

CHROM. 9155

AUSTAUSCHER MIT MONOBENZOKRYPTAND K[2_B.2.2.] ALS ANKERGRUPPE

E. BLASIUS und P. G. MAURER

Fachrichtung Anorganische Analytik und Radiochemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen am 2. März 1976)

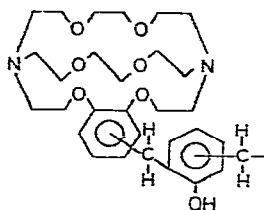
SUMMARY

Exchangers with monobenzocryptate K[2_B.2.2.] as anchor group

The capacity of the thermally and chemically very resistant exchanger with monobenzocryptate K[2_B.2.2.] as anchor group is 1.2 mmol/g of air-dried resin. This exchanger shows different selectivities for several alkali metal salts. Separations of alkali chlorides are described.

EINLEITUNG

Über den Einbau von Kronenverbindungen^{1,2} und Kryptanden^{2,3} als Ankergruppen in Kondensations- bzw. Polymerisationsharze wurde schon berichtet. In der vorliegenden Arbeit werden die Eigenschaften und Anwendungen des Austauschers mit K[2_B.2.2.] als Ankergruppe näher untersucht.



EXPERIMENTELLES

Bestimmungsverfahren

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten werden 250 mg lufttrockener Austauscher in ein Kunststoffgefäß von ca. 20 ml Inhalt eingewogen. Hinzu pipettiert man 5 ml einer Lösung, die 0.05 Mol/l der betrachteten Verbindung enthält. Nach dem Verschliessen des Gefäßes wird auf einer Eigenbauschüttelmaschine mit 15 rpm bei Zimmertemperatur 24 h geschüttelt. Anschliessend ermittelt man die

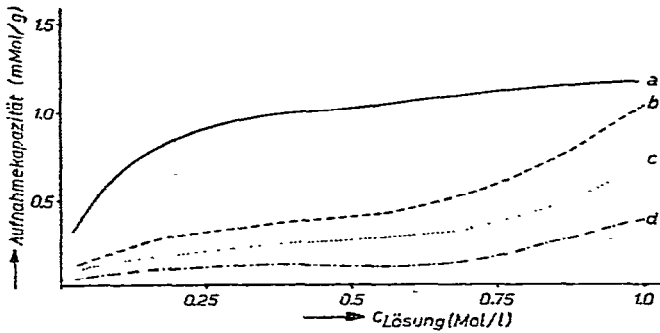


Fig. 1. Beladungskurven. (a) KSCN in reinem Methanol; (b) KSCN in wässriger Lösung; (c) KCl in wässriger Lösung; (d) NaCl in wässriger Lösung.

Konzentration des Kations bzw. des dazugehörigen Anions in der Lösung. Hierzu giesst man den Inhalt des Gefässes über ein trockenes Faltenfilter und entnimmt dem Filtrat sofort dreimal je 1 ml, die analysiert werden.

Alkaliionen werden flammenphotometrisch bzw. über die Halogenide nach Volhard titrimetrisch bestimmt. Die Beladungskapazität wird sinngemäss mit 500 mg Austauscher und 10 ml der entsprechenden Salzlösung, die zeitliche Einstellung der Gleichgewichte bei gleichen Bedingungen mit einer Konzentration von 1 Mol/l des Salzes ermittelt.

Trennungen

Eine Kolbenpumpe M 80 (Serva, Heidelberg, B.R.D.) mit verschiedenen Pumpleistungsstufen drückt das Elutionsmittel durch die Glasdrucksäule (Serva). Sie ist mit dem Austauscher gefüllt, den man vorher 2 h in einer Achatkugelmühle pulverisiert hat. Als Detektor dient das Differentialrefraktometer Multiref 901 (Optilab, Vällingby, Schweden) gekoppelt mit einem Schreiber Kompensograph III (Serva). Als Bezugslösung wird das reine Lösungsmittel verwendet.

