

Chelataustauscher auf Oxinbasis, 2. Mitt.*:

Zur Theorie der Komplexbildung im Chelataustauscher

Von

H. Bernhard und F. Grass

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien und dem Atominsti-
tut der Österreichischen Hochschulen

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1967)

Durch Messung der Verteilungskoeffizienten wird der Nachweis erbracht, daß Chelataustauscher durch Zusatz von Metalloxinaten, z. B. von Al- und Ba-Oxinat, während der Kondensation der Harze selektiver gemacht werden können. In dieser Arbeit werden die $\text{pH}-\lg \lambda_{\text{ex}}$ -Kurven verschiedener Oxinatharze diskutiert. Die Form der Kurven wird aus dem Zusammenwirken von Komplexbildung, Donnan-Verteilung und Austauschvorgängen mit Carboxylgruppen abgeleitet. Die Steigungen der $\text{pH}-\lg \lambda_{\text{ex}}$ -Kurven werden als Maß für die mittlere Liganden-
zahl verwendet. Die Selektivität der Austauscher wird durch die pH_{100} -Werte charakterisiert. Damit wird der Nachweis erbracht, daß die sterische Anordnung des Oxins im Harz für die Selektivität mitverantwortlich ist.

By measuring the distribution coefficients it is shown that the selectivity of chelate resins can be raised by adding metalloxinates of Al and Ba, e.g., during the condensation. The $\text{pH}-\lg \lambda_{\text{ex}}$ -curves of various oxinate resins are discussed in this paper. The shape of the curves is derived from the interaction between complex formation, Donnan-distribution and exchange with carboxylic groups. The slope of the $\text{pH}-\lg \lambda_{\text{ex}}$ -curves is used as measure for the average ligand number. The selectivity of the resins is characterized by the pH_{100} (pH value at $\lambda_{\text{ex}} = 100$). From these experiments it follows conclusively, that the steric arrangement of the oxine in the resin is responsible for the selectivity.

* 1. Mitt. (s. S. 1050) wird im folgenden I genannt.

Wie in der ersten Mitteilung berichtet wurde, kann Oxin auch durch Vernetzung von Metalloxinaten mit Furfurol und Resorcin in ein Harz eingebaut werden. Durch Vernetzung von Metalloxinaten anstelle von Na-Oxinat wie in den früheren Arbeiten¹⁻⁵ ist es möglich, eine bestimmte Konfiguration der Oxingruppen im Harz zu erhalten. Da die Konfiguration der Oxinmoleküle u. a. von der Wertigkeit des Metallions abhängt, ist es möglich, Harze herzustellen, die für Ionen bestimmter Wertigkeit eine gewisse Selektivität aufweisen⁶. Ein derartiger Effekt kann durch Messung des Verteilungskoeffizienten λ_{ex} verschiedener Ionen in Abhängigkeit vom pH ermittelt werden (I, Abb. 4—6). Der Verteilungskoeffizient wird in dieser Arbeit (ml/g) angegeben.

Die Kurven weisen im allgemeinen einen geraden Mittelteil auf, werden aber sowohl bei kleinen pH-Werten, als auch bei hohen pH-Werten abgeflacht. Die Abweichung bei hohem λ_{ex} ließ sich zum Teil auf analytische Gründe zurückführen (I). Die Abflachung der Kurven bei kleinen pH-Werten gegen einen Verteilungskoeffizienten von 1 liegt außerhalb der Fehlergrenzen und ist gut reproduzierbar. Eine eingehendere Diskussion der Verteilungskurven darf spezielle Effekte des Ionenaustausches nicht außer acht lassen. Dazu gehören Quellungserscheinungen, Quellungsdruck, Donnan-Verteilung und schließlich im Fall des Chelationenaustauschers die Komplexbildung. Da jedoch Messungen des Quellungsdruckes auf recht große Schwierigkeiten stoßen, wurde der Einfluß des Druckes auf die Komplexbildung im folgenden nicht berücksichtigt. Dies ist zum Teil dadurch gerechtfertigt, daß die Messungen der Verteilungskoeffizienten bei einem großen Überschuß an Natriumionen (1 *n*) in der Lösung durchgeführt wurden. Diese hohe Ionenkonzentration in der Lösung wirkt einer starken Quellung durch Verminderung der osmotischen Effekte entgegen, verkleinert dadurch den Quellungsdruck und damit auch die Druckunterschiede bei verschiedenen pH-Werten. Für die weitere Diskussion müssen auch die Werte von λ_{ex} , die mit trägerfreien Nukliden, gewonnen wurden, ausgeschieden werden, weil bei diesen geringen Konzentrationen Inhomogenitäten des Austauschers eine dominierende Rolle spielen müssen.

