

Über die Aufnahme von Äthylendiamintetraessigsäure durch Kationenaustauscher

(Kurze Mitteilung)

Von

T. Schönfeld und Christina Friedmann

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-chemischen Institut
der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. September 1960)

In Verbindung mit Untersuchungen über radiochemische Trennungen an Kationenaustauschersäulen durch Elution mit Äthylendiamin-tetraessigsäure in saurem Milieu ($[H^+] > 0,001 \text{ Mol/l}$) wurde von uns im Bereich $[H^+] = 0,01$ bis $2,0 \text{ Mol/l}$ mit zunehmender Säurekonzentration eine starke Zunahme der Löslichkeit der Äthylendiamin-tetraessigsäure (ÄDTE, H_4Y) beobachtet. Es war naheliegend, diese Erscheinung auf Protonenanzalagerung an die ÄDTE, d. h. auf die Bildung von H_5Y^+ bzw. H_6Y^{2+} in den Lösungen zurückzuführen; für H_6Y^{2+} ergibt sich z. B. zwangsläufig die Formel $[(HOOC \cdot CH_2)NH(CH_2)_2NH(CH_2 \cdot COOH)_2]^{2+}$. Wie wir später erfuhren¹, war die gleiche Beobachtung vor uns von M. T. Beck gemacht worden. Sie ist von ihm in einer inzwischen erschienenen Veröffentlichung² mitgeteilt worden, in der aus der Löslichkeitskurve Werte für die Dissoziationskonstanten von H_5Y^+ und H_6Y^{2+} berechnet werden und in der einige Konsequenzen dieser Erscheinung diskutiert werden.

Auf Grund der Feststellung, daß in saurem Milieu kationische Formen der ÄDTE auftreten, war zu erwarten, daß Kationenaustauscher, die sich in einem solchen Milieu befinden, eine merkliche ÄDTE-Aufnahme zeigen. Wir haben daher die Aufnahme von ÄDTE aus sauren Lösungen durch einen Kationenaustauscher untersucht.

Gewogene Mengen Dowex 50 X 8, 200—400 mesh, in der H-Form (0,05—0,5 g) wurden in Erlenmeyerkolben in salpetersauren Lösungen

¹ Persönliche Mitteilungen von G. Schwarzenbach und M. T. Beck.

² M. T. Beck und S. Görög, Acta Chim. Acad. Sci. Hungar. **22**, 159 (1960).

bekannten ÄDTE-Gehaltes (25–50 ml, ÄDTE-Konzentration = $[Y_t]_0 = 1 - 10 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) suspendiert und 1–2 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Gleichgewichtskonzentration an ÄDTE $[Y_t]$ wurde dann ermittelt. Alle Bestimmungen von ÄDTE-Konzentrationen erfolgten durch Titration mit saurer Wismutlösung ($\sim 0,005$ Mol/l) und Brenzcatechinviolett als Indikator ($\text{pH} = 2-3$, Einstellung mit NH_3)³. Aus den Konzentrationswerten wurde der Verteilungskoeffizient der ÄDTE (D), d. h. das Verhältnis der Konzentrationen in Austauscher und Lösung ($[Y_t]_R$ bzw. $[Y_t]$) rechnet:

$$D = \frac{[Y_t]_R}{[Y_t]} = \frac{[Y_t]_0 - [Y_t]}{[Y_t]} \cdot \frac{v}{w} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}), \quad (1)$$

wobei mit v das Gesamtvolumen (ccm) der Lösung im Versuch und mit w das Gewicht (g) des Austauschers (nach Trocknung über P_2O_5) bezeichnet werden.

Die für D erhaltenen Werte sind aus Abb. 1 ersichtlich, in der auch unsere Werte für die Löslichkeit von ÄDTE in HNO_3 dargestellt werden.

