

CHROM. 9181

DAS VERHALTEN VON RHENIUM(VII) AN SEPHADEX G-10

H. M. ORTNER und H. DALMONEGO

Metallwerk Plansee AG & Co. KG., A-6600 Reutte, Tirol (Österreich)

(Eingegangen am 4. März 1976)

SUMMARY

Behaviour of rhenium(VII) on Sephadex G-10

The elution behaviour of 10^{-1} – 10^{-4} M solutions of ammonium perrhenate on Sephadex G-10 columns was investigated in a pH interval of 7–12. Rhenium(VII) was observed to be adsorbed to the dextran gel according to anti-Langmuir isotherms at pH 7–10, i.e., the sorption is more pronounced at higher concentrations. Still stronger sorption was found at pH 12 due to the elevated hydroxyl group content of the gel at this pH value. Reproducibility of elution profiles was optimal at pH 10.

EINLEITUNG

In einer vorherigen Arbeit wurden erste Untersuchungen zum Verhalten von Ammoniumperrhenatlösungen an dem am engsten vernetzten Dextrangel Sephadex G-10 durchgeführt¹. Dabei wurde ein von den Isopolysäurebildnern Vanadin(V)², Molybdän(VI)³ und Wolfram(VI)^{4,5} abweichendes Verhalten des Rhenium(VII) im schwach sauren bis alkalischen Bereich festgestellt.

Bereits bei pH 10 wird eine 0.1 M Ammoniumperrhenatlösung mit beträchtlicher Verzögerung und einem K_r -Wert von 4.53 eluiert. Dabei tritt schwache Bartbildung auf, was auf eine Sorptionsisotherme des Anti-Langmuir Typs schließen lässt. Gestalt und Position der Elutionsbande bleiben bis in den schwach sauren Bereich unverändert. Bei pH 3 ist anstelle der Bartbildung schwache Schwanzbildung zu beobachten und bei pH 2 und darunter tritt eine noch stärkere Verzögerung auf. Auch die Ausbeuten sinken stark ab. Dieses Phänomen ist auf die von den Isopolysäurebildnern hier bekannte Chelatkomplexbildung mit der Gelmatrix zurückzuführen, welche bei Rhenium erst im stärker sauren Medium einsetzt. In vorliegender Arbeit soll nun das Rhenium(VII)-Verhalten im neutralen und alkalischen Bereich näher untersucht werden.

EXPERIMENTELLES

Geräte und quantitative Bestimmungsmethoden

Zur Säulenchromatographie wurde eine Säule K 16/100 (Innendurchmesser 1.60 cm; Länge 100 cm) der Firma Pharmacia (Uppsala, Schweden) sowie eine

peristaltische Pumpe 4912A und ein Fraktionssammler LKB 7000 Ultro Rac, beide von LKB (Bromma, Schweden) verwendet.

Zur röntgenfluoreszenzspektrometrischen Rheniumbestimmung stand ein Philips Sequenzspektrometer PW 1220/C zur Verfügung. Die Messungen wurden unter folgenden Messparametern durchgeführt: Goldröhre, 50 kV, 40 mA; PVC-Probenbehälter mit Boden aus 6 μm Mylarfolie und mit Deckel; LiF(200)-Kristall; feiner Kollimator (Lamellenabstand 160 μm); Zählzeit 20 oder 40 sec; Messungen an der Rhenium $L\alpha_1$ -Linie in 1. Ordnung mit Proportional- und Szintillationszähler in Serie; automatische Impulshöhen diskriminierung durch Kristallabschwächer für LiF(200) und festes Fenster. Rheniumkonzentrationen zwischen 10^{-3} – 10^{-5} M wurden photometrisch mit α -Furildioxim bei 532 nm erfasst⁶.

Rheniumkonzentrationen unter 10^{-5} M wurden durch γ -Aktivitätsmessungen der mit ^{186}Re markierten Lösungen bestimmt. Diese Messungen wurden mit einem 1.75 \times 2 Zoll NaI(Tl)-Bohrlochkristall in Halterung Philips PW 4313 mit Photomultiplier und Bleiabschirmung PW 4356 und in Verbindung mit einem Philips PW 4520 Standard Analogue Unit sowie einem PW 4630 Standard Digital Unit durchgeführt. Messung im Bereich des 137 keV-Peaks bei 946.50 V, Abschwächung 2¹, Schwelle 30 Potentiometereinheiten und 17% Fenster.

