

## 212. Anionenwirkung auf Ca-Na-Gleichgewichte an Kationenaustauschern.

### 9. Mitteilung über Ionenaustauscher<sup>1)</sup>

von H. Deuel, K. Hutschneker, E. Stutz und J. C. Frederiks.

(4. IX. 57.)

Beim Kationenaustausch hat die Art der Anionen in der Aussenlösung auf das Gleichgewicht im allgemeinen keinen oder nur einen geringen Einfluss<sup>2)</sup>. Anionen, die mit den austauschbaren Kationen Komplexe bilden, beeinflussen dagegen die Kationenverteilung zwischen Kationenaustauscher und Lösung stark. So lassen sich mit komplexbildenden Anionen Kationen trennen (Komplexelutionsverfahren). Andererseits kann mit Ionenaustauschern das Komplexbildungsvermögen von Anionen untersucht werden<sup>3)</sup>.

Im folgenden wird über die Gleichgewichte folgender Systeme berichtet: Kationenaustauscher: *Dowex 50* (vernetzte Polystyrolsulfonsäure) und mit Formaldehyd vernetzte Pektinsäure<sup>4)</sup>. Austauschbare Kationen:  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$ . Anionen in Lösung: Acetat,  $\beta$ -Indolylacetat, Citrat, Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) und Polystyrolsulfonat.

Bei den graphischen Darstellungen der Gleichgewichtskurven  $\bar{X}_{\text{Ca}} = f(X_{\text{Ca}})$  bedeutet  $\bar{X}_{\text{Ca}}$  den Äquivalentbruch von  $\text{Ca}^{2+}$  am Kationenaustauscher und  $X_{\text{Ca}}$  den Äquivalentbruch von  $\text{Ca}^{2+}$  in der Lösung. Bei der Diskussion der Kurven wird jeweils die Kurve für Acetat mit der höchsten Ca-Selektivität als Vergleichsbasis genommen. Die Zahlen in Klammern unter den Fig. entsprechen den pH-Werten der Gleichgewichtslösungen. Bei den Versuchen mit ÄDTA nehmen die pH-Werte mit steigendem  $X_{\text{Ca}}$  ab.

Die in Fig. 1 dargestellten Gleichgewichtskurven zeigen den Einfluss der verschiedenen Anionen auf die Ca-Beladung von stark saurem *Dowex 50*. Indolylacetat und noch stärker Citrat erniedrigen diese im Vergleich zu Acetat. Bemerkenswert ist, dass ÄDTA die Ca-Selektivität weniger als Citrat herabsetzt, also weniger komplexbildend wirkt. Diese geringe Wirkung von ÄDTA ist wohl auf das tiefe pH der Lösung zurückzuführen. Bekanntlich sinkt ja die Stabilität der Ca-Komplexe des ÄDTA stark mit sinkendem pH<sup>5)</sup>. Bei allen Versuchen mit ÄDTA bei pH unter ca. 7 muss berücksichtigt werden,

<sup>1)</sup> 8. Mitteilung: P. Keller & H. Deuel, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde, im Druck.

<sup>2)</sup> T. R. E. Kressman & J. Kitchener, J. chem. Soc. **1949**, 1190, 1201.

<sup>3)</sup> Zusammenfassungen: J. Schubert, Ann. Rev. physic. Chemistry **5**, 413 (1954); H. C. Thomas & G. R. Frysinger, ibid. **7**, 137 (1956).

<sup>4)</sup> H. Deuel, Helv. **30**, 1269 (1947); H. Deuel, K. Hutschneker & J. Solms, Z. Elektrochem. **57**, 172 (1953); K. Hutschneker, Diss. ETH., Zürich 1955.

<sup>5)</sup> G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration, Stuttgart 1955, S. 4.

dass es sich in Wirklichkeit um Systeme mit drei austauschbaren Kationen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{H}^+$ ) handelt, das  $\text{H}^+$  in der graphischen Darstellung jedoch nicht berücksichtigt wird.