Den folgenden Überlegungen wird daher ein Modell zugrunde gelegt, das vor allem die Donnan-Effekte und die Komplexbildung berücksichtigt. In einem Bereich, in dem die Chelatbildung mit den Gegenionen erfolgen

¹ H. V. Lillin, *Angew. Chem.* **66**, 649 (1954).

² J. R. Parish, *Chem. and Ind.* **1955**, 386.

³ J. Kennedy, E. S. Lane und J. L. Williams, *Appl. Chem.* **9**, 368 (1959).

⁴ L. D. Pennington und M. B. Williams, *Ind. Engng. Chem.* **51**, 759 (1959).

⁵ Anita Dinstl, Dissertat. Universität Wien, 1963.

⁶ H. Bernhard und F. Grass, *Mikrochim. Acta* **1966**, 426.

kann, wird auch die Selektivität hauptsächlich durch die Komplexbildung bestimmt und nur zu geringem Teil durch Einflüsse wie z. B. Ionengröße. Diese Überlegungen rechtfertigen die getroffenen Vereinfachungen wenigstens teilweise.

2. Komplexbildung im Austauscher

Wenn man annimmt, daß die Komplexbildung wie in der Lösung auch im Austauscher durch die Komplexbildungskonstante β beschrieben werden kann, so kann man folgenden Ansatz machen:

$$\beta = \frac{[\overline{M^{z+} Ox_n^{(z-n)^+}}]}{[\overline{M^{z+}}] [\overline{Ox^-}]^n} \quad \begin{array}{l} n = \text{Zahl der zur Chelatbildung zur} \\ \text{Verfügung stehenden Oxingruppen} \end{array} \quad (1)$$

$z = \text{Ladung des Ions}$
 $Ox^- = \text{Anion des Komplexbildners (Oxin)}$

Da sich alle diese Größen auf die Austauscherphase beziehen, wurden sie mit einem Querstrich gekennzeichnet. Man muß daher unterscheiden zwischen komplex gebundenen Ionen im Austauscher $[\overline{M Ox_n}]$ und freien Ionen $[\overline{M^{z+}}]$. Die Konzentration der freien Ionen im Harz ist nicht gleich der in der Lösung und ist nicht unmittelbar bekannt. Zu ihrer Berechnung interessiert das Konzentrationsverhältnis der freien Ionen zwischen Austauscherphase und Lösung. Dieses Verhältnis ist durch die Donnan-Verteilung bestimmt, die zwischen den beiden Phasen wirksam ist. Der Donnan-Verteilungskoeffizient ist allgemein definiert durch die Beziehung:

$$\lambda_D = \frac{[\overline{M^+}]}{[M^+]} = \sqrt{\frac{[\overline{M^{2+}}]}{[M^{2+}]}} = \sqrt[3]{\frac{[\overline{M^{3+}}]}{[M^{3+}]}} \quad (2)$$

Wird die Konzentration der Metallionen in der Lösung mit c_L bezeichnet, so ergibt sich der der Donnan-Verteilung entsprechende Konzentrationsanteil in der Austauscherphase zu

$$[\overline{M^{z+}}] = \lambda_D^z \cdot c_L \quad z = \text{Ladung des Ions} \quad (3)$$

$c_L = \text{Gleichgewichtskonzentration des Ions in der äußeren Lösung}$

gestrichene Größen beziehen sich auf die Austauscherphase

Durch die experimentelle Bestimmung des Verteilungskoeffizienten λ_{ex} wird die Summe aus der Konzentration komplex gebundener und freier Ionen in der Austauscherphase erfaßt ($[\overline{M Ox_n}] + [\overline{M^{z+}}]$).

Wenn man den gemessenen Verteilungskoeffizienten mit λ_{ex} bezeichnet, so beträgt die Gesamtkonzentration in der Austauschphase

$$[\overline{M^{z+}}] + [\overline{M O x_n}] = \lambda_{\text{ex}} \cdot c_L \quad (4)$$

Die Konzentration komplex gebundener Ionen $[\overline{M O x_n}]$ im Harz beträgt daher

$$[\overline{M O x_n}] = (\lambda_{\text{ex}} - \lambda_D^z) \cdot c_L \quad (5)$$

Diese Daten werden in Gl. (1) eingesetzt. Es folgt daraus Gl. (6)

$$\beta = \frac{(\lambda_{\text{ex}} - \lambda_D^z)}{\lambda_D^z \cdot [\overline{O x^-}]^n} \quad (6)$$

In einem pH-Bereich, in dem Komplexbildung erfolgen kann, wird die Konzentration der komplex gebundenen Ionen die der freien bei weitem überwiegen. λ_D ist daher in diesem Bereich gegenüber λ_{ex} vernachlässigbar. Mit dieser Vereinfachung folgt nach Logarithmieren folgende Beziehung:

$$\lg \lambda_{\text{ex}} = \lg \beta + n \lg [\overline{O x^-}] + z \lg \lambda_D \quad (7)$$

Der Ausdruck unterscheidet sich von dem für die normale Komplexbildung in Lösung durch den Zusatz für die Donnan-Verteilung.

