

Bestimmung der Elutionskonstanten verschiedener Metalle an einem Sulfoniumharz

VON KARL BERGER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wird die Messung der Elutionskonstanten von Ni, Mn, Fe(III), Cu, Cd, Zn, Sn(II), Sn(IV), Co und Pb an einem stark basischen Anionenaustauscherharz mit funktionellen Sulfoniumgruppen in salzsaurer Lösung durchgeführt. Das Ergebnis wird mit den Elutionskonstanten verglichen, die von anderen Autoren an Anionenaustauscherharzen mit stickstoffhaltigen Austauschgruppen gemessen wurden.

Einleitung

Die ersten Versuche zur Trennung von Elementen in salzsaurer Lösung gehen auf KRAUS und MOORE¹⁻⁸⁾ zurück. Sie stellten fest, daß die Selektivität der Elemente auf dem Harz stark von der Säurekonzentration abhängt. KRAUS und MOORE verwendeten den stark basischen Anionenaustauscher Dowex-1, einen vernetzten Polystyrolaustauscher mit quaternären Ammoniumgruppen. Als experimentelles Maß für die verschiedenen Kräfte, die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Elemente sind, führten sie die Elutionskonstante E als Größe ein, die einen Vergleich zwischen den Elementen zuläßt. Sie definierten die Elutionskonstante durch die Gleichung $E = d \cdot A/V$, worin d die Wanderung eines Komplexes in Zentimetern bei einem Säulenquerschnitt A und V ml Elutionsmittel bedeutet. Ist d die Säulenlänge und V das zur Elution der ersten Spuren eines Ions erforderliche Elutionsvolumen, so

-
- 1) G. E. MOORE u. K. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5792 (1950).
 - 2) K. A. KRAUS u. G. E. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 9, 2900 (1951).
 - 3) G. E. MOORE u. K. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 843 (1952).
 - 4) K. A. KRAUS u. G. E. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1457, 1460 (1953).
 - 5) K. A. KRAUS, J. physik. Chem. **58**, 11 (1954).
 - 6) K. A. KRAUS u. F. NELSON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 984 (1954).
 - 7) F. NELSON u. K. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5916 (1954).
 - 8) F. NELSON u. K. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 329 (1955).

erhält man die Elutionskonstante. JENTZSCH⁹⁻¹⁷⁾ hat in einer umfangreichen Arbeit die Elutionskonstanten an Wofatit L 150 untersucht, einem Anionenaustauscher auf Kondensationsbasis mit funktionellen Iminogruppen. Der Austausch am Anionenaustauscher setzt voraus, daß die Metalle in salzsaurer Lösung als Anionenkomplexe, d. h. als Chlorokomplexe vorliegen. JENTZSCH versucht die komplexe Natur des gesamten Mechanismus mit Hilfe des MWG zu erklären. Er kommt zu dem Schluß, daß die Bindung der Ionen einmal von dem Selektivitätskoeffizienten K_s , als Ausdruck der Eigenschaften der Komplexe, zum anderen von dem Verteilungskoeffizienten K_D , der speziell die Eigenschaften des Austauschers wiedergibt, abhängt. Damit erklärt er die Abweichungen der Elutionskonstanten gleicher Elemente, die andere Autoren an verschiedenen Harzen festgestellt haben. So weichen auch die Werte, die LISKA¹⁸⁾¹⁹⁾ an dem Austauscher Anex-L erhalten hat, von den Werten der vorgenannten Autoren ab. Demnach hängen die Elutionskonstanten vom Austauschertyp, von der Chlorokomplexkonzentration, der Fließgeschwindigkeit, den Säulendimensionen, der Temperatur und Empfindlichkeit des Tüpfelnachweises ab. Es ist somit nicht möglich, die an einem Harztyp gemessenen Elutionskonstanten auf ein anderes Harz anzuwenden. Die Elutionskonstanten erhalten praktische Bedeutung bei der Trennung verschiedener Metalle mittels Ionenaustauschern. Man kann die Trennmöglichkeiten im voraus quantitativ und qualitativ (wie JENTZSCH gezeigt hat) berechnen. Das empirische Arbeiten, das bei Ionenaustauscherprozessen viel Zeit in Anspruch nimmt, wird dadurch verlassen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Elutionskonstanten wurden nach der Methode von KRAUS und MOORE gemessen, die auch alle anderen Autoren verwendeten. Die verwandten Austauschersäulen waren etwa 30 cm lang und hatten einen Querschnitt von 0,05 cm². Das Harz, mit einer Korngröße von 0,1–0,3 mm, wurde in der Chloridform vorgequollen in die Säule eingetragen und mit Säure der entsprechenden Konzentration durchgespült. Dann wurden die Metalle in unge-