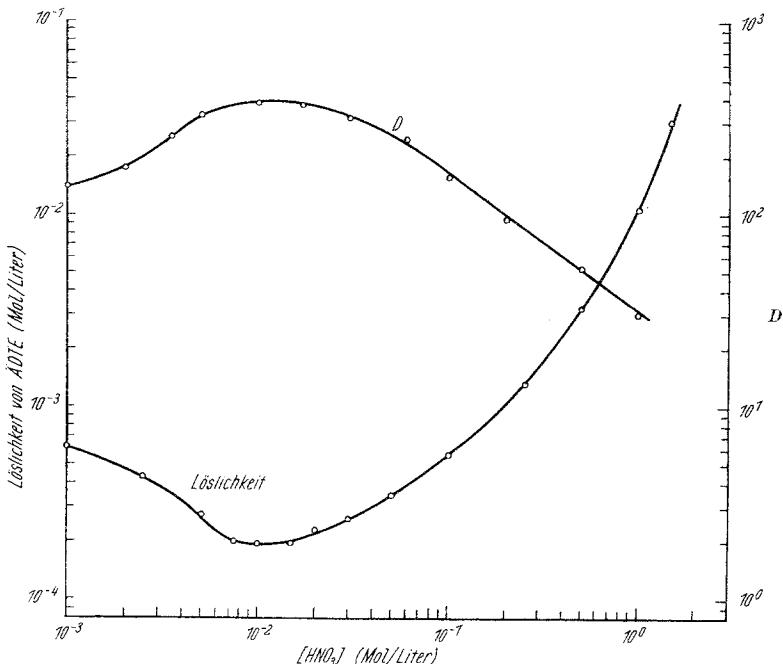


Abb. 1. Aufnahme (D) von ÄDTE durch Dowex 50 X 8 aus salpetersaurer Lösung und Löslichkeit von ÄDTE in HNO_3 (25°C)

³ M. Malat, V. Suk und O. Ryba, Coll. Czech. Chem. Commun. **19**, 258 (1954).

Die Löslichkeitswerte stimmen mit denen von *Beck* und *Görög*² für die Löslichkeit in Perchlorsäure weitgehend überein. Abb. 1 zeigt, daß das Maximum der Aufnahme von ÄDTE durch den Kationenaustauscher (H-Form) bei jener Säurekonzentration auftritt, bei der die Löslichkeit ein Minimum erreicht. Hierfür ergibt sich folgende Erklärung: Das Minimum der Löslichkeit liegt offensichtlich vor, wenn der Anteil der ungeladenen Form an der ÄDTE-Gesamtkonzentration, d. h. das Verhältnis $[H_4Y]/[Y_t]$, den Maximalwert erreicht. Durch Berücksichtigung der Gesetzmäßigkeiten der Aufnahme in den Ionenaustauscher kann aber gezeigt werden, daß sich bei einem Maximum von $[H_4Y]/[Y_t]$ ein Maximum der Aufnahme (D) ergibt. Diese Beziehung läßt sich in einfacher Weise in Analogie zur Betrachtung von *Fronaeus* für die Aufnahme anionischer Komplexe in Anionenaustauscher⁴ ableiten.

Wir betrachten im folgenden den allgemeinen Fall eines Säureanions A^{-a} , das durch Protonenanlagerung die Formen $H_n A^{-(a-n)}$ bildet, wobei n größer als a sein kann, und beschränken uns auf Bedingungen, bei denen die Gesamtkonzentrationen von A in Lösung und im Austauscher, d. h. $[A_t]$ und $[A_t]_R$, gering sind. Bezeichnet man die Größen, die die Austauscherphase betreffen, mit dem Index R , so gilt:

$$D = \frac{[A_t]_R}{[A_t]} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} [H_n A^{-(a-n)}]_R}{\sum_{n=0}^{\infty} [H_n A^{-(a-n)}]}. \quad (2)$$

Durch Einsetzen der Beziehungen

$$\beta_n = \frac{[H_n A^{-(a-n)}]}{[H^+]^n \cdot [A^{-a}]}, \quad (3)$$

also unter Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten, erhält man

$$D = \frac{[A^{-a}]_R \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_{n,R} \cdot [H^+]_R^n \right)}{[A^{-a}] \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \cdot [H^+]^n \right)}, \quad (4)$$

wobei $\beta_{n,R}$ die entsprechenden Konstanten in der Austauscherphase bezeichnet. Die Größen β_n stehen in einfachem Zusammenhang mit den Dissoziationskonstanten. Definiert man diese durch

$$K_n = \frac{[H^+] \cdot [H_{n-1} A^{-(a-n+1)}]}{[H_n A^{-(a-n)}]}, \quad (5)$$

so ergibt sich

$$\beta_n = 1/(K_n \cdot K_{n-1} \dots K_1). \quad (6)$$

⁴ *S. Fronaeus*, Svensk Kemisk Tidskr. **65**, 1 (1953).