3.1.2. Donnan-Verteilung

Im folgenden soll der Verlauf der Donnan-Verteilung diskutiert werden. Oxin ist eine Molekel, die eine saure und eine basische Gruppe trägt. Die Gleichgewichtskonstanten sind definiert durch:

$$K_1 = \frac{[\overline{O x^-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\overline{O x \text{H}}]}, \quad K_2 = \frac{[\overline{O x \text{H}}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\overline{O x \text{H}_2^+}]}$$

Im Wasser liegen die pK-Werte bei 9,89 und 5,13. In saurer Lösung liegt Oxin demnach als OxH_2^+ vor. Gebunden an die Matrix des Austauschers verleiht es in diesem pH-Gebiet dem Harz eine positive Überschußladung. Aus diesen Gründen schließt der Austauscher positive Ionen aus und bevorzugt negative. Er wirkt also hier ähnlich wie ein Anionenaustauscher. Das ändert sich, wenn man in einen pH-Bereich kommt, in dem das Oxin in der Neutralform vorliegt. Der Donnan-Verteilungskoeffizient steigt rasch an und erreicht ein Maximum dort, wo das Oxin in der negativ geladenen Form vorliegt. Die Verteilung wird etwas modifiziert durch die gleichzeitige Anwesenheit von Carboxyl- und Phenol-Gruppen. Unter vereinfachenden Annahmen kann die Donnan-Verteilung für diese Fälle leicht berechnet werden. Austauscher und Lösung werden als zwei durch eine semipermeable Wand getrennte Phasen angenommen. Die Festionen,

phenolische Gruppen (ROH), saure und basische Gruppen des Oxins (OxH), befinden sich nur in der Austauschphase, während für die beweglichen Ionen und die Wassermolekeln eine Verteilung auf die beiden Phasen möglich ist. Als Gegenionen sollen in der Übersichtsbetrachtung H_3O^+ und Cl^- dienen.

Phase I	OxH, OxH_2^+, Ox^- ROH, RO^-	H_3O^+, Cl^-	Phase II
(Harz)	H_3O^+, Cl^- H_2O	H_2O	(Lösung)

Für die Austauschphase gelten folgende Gleichungen:

$$\text{Elektroneutralität: } [\overline{Ox^-}] + [\overline{RO^-}] + [\overline{Cl^-}] = [\overline{OxH_2^+}] + [\overline{H_3O^+}] \quad (8)$$

$$\text{Gesamtkonzentration an Oxin: } m_0 = [\overline{Ox^-}] + [\overline{OxH}] + [\overline{OxH_2^+}] \quad (9)$$

$$\text{Gesamtkonzentration an Phenol: } m_1 = [\overline{RO^-}] + [\overline{ROH}] \quad (10)$$

Säurekonstanten des Oxins:

$$K_1 = \frac{[\overline{Ox^-}][\overline{H_3O^+}]}{[\overline{OxH}]}, \quad K_2 = \frac{[\overline{OxH}][\overline{H_3O^+}]}{[\overline{OxH_2^+}]} \quad (11)$$

$$\text{Säurekonstanten des Phenols: } K_3 = \frac{[\overline{RO^-}][\overline{H_3O^+}]}{[\overline{ROH}]} \quad (12)$$

Für die Lösung gilt:

$$\text{Elektroneutralität: } [H_3O^+] = [Cl^-] \quad (13)$$

Durch Kombination dieser Beziehung mit der allgemeinen Donnan-Gleichung

$$[\overline{H_3O^+}][\overline{Cl^-}] = [H_3O^+][Cl^-]$$

ergibt sich eine Gleichung für den Donnan-Verteilungskoeffizienten λ_D

$$\begin{aligned} \frac{[H_3O^+]}{[\overline{H_3O^+}]} &= \frac{1}{\lambda_D} = \\ &= \sqrt{1 + \frac{[\overline{H_3O^+}]^2 - K_1 K_2 m_0}{[\overline{H_3O^+}]([\overline{H_3O^+}]^2 + [\overline{H_3O^+}]K_2 + K_1 K_2)} - \frac{K_3 m_1}{[\overline{H_3O^+}]([\overline{H_3O^+}] + K_3)}} \quad (14) \end{aligned}$$

A B

Glied A der Gl. (14) berücksichtigt den Einfluß des Oxins, Glied B den der phenolischen Gruppen. Abb. 1 zeigt den Verlauf der Donnan-Verteilung in Abhängigkeit vom pH im Austauscher. Da in Übereinstimmung mit

der Donnan-Verteilung das pH der Lösung von dem des Austauschers verschieden ist, ergeben sich je nach dem Bezugs-pH-Wert 2 Kurven. Beide wurden eingezeichnet. Bei der Berechnung ist es nötig, für den alkalischen Bereich statt der Säurekonstanten die Hydrolysenkonstanten zu verwenden.