Fig. 2 zeigt die Kurven, die mit dem gleichen Harz aber mit zehnfacher Konzentration der Aussenlösung erhalten wurden. Die Selektivität des Harzes für das zweiwertige  $\text{Ca}^{2+}$  gegenüber dem einwertigen  $\text{Na}^+$  ist kleiner, wie nach dem *Donnan*-Gleichgewicht zu erwarten ist<sup>6)</sup>. Besonders Citrat vermindert die Ca-Selektivität stark. Die Ca-Selektivität des Harzes wird auch durch Polystyrolsulfonat gegenüber Acetat etwas vermindert. Da die Sulfonsäuregruppen nicht komplexbildend wirken, ist die Wirkung des Polystyrolsulfonates wohl auf die polymere Struktur dieses Anions zurückzuführen.

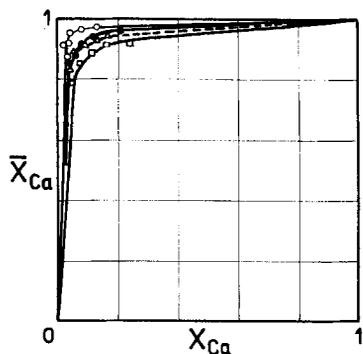


Fig. 1.

$\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ -Gleichgewichte an *Dowex 50*.  
0,002-n. Anion bzw. 0,001-m. ÄDTA.

- Acetat (7,4)
- Indolylacetat (7,4)
- Citrat (7,4)
- △ ÄDTA (4,6 → 4,2)

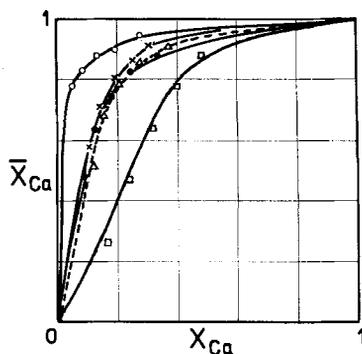


Fig. 2.

$\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ -Gleichgewichte an *Dowex 50*.  
0,02-n. Anion bzw. 0,01-m. ÄDTA.

- Acetat (7,4)
- Indolylacetat (7,4)
- Citrat (7,4)
- △ ÄDTA (4,0 → 3,6)
- × Polystyrolsulfonat (7)

Die Versuche der Fig. 2 wurden wiederholt, jedoch in 0,02-n.  $\text{NaOH}$  (Fig. 3). Die Kurven für Acetat und Indolylacetat sind gegenüber den früheren Versuchen wenig verschieden. Citrat wirkt etwas weniger Ca-entziehend als vorher. Dies muss darauf zurückgeführt werden, dass in der Lösung neben dem komplexbildenden Citrat noch  $\text{OH}^-$  vorhanden ist. ÄDTA hingegen senkt bei diesem hohen pH die Ca-Beladung des Harzes sehr stark. Die mit ÄDTA gefundene S-förmige Kurve ist analog zu den früher mit bifunktionellen Harzen gefundenen Kurven<sup>7)</sup>, jedoch handelt es sich hier gleichsam um eine bifunktionelle Aussenlösung. Der untere Teil der Kurve – kleine Selektivität des Harzes für  $\text{Ca}^{2+}$  – zeigt die starke Komplexbildungsfähigkeit der ersten zwei Carboxylgruppen des ÄDTA. Sind alle diese

<sup>6)</sup> Vgl. *K. Hutschneker & H. Deuel*, *Helv.* **39**, 1038 (1956).

<sup>7)</sup> *J.-P. Cornaz & H. Deuel*, *Helv.* **39**, 1227 (1956).

mit  $\text{Ca}^{2+}$  besetzt – in der Lösung also gleichviele Äquivalente  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Na}^+$  – so wirken die dritte und vierte Carboxylgruppe des ÄDTA als gewöhnliche Carboxylgruppen: das Harz zeigt seine übliche hohe Selektivität für  $\text{Ca}^{2+}$  (oberer Teil der Kurve). Ähnliche Resultate wurden beim Austausch  $\text{Ca}^{2+}-\text{NH}_4^+$  und  $\text{Sr}^{2+}-\text{NH}_4^+$  mit Nitrilotriessigsäure an *Dowex 50* gefunden<sup>8)</sup>.

