

Einfluß der Wein- und Sulfosalizylsäure auf Austauschgleichgewichte von Metallionen am Anionenaustauscher

M. ŠIMEK

*Sektion Chemie der Pädagogischen Fakultät der J. E. Purkyně-Universität,
662 80 Brno*

Eingegangen am 12. Januar 1976

Es wurden Faktoren studiert, die die Selektivität eines Anionenaustauschers für Metallionen (Mg, Zn, Cu, Fe, Ti) in Anwesenheit von Wein- und Sulfosalizylsäure beeinflussen. Es wurde eine Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für M^{++} vom chemischen Charakter der Reagenzien, von deren Konzentration und vom pH-Wert des Mediums gefunden. Es wurde die Beziehung zwischen dem Sorptionsverhalten der Metallionen und der Stabilität ihrer Komplexe in Verbindung mit einer Optimierung der Bedingungen für chromatographische Trennungen diskutiert.

The factors affecting the selectivity of an anion exchanger for metallic ions (Mg, Zn, Cu, Fe, Ti) in the presence of tartaric and sulfosalicylic acids have been studied. A dependence of the distribution coefficients of M^{++} on the chemical nature of the agents, their concentration, and pH medium has been found. The relationships between the sorption behaviour of metallic ions and the stability of their complexes have been discussed with respect to optimum conditions for chromatographic separation.

Были изучены факторы, влияющие на избирательность анионита для ионов металлов (Mg, Zn, Cu, Fe, Ti) в присутствии винной и сульфосалициловой кислот. Была найдена зависимость коэффициентов распределения M^{++} от химической природы реагентов, их концентраций и pH среды. Обсуждаются взаимосвязи между сорбционным поведением ионов металлов и устойчивостью их комплексов с точки зрения оптимальных условий их хроматографического разделения.

Beim Studium der Problematik der Selektivität von Ionenaustauschern im Medium komplexbildender Substanzen finden selektive organische Reagenzien besonderes Interesse [1—12]. Für die Ionenaustauschchromatographie sind überwiegend Reagenzien von Bedeutung, die mit Metallionen Anionenkomplexe bilden. Diese werden entweder am Anionenaustauscher stark sorbiert oder vom Kationenaustauscher leicht ausgewaschen und ermöglichen damit eine wirkungsvolle Trennung.

Als Modellsystem für das Studium des Einflusses von komplexbildenden Reagenzien auf den Verlauf der Austauschgleichgewichte der Metallionen am Anionenaustauscher wurde aus der Gruppe der Polykarbonsäuren Weinsäure [12] und aus der Gruppe der sulfonierten Phenole Sulfosalizylsäure ausgewählt [5—10]. Die Arbeit hat das Studium der Veränderungen der Selektivität des Anionenaustau-

schers in Abhängigkeit vom chemischen Charakter der Reagenzien und von den experimentellen Bedingungen zum Inhalt. Die Auswahl der Metallionen wurde derart getroffen, daß sowohl Kationen mit minimalen als auch maximalen Interaktionen mit den gewählten Reagenzien vertreten waren.

Experimenteller Teil

Benutzter Ionenaustauscher

Alle Versuche wurden an einem stark basischen Anionenaustauscher (Ostion ATX8, VÚPL, Pardubice, Kapazität 4,20 mval/g des trockenen Anionenaustauschers in Cl^- -Form, Korngröße im gequollenen Zustand 0,3—0,8 mm) durchgeführt. Die Reinigung erfolgte wie üblich, und der Anionenaustauscher in Cl^- -Form wurde an der Luft bei Raumtemperatur ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) bis zur konstanten Masse getrocknet und in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt. Gleichzeitig mit der Kapazitätsbestimmung wurde auch die Bestimmung des Wassers in einer Vorratsprobe des bei Raumtemperatur getrockneten Ionenaustauschers vorgenommen. Der Gesamtwassergehalt im Anionenaustauscher und der Feuchtigkeitskoeffizient wurden durch Trocknen bei $105\text{—}110^\circ\text{C}$ bis zur konstanten Masse bestimmt.