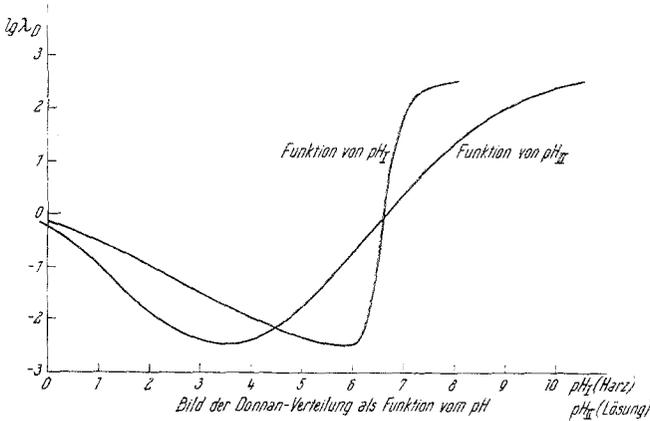


Abb. 1. Modell eines Oxinharzes mit phenol. Gruppen. Zur Berechnung wurden in erster Näherung folgende Konstanten benützt:

Säurekonstanten des Oxins: $K_1 = 10^{-10}$, $K_2 = 10^{-5}$ [Mol/l]
 Säurekonstante des Phenols: $K_3 = 10^{-10}$ [Mol/l]
 Gesamtkonzentration des Oxins: $m_0 = 1$ mmol/g
 Gesamtkonzentration des Phenols: $m_1 = 10$ mmol/g

Werden in der Ableitung auch Carboxylgruppen (RCOOH) berücksichtigt, so ergibt sich in Analogie zu Gl. (14) ein weiteres Glied C (15).

$$\frac{1}{\lambda_D} = \left\{ 1 + \frac{m_0 ([\overline{H_3O^+}]^2 - K_1 K_2)}{[\overline{H_3O^+}] ([\overline{H_3O^+}]^2 + [\overline{H_3O^+}] K_2 + K_1 K_2)} - \frac{K_3 m_1}{[\overline{H_3O^+}] ([\overline{H_3O^+}] + K_3)} - \frac{K_4 m_2}{[\overline{H_3O^+}] ([\overline{H_3O^+}] + K_4)} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (15)$$

wobei $m_2 = [\overline{RCOOH}] + [\overline{RCOO^-}]$ und $K_4 = \frac{[\overline{RCOO^-}] [\overline{H_3O^+}]}{[\overline{RCOOH}]}$.

Die Kurven in Abb. 2 zeigen die Abhängigkeit der Verteilung vom pH. Der Logarithmus des Donnan-Verteilungskoeffizienten steigt nun schon für kleinere pH-Werte zu positiven Werten an. Das ist zu erwarten, da die Anwesenheit der Carboxylgruppen bereits in sauren Lösungen zum Isoelektrischen Punkt führt.

Man sieht daraus, daß die Donnan-Verteilung wesentlich von der Art der funktionellen Gruppen und von ihrer Menge abhängt. Da bei der Herstellung der Harze verschiedene Ionen zugegeben wurden, ist auch mit einer verschiedenen Struktur der Matrix zu rechnen, was sich ebenfalls

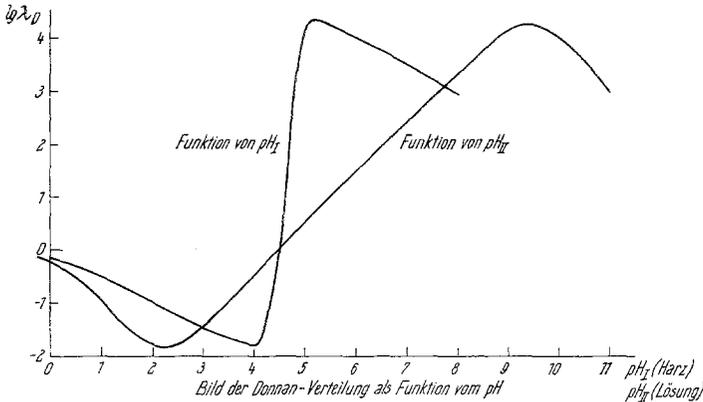


Abb. 2. Modell eines Oxinharzes mit phenol. Gruppen und Carboxylgruppen. Die zur Berechnung in Annäherung verwendeten Daten sind:

Säurekonstanten des Oxins: $K_1 = 10^{-10}$, $K_2 = 10^{-5}$ [Mol/l]
 Säurekonstante des Phenols: $K_3 = 10^{-10}$ [Mol/l]
 Säurekonstante der Carboxylgruppen: $K_4 = 10^{-5}$ [Mol/l]
 Gesamtkonzentration an Oxin: $m_0 = 1$ mmol/g
 Gesamtkonzentration an Phenol: $m_1 = 10$ mmol/g
 Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen: $m_2 = 1$ mmol/g

auf die Donnan-Verteilung auswirkt. Das erschwert den Vergleich der Harze.

