

**Sorption Radioaktiver Isotopen an Niederschlagen.  
XI. Sorptionseigenschaften von Zinn (IV)-hydroxid**

S. Sýkora, Z. Kolařík,

*Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **29**, 1350-1359 (1964).

This copy, scanned from an Author's reprint, is intended only for personal perusal.

Other uses require permission of the  
*Collection of Czechoslovak Chemical Communications.*

Other works by the Stan Sykora can be found at [www.ebyte.it](http://www.ebyte.it)

# SORPTION RADIOAKTIVER ISOTOPEN AN NIEDERSCHLÄGEN XI.\*

## SORPTIONSEIGENSCHAFTEN VON ZINN(IV)-HYDROXID

S. SÝKORA und Z. KOLAŘÍK

*Institut für Kernforschung, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Řež bei Prag*

Eingegangen am 22. August 1963

Es wurde die Sorption veränderlicher Mengen von Cer(III)-ionen und trägerfreier Mengen der Ionen  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{106}\text{Ru}(\text{NO})$  und  $^{137}\text{Cs}$  am Zinn(IV)-hydroxid in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration und von der Sorbentenmenge verfolgt. Im Falle der Cer(III)-ionen wurde auch die Geschwindigkeit des Sorptionsvorganges verfolgt. Der Mechanismus der Sorption am Zinn(IV)-hydroxid ist mit jenem des Ionenaustausches identisch und richtet sich nach dem Massenwirkungsgesetz. Es wurde auch die Sorption einiger Komplexbildner untersucht und die Möglichkeit überprüft, durch ihre Anwesenheit die Sorption der Kationen zu beeinflussen.

Den Literaturangaben gemäß besitzt das Zinn(IV)-hydroxid mehrere Eigenschaften eines typischen Sorbenten für die Trennung von Elementen in der Radiochemie. Falls es durch Oxydation von Zinnmetall durch konzentrierte Salpetersäure zubereitet wurde, ist es in sämtlichen starken Mineralsäuren außer der Chlorwasserstoffsäure unlöslich (s. z. B.<sup>1</sup>). Dies ermöglicht die einfachste Weise der Kationendesorption aus dem Zinn(IV)-hydroxid, nämlich die Verdrängung durch Wasserstoffionen im breitesten Bereiche der Azidität. Es weist einen ziemlich sauren Charakter auf<sup>2</sup>, so daß die Kationensorption bereits in saurem Medium verläuft. Seine Beständigkeit gegenüber der radioaktiven Strahlung ist größer, als jene des Mangan(IV)- bzw. des Blei(IV)-hydroxids<sup>3</sup>, deswegen ist es zur Trennung von nicht nur Spurenmengen, sondern auch von wägbaren Mengen radioaktiver Isotopen anwendbar. Aus diesem Grunde haben wir die Sorption einiger wichtigen Spaltprodukte am Zinn(IV)-hydroxid in Abhängigkeit von den wichtigsten Faktoren verfolgt, d. h. insbesondere in Abhängigkeit von der Konzentration der Wasserstoff- und der sorbierten Ionen und ferner von der Sorbentenmenge. Außerdem haben wir auch die Sorption einiger Komplexbildner verfolgt mit der Bestrebung, die Sorptionsgleichgewichte zwecks Verbesserung der Trennwirksamkeit zu beeinflussen.

\* X. Mitteilung: diese Zeitschrift 28, 2818 (1963).

## Experimenteller Teil

### Lösungen und Apparatur

Der Cergehalt in der Cer(III)-nitratlösung wurde komplexometrisch gegen Xylenolorange als Indikator bestimmt. Die Lösungen der Komplexbildner wurden aus genauen Einwaagen hergestellt. Die Zubereitung sonstiger verwendeten Lösungen sowie die zur Messung der Radioaktivität benutzte Apparatur wurden in vorangehenden Mitteilungen dieser Reihe beschrieben<sup>4-6</sup>. Die Radioaktivität der Paare <sup>106</sup>Ru + <sup>106</sup>Rh, <sup>144</sup>Ce + <sup>144</sup>Pr und <sup>137</sup>Cs + <sup>137</sup>Ba wurde nach erfolgter Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes gemessen. Bei der Messung der Radioaktivität von <sup>95</sup>Zr wurde die  $\beta$ -Strahlung von <sup>95</sup>Nb durch Aluminiumfolie (17 mg Al/cm<sup>2</sup>) abgeschirmt. Bei der Untersuchung der Sorption einiger Komplexbildner wurde ihre Gleichgewichtskonzentration spektralphotometrisch durch Lichtabsorptionsmessungen der entsprechenden Eisen(III)-komplexe ermittelt (s. Tab. I). Oxalsäure und Thioharnstoff wurden permanganometrisch in schwefelsäurehaltiger Lösung, Essigsäure alkalimetrisch bestimmt. Die Bestimmung der Pyrophosphationen erfolgte gravimetrisch *via* Magnesiumsalz. Zur Bestimmung der Äthylendiamintetraessigsäure wurde die Titration mit Magnesiumnitrat-Maßlösung gegen Eriochromschwarz T als Indikator herangezogen.