Durchführung der Versuche [13]

In ein 50 ml Polyäthylengefäß werden 400 ± 1 mg des bei Raumtemperatur getrockneten Anionenaustauschers eingewogen, 25 ml einer Weinsäure- oder Sulfosalizylsäurelösung und 1,00 ml 0,05 M- M^{n+} zugegeben, und das Gemisch wird 24 Stunden lang bei Raumtemperatur ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) geschüttelt. Nach Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Ionenaustauscher und Lösung wird der Gehalt der Metallionen in der Außenlösung mittels Atomabsorption oder spektrophotometrisch bestimmt. Die benutzten Chemikalien hatten durchweg den Reinheitsgrad p. a. (Lachema, Brno).

Ergebnisse und Diskussion

Die Anwesenheit des komplexbildenden Reagens und der Einfluß der Bildung von Anionenkomplexen ist aus dem Verlauf der Verteilungskurven (Abb. 1) ersichtlich, die das System: Anionenaustauscher—M—Ligand (M: Mg, Zn, Cu, Fe, Ti; Ligand: Wein- und Sulfosalizylsäure) beschreiben.

Der Einfluß der Reagenzkonzentration auf die Größe der Sorption der Anionenkomplexe wird aus dem Verlauf der Verteilungskurven (Abb. 1) deutlich. Mit steigender Konzentration des Reagens sinken die Werte der Verteilungskoeffizienten im gesamten pH-Bereich. Diese Abnahme ist um so größer, je höher der pH-Wert des Mediums ist (Unregelmäßigkeiten beim Fe). So sind bei pH 10 im System Cu^{2+} —Sulfosalizylsäure die Werte der Verteilungskoeffizienten bei einer Konzentration von 0,2% $\log D_g = 4,5$ und bei einer Konzentration von 2% nur $\log D_g = 2,0$.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption der Kationen aus der Gruppe Fe(III), Ti(IV) unterscheidet sich vom Sorptionsverlauf der Kationen aus der

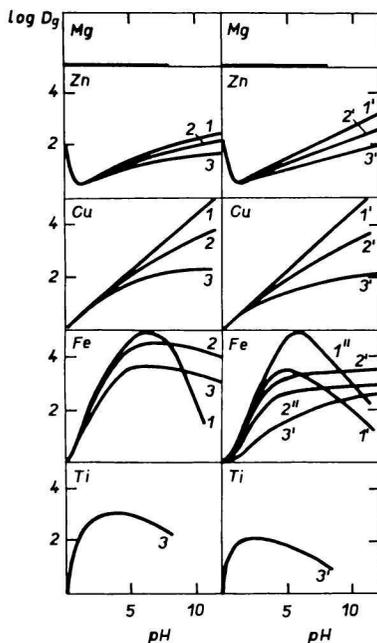


Abb. 1. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten der Metallionen ($\log D_d$) im System Anionenaustauscher—M—Ligand vom pH-Wert der wäßrigen Phase.

1. 0,2%; 2. 0,7%; 3. 2% Weinsäure.
1'. 0,2%; 1''. 0,5%; 2'. 0,7%; 2'' 1%;
3'. 2% Sulfosalizylsäure.

$$c_M = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Cu(II)-Gruppe. Im sauren Medium, im pH-Bereich, wo die Gesamtsorption mit Erhöhung des pH-Wertes wächst, ist der Einfluß der Reagenskonzentration auf die Sorption der Anionenkomplexe bei allen M^{n+} ähnlich (D_d sinkt mit steigender Reagenskonzentration). Im neutralen und alkalischen Medium, wo die Sorption der Anionenkomplexe des Fe(III), Ti(IV) ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt, ist der Einfluß der Reagenskonzentration auf den Verlauf der Verteilungskurven komplizierter. Während bei höheren Reagenskonzentrationen (0,7—4%) die Verteilung des Fe(III) im großen und ganzen proportional zur Konzentration sinkt, kommt es bei niedrigen Reagenskonzentrationen (0,2—0,5%) zu einem steilen Absinken der Verteilungskoeffizienten des Fe(III).