3.2. Zusammenfassung der Überlegungen

Zur Auswertung der Verteilungskurven kann sowohl die Steigung der Kurven als auch ihre Lage verwendet werden. Beide Möglichkeiten sollen im folgenden diskutiert werden.

Aus Gl. (7) läßt sich eine Voraussage über die relativen Steigungen machen. Wird Gl. (7) nach dem pH differenziert, so folgt in erster Näherung — wobei β , z und n als Konstante betrachtet wurden —:

$$\frac{d \lg \lambda_{ex}}{d \text{pH}} = z \frac{d \lg \lambda_D}{d \text{pH}} + n \frac{d \lg [\overline{Ox^-}]}{d \text{pH}}. \quad (16)$$

Die Steigungen der λ_{ex} -Kurven setzen sich additiv aus der Steigung der „Oxinkurve“ $\left(\frac{d \lg [\overline{Ox^-}]}{d \text{pH}} \right)$ und der Donnan-Verteilungskurve $\left(\frac{d \lg \lambda_D}{d \text{pH}} \right)$ zusammen. Daraus lassen sich folgende Regeln ableiten:

3.2.1. Für ein Ion bestimmter Ladung ($z = \text{konst.}$) wird das Glied aus der Donnan-Verteilung konstant. Jedes zusätzliche an der Komplex-

bildung beteiligte Oxinmolekül vergrößert die Tangente um die Steigung der Oxinkurve.

3.2.2. Wird $n = z$ gesetzt (Neutralkomplexe), so ergibt sich

$$\frac{d \lg \lambda_{\text{ex}}}{d \text{pH}} = z \left(\frac{d \lg [\overline{\text{Ox}^-}]}{d \text{pH}} + \frac{d \lg \lambda_{\text{ex}}}{d \text{pH}} \right)$$

Die Steigung der Verteilungskurve für Neutralkomplexe ist proportional der Ladung des Ions. Für 1-, 2-, 3-wertige Ionen verhalten sich die Steigungen wie 1:2:3.

Diese Regeln gelten allerdings nur für den Fall, daß sich die Komplexbildung ungestört vollziehen kann. Es ist aber mit Abweichungen zu rechnen, die sich aus der Lagerung der Oxingruppen und damit auch aus der Quellung der Harze, sowie aus anderen sterisch hinderlichen Faktoren ergeben. Daneben spielen noch Wechselwirkungen mit den anderen funktionellen Gruppen des Austauschers eine Rolle. Über die Absolutwerte der Steigungen lassen sich daher praktisch keine Voraussagen machen; es müßte jedoch nach 3.2.2. die Zahl der beteiligten Oxingruppen wenigstens annähernd bestätigt sein.

Bei der Ableitung dieser Regeln wurden die einzelnen Glieder der Gl. (7) wie alleinige Funktionen des pH behandelt. Tatsächlich aber sind es Gleichgewichtswerte. Sowohl $[\overline{\text{Ox}^-}]$ als auch λ_D hängen vom Ausmaß der Komplexbildung ab. Nun ist aber die Konzentration der Oxingruppen im Harz etwa 1 mval/g. Bei der Messung der Verteilungskoeffizienten wurden etwa 2,5 g Austauscher vorgegeben. Diesen 2,5 mval steht eine Gesamtmenge von 0,05 mval des betreffenden Testions gegenüber. Man sieht daher leicht ein, daß die Konzentration an $\overline{\text{Ox}^-}$ durch die Komplexbildung nur zu einem vernachlässigbar geringen Teil beeinflusst wird. Außerdem gilt die abgeleitete Gleichung für den Fall überwiegender Komplexbildung, so daß sich die $\overline{\text{Ox}^-}$ -Konzentration zwischen einem λ_{ex} von 10 und einem höheren kaum ändert. Damit ist die Größe $[\overline{\text{Ox}^-}]$ praktisch nur vom pH abhängig.

Ähnlich ist es mit λ_D . Bei der Messung wurde eine große Überschußkonzentration an Na vorgegeben, so daß die Donnan-Verteilung praktisch nur vom Na bestimmt wird und die Testionen wegen ihrer geringen Konzentration diese kaum verändern.