Materialien

Sephadex G-10 (fine) wurde von Pharmacia (Uppsala, Schweden) bezogen, Ammoniumperrenat von H. C. Starck (Goslar, B.R.D.). Alle anderen Reagenzien waren z.A. Reagenzien von Merck (Darmstadt, B.R.D.).

Herstellung der Perrhenataufgabelösungen

NH_4ReO_4 wurde in Wasser gelöst. Die pH-Einstellung für pH 8–10 erfolgte mit Ammoniak, für pH 11–12 mit Natronlauge.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit bei pH 10 (Tabelle I, Versuche Nr. 1–5)

Zunächst wurde der Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit auf das Elutionsprofil 0.1 M bzw. 0.01 M Perrhenatlösungen bei pH 10 untersucht. Der Einfluss variierender Durchflussgeschwindigkeiten ist gering. Bei 0.01 M Lösungen ist die K_d -Wert Vorverschiebung von 3.80 auf 3.45 bei Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit von 25 auf 50 ml/h \cdot cm² deutlicher als für 0.1 M Lösungen (Vorverschiebung von 4.84 auf 4.72). Es fällt auf, dass 0.01 M Lösungen mit wesentlich niedrigeren K_d -Werten und mit ausgeprägterer Bartbildung eluiert werden als 0.1 M Lösungen. Daher wurde als nächstes die Konzentrationsabhängigkeit des Elutionsverhaltens untersucht.

Konzentrationsabhängigkeit des Elutionsverhaltens bei pH 10 (Tabelle I, Versuche Nr. 2, 4, 6–9)

In Fig. 1 sind die Elutionsprofile der entsprechenden Versuche dargestellt. Das Elutionsprofil für 0.05 M Lösungen ist mit dem für 0.1 M Lösungen praktisch identisch. Lediglich die Peakbreite ist etwas geringer. Dieses Profil ist der Übersichtlichkeit halber nicht in Fig. 1 enthalten.

TABELLE I

SÄULENCHROMATOGRAPHISCHE VERSUCHE ZUM VERHALTEN VON RHENIUM(VII) AUF SEPHADEX G-10

Abkürzungen und Erläuterungen: Nr. = Versuchsnummer; Konz. = Aufgabekonzentration; pH = pH-Wert der Aufgabelösung und der Elutionslösung; Fig. = das Elutionsprofil ist in Fig. ... abgebildet; Gesamtausbeute = Angabe in % der Aufgabemenge, gemessen bis ... ml Elutionsvolumen; Peak, ml = Angabe des Peakelutionsvolumenbereiches; Durchflusgeschwindigkeit, Angabe in ml/h sowie in ml/h·cm². Sämtliche Versuche wurden bei Zimmertemperatur (20–24°) durchgeführt. Säulenbett: 1.60 × 90 cm (= 180 ml); Zwischenkornvolumen der Säule, v₀ = 68.4 ml; inneres Gelvolumen der Säule, v_i = 43.2 ml; Aufgabe- und Fraktionsvolumen jeweils 5.0 ml. Die pH-Einstellung des Elutionsmittels erfolgte mit Ammoniak für pH 10, mit Natronlauge für pH 11 und 12; für Versuche bei pH 7 wurde demineralisiertes Wasser als Elutionsmittel verwendet.

