

Beitrag zur Ionenaustauschchromatographie organischer Säuren

J. LEHOTAY und M. TRAITER

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 37 Bratislava*

Eingegangen am 7. Juli 1972

Zur Publikation angenommen am 29. Juni 1973

In dieser Arbeit wird die Trennung der organischen aliphatischen Monocarboxylsäuren C_1-C_6 und der Dicarboxylsäuren C_2-C_7 mittels der Ionenausschluß-Methode an stark sauren Styrol-Divinylbenzol-Kationenaustauschern des Types DOWEX 50W beschrieben. Es wurde der Einfluß der Vernetzung der verwendeten Kationenaustauscher auf die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Volumen-Verteilungskoeffizienten und der Molmasse der untersuchten Säuren verfolgt. Auf Grund thermodynamischer Überlegungen wurde die theoretische, von Hjertén abgeleitete Gleichung der Abhängigkeit $\log K_v$ von der Molmasse der chromatographierten Stoffe umgestaltet.

The separation of the C_1-C_6 monocarboxylic and C_2-C_7 dicarboxylic organic aliphatic acids on strongly acidic styrene-divinylbenzene cation exchangers Dowex 50W by the method of ion exclusion is described. The effect of crosslinking of the used cation exchangers on the relationship between the logarithm of volume partition coefficients and the molecular weight of the studied acids has been investigated. Based on thermodynamic considerations, the theoretical equation of the dependence of $\log K_v$ on molecular weight of the chromatographed substances derived by Hjertén has been adjusted.

Wenn sich der Ionenaustauscher in demselben Zyklus befindet wie die Kationen oder Anionen im Gemisch der betrachteten Stoffe, kann an einem solchen Ionenaustauscher kein Ionenaustausch im klassischen Sinne der Ionenaustauschchromatographie erfolgen. *Wheaton* und *Bauman* [1] sowie *Simpson* und *Wheaton* [2] haben zum ersten mal Theorien über diese Art der Stofftrennung veröffentlicht. Eine Zusammenfassung dieser Theorien mit Anwendungsmöglichkeiten haben *Harlow* und *Morman* [3] unter der Bezeichnung „Ionenausschluß“ beschrieben. Auf Grund dieser Theorien besteht dann die chromatographische Ionenaustauscher-Kolonne im wesentlichen aus drei Phasen: aus einer festen Ionenaustauscher-Struktur, die von einer flüssigen Phase umgeben ist, welche im Inneren der Ionenaustauscher-Körnchen zurückgehalten wird, und aus der äußeren flüssigen Phase. Obwohl man am häufigsten als äußere Phase Wasser verwendet, hat doch das „innere Wasser“ in der Matrix des Ionenaustauschers einen anderen Charakter als das zwischen dem Ionenaustauscher durchfließende Wasser. Die Netzstruktur des Ionenaustauschers stellt auf diese Weise eine halbdurchlässige Membrane zwischen diesen zwei flüssigen Phasen dar. Im Sinne des Membranengleichgewichtes nach Donnan

können manche stark ionisierten Stoffe, wie z. B. starke anorganische und manche organische Säuren, deshalb nicht frei in die Ionenaustauscher-Partikeln eindringen und werden mit den ersten Anteilen des Eluates aus der Kolonne herausgeschwemmt. Wenig ionisierbare Stoffe dagegen, wie z. B. manche höhere organische Säuren, können freier in die innere Sphäre des Ionenaustauschers eindringen und werden deshalb länger in der Säule zurückgehalten.

Die Methode des Ionenausschlusses wurde auch zur Bestimmung mancher organischer Säuren nebeneinander [4] und auch für Spurenanalysen einiger organischer Säuren in siliertem Futter angewendet [5].

Experimenteller Teil

Lösungen und Chemikalien

1. Deionisiertes Wasser, durch Leiten von destilliertem Wasser über eine Anionenaustauscher-Säule mit DOWEX 1 X4, 100–200 mesh im OH⁻-Zyklus und eine Kationenaustauscher-Säule mit DOWEX 50W X4, 100–200 mesh im H⁺-Zyklus hergestellt.