4. Das pH_{100}

Die Eigenschaften der Chelationenaustauscher sind durch die Steigungen der Verteilungskurven nur teilweise beschrieben. Sterische Verhältnisse machen das Bild unübersichtlich und sind in den abgeleiteten Beziehungen nicht berücksichtigt. Es wurde daher ein weiteres Maß für die

Selektivität gesucht. Als solches wurde jenes pH definiert, bei dem ein bestimmter, an sich willkürlich gewählter Wert von λ_{ex} erreicht wird. Da die Kurven im unteren Bereich gekrümmt sind, ist es zweckmäßig, als Bezugspunkt jenes pH zu wählen, bei dem ein Verteilungskoeffizient von 100 erreicht wird. Dieser Wert befindet sich im allgemeinen auf dem linearen Teil der Verteilungskurven. Er soll als pH_{100} bezeichnet werden. Eine große Komplexkonstante (starke Sorption am Austauschere) zeigt sich darin, daß der Wert $\lambda_{\text{ex}} = 100$ für das betreffende Ion bei niedrigeren pH-Werten liegt. Kleines pH_{100} entspricht daher starker Sorption.

5. Auswertung der Ergebnisse

5.1. Homogene Harze (Na-, Ba-, Al-Harze)

5.1.1. Steigung der Verteilungskurven

Tab. 1 gibt eine Übersicht über die gemessenen Steigungen der Verteilungskurven.

Tabelle 1. Vergleich der Steigungen verschiedener Verteilungskurven an den homogenen Harzen

Ion	Co ²⁺	UO ₂ ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺	Tm ³⁺	Durchschnitt	
							2-wertige	3-wertige
Matrix	0,27	0,26	0,27	0,27	0,45	0,58	0,27	0,52
Na-Harz	—	1,15	—	1,20	—	1,02	1,17	1,02
Ba-Harz	1,37	1,44	0,75 *	0,66 *	1,13	—	1,40	1,13
Al-Harz	0,78	—	0,78	0,90	1,68	1,88	0,82	1,78

* = Messung ohne Zusatz von Perchlorat; die Werte wurden bei der Durchschnittsbildung nicht berücksichtigt.

Nach Gl. (16) ist zu erwarten, daß dann die größte Steigung erreicht wird, wenn für das untersuchte Ion die Möglichkeit besteht, Neutralkomplexe auszubilden, wenn also die Zahl der zur Verfügung stehenden zugeordneten Oxingruppen gleich ist der Ladung des Testions. Das ist für dreiwertige Ionen am Al-Harz, für zweiwertige Ionen am Ba-Harz der Fall. Wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, zeigen die Werte der Tangenten tatsächlich den erwarteten Effekt. Die Steigungen der Neutralkomplexe der zwei- und dreiwertigen Ionen sollten sich wie 2 : 3 verhalten. Tatsächlich findet man ein Verhältnis von 2 : 2,54. Die Ausbildung der Komplexe in der Harzmatrix scheint also gestört zu sein. Der Effekt weist jedoch auf Teilnahme eines weiteren Komplexpartners hin.

5.1.2. Diskussion der pH_{100} -Werte

Tab. 2 gibt eine Übersicht über die gemessenen Werte.

Die Stärke der Sorption muß mit der Reihenfolge der Komplexkonstanten der Oxinate im Einklang sein. Aus der Literatur sind Messun-

Tabelle 2. Vergleich der pH_{100} -Werte für verschiedene Ionen an den homogenen Harzen

Ion	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	UO_2^{2+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Fe^{3+}	Tm^{3+}
Matrix	6,95	—	6,95	7,4	9,5	6,95	5,7	4,7
Na-Harz	—	—	2,0	3,6	6,1	4,75	3,2	4,25
Ba-Harz	2,7	3,3	1,25	2,5	6,4	4,75	2,5	2,5
Al-Harz	3,25	3,25	1,75	2,9	6,2	4,0	2,0	1,5

gen verschiedener Konstanten in verschiedenen Lösungsmitteln bekannt, vor allem in 50proz. Dioxan. Es wurden für die kommenden Überlegungen die Werte von *Johnston* und *Freiser*⁷ sowie *Albert*⁸ als Grundlage genommen.

Tabelle 3. Komplexkonstanten $\lg \beta_1$ der Oxinate in Dioxan und Wasser

Ion	50proz., Dioxan	0,01 <i>m</i> -Lösung in Wasser	Differenz
Cu (II)	13,49	12,2	1,29
Fe (III)	13,5 (extrap.)	12,3	1,2
Ni (II)	11,4	9,9	1,54
Co (II)	10,55	9,1	1,45
La (III)	8,66	—	—
Ce (III)	9,15	—	—
Tm (III)	9 (extrap.)	—	—
Sr (II)	—	2,56	—
UO_2 (II)	11,25	—	—

Tab. 3 enthält eine Zusammenfassung der Komplexkonstanten, geordnet nach dem Medium, in dem die Messung gemacht wurde. Die Werte für Fe(III) und Tm(III) wurden aus bekannten Werten extrapoliert. Angegeben wird die Konstante für Komplexe mit einem Oxinmolekül in Form des $\lg \beta_1$.