Die Chelatbildung kann als einer der Hauptfaktoren betrachtet werden, die den Verlauf und die Größe der Verteilung der Metallionen in Form komplexer Anionen bestimmen. Von diesem Standpunkt ausgehend können die Metallionen im System mit Wein- und Sulfosalizylsäure in drei Gruppen unterteilt werden:

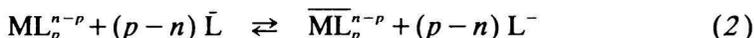
1. Schwache oder geringfügige Interaktionen Kation—Ligand (z. B. Mg): im pH-Bereich 1—12 werden die Metallionen nicht durch den Anionenaustauscher sorbiert (infolge des Donnan-Potentials kommt es zu ihrem Ausschluß aus der Ionenaustauscherphase).

2. Mittelstarke Interaktionen Kation—Ligand (z. B. Zn, Cu): die Sorption durch den Anionenaustauscher wächst proportional mit steigendem pH-Wert der Lösung (pH-Bereich 1—12).

3. Starke Interaktionen Kation—Ligand (z. B. Fe, Ti): starke Sorption durch den Anionenaustauscher mit einem Maximum im schwach sauren Medium (Unterschied zur zweiten Gruppe, wo es zur maximalen Sorption der Anionenkomplexe im alkalischen Bereich kommt). Die Verteilungskurven weisen am aufsteigenden Teil einen charakteristischen S-Verlauf auf.

Nehmen wir ein Metallion M^{n+} mit der Ladung n an, welches eine Reihe komplexer Ionen ML_i^{n-i} mit dem Anion L^- das sorbierbare Anion ML_p^{n-p} einbezogen, bildet (die folgenden Gleichungen lassen sich auch für polyvalente Anionen verallgemeinern). Die Vereinigung des komplexbildenden (1) und Austauschgleichgewichtes (2)

$$\beta_i = [ML_i]/[M][L]^i, \quad (1)$$



führt zur Beziehung für den Selektivitätskoeffizienten

$$K_L^{ML_p} = [\overline{ML}_p][L]^{p-n}/[ML_p][\bar{L}]^{p-n} \quad (3)$$

Der Streifen bedeutet die Ionenaustauscherphase, β_i ist die Bildungskonstante des Komplexes ML_i . Wenn c_i und \bar{c}_i die Totalkonzentrationen des Metallions in der wäßrigen und in der Austauscherphase sind und $c_p = [ML_p]$ (ML_p ist das durch den Anionenaustauscher sorbierbare komplexe Ion) in der wäßrigen Phase, ist der Verteilungskoeffizient

$$D_g = M_R/M_{H_2O} = \bar{c}_i/c_i = [ML_p]/([M] + [M] \sum_i \beta_i [L]^i) \quad (4)$$

wo M_R und M_{H_2O} die Totalmenge des Metallions M^{n+} in der Ionenaustauscher- und in der wäßrigen Phase bedeuten. Die Fraktion des Metallions M^{n+} in der zum Austausch befähigten Form ist

$$F_p = c_p/c_i = [ML_p]/([M] + [M] \sum_i \beta_i [L]^i). \quad (5)$$

Durch Vereinigen erhält man

$$D_g = K_L^{ML_p} F_p ([\bar{L}]^{p-n}/[L]^{p-n}). \quad (6)$$

Mit wachsender Ligandkonzentration L^- in der wäßrigen Phase hat die Funktion (Fraktion) F_p wachsenden Charakter. Werden höhere Komplexe als ML_p^{n-p} gebildet, durchläuft F_p ein Maximum und sinkt anschließend, falls die höheren