2. Die zu den Prüfungen angewendeten Säuren waren Erzeugnisse des VEB Lachema, Brno, Reinheitsgrad „p. a.“ oder „rein“.

3. Kationenaustauscher DOWEX 50W X4, X8 und X12, 200–400 mesh, Dow Chemical Co., USA.

Apparaturen und Geräte

1. Laboratoriums-Mikropumpe MA-62, Mikrotechna VEB, Prag.

2. Leitfähigkeits-Mikrodurchflußküvette in Brückenschaltung nach *Wickbold* [6].

3. Registrierer-Milivoltmeter, VEB Meßgeräte, Magdeburg.

Kolonnen und experimentelle Bedingungen

Die Trennung der Säuregemische verlief bei 20°C. Es wurde mit Glaskolonnen von 1 × 50 cm mit Verschlüssen nach *Thompson* [7] gearbeitet. Als mobile Phase wurde deionisiertes Wasser verwendet. Die Durchflußgeschwindigkeit der mobilen Phase war von 0,25 bis 0,30 cm³ in der Minute.

Die freien organischen Säuren wurden mittels einer kalibrierten Mikrobürette in Mengen von 40 bis 60 µl eingeschleußt, indem die untersuchte Lösung direkt in einen Polyäthylenschlauch hinter der Deionisierungskolonnen eingespritzt wurde. Die Menge der einzelnen Säuren im eingespritzten Gemisch bewegte sich um 1 µäqu. Das freie (interpartikulare) Volumen der Kolonnen wurde auf Grund des Elutionsvolumens der Chlorwasserstoffsäure [8] ermittelt. Die Detektion der einzelnen Säuren im Eluat wurde kontinuierlich mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Die Leitfähigkeits-Mikrodurchflußzelle wurde aus zwei Kapillaren von 0,6 mm Durchmesser aus rostfreiem Stahl hergestellt, die durch einen kapillaren Polyäthylenschlauch verbunden waren. Die Entfernung beider dieser Elektroden war 1 mm. Die Meßzelle war in Brückenschaltung mit der zweiten Leitfähigkeitszelle, durch welche vor seinem Eintritt in die eigentliche chromatographische Kolonne deionisiertes Wasser geleitet wurde. Die Änderungen der Leitfähigkeit des Eluates im Vergleich zur Leitfähigkeit des deionisierten Wassers wurden mit Hilfe eines registrierenden Milivoltmeters mit dem Bereich von 0–2 mV/25 cm aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

Die experimentell ermittelten Elutionsvolumina der Säuren wurden nach der Methode von Kraus [9] auf Volumen-Verteilungskoeffizienten umgerechnet, um die praktisch gefundenen Werte mit der für den Ionenausschluß umgeformten Gleichung nach Hjert²n [11] zu vergleichen. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit $\log K_v$ von den Molmassen der Säuren ist in Abb. 1 und 2 aufgezeichnet.

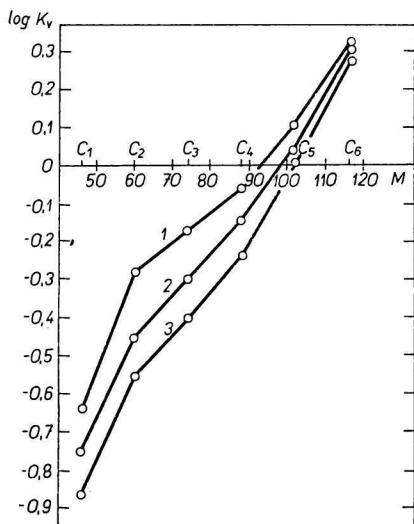


Abb. 1. Abhängigkeit $\log K_v$ von der Molmasse der Monocarboxylsäuren an Styrol-Divinylbenzol-Ionenaustauschern des Types Dowex 50W.
1. X4; 2. X8; 3. X12.