Damit kann folgende Reihenfolge der Elution erwartet werden: Cu(II) — Fe(III) — Ni(II) — Uranyl — Co(II) — Tm(III) — Sr(II). Wegen des großen Carboxylgruppengehaltes der Harze ist bei Sr die Bildung eines Oxinates im Harz nicht zu erwarten. Eine genaue Rechnung unter Verwendung der Komplexkonstanten zeigt, daß praktisch nur Carboxyl-Komplexe für die Sorption des Sr im Harz in Frage kommen. Das beeinträchtigt aber nicht die Stellung des Sr am Ende obiger Reihe. Diese Reihenfolge müßte sich vor allem beim Na-Harz verifizieren, da in diesem Fall keine Koordinationsschwierigkeiten auftreten sollten. In

⁷ D. Johnston und H. Freiser, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5239 (1952).

⁸ A. Albert, Biochem. J. **54**, 646 (1953).

Abb. 3 werden daher die Komplexkonstanten mit den gemessenen pH_{100} -Werten am Na-Harz verglichen.

Man sieht, daß die Reihenfolge der pH_{100} -Werte gut mit der Reihenfolge der Komplexkonstanten übereinstimmt.

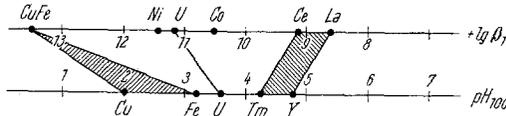


Abb. 3. Vergleich der Reihenfolge der Komplexkonstanten $\lg \beta_1$ verschiedener Oxinate mit den pH_{100} -Werten am Na-Harz

Wie Abb. 4 zeigt, ist diese Übereinstimmung für das oxinfreie Harz („Matrix“) nicht gegeben. In diesem Fall werden am Austausch die dreiwertigen Ionen, Fe und Tm, vor den anderen deutlich bevorzugt, wie es nach der Donnan-Verteilung an Carboxylgruppenharzen zu erwarten ist.

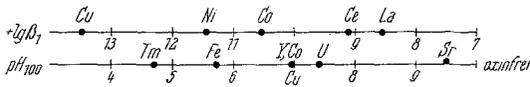


Abb. 4. Vergleich der Reihenfolge der Komplexkonstanten $\lg \beta_1$ verschiedener Oxinate mit den pH_{100} -Werten am oxinfreien Harz. Es zeigt sich keine Übereinstimmung in der Reihenfolge

Aus der Reihenfolge der pH_{100} -Werte ergibt sich somit der Nachweis, daß das Oxin tatsächlich die Sorption im Harz bestimmt.

In Abb. 5 werden die beiden homogenen Harze aus Ba- und Al-Oxinat miteinander verglichen. Man erkennt, daß die dreiwertigen Ionen am Al-Harz eindeutig bevorzugt werden und die zweiwertigen am selben Aus-

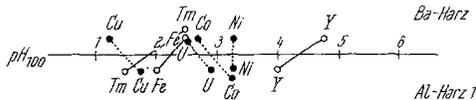


Abb. 5. Vergleich der pH_{100} -Werte für verschiedene Ionen am Ba- und Al-Harz

tauscher weniger fest gebunden werden. Am Ba-Harz kehrt sich die Reihenfolge um. Die Verbindungslinien für die einzelnen Ionen überschneiden einander. Abb. 6 zeigt einen Vergleich der homogenen Harze untereinander. Es wurde das pH_{100} aufgetragen. Man erkennt die festere Sorption der dreiwertigen Ionen am Al-Harz und der zweiwertigen Ionen am Ba-Harz. Damit scheint die Beteiligung mehrerer Oxingruppen an der Komplexbildung je nach der Herstellung der Harze als gesichert.

5.2. Die inhomogenen Harze (Zr-, Ce- und Uranyl-Harz)

5.2.1. Steigungen der Verteilungskurven

Tab. 4 gibt eine Übersicht über die gemessenen Werte.

Tabelle 4. Vergleich der Steigungen der Verteilungskurven an den inhomogenen Harzen

Ion	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	UO ₂ ²⁺	Tm ³⁺	Fe ³⁺	Durchschnitt	
							2-wertige	3-wertige
Matrix	0,27	0,27	0,27	0,26	0,58	0,45	0,27	0,52
Zr-Harz	1,34	1,38	—	1,34	0,83	1,01	1,35	0,92
UO ₃ ⁺ -Harz	1,45	1,58	1,11	—	0,50	0,58	1,38	0,54
Ce-Harz	—	0,55	—	0,21	—	1,57	0,38	1,57

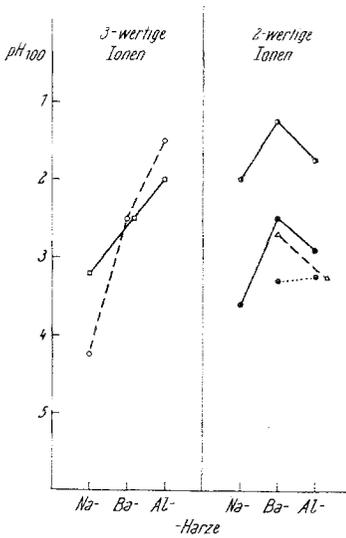


Abb. 6.