⁹⁾ D. JENTZSCH, *Angew. Chem.* **67**, 713 (1955).

¹⁰⁾ D. JENTZSCH u. I. FROTSCHER, *Z. analyt. Chem.* **144**, 1–16 (1955).

¹¹⁾ D. JENTZSCH u. I. FROTSCHER, *Z. analyt. Chem.* **144**, 17 (1955).

¹²⁾ D. JENTZSCH, *Z. analyt. Chem.* **146** 80–102 (1955).

¹³⁾ D. JENTZSCH u. I. PAWLIK, *Z. analyt. Chem.* **147**, 20–23 (1955).

¹⁴⁾ D. JENTZSCH, *Z. analyt. Chem.* **148**, 321 (1956).

¹⁵⁾ D. JENTZSCH, *Z. analyt. Chem.* **148**, 325 (1956).

¹⁶⁾ D. JENTZSCH, *Z. analyt. Chem.* **150**, 241 (1956).

¹⁷⁾ D. JENTZSCH, *Z. analyt. Chem.* **152**, 134 (1956).

¹⁸⁾ K. LISKA u. L. KLIR, *Chem. listy* **51**, 1547 (1957).

¹⁹⁾ K. LISKA u. L. KLIR, *Coll. czech. chem. comm.* **23**, 438 (1958).

Tabelle 1

An einem Sulfoniumharz gemessene Elutionskonstanten einiger Metalle

Molarität von HCl	Elutionskonstanten							
	Ni	Co	Mn(II)	Pb(II)	Fe(III)	Cu(II)	Cd	Zn
0,01	1,99	1,92	2,00	1,83	2,01	1,98	0,41	1,84
0,1	2,00	1,88	1,95	0,435	2,03	1,96	0,015	1,39
0,5	1,85	1,78	1,87	0,091	1,94	1,71	0,0005	0,063
1	1,98	1,78	1,93	0,045	1,86	1,50	0,0009	0,009
2	1,87	1,74	1,83	0,056	1,45	1,21	0,0015	0,004
3	1,86	1,74	1,77	0,104	1,14	0,82	0,0026	0,005
4	1,76	1,62	1,48	0,186	0,21	0,60	0,004	0,007
5	1,71	1,30	1,60	0,216	0,034	0,28	0,010	0,009
6	1,73	0,915	1,74	0,48	0,007	0,21	0,016	0,012
7	1,76	0,192	1,80	0,74	0,0015	0,23	0,026	0,017
8	1,72	0,068	1,05	0,99	—	0,26	0,049	0,022
9	1,71	0,057	1,06	1,32	—	0,29	0,069	0,030
10	1,76	0,061	1,05	1,45	—	0,33	0,150	0,041
11	1,73	0,078	1,07	1,61	—	0,40	0,29	0,055
12	1,73	0,079	1,03	1,55	—	0,47	0,62	0,083

