

Ionenaustauschgleichgewichte im System: stark saurer Kationenaustauscher—Metallion—*N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure bzw. Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure)

A. MUCHOVÁ, Z. PIKULÍKOVÁ und J. MAJER

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Komenský-Universität, CS-832 32 Bratislava*

Eingegangen am 20. Mai 1983

Zur Publikation angenommen am 17. Mai 1984

Es wird der Einfluß der *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure und Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) auf die Verteilungsverhältnisse von Fe(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Ca(II) und Mg(II) am stark sauren Kationenaustauscher Dowex 50 W X4 in einem breiten pH-Bereich (pH = 1,5—10) studiert. Beide Säuren erwiesen sich gegenüber den studierten Ionen als wirksame komplexbildende Reagenzien, wobei Komplexe unterschiedlicher Stabilität entstehen. Die Ergebnisse geben gute Voraussetzungen für Anwendungsmöglichkeiten beider Reagenzien in der Ionenaustauschchromatographie von Metallionen.

The influence of *N*-(methylphosphonic)iminodiacetic and glycine-*N,N*-bis(methylphosphonic) acids on the partition ratios of Fe(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Ca(II), and Mg(II) on the strong acid cation exchanger Dowex 50 W X4 in the wide range of pH (pH = 1.5—10) was investigated. Both the acids have shown to be effective complexing agents with respect to the studied ions. Complexes of different stability are formed with particular ions. The results indicate good possibilities of using both agents in ion-exchange chromatography of metal ions.

Изучено влияние *N*-(метилфосфон)иминодиуксусной кислоты и глицин-*N,N*-бис(метилфосфоновой) кислоты на разделение Fe(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Ca(II) и Mg(II) на сильнокислом катионообменнике Dowex 50 W X4 в широком интервале pH (pH = 1,5—10). Обе кислоты проявили себя по отношению к рассматриваемым ионам как активные комплексообразующие агенты, причем возникают комплексы различной устойчивости. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения обоих реагентов в ионообменной хроматографии ионов металлов.

Phosphonsäuregruppen enthaltende chelatbildende Reagenzien wurden bisher nur selten in der Ionenaustauschchromatographie von Metallionen benutzt. Die 1-Hydroxyäthyliden-1,1-diphosphonsäure bewirkte als Bestandteil der Elutionslösung die Auftrennung von Seltenerdmetallgemischen an einer Kationenaustauschersäule [1, 2]. Weitere Reagenzien dieses Typs wurden bei der kationenaustauschchromatographischen Auftrennung von Curium, Americium und den Seltenerdmetallionen [3] benutzt.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Reagenzien: die *N*-(Methylphosphon)iminodiessigsäure (MPIDA) und die Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) (GDP), sind Analoge der Nitrilotriessigsäure, in welcher die Karboxymethylgruppen teilweise durch Methylphosphongruppen ersetzt sind. Von praktischen Überlegungen ausgehend ist es vorteilhaft, daß die Synthese dieser Stoffe verhältnismäßig einfach ist, mit guten Ausbeuten, und daß sich beide Verbindungen durch eine relativ gute Wasserlöslichkeit auszeichnen. Ihre protolytischen und teilweise auch komplexbildenden Eigenschaften wurden mit mehreren Methoden studiert, z. B. potentiometrisch [4—10], mittels NMR-Spektroskopie [11] und Papierelektrophorese [12]. Die Ergebnisse dieser Studien beweisen, daß diese Stoffe mit Kationen Komplexe unterschiedlicher Stabilität bilden. Das veranlaßte uns zu dem Versuch, beide Reagenzien in der Kationenaustauschchromatographie von Metallionen zu verwenden.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Lösungen

N-(Methylphosphon)iminodiessigsäure ($M_r = 227,11$) wurde aus Iminodiessigsäure, Formaldehyd und phosphoriger Säure durch Mannich-Reaktion synthetisiert [6].