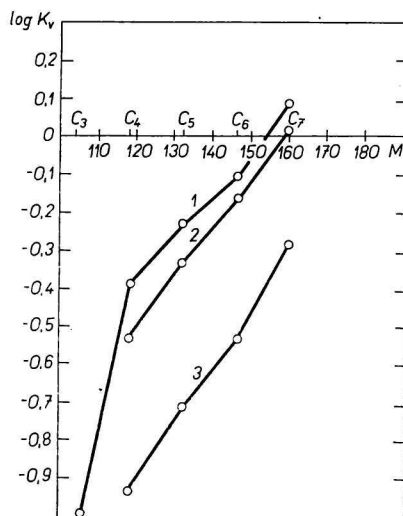


Abb. 2. Abhängigkeit $\log K_v$ von der Molmasse der Dicarboxylsäuren an Styrol-Divinylbenzol-Ionenaustauschern des Types Dowex 50W.
1. X4; 2. X8; 3. X12.

Die Volumen-Verteilungskoeffizienten wurden nach Gleichung [1]

$$K_v = \frac{V_{\max}}{X} - \varepsilon \quad (1)$$

berechnet.

Aus Abb. 1 ($\log K_v = f(M)$) ist ersichtlich, daß man für die homologe Reihe der Monocarboxylsäuren mit den Kohlenstoffzahlen C_2 bis C_4 diese Beziehung für linear halten kann. Der Wert des Verteilungskoeffizienten der Ameisensäure ist kleiner, was aus ihrem pK -Wert hervorgeht. Der Einfluß der Vernetzung des Kationenaustauschers auf das Elutionsvolumen der Ameisensäure ist ebenfalls beachtlich; je stärker der Kationenaustauscher vernetzt ist, d. h. je höher die Ladungsdichte ist, auf die Einheit der Oberfläche berechnet, um so stärker ist die abstoßende Wirkung des Ionenaustauscher-Skelettes auf das HCOO^- -Anion. Der Einfluß der Vernetzung auf die Verteilungskoeffizienten der übrigen Säuren ist geringer und nimmt mit zunehmender Kohlenstoffzahl im Molekül der Säure ab. Im Falle der Kapronsäure ist bereits der Einfluß der Vernetzung

des Kationenaustauschers auf den Verteilungskoeffizienten praktisch zu vernachlässigen, weil dieser schon größer ist als eins, was andererseits auf einen Einsalzungseffekt hinweist. In diesem Falle ist wahrscheinlich die Wechselwirkung der Ladungen zwischen dem Säure-Anion und dem negativ geladenen Skelett des Kationenaustauschers sehr gering, aber die wichtigere Rolle spielt hier die Löslichkeit der Kapronsäure in der inneren Phase des Ionenaustauschers, welche den Ansichten Moore's [10] zufolge manche Eigenschaften organischer Lösungsmittel aufweist (obwohl sie Wasser enthält), was auf die Netzstruktur des Polystyrols zurückzuführen ist, die praktisch die Hälfte der Masse des hydratisierten Gels bildet. Dadurch kann man auch den geringen Einfluß der Vernetzung auch auf andere organische Säuren erklären, deren Verteilungskoeffizient in der Nähe von eins liegt. Eine Änderung der Vernetzung und dadurch auch der Ladungsdichte am Skelett des Kationenaustauschers hat keinen Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten der Oxalsäure, was wiederum durch die zu große Ladung des Oxalsäure-Anions verursacht ist, das auf diese Weise auch bei der geringen Ladungsdichte am Skelett vollkommen abgestoßen wird und nicht in die innere Phase des Ionenaustauschers diffundieren kann.