Nr.	Konz. (M)	pH	Fig. Nr.	Gesamtausbeute		Peak ml	K _r -Wert	Durchflusgeschwindigkeit		Bemerkungen
				%	ml			ml/h	ml/h cm ²	
<i>Einfluss variierender Durchflusgeschwindigkeit für 0.1 M und 0.01 M Lösungen bei pH 10</i>										
1	0.1	10.0	—	98	320	275–280	4.84	30	15	Bartbildung
2	0.1	10.0	1	99	320	275–280	4.84	50	25	Bartbildung
3	0.1	10.0	—	100	320	270–275	4.72	100	50	Bartbildung; Peak etwas vorverschoben
4	0.01	10.0	1	100	250	230–235	3.80	50	25	starke Bartbildung
5	0.01	10.0	—	98	250	215–220	3.45	100	50	starke Bartbildung; Peak etwas vorverschoben
<i>Konzentrationsabhängigkeit des Elutionsverhaltens bei pH 10</i>										
6	0.05	10.0	—	98	300	275–280	4.84	60	30	Elutionsprofil mit dem von Nr. 1 und 2 fast identisch
7	0.005	10.0	1	99	220	200–205	3.10	50	25	leichte Bartbildung
8	0.001	10.0	1	100	205	145–150	1.83	60	30	Peak symmetrisch
9	0.0001	10.0	1	100	170	110–115	1.02	60	30	Peak symmetrisch
<i>Konzentrationsabhängigkeit des Elutionsverhaltens bei pH 7</i>										
10	0.1	7.0	2	99	300	275–280	4.84	60	30	Bartbildung ab 90 ml
11	0.05	7.0	2	93	320	285–290	5.07	60	30	Bartbildung
12	0.05	7.0	—	95	320	290–295	5.19	60	30	
13	0.01	7.0	2	94	320	285–290	5.07	60	30	starke Bartbildung
14	0.01	7.0	—	92	350	290–295	5.19	60	30	starke Bartbildung
15	0.01	7.0	—	90	350	285–290	5.07	60	30	starke Bartbildung
16	0.005	7.0	2	99	300	275–285	4.84	60	30	starke Bartbildung
17	0.001	7.0	2	98	200	140–145	1.72	60	30	Peak weitgehend symmetrisch
18	0.0001	7.0	2	95	200	155–160	2.06	60	30	Peak symmetrisch
<i>Elutionsverhalten im stärker basischen Bereich</i>										
19	0.1	11.0	—	100	300	275–280	4.84	60	30	Bartbildung; Profil mit Nr. 2 und 10 praktisch identisch
20	0.05	11.0	—	98	350	267.5– 272.5	4.67	60	30	keine Bartbildung, schwaches Tailing
21	0.05	11.0	—	96	350	280–285	4.96	60	30	schwaches Tailing
22	0.01	11.0	—	97	300	252.5– 257.5	4.32	60	30	Peak symmetrisch
23	0.1	12.0	—	—	—	>350	>6.5	30	15	Elutionsschwierig- keiten durch Gel- quellung; starke Elutionsverzögerung

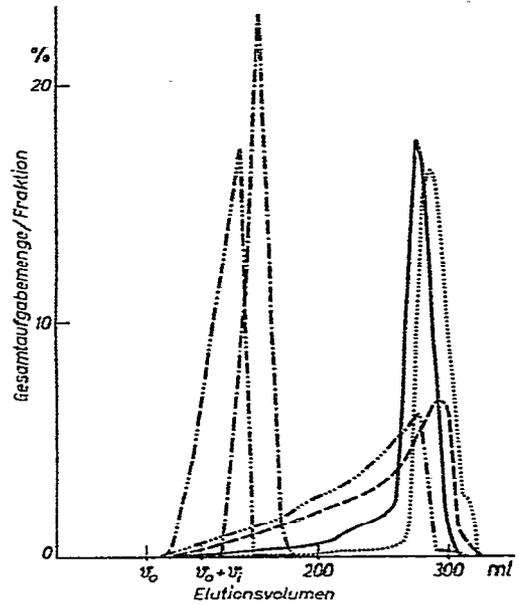
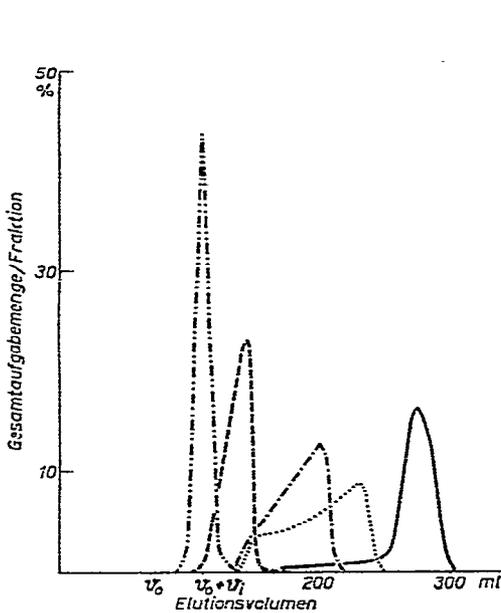


Fig. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Elutionsverhaltens von Ammoniumpererrhenatlösungen auf Sephadex G-10 bei pH 10.0. Durchflussgeschwindigkeit: 25–30 ml/h·cm²; Zimmertemperatur. —, 0.1 M (Versuch Nr. 2, Tabelle I); ·····, 0.01 M (Versuch Nr. 4, Tabelle I); - - - - -, 0.005 M (Versuch Nr. 7, Tabelle I); - - - - -, 0.001 M (Versuch Nr. 8, Tabelle I); - · - · - ·, 0.0001 M (Versuch Nr. 9, Tabelle I). v_0 = Zwischenkornvolumen der Säule; $v_0 + v_1$ = Elutionsvolumen für eine Substanz mit völlig gleichmässiger Verteilung auf mobile und Gelphase.