Der Einfluss des pH auf das  $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$ -Gleichgewicht mit ÄDTA als Anion ist nochmals in Fig. 4 dargestellt. Der Kontrollversuch mit doppelter Aussenkonzentration an ÄDTA und ohne NaOH-Zusatz zeigt deutlich, dass diese Effekte den verschiedenen pH-Werten und nicht etwa der durch Hinzufügung der Lauge bedingten Konzentrationserhöhung in der Aussenlösung zuzuschreiben sind.

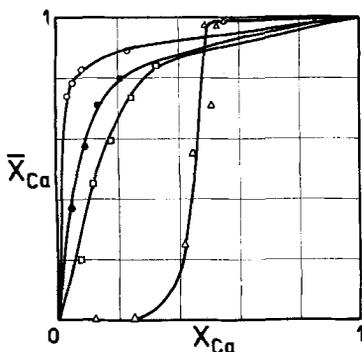


Fig. 3.

$\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$ -Gleichgewicht an *Dowex 50*.

0,02-n. NaOH + 0,02-n. Anion  
bzw. 0,01-m. ÄDTA.

- Acetat (12,1)
- Indolyacetat (12,1)
- Citrat (12,1)
- △ ÄDTA (10,9 → 9,4)

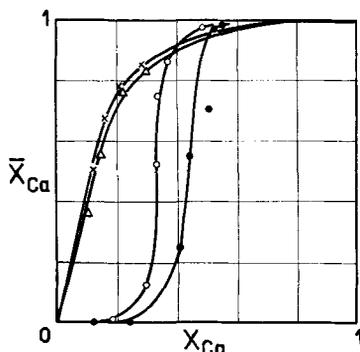


Fig. 4.

$\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$ -Gleichgewichte an *Dowex 50*.

- △ 0,01-m. ÄDTA + 0,00-n. NaOH ( 4,0 → 3,6)
- × 0,02-m. ÄDTA + 0,00-n. NaOH ( 4,0 → 3,6)
- 0,01-m. ÄDTA + 0,01-n. NaOH ( 6,0 → 4,4)
- 0,01-m. ÄDTA + 0,02-n. NaOH (10,9 → 9,4)

Die Versuche mit schwach saurer, vernetzter Pektinsäure ergaben ähnliche Resultate (Fig. 5) wie jene mit dem stark sauren *Dowex 50* (vgl. Fig. 2). Auch hier hält Citrat das  $\text{Ca}^{2+}$  stärker als Indolyacetat in der Lösung zurück und Indolyacetat stärker als Acetat. Im Gegensatz zu den Versuchen mit *Dowex 50* zeigt sich bereits ohne Zusatz von Lauge das grosse Komplexbildungsvermögen des ÄDTA; dies ist auf das höhere pH zurückzuführen. Bei der Komplexbildung des  $\text{Ca}^{2+}$  mit dem ÄDTA wird eine geringe Menge  $\text{H}^+$  frei. Dieses  $\text{H}^+$  geht zum Teil an die schwach saure Pektinsäure, sodass das pH und damit die Stabilität des Ca-Komplexes in der Aussenlösung weniger gesenkt werden als beim stark sauren *Dowex 50*. Zugabe von NaOH (Fig. 6) ergibt auch bei der Pektinsäure eine deutlich verminderte Ca-Beladung bei geringem  $X_{\text{Ca}}$ .

<sup>8)</sup> P. L. Diesing, Diss. ETH., Zürich 1956.

Dass das  $\text{Ca}^{2+}$  den Pektinstoffen durch ÄDTA entzogen werden kann, geht aus verschiedenen Beobachtungen hervor. So lassen sich Pektine mit ÄDTA aus Pflanzen- gewebe extrahieren<sup>9)</sup>, und Ca-Pektat kann mit ÄDTA komplexometrisch titriert werden<sup>10)</sup>. — Die Makromolekeln von Pektinstoffen in der Ca-Form haften stark zusammen<sup>11)</sup>. Beim Übergang in die Na-Form tritt Quellung oder Auflösung ein.