Tabelle I

Bedingungen der spektralphotometrischen Bestimmung der Komplexbildner  
*via* Eisen(III)-Komplexe

Komplexbildner	pH	nm	Puffer
Zitronensäure	2	430	—
Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure	9,5	525	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Salicylsäure	2	510	—
Mandelsäure	2	430	—

### Arbeitsvorgang

Das Zinn(IV)-hydroxid wurde durchwegs durch Oxydation von Zinnmetall durch konzentrierte Salpetersäure zubereitet. Die Sorptionseigenschaften des entstandenen Zinn(IV)-hydroxids hingen nicht davon ab, ob dabei granuliertes oder pulverförmiges Zinn verwendet wurde, es änderte sich lediglich die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion. Die Reaktion wurde in Meßzylindern mit konischem Neck folgendermaßen durchgeführt: Genaue Einwaage von Zinnmetall wurde mit genau abgemessener Salpetersäuremenge versetzt (0,4 ml je 100 mg Zinn), und das Gemisch am siedenden Wasserbad solange erhitzt, bis die Entwicklung von Stickoxiden völlig aufhörte und der Bodensatz weiß wurde. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde der erwünschte Säuregrad mit Salpetersäure- oder Natriumhydroxidlösung eingestellt und soviel 4M-NaNO<sub>3</sub> hinzugefügt, um die Natriumionenkonzentration auf den Wert 1,0M zu bringen. Nach Zusatz der Lösung des radioaktiven Isotopen entweder mit Träger oder trägerfrei wurde das Gemisch mit Wasser auf 25,0 ml aufgefüllt. Der Meßzylinder wurde sodann mit Polyäthylenstöpsel verschlossen und 24 Stunden (bzw. bei Versuchen mit <sup>106</sup>RuNO 48 Stunden) mechanisch geschüttelt. Nach Ab-

schleudern der festen Phase wurde nachher in der Lösung die Wasserstoffionenkonzentration entweder potentiometrisch oder maßanalytisch ermittelt und die Abnahme der Radioaktivität gemessen.

Für die Versuche, bei den die Sorptionsgeschwindigkeit verfolgt wurde, wurde das Zinn(IV)-hydroxid auf dieselbe Weise zubereitet. Nach dem Absetzen des Sorbenten auf den Boden des Meßzylinders wurde die obere Lösungsschicht mit der Lösung der geprüften Kationen versetzt und sogleich mit dem Schütteln des Gemisches angefangen, wobei man diesen Augenblick als Anfang der Zeitachse betrachtete. In festgesetzten Zeitabschnitten wurde die Lösung von der festen Phase durch Filtration am Filtrierpapier abgetrennt. Die Filtration dauerte etwa 45 s. Auf Grund der Angaben für  $^{90}\text{Y}$  und  $^{140}\text{La}$  (s.<sup>7</sup>) konnten die Radioaktivitätsverluste durch Sorption am Filtrierpapier mit Rücksicht auf die kurze Dauer der Filtration und auf die verhältnismäßig hohe Wasserstoffionenkonzentration im Filtrat vernachlässigt werden.

Die Menge der am Sorbenten festgehaltenen Ionen wird im weiteren meistens mit Hilfe des sogenannten Sorptionsverhältnisses  $D$  ausgedrückt:  $D = (1 - y)/y$ , wo  $y$  den festgehaltenen Anteil der sorbierten Ionen bezeichnet:  $y = ([M]_{\text{tot}} - [M^{N+}])/[M]_{\text{tot}}$ .

### Ergebnisse und Diskussion

Sämtliche Meßergebnisse werden im weiteren auf Grund der Interpretierung des Sorptionsgleichgewichtes diskutiert, die in einer von den vorangehenden Mitteilungen<sup>4</sup> dieser Reihe ausführlich erörtert wurde. Das unlösliche Hydroxid wird als polymere Verbindung betrachtet, die schwach saure Hydroxylgruppen enthält. Beim Sorptionsvorgang werden die Wasserstoffionen dieser Gruppierungen durch die sorbierten Kationen verdrängt, die nachher mit den Sauerstoffatomen dieser Hydroxylgruppen analoge Bindungen bilden, die bei der Bildung von Komplexverbindungen mit Sauerstoffliganden vorkommen. Deswegen wurde für die durch eine Austausch-Sorptionsreaktion entstehende Verbindungen die Benennung Sorptionskomplex vorgeschlagen. Ferner wurde die Größe des hypothetischen polymeren Moleküls des unlöslichen Hydroxids definiert, und dies auf Grund des ungleichwertigen Austauschvermögens der Hydroxylgruppierungen. Danach wurde die Unterteilung auf einkernige und mehrkernige Sorptionskomplexe je nach der Anzahl der durch ein polymeres Molekül des unlöslichen Hydroxids sorbierten Kationen abgeleitet. Das System wurde mit Hilfe der Donnanschen Gleichgewichtsbedingung homogenisiert, wodurch der Begriff der auf das gesamte Volumen des Gemisches bezogenen Konzentration des unlöslichen Hydroxids ermöglicht wurde. Aus dem Massenwirkungsgesetz wurden Beziehungen abgeleitet, die zur Bestimmung der Zusammensetzung und der Werte der Bildungskonstanten der Sorptionskomplexe dienen. Bei der Untersuchung der Sorption am Eisen(III)-hydroxid<sup>4,8,9</sup> und am Mangan(IV)-hydroxid<sup>5,6,10</sup> hat sich gute Übereinstimmung dieser theoretischen Beziehungen mit den Meßergebnissen erwiesen. Auch für die Kationensorption am Zinn(IV)-hydroxid gelten die gleichen Beziehungen.