Komplexe überwiegen. Anders ausgedrückt, das Verhältnis $[\bar{L}]^{p-n}/[L]^{p-n}$ wird einen sinkenden Charakter haben, und die Veränderung von $K_L^{ML_p}$ ist unbestimmt. Unter der Voraussetzung, daß der Selektivitätskoeffizient konstant ist, läßt sich nachweisen, daß bei der Elementgruppe mit gleichförmigem Anwachsen der Werte D_g (zweite Gruppe) die Fraktion F_p weiter anwächst (F_p hängt von $[L]$ in höherer Potenz ab als $p - n$). Die Elemente mit einem Maximum auf den Verteilungskurven (dritte Gruppe) haben einen Wert F_p , der entweder ein Maximum durchläuft oder der vollständigen Überführung des M in den sorbierbaren Komplex ($F_p \rightarrow 1$) im studierten Konzentrationsbereich entspricht, und dann weisen sie ein Absinken von D_g als Folge der Abnahme der Werte des Verhältnisses ($[\bar{L}]^{p-n}/[L]^{p-n}$) auf — Massenwirkungsgesetz. Unter der (idealisierten) Voraussetzung, daß es zu keiner Sorption des am Austausch unbeteiligten Elektrolyten kommt, werden maximale Werte von D_g bei jenen Konzentrationen L^- erzielt, die in der wäßrigen Phase den neutralen Komplex ML_n produzieren. Unterhalb dieser Konzentration bewirkt ein Absinken von F_p eine Herabsetzung von D_g , und über diese Konzen-

Tabelle 1

Abhängigkeit der relativen Vertretung der Komplexe des Fe(III)
und der Sulfosalizylsäure vom pH-Wert
 $c(\text{Fe}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $c(\text{L}) = 2 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 $K_{H1}(\text{HL}) = 0,107 \cdot 10^{14}$, $K_{H2}(\text{H}_2\text{L}) = 0,511 \cdot 10^{11}$; $\beta_1(\text{ML}) = 0,890 \cdot 10^{14}$,
 $\beta_2(\text{ML}_2) = 0,470 \cdot 10^{24}$, $\beta_3(\text{ML}_3) = 0,790 \cdot 10^{33}$

pH	M : L	$[\text{ML}]/c(\text{M})$	$[\text{ML}_2]/c(\text{M})$	$[\text{ML}_3]/c(\text{M})$
1	1 : 1	0,461	0,0000	0,000
2		0,909	0,0005	0,000
3		0,977	0,0028	0,000
4		0,983	0,0060	0,000
5		0,984	0,0075	0,000
6		0,984	0,0075	0,000
1	1 : 3	0,778	0,0001	0,000
2		0,982	0,013	0,000
3		0,754	0,223	0,021
4		0,242	0,468	0,288
5		0,038	0,285	0,676
6		0,0045	0,1115	0,884
1	1 : 10	0,934	0,0008	0,0000
2		0,941	0,056	0,0010
3		0,332	0,462	0,204
4		0,012	0,175	0,812
5		0,0001	0,0212	0,9785
6		0,0000	0,0022	0,9978

tration hinaus bewirkt ein Anwachsen von L^- (durch Verschiebung des Austauschgleichgewichtes) wiederum ein Absinken von D_g .

Die Lösung von Ionenaustauschgleichgewichten komplexer Ionen beruht auf bekannte Beziehungen, die für Gleichgewichte von Metallionen und Liganden in Lösung gelten. Angaben über die relative Vertretung der einzelnen Komplexe im System Fe(III) und Sulfosalizylsäure in Abhängigkeit vom pH-Wert und von einer unterschiedlichen Ligandkonzentration wurden am Rechner Minsk 22 nach dem Programm Haltafall [14] gewonnen (Tabelle 1).