Glycin-*N,N*-bis(methylphosphonsäure) wurde auf gleiche Weise aus α -Aminoessigsäure, Formaldehyd und phosphoriger Säure dargestellt ($M_r = 263,08$). Die Identität der Säuren wurde mittels Elementaranalyse bestätigt.

Die Stammlösungen der Dinatriumsalze beider Säuren waren von einer Konzentration $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ und wurden durch Auflösen der entsprechenden Säureeinwaagen in einer NaOH-Lösung hergestellt.

Die Vorbereitung des stark sauren Kationenaustauschers Dowex 50 W X4 ($d = 0,150\text{--}0,075 \text{ mm}$, Gegenion H^+ , prakt., Gesamtkapazität $5,02 \text{ mmol g}^{-1}$) die Herstellung der Stammlösungen der Metallionen Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Ca(II) und Mg(II) mit $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, sowie die benutzten Geräte wurden bereits in einer früheren Arbeit [13] beschrieben.

Bestimmung der Verteilungsverhältnisse

Die Bestimmung der Werte D_M im System: Dowex 50 W X4 in Na^+ -Form—MPIDA resp. GDP-Lösung wurde bei konstanten Konzentrationsverhältnissen $c_M : c_L = 1 : 2$

(0,001 mol dm⁻³:0,002 mol dm⁻³), $I = 0,1$ mol dm⁻³ NaNO₃, aber bei unterschiedlichen pH-Werten der flüssigen Phase vorgenommen (pH = 1,5—10). Die Bereitung der Lösungen der flüssigen Phasen (benutzte Pufferlösungen, Einstellung des pH-Wertes, der Ionenstärke usw.) wurde in gleicher Weise wie in Arbeit [13] vorgenommen. Durchführung der Bestimmung: in 50 cm³-Polyäthylenflaschen wurden 0,5 g des trockenen Austauschers in Na⁺-Form mit 25 cm³ der flüssigen Phase 24 Stunden lang geschüttelt. Nach Trennung der beiden Phasen wurde die Konzentration der Metallionen in der flüssigen Phase mittels Atom-Absorptions-Spektrophotometrie bestimmt und aus den Ergebnissen die Verteilungsverhältnisse der einzelnen Metallionen errechnet.

Ergebnisse und Diskussion

Ein Kriterium für die Anwendungsmöglichkeiten eines Ionenaustauschsystems zur Auftrennung von Metallionengemischen sind die Verteilungsverhältnisse der jeweiligen Ionen im gegebenen System. Zwecks Auffindung optimaler Trennbedingungen bestimmten wir daher für beide Komplexbildner die Verteilungsverhältnisse der studierten Ionen D_M am stark sauren Kationenaustauscher in Abhängigkeit vom pH-Wert der flüssigen Phase. Da beide studierten komplexbildenden Reagenzien schwache Säuren sind, beeinflußt eine Änderung des pH-Wertes wesentlich die Konzentration des freien Liganden und damit auch die Bedingungen für die Komplexbildung. Die Ergebnisse sind auf den Abbildungen 1 und 2 angeführt. In GDP enthaltenden flüssigen Phasen kam es schon in den niedrigsten studierten pH-Bereichen zur Ausscheidung des Fe(III)-Chelats, so daß die Kationenaustauschgleichgewichte dieses Ions nicht untersucht werden konnten.

Beide Reagenzien sind als mehrsättige Säuren (MPIDA ist eine viersättige, GDP eine fünfsättige Säure) zur Bildung von negativ geladenen Metallchelaten mit zwei- bzw. dreiwertigen Zentralionen befähigt. Erwartungsgemäß trat bei beiden Komplexbildnern mit Erhöhung der freien Ligandkonzentration in der flüssigen Phase infolge günstiger Komplexbildungsbedingungen für die studierten Kationen ein Absinken der Verteilungsverhältnisse am Kationenaustauscher ein. Dabei stehen Verlauf und Reihenfolge der Kurven $\log D_M = f(\text{pH})$ mit der Stabilität der entstehenden Chelate in engem Zusammenhang.