Geschwindigkeit der Sorptionsreaktion

In den Vorversuchen wurde die Geschwindigkeit der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes im Falle von  $^{144}\text{Ce}$  und von  $^{95}\text{Zr}$  verfolgt. Wie aus Tabelle II zu ersehen ist, stellt sich im ersten Falle das Sorptionsgleichgewicht etwa nach 1 Std., im letzteren etwa nach 8 min ein. Ferner wurde festgestellt, daß sich der Gleichgewichtswert der relativen Sorption während drei Tagen nicht ändert.

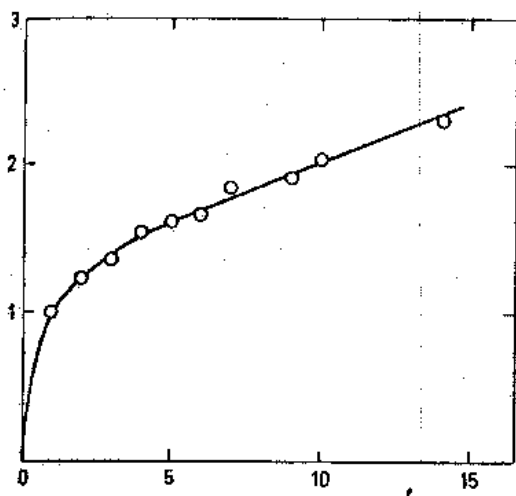


Abb. 1

Sorptionsgeschwindigkeit der Cer(III)-ionen am Zinn(IV)-hydroxid

$Y = (A_0 - A)/(A_t - A)$ ;  $t$  Zeit in min. 1,0M-NaNO<sub>3</sub>;  $[\text{Ce}]_{\text{tot}} \sim 10^{-8}\text{M}$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-2,62}\text{M}$ ;  $[\text{Sn}]_{\text{tot}} = 0,1\text{M}$ .

Tabelle II

Geschwindigkeit der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes bei der Sorption von trägerfreien Mengen von  $^{144}\text{Ce}$  und  $^{95}\text{Zr}$   $[\text{Sn}]_{\text{tot}} = 0,1\text{M}$ ;  $\log [\text{H}^+] = -1,80$  ( $^{144}\text{Ce}$ ), bzw. 0,00 ( $^{95}\text{Zr}$ ). 1,0M-NaNO<sub>3</sub>.

t, min	y	
	$^{144}\text{Ce}$	$^{95}\text{Zr}$
2	—	0,9364
6	—	0,9614
8	—	0,9692
15	0,232	—
30	0,294	—
45	0,293	—
60	0,324	—
90	0,338	—
150	0,322	—
180	—	0,9672
1740	0,348	—

Im Falle der Sorption von  $^{144}\text{Ce}$  wurde nachher die Zeitabhängigkeit der Reaktion bei kurzen Reaktionszeiten verfolgt, die in Abb. 1 in der Form der Abhängigkeit  $\log Y = f(t)$  wiedergegeben ist;  $Y = (A_0 - A)/(A_t - A)$ , wo  $A_0$  bedeutet den Anfangswert der Radioaktivität,  $A$  den Gleichgewichtswert derselben Größe und  $A_t$  die Radioaktivität der Lösung zur Zeit  $t$ . Falls man im untersuchten System überhaupt über Reaktionsordnung reden kann, so entspricht der Verlauf dieser Abhängigkeit nicht der Reaktion erster Ordnung, wo die Beziehung  $\log Y = k \cdot t$  gelten müßte. Jedoch ist es unwahrscheinlich, daß die Reaktion von höherer Ordnung in Bezug auf Cer sein sollte. Wie weiter gezeigt wird, entstehen unter den gewählten Konzentrationsbedingungen vorwiegend einkernige Sorptionskomplexe. Man hat die Möglichkeit in Betracht zu nehmen, daß die Cer(III)-ionen an unterschiedlich zugänglichen Hydroxylgruppen sorbiert werden und daß die Geschwindigkeit der Sorptionsreaktion durch Diffusion im Niederschlag weitgehend beeinflußt wird. Eine Annäherungs-

analyse der in Abb. 1 wiedergegebenen Kurve läßt darauf schließen, daß die Sorptionsreaktion mindestens in drei nacheinander folgenden Stufen verläuft. Von den besitzt die letzte, die dem linearen Abschnitt der Abhängigkeit  $\log Y = f(t)$  entspricht, die Halbwertszeit  $T_{1/2} = 3,8$  min. Als vorherige Stufe läßt sich eine Reaktion mit Halbwertszeit  $T_{1/2} < 1$  min unterscheiden.

