -Werten										
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
0,0000	Sm	Nd	Gd	Pr	Ce	Dy	Yb	Ho	Er	La	Y
0,0022	Sm	Nd	Gd	Pr	Dy	Ce	Yb	Ho	Er	La	Y
0,0107	Sm	Nd	Gd	Pr	Dy	Ce	Yb	Ho	Er	Y	La
0,0129	Sm	Nd	Gd	Pr	Dy	Ce	Ho	Yb	Er	Y	La
0,0162	Sm	Nd	Gd	Pr	Dy	Ho	Ce	Yb	Er	Y	La
0,0175	Sm	Nd	Gd	Pr	Dy	Ho	Yb	Ce	Er	Y	La
0,0286	Sm	Nd	Gd	Pr	Dy	Ho	Yb	Er	Ce	Y	La
0,0298	Sm	Gd	Nd	Pr	Dy	Ho	Yb	Er	Ce	Y	La
0,0401	Sm	Gd	Nd	Dy	Pr	Ho	Yb	Er	Ce	Y	La
0,0557	Sm	Gd	Nd	Dy	Pr	Ho	Er	Yb	Ce	Y	La
0,0630	Sm	Gd	Nd	Dy	Pr	Ho	Er	Yb	Y	Ce	La
0,0670	Sm	Gd	Nd	Dy	Ho	Pr	Er	Yb	Y	Ce	La
0,0925	Sm	Gd	Nd	Dy	Ho	Er	Pr	Yb	Y	Ce	La
0,1056	Sm	Gd	Nd	Dy	Ho	Er	Yb	Pr	Y	Ce	La
0,1165	Sm	Gd	Dy	Nd	Ho	Er	Yb	Pr	Y	Ce	La
0,1798	Sm	Gd	Dy	Ho	Nd	Er	Yb	Pr	Y	Ce	La
0,2968	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Nd	Yb	Pr	Y	Ce	La
0,5000	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Nd	Yb	Y	Pr	Ce	La
0,549	Sm	Dy	Gd	Ho	Er	Nd	Yb	Y	Pr	Ce	La
0,658	Sm	Dy	Gd	Ho	Er	Yb	Nd	Y	Pr	Ce	La
1,515	Sm	Dy	Ho	Gd	Er	Yb	Nd	Y	Pr	Ce	La

setzungen als Elutionssequenzen zu identifizieren sind. Man erkennt, daß eine quantitative Übereinstimmung mit den Beobachtungen nicht gegeben ist, doch läßt sich der allgemeine Charakter der mit den Acetat-elutionen verbundenen Erscheinungen gut erkennen. Zudem wird bei obiger Behandlung auf Grund der gesetzten Vereinfachungen nur der Teil der Phänomene, welcher durch die stufenweise Komplexbildung bedingt ist, erfaßt, während der Einfluß der „Austauschaffinitäten“ unberücksichtigt bleibt. Gerade bei schwachen Komplexen dürfte jedoch der dirigierende Einfluß der Ionengröße allzu große Abweichungen von der monotonen Elutionsfolge verhindern, was zum Beispiel beim Yttrium der Fall sein dürfte. Immerhin konnten wir beobachten, daß die Nd—Y-Trennung bei höheren Acetatkonzentrationen schärfer verläuft als bei niedrigeren, was sich einigermaßen mit der in Tab. 5 zum Ausdruck kommenden Tendenz des Yttriums, mit zunehmender Acetatkonzentration seine Position nach links zu verschieben, deckt. Eine experimentelle Verifizierung für die in Tab. 5 vorausgesagten Positionsänderungen scheint für diejenigen Fälle am aussichtsreichsten, welche Verschiebungen in Richtung auf die normale, durch die Größenverhältnisse der Ionenradien gegebene Sequenz darstellen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der Acetatelution die Sequenz bestimmt wird:

1. Durch den Einfluß der Komplexbildung, welche infolge der verwickelteren Stöchiometrie bei einer stufenweisen Komplexbildung weniger gut überblickbar ist als im Fall mehrzähliger Liganden.
2. Durch den Umstand, daß sich die Ionenstärke bei der Elution dauernd ändert, was die Werte der Stabilitätskonstanten beeinflusst und
3. durch den dirigierenden Einfluß der Größenverhältnisse der Ionenradien, welcher den Einfluß der Komplexbildung teilweise kompensiert.

Wir danken der Treibacher Chemischen Werke A. G. für gewährte Unterstützung.