

EINFLUSS DER WEIN- UND SULFOSALICYLSÄURE AUF DAS AUSTAUSCHGLEICHGEWICHT VON METALLIONEN AM KATIONENAUSTAUSCHER

M. ŠIMEK

*Abteilung Chemie, Pädagogische Fakultät,
Purkyně-Universität, 662 80 Brno*

Eingegangen am 12. Januar 1976

Es wurden die Faktoren untersucht, die die Selektivität des Kationenaustauschers gegenüber Metallionen (Mg, Zn, Cu, Fe, Ti) im Medium von Wein- und Sulfosalicylsäure beeinflussen. Es wurde die Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten der untersuchten Kationen vom chemischen Charakter des Reagens, von dessen Konzentration und vom pH-Wert des Mediums gefunden. Es wurden die Relationen zwischen dem Sorptionsverhalten der Kationen und der Stabilität der entsprechenden Chelate in Verbindung mit der Optimierung der Bedingungen für die Trennung erörtert.

Bei der chromatographischen Trennung von Metallionen an den Ionenaustauschersäulen sind die Separationsfaktoren und damit auch die Trennungswirksamkeit durch die Selektivität des verwendeten Ionenaustauschers bedingt. Bei Verwendung eines Kationenaustauschers kann die Trennungswirksamkeit durch Heranziehung geeigneter komplexbildender Reagentien¹⁻⁵, beispielsweise von Wein-, Zitronen- oder Sulfosalicylsäure erheblich erhöht werden. Bei Verwendung von Sulfosalicylsäure muß in Betracht gezogen werden, daß die Größe ihres Moleküls um ungefähr eine Größenordnung höher liegt, als die der einfachen anorganischen Ionen. Die Diffusionsgeschwindigkeit des Reagens als solchen und der entstandenen Chelate ins Innere des Ionenaustauscherkorns ist dann im Vergleich mit den Metallionen niedriger. Mit Rücksicht auf die angeführten Tatsachen wird die Sulfosalicylsäure eher zur Trennung von Metallionen mittels Selektivsorption⁶⁻¹⁰ als mit Elutionschromatographie herangezogen.

Als Modellsystem zur Untersuchung des Einflusses von komplexbildenden Reagentien auf den Verlauf der Austauschgleichgewichte von Metallionen am Kationenaustauscher wurde aus der Gruppe der Polycarbonsäuren die Weinsäure und aus der Gruppe der sulfonierten Phenole die Sulfosalicylsäure gewählt. Die Arbeit ist auf die Untersuchung der Selektivänderungen des Kationenaustauschers in Abhängigkeit vom chemischen Charakter der Reagentien und von den Versuchsbedingungen gerichtet. Die Metallionen wurden so gewählt, daß sie Kationen einbezogen, bei denen eine minimale und maximale Interaktion mit den gewählten Reagentien erwartet werden kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Ionenaustauscher. Sämtliche Versuche wurden mit einem starksauren Kationenaustauscher (Ostion K SX8, Kapazität 5,10 mval/g, Körnung 0,3–0,8 mm) durchgeführt. Die Reinigung des Ionenaustauschers, die Wassergehaltbestimmung und die Versuchsdurchführung wurden früher beschrieben^{11,12}.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Distributionskurven der untersuchten Metallionen (Mg, Zn, Cu, Fe, Ti) im Medium von Wein- und Sulfosalicylsäure können allgemein in drei Teile geteilt werden (Abb. 1).

Der erste Teil ist durch einen sprunghaften Anstieg der Distributionskoeffizientenwerte charakterisiert. Dieser Verlauf¹³ wurde bei sämtlichen untersuchten Metallionen beobachtet und entspricht der Erhöhung der Kationensorption als Ergebnis der Verschiebung des Austauschgleichgewichtes beim Absinken der H^+ -Konzentration in der Außenlösung.