### Sorptionsgleichgewichte

Das Sorptionsgleichgewicht wurde eingehend im Falle der Cer(III)-ionen untersucht. In Abb. 2 ist die logarithmische Abhängigkeit des Sorptionsverhältnisses von der Wasserstoffionenkonzentration bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen der Cer(III)-ionen wiedergegeben. Einkernige Sorptionskomplexe entstehen im gesamten untersuchten Bereiche des Sorptionsverhältnisses unterhalb der Konzentration  $[\text{Ce}^{3+}]_{\text{tot}} \sim 10^{-7} \text{ M}$ , bei der die Tangente der Abhängigkeit  $\log D = f(\log [\text{H}^+])$  den Wert von etwa 2 erreicht. Bei  $[\text{Ce}^{3+}]_{\text{tot}} = 10^{-5} \text{ M}$  überwiegen einkernige Sorptionskomplexe lediglich bei niederen Werten der relativen Sorption ( $y < 0,5$ ). Bei höheren Werten hängt das Sorptionsgleichgewicht bereits ganz deutlich von der Gesamt-

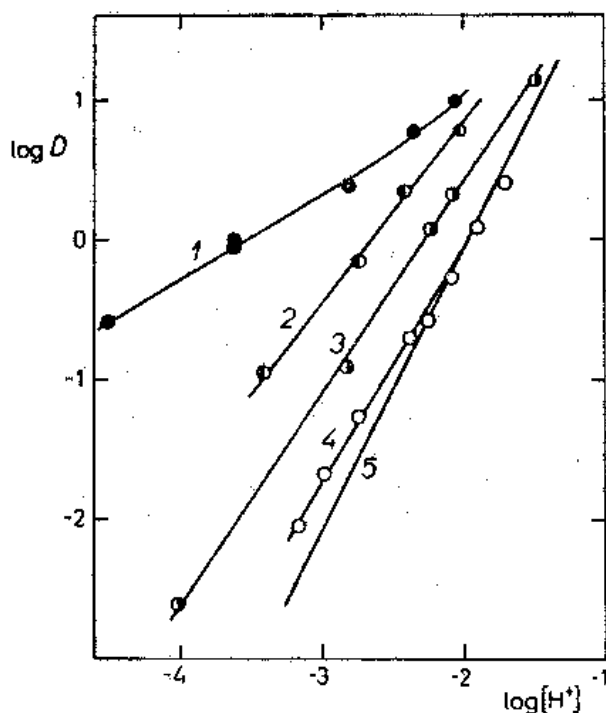


Abb. 2

Abhängigkeit des Sorptionsverhältnisses von der Wasserstoffionenkonzentration bei der Sorption von Ce(III)-ionen

1,0M-NaNO<sub>3</sub>; [Sn]<sub>tot</sub> = 0,1M. Kurve 1 [Ce]<sub>tot</sub> = 10<sup>-2</sup>M; 2 10<sup>-3</sup>M; 3 10<sup>-4</sup>M; 4 10<sup>-5</sup>M; 5 trägerfreie Menge von <sup>144</sup>Ce (experimentelle Punkte s. Abb. 3).

konzentration der Cer(III)-ionen ab, was auf die Bildung von mehrkernigen Sorptionskomplexen deutet. Gemäß den in Abb. 2 wiedergegebenen Abhängigkeiten läßt sich auch die Größe der hypothetischen Molekel<sup>4</sup> des Zinn(IV)-hydroxids abschätzen. Es enthält ordnungsgemäß 1000 Zinnatome.

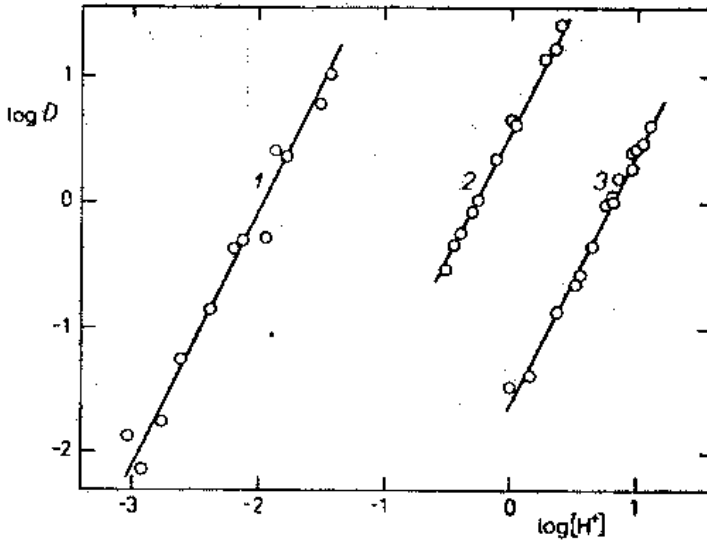
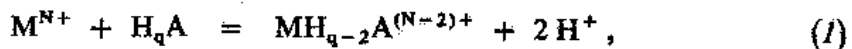