Die Säulenbedingungen waren: Säulenhöhe, 30 cm; Säuleninnendurchmesser,

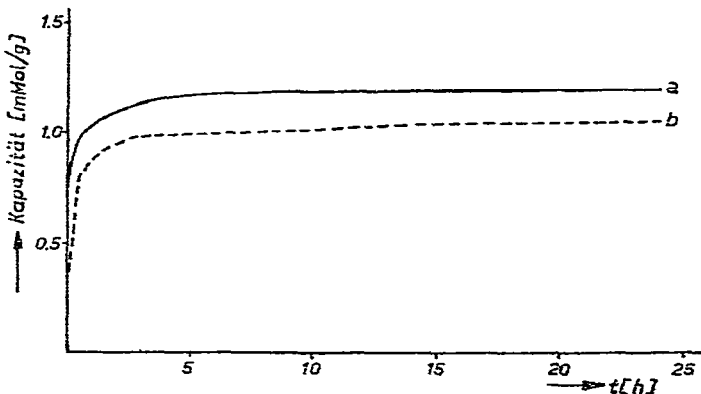


Fig. 2. Zeitliche Gleichgewichtseinstellung von KSCN (1 M). (a) In Methanol; (b) in Wasser.

TABELLE I

VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN α DER HALOGENIDE UND THIOCYANATE DER ELEMENTE DER ERSTEN HAUPTGRUPPE DES PSE IN METHANOL UND WASSER

Kation	Methanol				Wasser			
	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	SCN ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	SCN ⁻
Li ⁺	0.03	0.08	0.12	0.08	0.01	0.04	0.11	0.10
Na ⁺	0.25	0.39	0.50	0.47	0.07	0.10	0.16	0.16
K ⁺	0.57	0.68	0.69	0.70	0.11	0.14	0.18	0.18
Rb ⁺	0.41	0.42	0.53	—	0.07	0.08	0.15	—
Cs ⁺	0.28	0.34	0.47	—	0.03	0.06	0.10	—

0.32 cm; Harzbettvolumen, 2.0 ml; Arbeitsdruck, ca. 3 atü; Fördervolumen, 20–40 ml/h; Probevolumen, 10–100 μ l.

ERGEBNISSE

Beladungskurven und zeitliche Einstellung der Gleichgewichte

In methanolischer KSCN-Lösung erreicht der Austauscher seine maximale Kapazität von 1.2 mMol/g lufttrockenem Austauscher. In Wasser ist die Aufnahme von Salzen geringer (Fig. 1). Ursache für diese Erscheinung ist die langsamere Gleichgewichtseinstellung und grössere Abhängigkeit von der Konzentration des aufzunehmenden Salzes.

Fig. 2 zeigt die zeitliche Einstellung der Gleichgewichte in Methanol und Wasser für KSCN. In methanolischer Lösung wird innerhalb 10 min über 80% der Kapazität des Austauschers ausgenutzt. In Wasser benötigt man hierzu bei gleicher Konzentration des aufzunehmenden Salzes die doppelte Zeit.

Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren

Untersuchungen über die Lage der Gleichgewichte werden mit Salzen der Alkali-elemente durchgeführt. Tabelle I gibt die Ergebnisse der Untersuchungen in Wasser und Methanol in Form der Verteilungskoeffizienten α und Tabelle II der Trennfaktoren β wieder (Mittelwerte von je drei Bestimmungen). Die Verteilungskoeffizienten sind in Wasser wesentlich geringer als in Methanol. Die Auswertung

TABELLE II

TRENNFAKTOREN β DER HALOGENIDE UND THIOCYANATE DER ELEMENTE DER ERSTEN HAUPTGRUPPE DES PSE IN METHANOL UND WASSER *

Kation	Methanol				Wasser			
	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	SCN ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	SCN ⁻
Li ⁺	19.0	8.5	6.0	9.0	11.0	3.6	1.6	1.8
Na ⁺	2.3	1.8	1.3	1.5	1.6	1.4	1.2	1.2
K ⁺	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Rb ⁺	1.4	1.6	1.1	—	1.6	1.8	1.2	—
Cs ⁺	2.0	2.0	1.5	—	3.6	2.3	1.8	—

* Bezogen auf K⁺.