Die Formen der Elutionskurven für verschiedene Säuren sind verschieden. Die Elutionskurven der Säuren mit kleineren Kohlenstoffzahlen im Molekül weisen eine breitere Stirnseite des Piks auf (besonders die Ameisensäure). In ähnlicher Weise verhalten sich auch Säuren mit größeren Kohlenstoffzahlen (C_5 und C_6), doch die absteigende Seite ihrer Elutionskurven verläuft mäßiger. Diese Erscheinung kann man folgendermaßen erklären: die longitudinale Diffusion der Stoffe durch die chromatographische Kolonne verursacht im allgemeinen eine Verbreiterung der Konzentrationszonen, wodurch die Säurekonzentration an den Rändern der Zone am geringsten ist, wobei aber die relative Konzentration der dissoziierten Moleküle zunimmt. Diese werden deshalb vom Skelett des Ionenaustauschers mehr abgestoßen und deshalb bewegen sich die Randgebiete der Zone schneller durch die Kolonne als ihr mittlerer Teil, wo die Säurekonzentration am größten ist. Deshalb holt der hintere Rand dauernd die Zonenmitte ein, während der vordere Rand rascher fortschreitet.

Die theoretische Abhängigkeit $\log K_v = f(M)$ kann man auf Grund einer thermodynamischen Erwägung ableiten, die Hjertén [11] für den Mechanismus der Trennung von Substanzen an Molekularsieben entwickelt hat. Die resultierende Gleichung, welche die Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten K und den ihn beeinflussenden Faktoren zum Ausdruck bringt, unter der Voraussetzung, daß $Z_s = Z_m = Z$, $A_s = A_m = A$, $v_s = v_m = v$ ist, lautet:

$$RT \ln K = -v[p_s - p_m - (p_s^0 - p_m^0)] - A[\gamma_s - \gamma_m - (\gamma_s^0 - \gamma_m^0)] - \\ - F \cdot Z[\psi_s - \psi_m - (\psi_s^0 - \psi_m^0)] + [E_s - E_m - (E_s^0 - E_m^0)] - RT \ln \frac{f_s}{f_m}. \quad (2)$$

Eine weitere Voraussetzung ist, daß das Partial-Molvolumen unabhängig vom Druck ist.

Die Druckdifferenz zwischen der inneren und der äußeren Phase ist der Quellungsdruck des Ionenaustauschers, der durch die Gleichung

$$(p_s - p_s^0) - (p_m - p_m^0) = \pi \quad (3)$$

definiert ist.

Für niedermolekulare Stoffe in homologen Reihen gilt für die Fläche A von N -Molekülen des Stoffes i

$$A = k'_1 \cdot M. \quad (4)$$

Die Differenz der elektrischen Potentiale ist als Donnan's Potential definiert:

$$(\psi_s - \psi_s^0) - (\psi_m - \psi_m^0) = E_D. \quad (5)$$

Für geringe Konzentrationen kann man das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten für konstant halten

$$\ln \frac{f_s}{f_m} = k_2. \quad (6)$$

Bei der Trennung aliphatischer Säuren in wäßrigem Medium verlaufen sehr wahrscheinlich auch andere Wechselwirkungen, hauptsächlich bei den organischen Säuren C₅ und C₆, die infolge ihrer geringen Wasserlöslichkeit in der inneren Phase des Ionenaustauschers zurückgehalten werden

$$(E_s - E_s^0) - (E_m - E_m^0) = \Delta E. \quad (7)$$

Die Differenz der interfazialen Spannungen für die homologe Reihe kann man in erster Näherung für konstant halten

$$(\gamma_s - \gamma_s^0) - (\gamma_m - \gamma_m^0) = k_1''. \quad (8)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3) bis (8) in die Gleichung (2) bekommen wir:

$$RT \ln K = -v \cdot \pi - k_1' \cdot k_1'' \cdot M - F \cdot Z \cdot E_D + \Delta E - RT \cdot k_2. \quad (9)$$

Durch Separation und Einsetzen: $k_1' \cdot k_1'' = k_1$ bekommt man:

$$\ln K = -\frac{\pi}{RT} \cdot v - \frac{k_1}{RT} \cdot M - \frac{F \cdot Z}{RT} \cdot E_D + \Delta E - k_2. \quad (10)$$

In erster Approximation darf man annehmen, daß für die homologe Reihe das partiale Molvolumen direkt proportional der Molmasse ist:

$$v = \bar{v} \cdot M = k \cdot M.$$

Für Anionen der Monokarboxylsäuren gilt $Z = -1$.