Aus Literaturangaben über die chelatbildenden Eigenschaften der MPIDA und GDP [4—12] geht hervor, daß der Ersatz der Karboxymethylgruppe durch eine Methylphosphongruppe eine erhöhte Anzahl von Donatoratomen bewirkt, weiterhin infolge der höheren negativen Ladung der Phosphonatgruppen eine höhere Basizität der Stickstoffatome und endlich veränderte stereochemische Bedingungen. Das führt in einigen Fällen zu einer erhöhten Selektivität bei der Chelatbildung, und auch die Stabilität der entstehenden Chelate dieser Säuren wird im Vergleich mit den Karboxymethylanalogen höher.

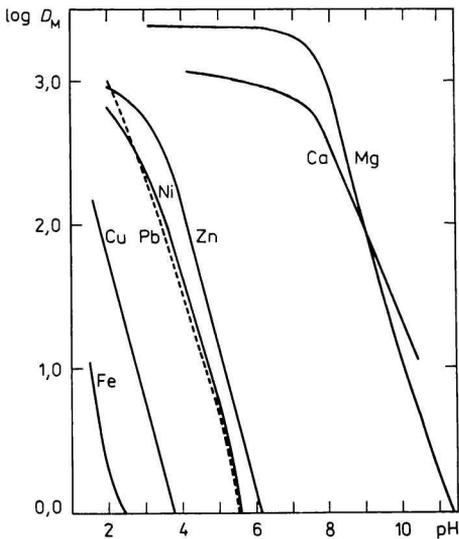


Abb. 1. Abhängigkeit $\log D_M$ vom pH (Dowex 50 W X4—MPIDA, $c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_M : c_L = 1 : 2$).

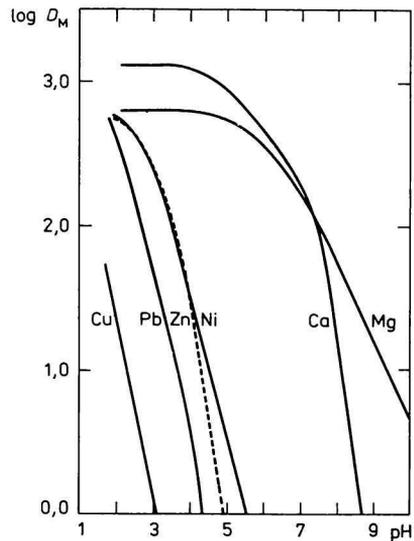


Abb. 2. Abhängigkeit $\log D_M$ vom pH (Dowex 50 W X4—GDP, $c = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$; $c_M : c_L = 1 : 2$).

Die bisher veröffentlichten Stabilitätskonstanten der Chelate des Cu(II) [5, 7], Ni(II) und Zn(II) [7] mit GDP und Mg(II), Ca(II) [8, 9] und Zn(II) [9] mit MPIDA stimmen im wesentlichen mit den Ergebnissen auf den Abbildungen 1 und 2 überein. Die Werte der Stabilitätskonstanten verschiedener Autoren unterscheiden sich aber deutlich (z. B. für Cu(II)—GDP-Chelat bis zu zwei Einheiten); deshalb haben wir auch keine quantitative Korrelation der gewonnenen Werte D_M mit den Stabilitätskonstanten in Betracht gezogen. Von den untersuchten Ionen besitzen die Fe(III)-Ionen (studiert nur in MPIDA-Systemen) und Cu(II) die größte Affinität zu den studierten Reagenzien. Sie bilden bereits im verhältnismäßig sauren Bereich Chelate und bleiben deshalb in der flüssigen Phase. Nach ihnen folgen im schwach sauren bis neutralen Bereich Pb(II), Ni(II) und Zn(II).