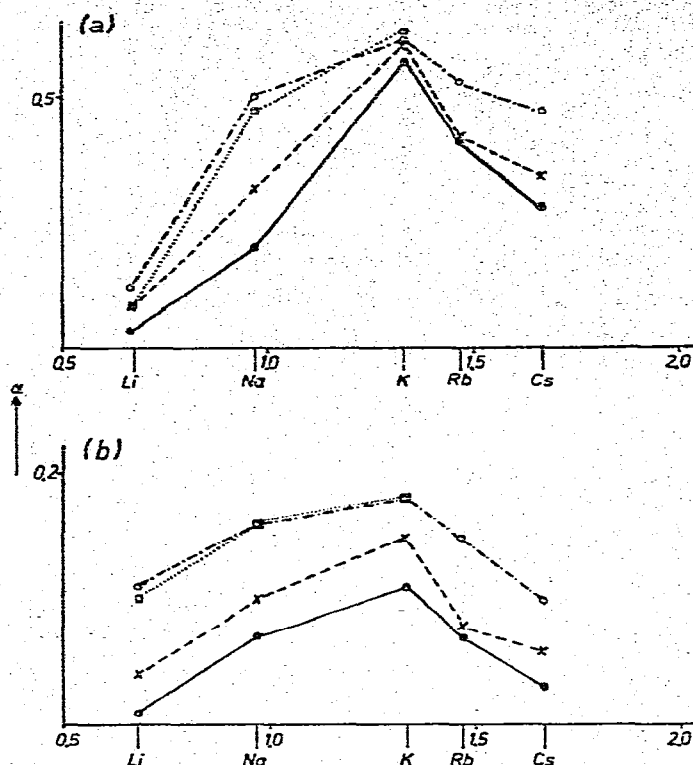


Fig. 3. Verteilungskoeffizienten der Alkalihalogenide und -thiocyanate in Methanol und Wasser in Abhängigkeit von den Ionenradien. (a) In Methanol; (b) in Wasser. ●—●, Cl^- ; ×---×, Br^- ; ○-.-○, J^- ; □...□, SCN^- .

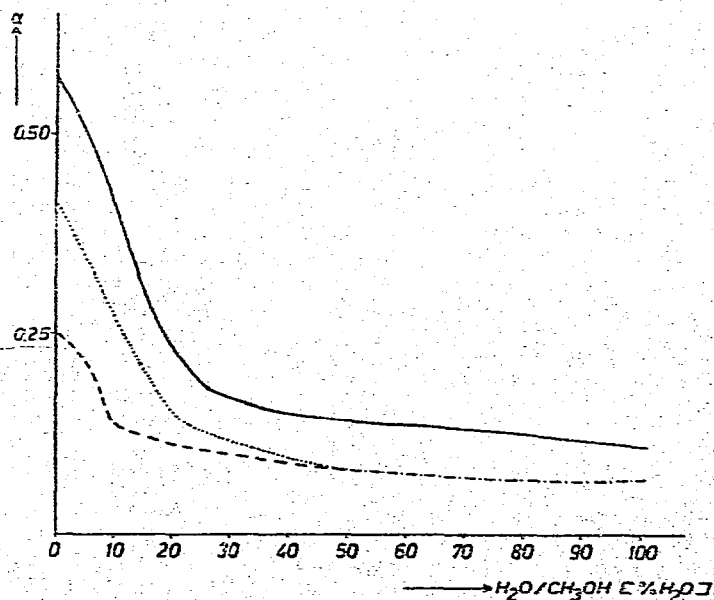


Fig. 4. Verteilungskoeffizienten α in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Methanol-Wasser. —, KCl; ·····, RbCl; ---, NaCl.

der Trennfaktoren verdeutlicht jedoch, dass Trennungen der Alkalisalze mit Methanol und auch mit Wasser möglich sind.

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom Ionenradius der Kationen gibt Fig. 3 wieder. Die Kurven zeigen gleichfalls die grosse Abhängigkeit der Salzaufnahme vom Anion. Leicht polarisierbare Anionen bewirken eine leichtere bzw. grössere Aufnahme des entsprechenden Kations. Die Maxima der Kurven in Fig. 3 liegen jeweils bei den K^+ -Salzen, wie dies auch aus den Eigenschaften des monomeren Kryptanden⁴ hervorgeht. Die grössten Verteilungskoeffizienten haben $KSCN$ bzw. KJ sowohl in Methanol als auch in Wasser.

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten α vom Mischungsverhältnis Wasser-Methanol ist erheblich (Fig. 4). Die Verteilungskoeffizienten von $NaCl$, KCl und $RbCl$ werden mit zunehmendem Wassergehalt wesentlich kleiner, wobei zwischen 0–10% keine grossen Änderungen zu bemerken sind. Mit Salzen der Erdalkalielemente treten, obwohl auch hier die Eigenschaften des monomeren Kryptanden⁴ gute