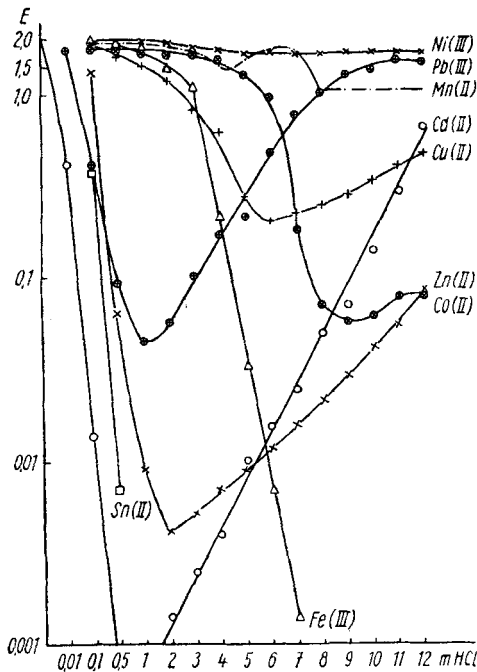


Abb. 1. Elutionskonstanten einiger Metalle in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration. Sulfoniumharz, Körnung: 0,1—0,3 mm, Säulenlänge: etwa 30 cm, Säulenquerschnitt: 0,503 cm³

fähr 1 ml der entsprechenden Säure auf die Austauschersäule gegeben, wobei die Adsorption in der obersten Zone erfolgt. Die Elutionsflüssigkeit wurde bei konstanter Tropfgeschwindigkeit (1 ml/min.cm²) in einem Meßzylinder aufgefangen. Der Nachweis für das Auftreten der ersten Spuren der Elemente in Eluat erfolgte durch geeignete Tüpfelreaktionen. Das zum Tüpfeln verbrauchte Säurevolumen addiert man am Schluß zum Gesamtvolumen. Dabei muß bemerkt werden, daß auf Grund der unterschiedlichen Empfindlichkeit der angewandten Reaktionen, besonders in konzentrierter Säure, die Elutionskonstanten mit unterschiedlichen Fehlern behaftet sind. Es kam in diesem Falle auch nicht so sehr darauf an, Präzisionsmessungen auszuführen, als vielmehr zu untersuchen, wieweit eine nichtstickstoffhaltige stark basische Austauscherguppe sich auf die Adsorption von Chlorokomplexen auswirkt. Die gemessenen Elutionskonstanten am Sulfoniumharz sind in Tab. 1 auf-

geführt. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Elutionskonstanten der Elemente von der Säurekonzentration. Die Elutionskonstanten von Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen(III), Kupfer, Zink, Cadmium, Blei, Zinn(II) und Zinn(IV) wurden in 0,01—12,0 molarer Salzsäure bestimmt.

Die Alkalimetalle, Aluminium und Magnesium sowie Nickel zeigen keine Adsorption an einem Harz mit funktionellen Sulfoniumgruppen. Mangan(II) wird aus ungefähr 8 m Salzsäure schwach adsorbiert. Bei niedriger Säurekonzentration nimmt die Adsorption von Blei(II) stark zu und erreicht bei 1,5 m Salzsäure ihr Maximum. Mit zunehmender Salzsäurekonzentration nimmt die Adsorption dann rasch wieder ab. In rund 9 m Salzsäure hat Blei nur noch eine ganz unbedeutende Adsorption. Kupfer zeigt eine geringe Adsorption bei niedrigen Konzentrationen, die bei etwa 3 m Salzsäure zunimmt und bei einer 6 m Salzsäure ein Maximum erreicht. Danach nimmt die Adsorption schwach ab. Kobalt wird ungefähr ab 6 m Salzsäure stark adsorbiert. Das Maximum liegt hier bei 9 m Salzsäure. Eisen(III) wird bis zu einer 3 m Salzsäurekonzentration wenig adsorbiert. Die Adsorption wächst aber dann mit zunehmender Konzentration sehr schnell an. Bei einer Konzentration von 7 m Salzsäure hat Eisen(III) z. B. die Elutionskonstante $E = 0,0015$. Eisen(III) wird somit sehr stark adsorbiert. Zink wird aus verdünnten Säuren sehr stark komplex an den Austauschere gebunden. Das Maximum wird bei ungefähr 2 m Salzsäure erreicht und nimmt mit zunehmender Säurekonzentration wieder ab. Ähnlich wie Zink verhält sich Cadmium. Dieses wird jedoch bei geringer Konzentration viel stärker gebunden, nimmt aber mit Zunahme der Konzentration wieder viel stärker ab. Zinn(II) wird ebenfalls schon bei 0,5 m Salzsäure äußerst stark gebunden. Diese Adsorption wird vom Zinn(IV) erst bei ungefähr 1 m Salzsäure erreicht.