Ein Vergleich der im System Anionenaustauscher—M—L experimentell ermittelten ($D_g = M_R/M_{H_2O}$) und errechneten ($D_{ML_2, ML_3} = ([ML_2] + [ML_3])/([M] + [ML])$) Verteilungskoeffizienten für M^{n+} weist auf eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung hin (Tabelle 2), auch wenn die Werte der Verteilungskoeffizienten in einem Bereich bis zu 5 Reihen liegen und in die Errechnung ihrer Werte der

Tabelle 2

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten des Fe(III), D_g^* und D_{ML_2, ML_3}
vom pH-Wert
Anionenaustauscher, $c(Fe) = 2 \cdot 10^{-3}$ M

pH	D_g^*	D_{ML_2, ML_3}
1	0,00003 ^c	0,000 ^a
2	0,00026	0,000
3	0,0042	0,002
4	0,042	0,006
5	0,340	0,007
6	1,000	0,007
1	0,00003 ^c	0,00001 ^b
2	0,00026	0,00013
3	0,0042	0,0033
4	0,042	0,030
5	0,340	0,250
6	1,000	1,000
1	0,00003 ^c	0,00000 ^f
2	0,00026	0,00006
3	0,0042	0,0020
4	0,042	0,076
5	0,340	1,000
6	1,000	1,000

Die Werte für D_g^* sind die umgerechneten Werte D_g , die experimentell derart ermittelt wurden, daß für pH 6 $D_g^* = 1,000$ war.

a) M:L=1:1; b) M:L=1:3; c) M:L=1:10.

Einfluß des Konkurrenzgleichgewichtes zwischen sorbiertem Komplex und freiem Reagens nicht einbezogen werden konnte. Der Vergleich zeigt, daß die rechnerisch ermittelten Angaben in erster Annäherung eine Vorhersage des Sorptionsverlaufs erlauben. Sind die wichtigsten, die Selektivität des Ionenaustauschers beeinflussenden Faktoren bekannt, kann aufgrund der errechneten Werte der Verteilungskoeffizienten auch auf die bei veränderten experimentellen Bedingungen eintretenden Veränderungen der Sorption geschlossen werden. Dies führt zu einer rationellen Vorgangsweise bei der Wahl optimaler Bedingungen, die wirksame chromatographische Trennungen gewährleisten.

Ein Vergleich der Trennfaktoren ($\alpha = D_r^I/D_r^2$) (Tabelle 3) weist darauf hin, daß die beste Trennwirkung unter den gegebenen Bedingungen im System Anionenaustauscher—M—L (0,002 M—Mⁿ⁺, M = Mg, Zn, Cu, Fe, Ti; 0,2—4% L, L = Wein- und Sulfosalizylsäure) nur bei niedrigen Konzentrationen der benutzten Reagenzien (0,2—0,7%) erzielt werden kann. In den meisten Fällen sinken die Werte der Trennfaktoren mit wachsender Reagenzkonzentration. Diese Erkenntnis gilt beim Fe(III) nur mit einer gewissen Einschränkung, seine Sorption durch den Anionenaustauscher (Abb. 1) nimmt bei 0,2—0,5%iger Reagenzkonzentration bereits vom pH-Wert 5—7 an stark ab.

Der optimale pH-Wert für die Trennung Ti × M liegt im Bereich pH = 2—4 (3—4) und für die Trennung Fe × M im Bereich pH = 4—5 (4—5). In der Klammer sind die optimalen pH-Bereiche für die Trennung Ti, Fe × M am Kationenaustauscher angeführt.