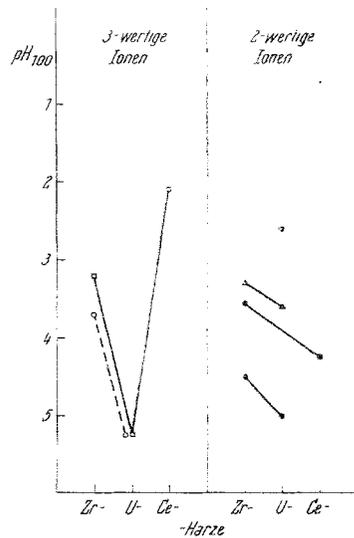


Abb. 7.

Abb. 6. Vergleich der pH₁₀₀-Werte an den homogenen Harzen. Es zeigt sich eine Bevorzugung der zweiwertigen Ionen am Ba-Harz und der dreiwertigen Ionen am Al-Harz

- Tm³⁺,
- Fe³⁺,
- △ Co²⁺,
- ⊕ UO₂²⁺,
- Cu²⁺,
- ⊖ Ni²⁺

Abb. 7. Vergleich der pH₁₀₀-Werte an den inhomogenen Harzen. Eine Selektivität zwischen zwei- und dreiwertigen Ionen je nach den Harzen ist nicht ersichtlich

- Tm³⁺,
- Fe³⁺,
- △ Co²⁺,
- ⊕ UO₂²⁺,
- Cu²⁺,
- ⊖ Ni²⁺

Die Meßwerte zeigen eine stärkere Steigung für zweiwertige Ionen am Zr- und Uranyl-Harz und für dreiwertige am Ce-Harz. Die Steigungen liegen jedoch durchwegs niedriger als bei den homogenen Harzen. Die Beteiligung mehrerer Oxingruppen an der Komplexbildung ist demnach weniger ausgeprägt.

5.2.2. Diskussion der pH_{100} -Werte

Tab. 5 gibt eine Übersicht über die Meßwerte und Abb. 7 einen Vergleich der Meßwerte an den einzelnen Harzen.

Tabelle 5. Vergleich der pH_{100} -Werte an den inhomogenen Austauschern und der oxinfreien Matrix

Ion	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	UO_2^{2+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Fe^{3+}	Tm^{3+}
Matrix	6,95	—	6,95	7,4	9,5	6,95	5,7	4,7
Zr-Harz	3,3	4,5	—	3,55	6,0	4,5	3,2	3,7
UO_2^{2+}	3,6	5,0	2,6	—	7,0	—	5,25	5,25
Cer-Harz	—	—	—	4,25	7,3	5,25	2,1	—

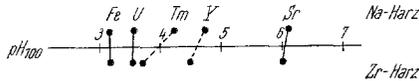


Abb. 8. Vergleich der pH_{100} -Werte für verschiedene Ionen am Na-Harz und am Zr-Harz. Es zeigt sich dieselbe Reihenfolge

Hier läßt sich keine so einheitliche Tendenz nach der Wertigkeit der Ionen erkennen. Im allgemeinen ist die Sorption am Zr-Harz bevorzugt. Von den inhomogenen Harzen sind das Cer- und das Uranyl-Harz von den anderen Harzen deutlich in ihrer Quellung verschieden. Nur das Zr-Harz zeigt normale Quellung (siehe I, 3.3.). Wegen der Hydrolyse bei der Herstellung ist bei diesem Harz eine regellose Lagerung der Oxingruppen zu erwarten, da ja die Hydrolyseprodukte des Zr-Oximates oder überhaupt nur einzelne Oxingruppen mit der Matrix vernetzt wurden. Es soll daher die Selektivität des Zr-Harzes mit der des Na-Harzes verglichen werden, das ebenfalls eine statistische Lagerung der Oxinmoleküle aufweist. Auf Grund der vergleichbaren Quellung kann ähnliche Vernetzung und ähnlicher Carboxylgruppengehalt angenommen werden, was den Vergleich sinnvoll macht.

Abb. 8 zeigt die pH_{100} -Werte für die beiden Austauscher. Wie erwartet, zeigt sich die gleiche Reihenfolge der Selektivität. Damit scheint die regellose Lagerung der Oxinmoleküle auch für das Zr-Harz erwiesen. Aus einem Vergleich der homogenen Harze mit den inhomogenen zeigt sich, daß neben der Struktur der Grundmatrix auch die Struktur der mitvernetzten Oxinate entscheidenden Einfluß auf die Selektivität der Austauscher hat.