Die anschließende Tab. 2 zeigt die zur Elution der Elemente an einem Sulfoniumharz notwendigen Säurekonzentrationen. Es ist ersichtlich, daß die Alkalimetalle sowie Aluminium, Magnesium und Nickel unter diesen Bedingungen nicht am Harz adsorbiert werden. Sie werden sofort wieder in allen Säurekonzentrationen eluiert. Blei wird auf Grund seines ausgeprägten Maximums einmal mit 9 m HCl und zum anderen mit 0,01 m HCl eluiert. Mn(II) eluiert bei Behandeln mit 7 m HCl, Co mit 4 m HCl, Fe(III) mit 2 m

Tabelle 2

Übersicht über die Eluierbarkeit von Metallionen in Salzsäure an einem Sulfoniumharzaustauscher

HCl-Molarität	12	9	7	4	2	1	0,1	0,01	dest. Wasser
Alkalien	×								
Mg, Al	×								
Ni	×								
Pb		×						×	
Mn(II)			×						
Co				×					
Fe(III)					×				
Cu(II)						×			
Sn(IV)							×		
Zn								×	
Cd									×

× = höchste Säurekonzentration, bei welcher die Elution der jeweiligen Ionen erfolgt.

HCl, Cu mit 1 m HCl, Sn(IV) mit 0,1 m HCl und Zn mit 0,01 m HCl. Cd kann mit dest. Wasser eluiert werden.

Ein Vergleich der bisher veröffentlichten Elutionskonstanten zeigt beträchtliche Unterschiede für Harze mit verschiedenen stickstoffhaltigen Ankergruppen. Diese Unterschiede sind besonders groß zwischen Polymerisations- und Kondensationsharzen, wahrscheinlich weil letztere keine genau definierten Austauschgruppen enthalten. Dagegen zeigt die Abhängigkeit der Elutionskonstanten von der Säurekonzentration bei diesen Harzen einen ähnlichen Kurvenverlauf. Tabelle 3 zeigt einen Vergleich der Adsorptionsmaxima einiger Metalle an verschiedenen Harzen, wie sie von den jeweiligen Autoren gefunden wurden. Die Werte der Säurekonzentration sind teilweise nur auf $\pm 0,5$ m genau angegeben. Zum Vergleich wurden auch die Werte herangezogen, die kein ausgeprägtes Maximum darstellen, sondern nur eine ganz geringe Zu- oder Abnahme der Adsorption zeigen. Die Adsorptionsmaxima stimmen bei den Harzen Dowex-1 und dem Sulfoniumharz im ganzen Bereich gut überein.