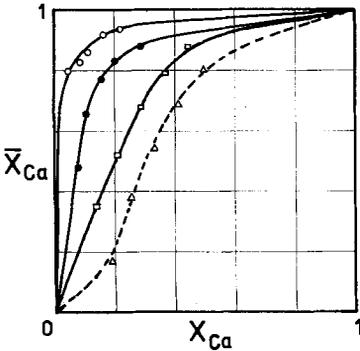


Fig. 5.

$\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^{+}$ -Gleichgewichte an vernetzter Pektinsäure.

0,02-n. Anion bzw. 0,01-m. ÄDTA.

- Acetat (7,4)
- Indolyacetat (7,4)
- Citrat (7,4)
- △ ÄDTA (4,2)

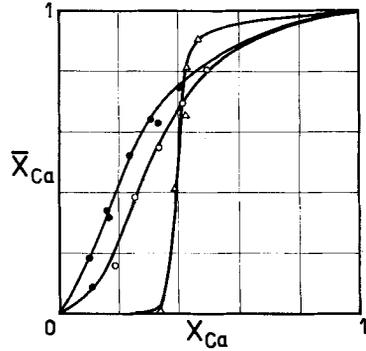


Fig. 6.

$\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^{+}$ -Gleichgewichte an vernetzter Pektinsäure.

- 0,01-m. ÄDTA + 0,00-n. NaOH (4,2)
- 0,02-m. ÄDTA + 0,00-n. NaOH (4,2 → 4,0)
- △ 0,01-m. ÄDTA + 0,01-n. NaOH (6,0 → 5,0)

An der vernetzten Pektinsäure wurden einige Quellungsmessungen ausgeführt (Tab. 1).

Tabelle 1.

Anionenwirkung auf die Quellung von vernetzter Pektinsäure.

Aussenlösung (0,02-n.)		Wasseraufnahme g $\text{H}_2\text{O}$ /g Pektinsäure
Anion	Kationen $\text{Ca}^{++}:\text{Na}^+$ (Äq.-%)	
$\text{Cl}^-$ . . . . .	0:100	12,4
Acetat . . . . .	80: 20	12,4
Indolyacetat . . . . .	80: 20	12,6
Citrat . . . . .	80: 20	12,5
ÄDTA . . . . .	80: 20	13,7
$\text{Cl}^-$ . . . . .	100: 0	14,7

In Tab. 2 sind noch einige Versuche über die Auflösung von un- vernetzten Pektinstoffen, die durch  $\text{CaCl}_2$ -Zusatz ausgeflockt waren,

<sup>9)</sup> R. M. McCready & E. A. McComb, Anal. Chemistry **24**, 1986 (1952).

<sup>10)</sup> G. Jakovliv, Ind. aliment. et agr. (Paris) **69**, 317 (1952); H. Sobue, M. Okubo & S. Kaunami, J. chem. Soc. Japan **57**, 247 (1954).

<sup>11)</sup> R. F. Stuewer, J. phys. Chemistry **42**, 305 (1938); H. Deuel, G. Huber & L. Anyas-Weisz, Helv. **33**, 563 (1950); F. A. Bettelheim & D. H. Volman, J. Polymer Sci. **24**, 485 (1957).

durch verschiedene Na-Salze zusammengestellt. Citrat und ÄDTA bringen die Niederschläge in Lösung, nicht jedoch Acetat und Indolyacetat.

**Tabelle 2.**

Auflösung von mit  $\text{CaCl}_2$  geflochten Pektinstoffen durch Na-Salze.  
Je 6 ml Gesamtvolumen.