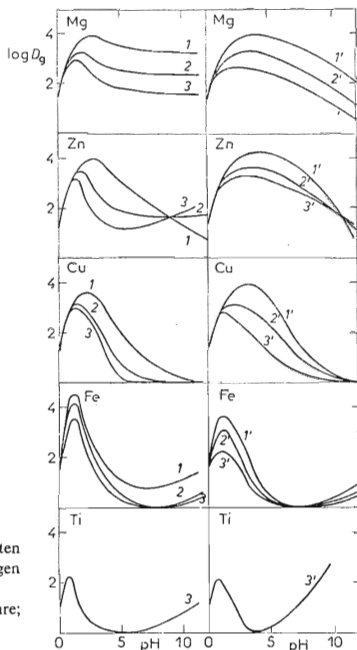


ABB. 1

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten M^{n+} ($\log D_g$) vom pH-Wert der wäßrigen Phase

Kurve 1 0,2%, 2 0,7%, 3 2% Weinsäure;
1' 0,2%, 2' 0,7%, 3' 2% Sulfosalicylsäure.

Das ausgeprägte Maximum stellt den zweiten Teil der Distributionskurve vor. Mit dem Anwachsen des pH-Wertes der wäßrigen Phase macht sich in der Lösung des Kations und des komplexbildenden Lösungsmittels mehr und mehr die Bildung von negativ geladenen Komplexionen geltend. Im Bereich des Maximums der Distributionskurve existieren Faktoren, die den Austauschprozeß im Gleichgewicht beherrschen (M^{n+} -Kationensorption mittels Kationenaustauschers – Elution der Anionenkomplexe).

Der dritte Teil der Distributionskurve entspricht dem laufenden Absinken der M^{n+} -Sorptions. Bei einigen Kationen (Cu, Fe, Ti) sinken die Distributionskoeffizienten bis zum Wert $D_g \approx 1$.

Bei den Kationen Fe(III) und Ti(IV) erfolgt im alkalischen Medium Anwachsen ihrer Kationenaustauschersorption. Mit Rücksicht darauf, daß die Ergebnisse ziemlich schwierig reproduzierbar sind, kann vorausgesetzt werden, daß dieser unerwartete Distributionsverlauf mit dem komplizierten Reaktionsverlauf im alkalischen Medium und mit der Bildung von Hydroxokomplexen und Kolloidalteilchen, deren Sorption nicht vernachlässigbar ist, in Zusammenhang steht. Bei den M^{2+} -Kationen wurde ein analoges Verhalten nicht beobachtet.

Der Einfluß der Reagenskonzentration auf die Größe der Kationensorption mittels Kationenaustauschers ist aus dem Verlauf der Distributionskurven in Abb. 1 ersichtlich. Wie im pH-Bereich, wo die komplexbildende Grundreaktion den Austauschprozeß durch die Bildung von Anionenkomplexen in entscheidender Weise beeinflusst, erwartet werden kann, führt die höhere Reagenskonzentration zu größerem Absinken der M^{n+} -Sorptions.

Zur Verwendung komplexbildender Reaktionen für chromatographische Zwecke ist der Vergleich der Distributionskurven der untersuchten Kationen in Gegenwart von Wein- und Sulfosalicylsäure wichtig. In der ersten Näherung zeigt sich eine Relation zwischen dem Verlauf der Distributionskurven und den Stabilitätskonstanten der entsprechenden Chelate. Wie auf Grund der Versuchsergebnisse bestätigt wird, ist das Absinken der M^{n+} -Sorptions mittels des Kationenaustauschers ($Mg > Zn > Cu > Fe > Ti$) umso markanter, je stabiler das Chelat ist. Das Maximum der Distributionskurven wird schärfer und verschiebt sich bei wachsender Chelatstabilität nach den niedrigeren pH-Werten hin (z.B. Fe, Ti).

Je nach Größe der Interaktionen Kation–Ligand und des entsprechenden Sorptionsverhaltens können die Kationen in drei Gruppen geteilt werden: 1. Schwache Interaktionen Kation–Ligand (z.B. Mg, Zn): Die Kationen werden durch den Kationenaustauscher im weiten pH-Bereich (pH 1–12) sorbiert. 2. Mittelstarke Interaktion Kation–Ligand (z.B. Cu): Die Kationen werden durch den Kationenaustauscher im schwachsauren Medium, nicht aber im neutralen und alkalischen Medium sorbiert. 3. Starke Interaktion Kation–Ligand (z.B. Fe, Ti): Die Kationensorption mittels Kationenaustauschers sinkt von pH-Wert 1 merklich ab, während im schwachsauren Medium bereits keine Sorption erfolgt.