Tabelle 3

Adsorptionsmaxima der Metalle Blei, Zink, Cadmium, Kupfer, Kobalt und Mangan in salzsaurer Lösung an verschiedenen Harzen

Element	Molarität der Salzsäure			
	JENTSCH (9-17) (Wofatit L 150)	KRAUS u. MOORE ¹⁻⁸) (Dowex-1)	LISKA (19) (Anex-L)	eigene Werte (Sulfoniumharz)
Zn	2	2	2	2
Cd	8	—	0,5	0,5
Cu	8	6,5	10,5	6,0
Co	9	9	9,5	9
Mn	10	10,5	10	8-12
Pb	kein Max.	1,5	1,5	1,5

Experimenteller Teil

Reagenzien und Apparatur

Es wurde ein stark basischer Sulfoniumharzaustauscher, hergestellt durch Umsatz von chlormethyliertem vernetztem Polystyrol mit Dimethylsulfid, und Metallchloride von analytischer Reinheit verwendet. Salzsäure p. A. wurde von Schwermetallspuren durch Filtration am Sulfoniumaustauscher, das destillierte Wasser durch Filtration über ein Mischbett (Merk V) gereinigt. Die Messung der Elutionskonstanten wurde an Säulen durchgeführt mit einem Querschnitt von 0,50 cm² und einer Länge von ungefähr 30 cm.

Vorbereitung des Austauschers

Den Austauscher mit der Korgröße 0,1-0,3 mm läßt man zunächst 24 Stunden in Wasser vorquellen, um ihn dann luftfrei in die Austauschersäule zu überführen, welche

am unteren Ende mit einer eingeschmolzenen Glasfritte versehen ist. Die Zulaufgeschwindigkeit wurde mittels einer MARIOTTschen Flasche konstant gehalten.

Messung der Elutionskonstanten

Die Elutionskonstante ist das Verhältnis des Ionenaustauschervolumens zum Volumen der Eluierflüssigkeit. Der umgekehrte Wert dieser Konstanten gibt also die Menge der Eluierflüssigkeit an, welche bis zum Durchbruch der ersten Spuren des adsorbierten Ions erforderlich ist, und wird auf 1 ml des Austauschers bezogen. Die Elutionskonstante ist von der Korngröße und dem Austauschertypus abhängig und sogar von einer Charge zur anderen unterschiedlich. Deshalb wurden sämtliche Versuche unter Anwendung eines Ionenaustauschers aus derselben Charge durchgeführt. Vor der Metalladsorption wurde das Harz mit der entsprechenden Salzsäure in die Chloridform gebracht und danach meist 30 mg der verschiedenen Metalle in der obersten Zone adsorbiert. Die Metallchloride wurden dann in einem möglichst kleinen Volumen der entsprechenden Salzsäure gelöst. Nach der Metalladsorption wird das Volumen der Austauscherschicht festgestellt und dann die Elution mittels Chlorwasserstoffsäure derselben Molarität durchgeführt. Die Fließgeschwindigkeit betrug 1 ml/cm²min. Geeignete Reaktionen dienen zum Nachweis der einzelnen Ionen um Eluat (Tab. 4). Sowie im Eluat die ersten Spuren der Metall-

Tabelle 4
Nachweisreaktionen der verschiedenen Ionen
bei der Messung der Elutionskonstanten

Ion	Reagens	Medium
Fe ⁺⁺⁺	NH ₄ SCN	sauer
Ni ⁺⁺	Dimethylglyoxim	Stark ammoniakalisch
Cu ⁺⁺	Rubeanwasserstoff	Schwach sauer
Pb ⁺⁺	Ammoniumsulfid	ammoniakalisch
Co ⁺⁺	α -Nitroso- α -naphtol	schwach sauer
Mn ⁺⁺	Benzidin	alkalisch
Cd ⁺⁺	Dithizon	stark alkalisch
Zn ⁺⁺	Dithizon	Schwach sauer
Sn ⁺⁺	Ammoniummolybdat	sauer
Sn ⁺⁺	H ₂ S	sauer

ionen auftraten, wurde das Volumen der verbrauchten Eluierflüssigkeit ermittelt. Die Messungen wurden in 0,01–12 m Salzsäure für die Ionen Nickel, Mangan, Kobalt, Kupfer, Zink, Eisen, Blei, Cadmium und Zinn durchgeführt.

Dresden, A 20, Max-Klinger-Straße 7.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Februar 1960.