Fig. 2. Konzentrationsabhängigkeit des Elutionsverhaltens von Ammoniumpererrhenatlösungen auf Sephadex G-10 bei pH 7.0. Durchflussgeschwindigkeit: 30 ml/h cm²; Zimmertemperatur. —, 0.1 M (Versuch Nr. 10, Tabelle I); ·····, 0.05 M (Versuch Nr. 11, Tabelle I); - - - - -, 0.01 M (Versuch Nr. 13, Tabelle I); - · - · - ·, 0.005 M (Versuch Nr. 16, Tabelle I); - - - - -, 0.001 M (Versuch Nr. 17, Tabelle I); - · - · - ·, 0.0001 M (Versuch Nr. 18, Tabelle I).

Die Sorptionstendenz nimmt mit sinkender Rheniumkonzentration ab. Für 10^{-4} M Lösungen entspricht das Peakelutionsvolumen schliesslich genau dem Wert $v_0 + v_1$ für völlig gleichmässige Verteilung auf innere Gelphase und äussere, mobile Phase. Ganz deutlich handelt es sich also um eine Sorption nach dem relativ selten auftretenden Anti-Langmuir Typ: bei hoher Aufgabekonzentration tritt deutliche Bartbildung bei hohem K_d -Wert auf, bei sinkender Aufgabekonzentration wandert das Peakelutionsvolumen nach vorn und die Bartbildung wird geringer. Eigentümlicherweise verläuft die Sorption des Perchloratanions, welches ähnlich gebaut ist wie das Perrhenatanion, nach dem Langmuir Typ⁷. Auch die Chelatkomplexbildung von Oxoionen an Dextrangelen verläuft wie die meisten Sorptionseffekte nach Langmuir-Isothermen. Eine befriedigende Erklärung für das abnormale Verhalten des Perrhenatanions konnte bislang noch nicht gefunden werden. Vielleicht handelt es sich um eine relativ schwache Komplexbildung, deren Dissoziationskonstante für die niedrigsten untersuchten Konzentrationen mit K_d -Werten um 1.0 bereits überschritten ist.

Konzentrationsabhängigkeit des Elutionsverhaltens bei pH 7 (Tabelle I, Versuche Nr. 10–18)

In Fig. 2 sind Elutionsprofile entsprechender Versuche dargestellt. Die Tendenz zur K_d -Wert Erniedrigung mit sinkender Aufgabekonzentration bleibt im Neutralbereich erhalten, die Sorption verläuft auch hier nach dem Anti-Langmuir-Typ. Die Reproduzierbarkeit der Elutionsprofile ist hier im absolut ungepufferten System (Elution mit demineralisiertem Wasser) erwartungsgemäss schlechter als bei pH 10 (vgl. die K_d -Wertschwankungen für Vers. Nr. 11 und 12, Vers. Nr. 12–14, sowie die K_d -Wertverschiebung 10^{-3} – 10^{-4} M Lösungen von 1.72 auf 2.06). Die K_d -Werte für 0.1–0.005 M Lösungen liegen alle zwischen 4.84 und 5.19. Dies und die im Vergleich zu pH 10 deutlich höheren K_d -Werte für 10^{-3} und 10^{-4} M Lösungen deutet darauf hin, dass der Sorptionsverlauf nach einer Anti-Langmuir Isotherme bei pH 7 weniger ausgeprägt ist als bei pH 10. Die etwas schwankenden Ausbeuten für 0.05 und 0.01 M Lösungen sind auf messtechnische Probleme infolge der niedrigen Gehalte pro Eluatfraktion (starke Bartbildung) zurückzuführen (vgl. Fig. 2).

Elutionsverhalten im stärker basischen Bereich (Tabelle I, Versuche Nr. 19–23)