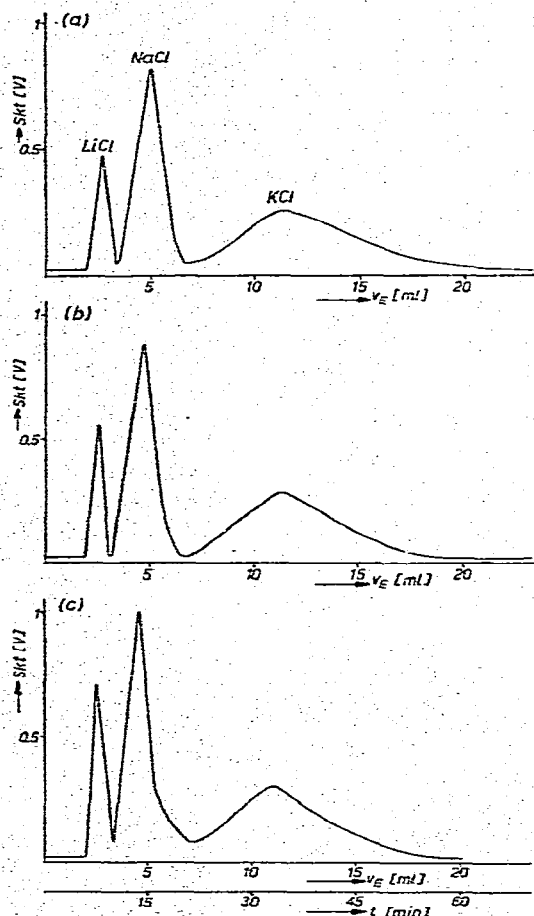


Fig. 5. Trennung von 0.06 mg $LiCl$, 0.35 mg $NaCl$ und 0.80 mg KCl durch Elution mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen und einer Durchflussgeschwindigkeit von 20 ml/h. (a) 25°; (b) 40°; (c) 50°. $Skt[V]$ = Skalenteile Schreiberausschlag in Volt.

Trennergebnisse versprechen, nur kleine Verteilungskoeffizienten auf. Die Aufnahme an Erdalkalitionen ist in Methanol wie auch in Wasser zu gering. Messungen der zeitlichen Gleichgewichtseinstellung von Sr^{2+} bzw. Ba^{2+} weisen darauf hin, dass durch den Einfluss der zweifach positiven Ladung und der stabileren Solvathüllen die Einstellung der Gleichgewichte zu langsam ist.

Trennungen von Kationen der Alkali-elemente

Der Austauscher kann zur Trennung von Alkalitionen untereinander durch Elution mit Wasser eingesetzt werden. Mit Methanol als Elutionsmittel erzielt man ebenfalls gute Ergebnisse, doch sind die Elutionsvolumina zu gross und daher auch die Trennzeiten zu lang.

Fig. 5 zeigt die Trennung von $\text{LiCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$ bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 20 ml/h bei 25°, 40° und 50°. Vollständige Trennung mit einem Total-elutionsvolumen von 20 ml Wasser wird innerhalb 1 h bei 40° erhalten. Bei 50° nimmt die Trennleistung des Austauschers wieder ab. Die Kationen erreichen zwar schneller ihre Gleichgewichtseinstellung, doch gleichzeitig wird die Elution durch die Temperaturerhöhung des Elutionsmittels beschleunigt. Ein analoges Ergebnis wird auch bei der Trennung von $\text{CsCl}/\text{RbCl}/\text{KCl}$ erzielt.

Allgemein sollte eine schwach saure Reaktion des Elutionsmittels vermieden werden, denn nach längerer Zeit zeigt der Austauscher aufgrund der Protonierung des Stickstoffs an der Ankergruppe schlechtere Trennleistung. In diesem Fall muss der Austauscher mit einer wässrigen 0.1 M Triäthanolaminlösung regeneriert werden. Mit Hilfe von Eichmessungen kann auch eine quantitative Auswertung der Elutionskurven erfolgen. Weiterhin haben Vorversuche gezeigt, dass Halogenid- bzw. Pseudohalogenidionen bei gleichem Alkalitionen getrennt und Salzkonvertierungen vorgenommen werden können.

ZUSAMMENFASSUNG

Der thermisch und chemisch stabile Austauscher mit Monobenzokryptand $\text{K}[2_{\text{B}}, 2.2.]$ als Ankergruppe besitzt eine Kapazität von 1.2 mMol/g lufttrockenem Harz. Er weist unterschiedliche Selektivitäten für die verschiedenen Salze der Alkali-elemente auf. Trennungen der Alkalichloride untereinander werden beschrieben.

DANK

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg.

LITERATUR

- 1 E. Blasius, W. Adrien, K.-P. Janzen und G. Klautke, *J. Chromatogr.*, 96 (1974) 89.
- 2 E. Blasius und K.-P. Janzen, *Chem.-Ing.-Tech.*, 47 (1975) 594.
- 3 E. Blasius und P. G. Maurer, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- 4 B. Dietrich, J. M. Lehn und J. P. Sauvage, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1973) 15.