Die Kationen der alkalischen Erden Ca(II) und Mg(II) bilden Komplexe erst bei hohen Konzentrationen des freien Liganden, d. h. erst im alkalischen Medium. Bei niedrigeren pH-Werten werden ihre Verteilungsverhältnisse durch die Gleichgewichtskonstante der Ionenaustauschreaktion bestimmt. Die im Vergleich mit D_{Mg} höheren Werte D_{Ca} sind Folge einer höheren Selektivität des stark sauren Kationenaustauschers gegenüber Ca(II)-Ionen, die einen geringeren Durchmesser der hydratierten Ionen aufweisen als Mg(II)-Ionen.

Ein Vergleich der Ergebnisse beider Reagenzien ergibt mit Ausnahme von Ni(II) eine Verschiebung der absteigenden Kurven der $\log D_M$ in Richtung

niedrigerer pH-Werte für GDP, wobei der Unterschied vom Cu(II) zu den Erdalkalimetallionen ansteigt.

In einer früheren Arbeit [13] haben wir das Kationenaustauschverhalten einer Reihe von Metallionen im System: Dowex 50 W X4—HIDA-Lösung untersucht. HIDA (*N*-(2-Hydroxyäthyl)iminodiessigsäure) kann ebenso wie MPIDA als Derivat der Nitrilotriessigsäure angesehen werden, das durch Ersatz der Karboxymethylgruppe durch eine Hydroxyäthylgruppe entstanden ist. Deshalb ist ein Vergleich der Ergebnisse berechtigt. Ein deutlicher Unterschied besteht vor allem bei den Ionen Cu(II) und Fe(III). Cu(II) ist bereits in einem Bereich von pH = 2,7 in HIDA-Systemen vollständig komplex gebunden, während Fe(III) erst bei Werten von pH = 4 quantitativ in der flüssigen Phase verbleibt. Auch bei den beiden Erdalkalimetallionen Ca(II) und Mg(II) setzt in HIDA-Systemen die Komplexbildung bei niedrigeren pH-Werten ein als bei MPIDA.

Beide Chelatbildner, sowohl die MPIDA als auch GDP setzen in unterschiedlichem Maße die Verteilungsverhältnisse der studierten Metallionen am stark sauren Kationenaustauscher herab. Die graphischen Abbildungen der Werte $\log D_M = f(\text{pH})$ der flüssigen Phase sind eine gute Ausgangsbasis für die Ausarbeitung von Trennbedingungen für Metallionengemische.

Literatur

1. Hubicki, W. und Majdan, M., *Mater. Sci.* 3, 135 (1977).
2. Soltysiak, I. und Hubicki, W., *Zesz. Nauk. Politech. Slask.*, *Chem.* 88, 166 (1979).
3. Čuveleva, E. A., Charitonov, O. V., Gelis, V. M., Nazarov, P. P. und Čmutov, K. V., *Zh. Fiz. Khim.* 48, 2846 (1974).
4. Voroneževa, N. I., Grigorjev, A. I. und Djatlova, N. M., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 227, 867 (1976).
5. Westerback, S., Rajan, K. S. und Martell, A. E., *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2567 (1965).
6. Moedritzer, K. und Irani, R. R., *J. Org. Chem.* 31, 1603 (1966).
7. Nikitina, L. V., Karmazina, L. D. und Djatlova, N. M., *Zh. Neorg. Khim.* 19, 3058 (1974).
8. Schwarzenbach, G., Ackermann, H. und Ruckstuhl, P., *Helv. Chim. Acta* 32, 1175 (1949).
9. Ockerbloom, N. und Martell, A. E., *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 2351 (1958).
10. Kabačnik, M. J., Medved, T. J., Djatlova, N. M., Archipova, O. G. und Rudomino, M. V., *Usp. Khim.* 27, 1161 (1968).
11. Balgavý, P., Trinh Van Quy und Majer, J., unveröffentlichte Ergebnisse.
12. Majer, J., Trinh Van Quy und Valášková, I., *Chem. Zvesti* 34, 637 (1980).
13. Muchová, A., Pikulíková, Z. und Majer, J., *Chem. Zvesti* 36, 97 (1982).

Übersetzt von A. Muchová