Tabelle 3

Abhängigkeit der Trennfaktoren ($\log \alpha$) vom pH-Wert der wäßrigen Phase und von der Reagenzkonzentration (%)

pH	Weinsäure												
	$\log \alpha_{Mg}^{Fe}$		$\log \alpha_{Mg}^{Ti}$		$\log \alpha_{Zn}^{Fe}$		$\log \alpha_{Zn}^{Ti}$		$\log \alpha_{Cu}^{Fe}$		$\log \alpha_{Cu}^{Ti}$		
	%	0,2	0,7	2	2	0,2	0,7	2	2	0,2	0,7	2	2
1	1,3	1,2	1,0	2,3	0,7	0,6	0,5	1,7	0,7	0,6	0,4	1,7	
3	3,1	2,9	2,4	3,0	2,2	2,0	1,6	2,2	1,9	1,7	1,3	1,9	
5	4,5	4,3	3,5	3,1	3,1	3,0	2,4	2,0	2,4	2,3	1,8	1,4	
7	4,9	4,5	3,7	2,6	3,1	2,9	2,4	1,3	2,0	1,9	1,6	0,5	
10	—	—	—	—	0,0	2,3	1,8	—	-2,1	0,8	1,1	—	
pH	Sulfosalizylsäure												
1	0,8	0,7	0,2	1,8	0,2	0,1	-0,4	1,2	0,2	0,1	-0,4	1,2	
3	2,5	2,3	0,9	2,0	1,5	1,4	0,1	1,2	1,3	1,2	-0,1	1,0	
5	3,5	3,2	1,5	1,8	2,0	1,9	0,4	0,7	1,3	1,4	0,1	0,4	
7	3,1	3,4	2,0	1,3	1,2	1,7	0,6	-0,1	0,1	1,0	0,3	-0,4	
10	—	—	—	—	-0,8	1,2	0,6	—	-2,6	0,2	0,4	—	

Aus den Tabellen der Trennfaktoren lassen sich noch weitere Trennungsmöglichkeiten ablesen, z. B. $\text{Cu} \times \text{Mg}$, $\text{Zn} \times \text{Mg}$ im alkalischen Bereich. Mit Hinblick auf die optimale d. h. niedrige Reagenskonzentration und den damit zusammenhängenden Möglichkeiten der Beeinflussung der Austauschgleichgewichte durch Nebenreaktionen besonders im alkalischen Medium, kann für die Trennung von Kationen ein schwach saures Medium empfohlen werden. Unter der Voraussetzung, daß die Stabilitätskonstanten der Metallionen im Bereich von $\text{Mg} < \text{M} < \text{Cu}$ liegen, kann eine vollständige chromatographische Abtrennung von Ti , $\text{Fe} \times \text{M}$ erwartet werden.

Bei der praktischen Applikation der chromatographischen Trennung von Kationen am Anionenaustauscher in Gegenwart der studierten komplexbildenden Reagenzien ist es zweckmäßig, diese Trennung durch die Sorption des Ti(IV) und Fe(III) als Mikrokomponenten und die Elution des M(II) als Makrokomponente zu veranlassen.

Literatur

1. Tobia, S. K. und Milad, D. E., *J. Chem. Soc.* **1963**, 734.
2. Deuel, H., *Helv. Chim. Acta* **40**, 2009 (1957).
3. Moskvín, A. I., *Radiokhimiya* **4**, 162 (1962).
4. Porter, C. R. und Kahn, B., *Anal. Chem.* **36**, 676 (1964).
5. Inczedy, J., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **50**, 105 (1966).
6. Oliver, R. T. und Fritz, J. S., *U.S. Atomic Energy Comm. Report*, ISC-1056, **4**, 1 (1958).
7. Fritz, J. S. und Palmer, T. A., *Talanta* **9**, 393 (1962).
8. Schubert, J., *J. Phys. Chem.* **62**, 390 (1958).
9. Maynes, A. D., *Anal. Chim. Acta* **32**, 211 (1965).
10. Alimarin, I. P., *Zavod. Lab.* **22**, 1276 (1956).
11. White, J. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 131 (1961).
12. Sen, A. K., *Z. Anal. Chem.* **211**, 243 (1965).
13. Šimek, M., *Chem. Zvesti* **28**, 633 (1974).
14. Kubán, V. und Havel, J., *Chem. Listy* **68**, 429 (1974).

Übersetzt von A. Muchová