Abb. 3

Abhängigkeit des Sorptionsverhältnisses von der Wasserstoffionenkonzentration  
 1,0M-NaNO<sub>3</sub>; [Ce]<sub>tot</sub> ~ [Zr]<sub>tot</sub> ~ 10<sup>-8</sup>M; [RuNO]<sub>tot</sub> ~ 10<sup>-7</sup>M; [Sn]<sub>tot</sub> = 0,1M. Kurve 1 <sup>144</sup>Ce;  
 2 <sup>106</sup>RuNO; 3 <sup>95</sup>Zr.

Das Verhalten von <sup>95</sup>Zr, <sup>106</sup>RuNO und <sup>137</sup>Cs bei der Sorption wurde nur bei Spurenkonzentration (etwa 10<sup>-7</sup>M) untersucht, wobei vorwiegend einkernige Sorptionskomplexe entstehen. Logarithmische Abhängigkeit des Sorptionsverhältnisses von der Wasserstoffionenkonzentration ist für <sup>144</sup>Ce, <sup>106</sup>RuNO und <sup>95</sup>Zr in Abb. 3 veranschaulicht. Die Ionen <sup>137</sup>Cs werden im pH-Bereiche 0,30–11,50 am Zinn(IV)-hydroxid nicht sorbiert. Ähnlicherweise, wie im Falle der meisten anderen unlöslichen Hydroxide, werden auch hier die einzelnen Ionengattungen bei gegebener Azidität um so mehr sorbiert, je größer ihre Fähigkeit zur Bildung von Komplexverbindungen durch Sauerstoffbindung ist. Die pH-Abhängigkeit der Sorption weist in allen Fällen den Wert des Richtungskoeffizienten 2 auf, d. h. ein sorbiertes Kation verdrängt bei der Sorption aus dem Zinn(IV)-hydroxid stets zwei Wasserstoffionen. Die logarithmische Abhängigkeit des Sorptionsverhältnisses von der Sorbentenkonzentration ist für dieselben Kationen in Abb. 4 zu ersehen. In allen Fällen wird der Richtungskoeffizient – 1 gefunden. Auf Grund des Verlaufes der Abhängigkeiten  $\log D = f(\log [H^+])$  und  $\log D = f(\log [Sn]_{tot})$  läßt sich die Sorptionsreaktion für Mikromengen von <sup>144</sup>Ce, <sup>106</sup>RuNO und <sup>95</sup>Zr durch Gl. (1) beschreiben:



wo  $M^{N+}$  bedeutet die sorbierte Kationen und  $H_qA$  bezeichnet schematisch die hypothetische polymere Molekel des Zinn(IV)-hydroxids. Wie auf Abb. 3 zu ersehen ist, hat die allfällige Bildung von Nitratokomplexen im Falle von  $^{95}\text{Zr}$  bzw. von  $^{106}\text{RuNO}$  keinen merkbaren Einfluß auf das Sorptionsgleichgewicht und dies nicht einmal bei erheblich hoher Konzentration von Nitrationen. Die Abhängigkeit  $\log D = f(\log [H^+])$  ist linear mit unveränderlichem Wert des Richtungskoeffizienten im ganzen untersuchten Bereiche.

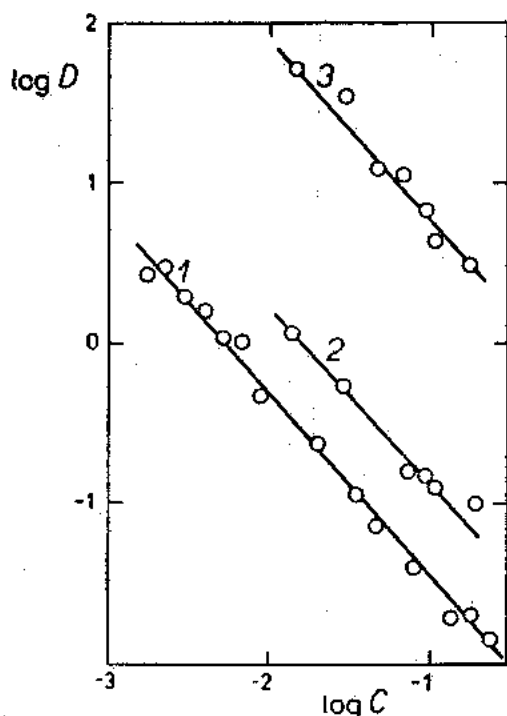


Abb. 4

Abhängigkeit des Sorptionsverhältnisses von der Zinn-Gesamtkonzentration

1,0M- $\text{NaNO}_3$ ;  $[\text{Ce}]_{\text{tot}} \sim [\text{Zr}]_{\text{tot}} \sim 10^{-8}\text{M}$ ;  $[\text{RuNO}]_{\text{tot}} \sim 10^{-7}\text{M}$ ;  $[\text{Sn}]_{\text{tot}} = 0,1\text{M}$ . Kurve 1  $^{144}\text{Ce}$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-2,60}\text{M}$ ; 2  $^{95}\text{Zr}$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{0,33}\text{M}$ ; 3  $^{106}\text{RuNO}$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{0,04}$ .