Das Elutionsprofil für 0.1 M Lösungen bei pH 11 entspricht vollkommen den Profilen bei pH 10 und pH 7. Bei hohen Aufgabekonzentrationen bleibt demnach im pH-Bereich 7–11 das Elutionsprofil konstant. Dies geht auch aus den in Tabelle II übersichtlich tabellierten K_d -Werten deutlich hervor. Bei pH 12 tritt hingegen bereits für 0.1 M Lösungen beträchtliche Elutionsverzögerung ein. Da Sephadex G-10 jedoch bei diesem pH-Wert bereits stark quillt, dies zu Elutionsschwierigkeiten führt, und überdies die Gefahr einer Schädigung der Gelmatrix besteht, wurde von weiteren Versuchen bei pH 12 abgesehen. Auch die Anzahl der Versuche bei pH 11 wurde aus dem letzteren Grund niedrig gehalten. Nachdem Hydroxylionen mit Kohlenhydraten Komplexe zu bilden imstande sind und NaOH bzw. KOH an Dextrangelen verzögert eluiert werden (z.B. mit K_d -Werten von 2.2 resp. 2.3 auf Sephadex G-25⁸), dürfte die ausgeprägte Elutionsverzögerung von Perrhenatlösungen bei pH 12 auf den erhöhten Hydroxylgruppengehalt von Dextrangelen bei diesem pH-Wert zurückzuführen sein. Dies deutet wieder darauf hin, dass die Rheniumsorption prinzipiell an den Gelhydroxylgruppen stattfindet. Im Gegensatz zu den Elutionsprofilen bei pH 10 und 7 tritt bei Elution 0.05 M Rheniumlösungen bei pH 11 keine Bartbildung, sondern leichtes Tailing auf, die K_d -Werte unterscheiden sich nicht von jenen für 0.05 M Lösungen bei pH 10 (vgl. Tabelle II).

Für 0.01 M Lösungen liegen wieder die K_d -Werte bei pH 7 höher als bei pH 10 und 11 (vgl. Tabelle II). Der niedrigste K_d -Wert für pH 10 deutet auf einen Elutionsverlauf nach einer besonders ausgeprägten Anti-Langmuir-Isotherme bei diesem pH-Wert hin. Dies geht auch aus einem K_d -Wert Vergleich bei pH 7 und 10 für 0.005–0.0001 M Lösungen hervor, wobei noch zu bedenken ist, dass bei pH 7 die K_d -Werte nicht so streng reproduzierbar sind wie bei pH 10.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das Elutionsverhalten 10^{-1} – 10^{-4} M Ammoniumperrhenatlösungen auf Sephadex G-10 Säulen im pH-Bereich 7–12 untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Rhenium(VII)-Sorptions im pH-Bereich 7–10 nach Anti-Langmuir-Isothermen

TABELLE II

K_d -WERT ABHÄNGIGKEIT ÄQUIMOLARER PERRHENATLÖSUNGEN VOM pH-WERT
Bei einer Durchflussgeschwindigkeit von 25–30 ml/h cm².

M	pH-Wert	K_d -Wert	Bemerkungen
0.1	7.0	4.84	K_d -Wert zwischen pH 7 und 11 vom pH-Wert unabhängig
0.1	10.0	4.84	
0.1	11.0	4.84	
0.1	12.0	> 6.5	
0.05	7.0	5.07	K_d -Werte bei pH 7 gegenüber pH 10 und 11 etwas erhöht
0.05	7.0	5.19	
0.05	10.0	4.84	
0.05	11.0	4.67	
0.05	11.0	4.96	
0.01	7.0	5.07	K_d -Werte bei pH 7 gegenüber pH 10 und 11 deutlich höher. Auch bei pH 11 höher als bei pH 10
0.01	7.0	5.19	
0.01	7.0	5.07	
0.01	10.0	3.80	
0.01	11.0	4.32	
0.005	7.0	4.84	Deutliche Diskrepanz; K_d -Wert bei pH 7 höher
0.005	10.0	3.10	
0.001	7.0	1.72	
0.001	10.0	1.83	
0.0001	7.0	2.06	Deutliche Diskrepanz
0.0001	10.0	1.02	

verläuft, d.h. die Sorption ist bei höheren Konzentrationen ausgeprägter als bei niedrigeren. Bei pH 12 tritt starke Sorption durch den bei diesem pH-Wert erhöhten Hydroxylgruppengehalt des Gels ein. Beste Reproduzierbarkeit der Elutionsprofile wurde bei pH 10 beobachtet.

LITERATUR

- 1 H. M. Ortner, *J. Chromatogr.*, 107 (1975) 335.
- 2 H. M. Ortner und H. Dalmonego, *J. Chromatogr.*, 89 (1974) 287.
- 3 H. M. Ortner und H. Dalmonego, *J. Chromatogr.*, 107 (1975) 341.
- 4 H. M. Ortner, H. Krainer und H. Dalmonego, *J. Chromatogr.*, 82 (1973) 249.
- 5 H. M. Ortner, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 162.
- 6 O. G. Koch und G. A. Koch-Dedic, *Handbuch der Spurenanalyse*, Band 2, Springer, Berlin, 1974.
- 7 T. Ogata, N. Yoza und S. Ohashi, *J. Chromatogr.*, 58 (1971) 267.
- 8 B. Gelotte, *J. Chromatogr.*, 3 (1960) 330.