Na-Salze	H-Pektin mit 0,025 mÄq.-COOH, geflockt mit 0,070 mÄq. $\text{CaCl}_2$	Na-Pektin mit 0,063 mÄq.-COONa, geflockt mit 0,010 mÄq. $\text{CaCl}_2$
	minimale Menge Na-Salz zur Auflösung, mÄq.	
Acetat . . . . .	(mit 0,2 mÄq. noch geflockt)	(mit 0,2 mÄq. noch geflockt)
Indolyacetat . .	(mit 0,2 mÄq. noch geflockt)	(mit 0,2 mÄq. noch geflockt)
Citrat . . . . .	0,09	0,06
ÄDTA . . . . .	0,09	0,04

Die Versuche sind evtl. von pflanzenphysiologischem Interesse. Durch  $\text{Ca}^{2+}$  wird die pektinhaltige pflanzliche Zellmembran entquollen und verhärtet<sup>12)</sup>. Vielleicht beruht die wachstumsfördernde Wirkung von ÄDTA<sup>13)14)</sup> auf der Entfernung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus der pflanzlichen Zellmembran. Durch im Plasma neu gebildete organische Säuren kann eine Ca-Auswanderung aus den Zellwänden und dadurch ein physiologisches Weichwerden von Geweben hervorgerufen werden<sup>15)</sup>. Indolyacetat kann wohl nur auf indirektem Wege die Zellmembran auflockern<sup>12)13)16)</sup> und damit die Zellstreckung fördern. Indolyacetat könnte nur 7-gliedrige Ca-Chelatringe bilden, die wohl wenig stabil sind und bisher auch nicht nachgewiesen werden konnten<sup>17)</sup>. Schon vor längerer Zeit wurde behauptet, dass Indolyacetat die Quellung von Pektin steigere<sup>16)</sup>. Diese direkte Wirkung konnte jedoch von anderer Seite<sup>19)</sup> nicht beobachtet werden. Nach den hier mitgeteilten Messungen ist die Vorliebe des Indolyacetates für  $\text{Ca}^{2+}$  wenig grösser als die von Acetat. Daher kann Indolyacetat vorläufig kaum als typischer Metall-Chelatbildner bezeichnet werden.

### Experimenteller Teil.

1. Materialien: *Dowex 50* (Dow Chemical Comp., Midland, Mich.), Austauschkapazität 3,7 mÄq./g. — Unvernetztes Polystyrolsulfonsäure, Sulfonierungsgrad 70%, Austauschkapazität 4,4 mÄq./g; das Präparat wurde von Herrn Prof. Dr. R. Signer, Bern, zur Verfügung gestellt. — Vernetzte Pektinsäure, Austauschkapazität 3,7 mÄq./g; 150 g Pektin („Blauband“, *Obipektin AG.*, Bischofszell) wurden mit 1,5 l 40-proz. Formaldehyd und 750 ml konz. HCl gut verrührt, wobei sofort eine feste Masse entstand. Diese wurde 8 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Das unlösliche Gel wurde hierauf in kleine Würfel geschnitten, mit dest. Wasser bis zur Cl-Freiheit gewaschen und gefriergetrocknet. — Unvernetztes Pektin zu 60% mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  verestert (Tab. 2) (Produkt der *Obipektin AG.*, Bischofszell).

<sup>12)</sup> K. Wuhrmann, *Protoplasma* **29**, 361 (1937).

<sup>13)</sup> T. A. Bennet-Clark, in R. L. Wain & F. Wightman, *Plant Growth Substances*, London 1956, S. 284; persönliche Mitteilung.

<sup>14)</sup> L. H. Weinstein, A. N. Meiss, R. L. Uhler & E. R. Purvis, *Nature* **178**, 1188 (1956).

<sup>15)</sup> J. J. Doesburg, *J. Sci. Food Agr.* **8**, 206 (1957).

<sup>16)</sup> R. Cleland & J. Bonner, *Plant Physiol.* **31**, 350 (1956).

<sup>17)</sup> O. V. S. Heath & J. E. Clark, *Nature* **177**, 1118 (1956); **178**, 600 (1956).

<sup>18)</sup> U. Ruge, *Biochem. Z.* **295**, 29 (1937); *Planta* **32**, 571 (1942).

<sup>19)</sup> F. Blank & H. Deuel, *Viertelj. Naturforsch. Ges. Zürich* **88**, 161 (1943).