Im System Kationenaustauscher-Fe(III)-Sulfosalicylsäure-Grundelektrolyt bildet nur ein Kation Komplexe. Es kann abgeleitet werden, daß je niedriger die Konzentration des freien Fe(III)-Kations bei der gegebenen Ligandenkonzentration ist, eine umso höhere Kationenfraktion in Form des Komplexes mit niedrigerer positiver oder sogar negativer Ladung zugegen ist. Dies hat zur Folge, daß die relative Kationenaustauscherselektivität gegenüber Fe(III) verringert ist, da der Kationenaustauscher Ionen mit höherer positiver Ladung (Fe(III), Fe(Sulfosal)⁺) bevorzugt und ein wirksames Ionenauslaugen (Donnan-Potential) mit negativer Ladung (Fe(Sulfosal)₂⁻, Fe(Sulfosal)₃⁻) aufweist.

Die Lösung des Ionenaustauschgleichgewichts von Komplexionen kann auf bekannten Relationen beruhen, die für die Gleichgewichte der Metallionen und Liganden in der Lösung gelten. Angaben hinsichtlich der verhältnismäßigen Vertretung der einzelnen Komplexe im System Fe(III) und Sulfosalicylsäure in Abhängigkeit

TABELLE I

Abhängigkeit der verhältnismäßigen Vertretung der Fe(III)-Komplexe und der Sulfosalicylsäure vom pH-Wert

$c(\text{Fe}) = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $c(\text{L}) = 2 \cdot 10^{-3}$, $6 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$. $K_{\text{H}_1}(\text{HL}) = 0,107 \cdot 10^{14}$, $K_{\text{H}_2}(\text{H}_2\text{L}) = 0,511 \cdot 10^{11}$; $\beta_1(\text{ML}) = 0,880 \cdot 10^{14}$, $\beta_2(\text{ML}_2) = 0,470 \cdot 10^{24}$, $\beta_3(\text{ML}_3) = 0,790 \cdot 10^{33}$.

pH	$c_M : c_L$	$[\text{ML}]/c(\text{M})$	$[\text{ML}_2]/c(\text{M})$	$[\text{ML}_3]/c(\text{M})$
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

vom pH-Wert und der verschiedenen Ligandenkonzentration wurden mit Hilfe des Rechners „Minsk 22“ auf Grund des Haltafall-Programms¹² gewonnen (Tab. I).

Der Vergleich der experimentell bestimmten ($D_g = c(\overline{M})/c(M)$) und berechneten $D_g = ([\overline{M}] + [\overline{ML}]/[\overline{ML}_2] + \overline{ML}_3)$ Distributionskoeffizienten zeigt merkliche Unterschiede zwischen den gewonnenen Werten (Tab. II).

TABELLE II

Vergleich der Distributionskoeffizienten von Fe(III) im System Kationenaustauscher-Sulfosalicylsäure

$$c(\text{Fe}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}, c_M : c_L = 1 : 3$$

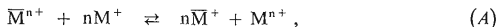
pH	D_g		pH	D_g	
	gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
1	$5 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	4	$1,0 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^{-1}$
2	$1,8 \cdot 10^3$	$7,7 \cdot 10$	5	$3,2 \cdot 10^0$	$4,1 \cdot 10^{-2}$
3	$1,6 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^0$	6	$1,4 \cdot 10^0$	$4,5 \cdot 10^{-3}$

TABELLE III

Abhängigkeit der Separationsfaktoren ($\log \alpha$) vom pH-Wert der wäßrigen Phase und der Reagenskonzentration

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

Voraussetzungsgemäß wird die Kationensorption mittels Kationenaustauschers in Gegenwart eines komplexbildenden Reagens nicht nur durch die Bildung von Anionenkomplexen sondern auch im gewissen Maß durch den Verlauf des Konkurrenzgleichgewichts vermindert



der sich bei höherer Konzentration von Alkalimetall- oder NH_4^+ -Ionen in der wäßrigen Phase geltend macht. Dieser Faktor gestaltet sich, wie in Abb. 1 veranschaulicht ist, besonders bei höherer Reagenzkonzentration und im alkalischen Medium, bedeutsam. Der Einfluß der Grundelektrolyten von eventuell neutralen Salzen auf den Verlauf der Distributionskurven ist beispielsweise beim Mg^{2+} deutlich sichtbar und bewirkt allgemein, daß sich die Unterschiede in den Werten der Distributionskoeffizienten zweier Kationen soweit vermindern können, daß die Trennungsmöglichkeiten schwinden.