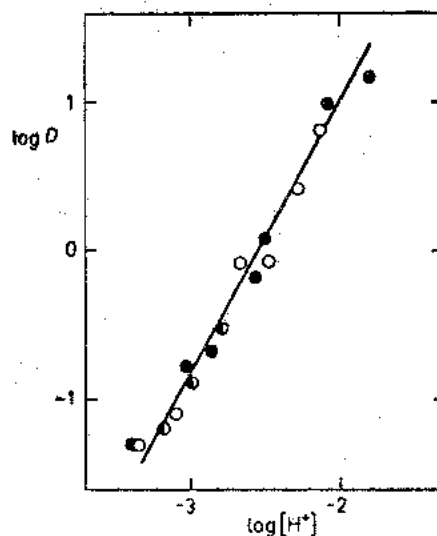


Abb. 5

Abhängigkeit des Sorptionsverhältnisses für  $^{144}\text{Ce}$  von der Wasserstoffionenkonzentration

$[\text{Ce}]_{\text{tot}} \sim 10^{-8}\text{M}$ ;  $[\text{Sn}]_{\text{tot}} = 0,01\text{M}$ .  $\circ$  1,0M- $\text{NaNO}_3$ ;  $\bullet$  0,2M- $\text{NaNO}_3$ ;  $\ominus$  1,0M- $\text{NaNO}_3$  + 0,01M- $\text{CH}_3\text{COO}$

### Sorptionseigenschaften des Zinn(IV)-hydroxids

Die Sorptionseigenschaften von Zinn(IV)-hydroxid sind jenen des Mangan(IV)-hydroxids sehr ähnlich. Die beiden Hydroxide sorbierten ähnliche Kationen in vergleichbaren Konzentrationsbedingungen bei gleichen Wasserstoffionenkonzentrationen<sup>5,6</sup>. Die Sorptionsreaktionen beider Hydroxide unterscheiden sich aber in den



Einzelheiten. Im Falle des Mangan(IV)-hydroxids wird durch ein sorbiertes Kation aus einer hypothetischen polymeren Molekel nur ein Wasserstoffion verdrängt, so daß Sorptionskomplexe vom Typus  $M(H_{q-1}A)_n^{(N-n)+}$  entstehen. Außerdem enthält eine polymere hypothetische Molekel des Mangan(IV)-hydroxids annähernd 150 Manganatome<sup>10</sup>. Es besteht noch ein weiterer grundsätzlicher Unterschied zwischen dem Mangan(IV)- und dem Zinn(IV)-hydroxid, da das letztere die Ionen der Alkalimetalle nicht sorbiert. Dies geht nicht nur aus den negativen Ergebnissen der Versuche um die Sorption von Cäsiumionen hervor, sondern auch aus der Tatsache, daß eine fünffache Änderung der Ionenstärke (durch Natriumnitrat eingestellt) keinerlei Einfluß auf die Sorption von Cer(III)-ionen ausübt. Wie aus Abb. 5 zu ersehen, befinden sich die experimentellen Punkte der Versuche bei Ionenstärken 0,2 und 1,0 auf einer und derselben Geraden der Abhängigkeit  $\log D = f(\log [H^+])$ .

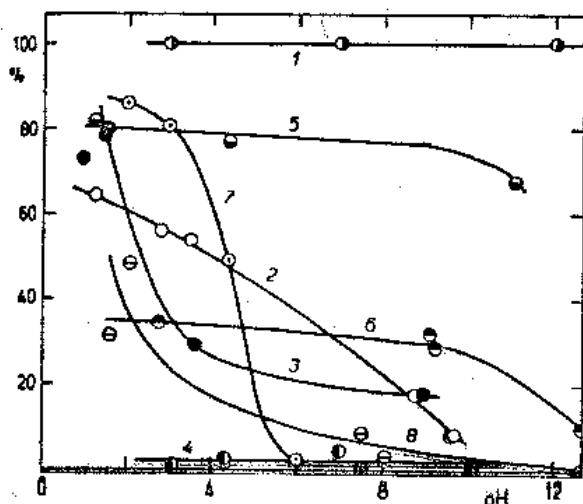


Abb. 6

Sorptionsabhängigkeit verschiedener Komplexbildner vom pH-Wert

$[Sn]_{tot} = 0,1M$ ;  $1,0M-NaNO_3$ . Kurve 1  $10^{-3}M$  Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure; 2  $10^{-2}M$  Mandelsäure; 3  $8 \cdot 10^{-3}M$  Äthylendiamintetraessigsäure; 4  $10^{-2}M$  Thioharnstoff; 5  $2 \cdot 10^{-2}M$  Zitronensäure; 6  $10^{-2}M$  Natriumpyrophosphat; 7  $10^{-2}M$  Oxalsäure; 8  $10^{-2}M$  Salicylsäure.