2. Bestimmung der Gleichgewichte (Fig. 1 bis 6): Die Versuche wurden nach dem gewöhnlichen „batch“-Verfahren bei 20° durchgeführt. Es wurde immer von der Ca-Form der Austauscher ausgegangen; diese wurden durch Perkolat mit einem ca. 10-fachen Überschuss an Ca-Acetat und anschliessendes gründliches Waschen mit CO<sub>2</sub>-freiem dest. Wasser hergestellt. In der Lösung wurde von den Na-Salzen der betreffenden Säuren (vom Dinatrium-ÄDTA) ausgegangen. — 60 mg bis 1 g der Austauscher wurden in Polyäthylflaschen mit 500 ml der 0,002-n. Na-Salzlösungen (0,001-m. ÄDTA) bzw. 50 ml der 0,02-n. Lösungen (0,01-m. ÄDTA) versetzt. Bei den speziell bezeichneten Versuchen wurden zuerst entsprechende Mengen NaOH hinzugefügt. Die Flaschen wurden ca. 6 Tage geschüttelt. Kontrollen ergaben, dass nach dieser Zeit die Gleichgewichte immer eingestellt waren. Die Ca- und Na-Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen wurden flammenphotometrisch mit dem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU, mit Flammenzusatz gemessen und hierauf die Ionenverteilungen berechnet<sup>20</sup>). Es wurden stets auch die pH-Werte gemessen. — In Parallelsätzen wurde die Austauschkapazität von 1 g Austauscher in der Ca-Form durch Überführung mit HCl in die H-Form und anschliessende Titration mit NaOH<sup>20</sup>) bestimmt.

3. Quellungsmessungen (Tab. 1): Zu je 1 g Ca-Pektat wurden je 100 ml einer 0,02-n. (bzw. 0,01-m. ÄDTA) Lösung der entsprechenden Ca- und Na-Salze (20:80 Äq.-%) hinzugefügt und stehengelassen; dies wurde so oft wiederholt, bis die Lösung im Gleichgewicht dem Ca:Na-Verhältnis 20:80 entsprach. Zur Messung der H<sub>2</sub>O-Aufnahme wurde hierauf auf einer Glasfilternutsche filtriert und das gequollene Pektat gewogen. — Zusätzlich wurde die Quellung der Ca- bzw. Na-Pektate in 0,02-n. CaCl<sub>2</sub> bzw. NaCl wie oben gemessen.

4. Auflösungsversuche (Tab. 2): In Reagensgläsern wurden 3 ml H-Pektin- bzw. Na-Pektatlösung und anschliessend zur Ausflockung 1 ml CaCl<sub>2</sub>-Lösung gegeben. Dann wurden je 2 ml Na-Salzlösungen steigender Konzentration zugesetzt. Es wurden die minimalen Na-Salzmengen bestimmt, bei denen gerade völlige Auflösung der Ca-Pektin- bzw. Ca-Pektatniederschläge zu beobachten ist.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der *Eidg. Stiftung zur Förderung schweiz. Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung* ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

#### SUMMARY.

Ca<sup>2+</sup>—Na<sup>+</sup> exchange equilibria between *Dowex 50* or cross-linked pectic acid as cation exchangers and external solutions with different anions have been measured. The Ca<sup>2+</sup> selectivity of the exchangers is decreased by the anions in the following order: acetate,  $\beta$ -indolyl acetate, citrate. Under not to acidic conditions ethylenediamine tetraacetate removes more Ca<sup>2+</sup> from the exchanger than the other anions. S-shaped equilibrium curves are obtained with ethylenediamine tetraacetate, showing the bifunctionality of this anion towards Ca<sup>2+</sup>.

Cross-linked pectic acid swells the more, the higher the Ca<sup>2+</sup> sequestering power of the anion in the external solution. Ca pectate and Ca pectinate precipitates are dissolved by citrate and ethylenediamine tetraacetate, but not by acetate and  $\beta$ -indolyl acetate.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule,  
Zürich.

<sup>20</sup>) J.-P. Cornaz & H. Deuel, *Helv.* **39**, 1220 (1956).