Wie der Vergleich der Separationsfaktoren in Tabelle III zeigt, wird die maximale Trennungswirksamkeit bei der niedrigsten verwendeten Reagenzkonzentration (0,2% L, 0,002M- M^{n+}) und im pH-Bereich 4–7 erreicht. In der Mehrzahl der Fälle sinkt mit steigender Reagenzkonzentration (0,7 und 2%) der Wert der Separationsfaktoren. Bei der Trennung des Ti von M(II) zeigt sich der optimale pH-Wert bei 3–4 und bei der Trennung des Fe von M(II) bei 4–5. Auch mit Rücksicht auf die niedrige optimale Reagenzkonzentration ist es vorteilhafter, die Trennung eher im sauren als im neutralen oder alkalischen Medium durchzuführen, da hier Austauschgleichgewichte nicht so sehr von Nebenreaktionen, beispielsweise von der Sorption des Fe(III) und Ti(IV) im pH-Bereich 7–11, beeinflußt werden. Unter den angeführten Bedingungen liefern die gefundenen Werte der Separationsfaktoren die Voraussetzungen für eine vollkommene Trennung des Fe(III) oder Ti(IV) von M(II). In der Gruppe der zweiwertigen Kationen können auch weitere Kationen eingeordnet werden, die die Bedingungen erfüllen, daß die Stabilitätskonstanten ihrer Chelate mit den untersuchten Reagentien im angeführten Bereich $Mg(II) < M(II) < Cu(II)$ liegen.

Für die Trennung des Fe(III) und Ti(IV) von M(II) erweist sich Sulfosalicylsäure als vorteilhafter als Weinsäure, und zwar in Übereinstimmung mit den markanteren Unterschieden in den Chelatstabilitäten in der gegebenen Kationengruppe. Im ersten Fall erreichen die Separationsfaktoren ($\log \alpha$) Werte von 2,9–3,8 für Fe(III) und 1,9–2,9 für Ti(IV) und im zweiten Fall dagegen nur 1,1–2,5 für Fe(III) und 1,5–2,1 für Ti(IV).

Die Ergebnisse der dynamischen Prüfungen und der Kationentrennung sind Gegenstand einer weiteren Arbeit.

LITERATUR

1. Tobias S. K., Milad N. E.: *J. Chem. Soc.* 1963, 734.
2. Deuel H., Hutschnecker K., Stutz E., Frederiks I. C.: *Helv. Chim. Acta* 40, 2009 (1957).
3. Moskvín A. I.: *Radiokhimiya* 4, 162 (1962).
4. Porter C. R., Kahn B.: *Anal. Chem.* 36, 676 (1964).
5. Inczedy J.: *Acta Chim. (Budapest)* 50, 105 (1966).
6. Oliver R. T., Fritz J. S.: *U.S. Atomic Energy Comm. Report, ISC-1956*, 4 (1958).
7. Fritz J. S., Palmer T. A.: *Talanta* 9, 393 (1962).
8. Schubert J., Lindenbaum A., Westfall W.: *J. Phys. Chem.* 62, 390 (1958).
9. Maynes A. D.: *Anal. Chim. Acta* 32, 211 (1965).
10. Alimarin I. P., Chinchevich E. P.: *Zavod. Lab.* 22, 1276 (1956).
11. Šimek M.: *diese Zeitschrift* 38, 2908 (1973).
12. Kubáň V., Havel J.: *Chem. Listy* 68, 429 (1974).
13. Šimek M.: *Chem. Zvesti* 28, 349 (1974).

Übersetzt von K. Grundfest.