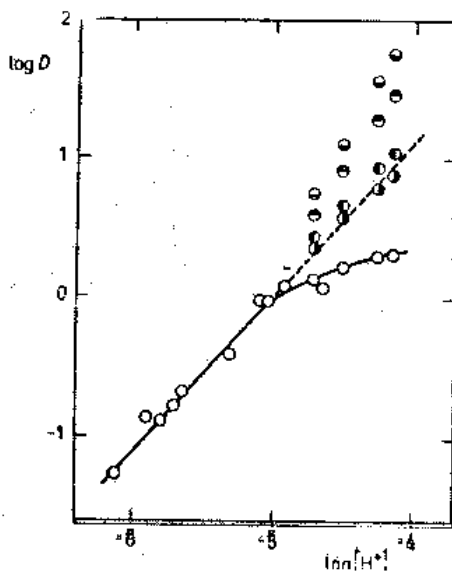


Abb. 7

Abhängigkeit des Sorptionsverhältnisses für <sup>95</sup>Zr von der Wasserstoffionenkonzentration im Medium von 0,01M Oxalsäure

$1,0M-NaNO_3$ ;  $[Zr]_{tot} \sim 10^{-8}M$ ;  $[Sn]_{tot} = 0,1M$ . O experimentelle Punkte; ● Korrektur für Molverhältnis  $Zr^{4+} : C_2H_4^{2-}$  wie 1 : 1 und  $pK_2 = 3,85$  bzw. ○ für  $pK_2 = 4,21$ ; ⊙ Korrektur für Molverhältnis  $Zr^{4+} : C_2O_4^{2-}$  wie 1 : 2 und  $pK_2 = 3,85$  bzw. ⊗ für  $pK_2 = 4,21$ .

## Einfluß der Komplexbildner auf die Trennwirksamkeit

Die Möglichkeit der Anwendung von Komplexbildnern wurde einerseits zwecks Verbesserung der Trennungsvorgänge, andererseits zwecks Untersuchung der Komplexbildung verfolgt. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, die Sorption der Komplexbildner allein am Zinn(IV)-hydroxid zu kennen. Der Komplexbildner soll mit den sorbierten Ionen genügend stabile Komplexe bilden und soll allein nicht sorbiert werden. Dadurch würde nämlich einerseits seine Konzentration in der Lösung herabgesetzt, andererseits die Eigenschaften des Sorbenten geändert. Aus diesem Gesichtspunkte haben wir auch das Verhalten einiger organischen und anorganischen Komplexbildner mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen verfolgt. Aus den in Abb. 6 und 7 wiedergegebenen Versuchsergebnissen kann gefolgert werden, daß die meisten üblichen Komplexbildner zur Beeinflussung der Sorptionsgleichgewichte bei der Anwendung von Zinn(IV)-hydroxid ungeeignet sind. Die untersuchten Reagenzien werden praktisch im gesamten anwendbaren pH-Bereiche sorbiert, mit Ausnahme von Oxalsäure und von Thioharnstoff bei höheren pH-Werten. Auch Essigsäure wird am Zinn(IV)-hydroxid nicht sorbiert, jedoch ist sie zur Beeinflussung der Sorption von Cer(III)-ionen unbrauchbar. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die Stabilität der Acetatokomplexe von Cer(III) allzu klein ist im Vergleich mit der Beständigkeit seiner Sorptionskomplexe mit Zinn(IV)-hydroxid. Im ganzen Bereiche der Acetatkonzentration wird die Sorption von Cer(III) durch die Bildung von Acetatokomplexen nicht merkbar beeinflusst. Aus Abb. 5 ist zu ersehen, daß die Werte des Logarithmus des Sorptionsverhältnisses, die in Gegenwart von Acetationen ermittelt wurden, sich im Rahmen der Meßgenauigkeit auf der Geraden der Abhängigkeit  $\log D = f(\log [H^+])$  befinden, die in Abwesenheit von Acetationen aufgestellt wurde. Bei diesen Versuchen wurde die zum Erreichen der erstrebten

Tabelle III  
Abhängigkeit der  $^{144}\text{Ce}$ -Sorption von der Acetationenkonzentration bei pH 3,00  
[Sn]<sub>tot</sub> = 0,01M; 1,0M-NaNO<sub>3</sub>.