Für die ungeladene Form H_aA gilt, daß das Verhältnis der Konzentrationen in Austauscher und Lösung dem *Nernstschen Verteilungssatz* gehorcht:

$$D_0 = [H_aA]_R/[H_aA] = \text{const.} \quad (7)$$

Setzt man nun in Gleichung (4) für die Größen $[A^{-a}]_R$ und $[A^{-a}]$ in entsprechender Weise Gleichungen vom Typ des Ausdrucks (3) ein und berücksichtigt Gleichung (7), so erhält man

$$D = D_0 \frac{[H^+]^a \cdot \beta_a \cdot \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \cdot [H^+]_R^n\right)}{[H^+]_R^a \cdot \beta_{a,R} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \cdot [H^+]_R^n\right)}. \quad (8)$$

Beschränkt man die Betrachtung auf nicht zu hohe Säurekonzentrationen, so kann man in guter Näherung annehmen, daß $[H^+]_R = \text{const.}$, da die Menge an Wasserstoffionen, die zusätzlich zu den auf Grund der Austauschkapazität vorhandenen Wasserstoffionen eindringt, gegenüber den letzteren vernachlässigt werden kann. Dadurch ergibt sich:

$$D = \frac{\text{const. } [H^+]^a}{1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \cdot [H^+]^n}. \quad (9)$$

Nun sei noch einmal die Größe $[H_4Y]/[Y_t]$ oder — allgemeiner — $[H_aA]/[A_t]$ betrachtet. Durch Verwendung der in Gleichung (3) angegebenen Ausdrücke für β_n erhält man:

$$\frac{[H_aA]}{[A_t]} = \frac{\beta_a \cdot [H^+]^a}{1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \cdot [H^+]^n}. \quad (10)$$

Ein Vergleich der Gleichungen (9) und (10) zeigt, daß der Verteilungskoeffizient D dem relativen Anteil an ungeladener Form proportional ist. Daraus folgt, daß das Maximum im Verteilungskoeffizienten bei der gleichen Säurekonzentration wie das Maximum im Anteil an ungeladener Form — und dem damit verbundenen Löslichkeitsminimum — auftreten muß.

Von Interesse ist auch die Beziehung zwischen D und der mittleren Ladungszahl (z) der in Lösung befindlichen Formen von A:

$$\frac{d \log D}{d \log [H^+]} = \frac{-a + \sum_{n=1}^{\infty} (n-a) \cdot \beta_n \cdot [H^+]^n}{1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \cdot [H^+]^n}. \quad (11)$$

Ein Maximum der Aufnahme erfolgt, wenn $d \log D/d \log [H^+] = 0$, d. h. wenn die mittlere Ladungszahl gleich null ist.

Da bei der Ableitung die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt und das Eindringen von Säure in den Austauscher vernachlässigt wurde, gelten Gleichungen (9) und (11) nicht für höhere Säurekonzentrationen. Entsprechende Ausdrücke für solche Säurekonzentrationen können jedoch in Analogie zu den Betrachtungen von *Kraus* und *Nelson*⁵ bzw. von *Marcus* und *Coryell*⁶ gewonnen werden. Die Anwendung solcher Ausdrücke für eine Diskussion des beobachteten Verlaufes von D erfordert Angaben über die Aktivitätskoeffizienten der verschiedenen Formen von ÄDTE und ist daher verhältnismäßig kompliziert. Überlegungen hierzu sollen später mitgeteilt werden.

Abb. 1 zeigt, daß der Verteilungskoeffizient für die Aufnahme von ÄDTE in Kationenaustauscher beträchtliche Werte erreichen kann. Dieses „Verschlucken“ von ÄDTE durch Kationenaustauscher in saurem Milieu muß in verschiedenen Fällen, wie z. B. bei der Vorbereitung von Austauschersäulen für chromatographische Trennungen, im Auge behalten werden.

Der eine von uns (*T. S.*) dankt dem *Dr.-Theodor-Körner-Stiftungsfond* für die Unterstützung seiner Arbeiten durch Zuerkennung eines Förderungspreises 1959.

⁵ *K. A. Kraus* und *F. Nelson*, in „The Structure of Electrolytic Solutions“ (*W. J. Hamer*, Hrsgb.), New York 1959.

⁶ *Y. Marcus* und *C. D. Coryell*, Bull. Res. Council Israel **A 8**, 1 (1959).

Über die Bildung von Milchsäure aus Triosen durch Einwirkung von Säuren

(Kurze, vorläufige Mitteilung)

Von

V. Prey, H. Berbalk und E. Steinbauer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 17. November 1960)

Im Rahmen einer Untersuchung über gefärbte Substanzen in Zuckeraufbereitungssäften und Weißzucker¹ hatten wir auch das Verhalten dieser Stoffe (Kondensationsprodukte aus Kohlehydraten und Aminosäuren) gegen 6n-Salzsäure untersucht und dabei beträchtliche Mengen Milchsäure gefunden. Das Auftreten dieser großen Milchsäuremengen war zunächst überraschend, da bekanntlich aus Hexosen in Gegenwart

¹ *V. Prey*, Zucker **13**, 514 (1960); *V. Prey, E. Steinbauer und H. Berbalk*, Zuckerind. **10**, 300 (1960).