$\log [\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$\log D$
-2,70	-1,60
-2,40	-1,59
-2,22	-1,48
-2,00	-1,63
-1,40	-1,57
-1,22	-1,54
-1,10	-1,59

Konzentration der Acetationen erforderliche Konzentration der Essigsäure aus dem Wert der Dissoziationskonstante berechnet, der bei Ionenstärke 1,0 bestimmt wurde ( $pK$  4,61, s.<sup>11</sup>). Aus den Angaben der Tabelle III geht hervor, daß nicht einmal die Änderung der Acetatkonzentration bei konstanter Wasserstoffionenkonzentration das Sorptionsgleichgewicht merkbar beeinflusst.

Bei den Versuchen die Sorption von Zirkoniumionen durch Oxalsäure zu beeinflussen wurde eine weitgehend stärkere Desorptionswirksamkeit erreicht. Abb. 7 läßt ersehen, daß die Oxalsäure erst bei pH-Werten oberhalb 5 verwendet werden kann, wo ihre Sorption belanglos ist. In Abb. 8 ist die Abhängigkeit  $\log D = f(\log [H^+])$  für  $^{95}\text{Zr}$  in Gegenwart von Oxalationen graphisch dargestellt. Der Richtungskoeffizient des linearen Abschnittes dieser Abhängigkeit besitzt den

Wert von 1. Beim pH 5 ist eine anfangende Abweichung der Abhängigkeit von linearer Form zu höheren Werten der relativen Sorption zu vermerken. Die Herabsetzung der Desorptionswirkung ist auf die Abnahme der Oxalationen zurückzuführen, teils infolge Sorption, teils infolge Bildung von Hydrogenoxalationen. Die Abweichung der Abhängigkeit von linearer Form läßt auf ein Verhältnis  $Zr : C_2O_4^{2-} = 1 : 1$  für jenen Komplexe schließen, dessen Bildung die Desorption von Zirkoniumionen aus dem Sorbenten zur Folge hat. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, daß die Abweichung der Abhängigkeit von linearer Form lediglich auf die Herabsetzung der Konzentration von Oxalationen zurückgeführt werden kann, und daß dabei die Veränderung des Charakters des Sorbenten infolge der Sorption von Oxalationen vernachlässigt werden kann. Obwohl die Richtigkeit dieser Voraussetzung auf experimentellem Wege nur schwierig beglaubigt werden kann, versuchten wir trotzdem die Zusammensetzung des entstehenden Oxalatokomplexes festzustellen. In Abb. 8 sind die Werte des Logarithmus des Sorptionsverhältnisses aufgetragen, die auf die Abnahme der Oxalationen in der Lösung korrigiert wurden. Am besten nähern sich der theoretischen Geraden die Werte von  $\log D$ , die unter Voraussetzung der Bildung des 1:1-Komplexes korrigiert wurden. Die Ergebnisse variierten nicht, wenn zur Berechnung der Korrektur die in der Literatur befindlichen beträchtlich unterschiedlichen Werte der zweiten Dissoziationskonstante von Oxalsäure verwendet wurden. Die in Abb. 8 wiedergegebene Korrektur von  $\log D$  wurden unter Anwendung der Werte  $pK_2$  4,21 (s.<sup>12</sup>) und  $pK$  3,85 (s.<sup>13</sup>) durchgeführt. Die völlige Zusammensetzung des entstehenden Oxalatokomplexes, der am wahrscheinlichsten teilweise hydrolysiert ist, läßt sich auf diese Weise nicht feststellen. Der Richtungskoeffizient des linearen Abschnittes der besprochenen Abhängigkeit wird nämlich nicht nur durch die Zusammensetzung des entstehenden Oxalatokomplexes beeinflusst, sondern ist im verfolgten Aziditätsbereiche die Möglichkeit der Dissoziation der Hydroxylgruppen des Zinn(IV)-hydroxids in Betracht zu nehmen.

#### Literatur

1. Remy H.: *Anorganická chemie*. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1961.
2. Amphlett C. B., Kennedy J.: *Chem. & Ind. (London)* 1958, 1200.
3. Goodall C. A., Moore R. L.: *J. Inorg. Nuclear Chem.* 11, 290 (1959).
4. Kolařík Z.: diese Zeitschrift 27, 938 (1962).
5. Kolařík Z.: diese Zeitschrift 27, 1333 (1962).
6. Kolařík Z., Szlaur J.: diese Zeitschrift 28, 1993 (1963).
7. Starik I. E.: *Osnovy radiochímii*. Izd. Akad. nauk SSSR, Moskau—Leningrad 1959.
8. Kolařík Z., Szlaur J.: diese Zeitschrift 28, 2818 (1963).
9. Kolařík Z., Kouřím V.: diese Zeitschrift 26, 1082 (1961).
10. Kolařík Z.: diese Zeitschrift 27, 951 (1962).
11. Fronaeus S.: *Acta Chem. Scand.* 6, 1200 (1952).
12. Shaap W. B., Laitinen H. A., Bailar J. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5868 (1954).
13. Cannan R. K., Kibrick A.: *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2314 (1938).

Übersetzt von Z. Veselská.