Die Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten K und dem Volumen-Verteilungskoeffizienten K_v ist durch die Gleichung

$$K = K_v \cdot \frac{e}{W \cdot e_n}$$

dargestellt.

Durch Einsetzen der oben angeführten Beziehungen in die Gleichung (10) bekommt man zum Schluß die Beziehung

$$\ln K_v = -\frac{\pi k}{RT} \cdot M - \frac{k_1}{RT} \cdot M + \frac{F}{RT} \cdot E_D + \Delta E - k_2 - \ln \frac{e}{W e_n}. \quad (11)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichung (11) ist eine Funktion der Molmasse und des Quellungsdruckes π , der seinerseits vom Vernetzungsgrad des Ionenaustauschers abhängig ist. Wie aus der Literatur bekannt ist [12], je mehr der Ionenaustauscher vernetzt ist, desto größer ist der Quellungsdruck, wodurch der Wert des ersten Gliedes in Gleichung (11) abnimmt. Deshalb hat theoretisch die Wirkung einer dichteren Vernetzung auf den Verteilungskoeffizienten K eine Abnahme des K -Wertes zur Folge, was auch experimentell bestätigt wurde.

Das zweite Glied in Gleichung (11) enthält größtenteils den Einfluß der Größe des

Moleküls, d. h. den Molekularsiebeffekt, teilweise jedoch auch die Vernetzung des Ionenaustauschers. Der letztere Einfluß ist in der Konstante k_1'' enthalten, deren Wert sich wahrscheinlich unter dem Einfluß der Änderung der Interphasen-Spannung bei verschiedenen Vernetzungsgraden des Ionenaustauschers ändert. Es ist ersichtlich, daß je größer das Molekularvolumen ist, um so kleiner sollte der Verteilungskoeffizient sein. Auf Grund experimentell gefundener K_v -Werte ist jedoch die Reihenfolge nach zunehmender Molmasse umgekehrt. Diese Erscheinung kann man durch Interferenz des dritten und vierten Gliedes der Gleichung (11) erklären, die entgegengesetzte Vorzeichen haben. Der Molekularsiebeffekt macht sich z. B. am meisten bei der Trennung der Valerian- und der Isovalerian-Säure bemerkbar, obzwar die Isosäuren infolge des Induktionseffektes der Methylgruppen weniger dissoziiert sind, aber sie haben einen kleineren Volumen-Verteilungskoeffizienten.

Es muß betont werden, daß die Gleichung (11) nur in erster Näherung gilt und man strebte an, die einzelnen Einflüsse, wie z. B. den Einfluß der sterischen Hinderung und der Vernetzung des Ionenaustauschers auf die Volumen-Verteilungskoeffizienten der angeführten Säuren abzuleiten. Der wichtigste Mangel dieser Gleichung ist der, daß diese Einflüsse getrennt untersucht werden, obzwar andererseits aus der angeführten Gleichung ein positives oder negatives Inkrement zum K_v -Wert unter dem Einfluß der erwähnten Faktoren zu erwarten ist.

Es ist klar, daß z. B. durch eine Änderung der Vernetzung des Ionenaustauschers sich nicht nur das erste und zum Teil das zweite Glied der rechten Seite der Gleichung (11) ändern wird, sondern daß auch die übrigen Glieder, wie z. B. k_2 , bei welchem sich der Wert des inneren Aktivitätskoeffizienten ändern kann. Der Wert des vierten Gliedes der Gleichung (11), ΔE , wird mit zunehmender Kohlenstoffzahl im Molekül der betrachteten Säuren zunehmen, was durch die höhere Sorption dieser Säuren in der inneren Phase des Ionenaustauschers verursacht ist, die — wie schon erwähnt — organischer Natur ist. Daher werden Säuren mit einer größeren Kohlenstoffzahl als 6 bereits irreversibel an den Ionenaustauscher gebunden, da sie in der äußeren Phase, nämlich im Wasser, wenig löslich sind. Adsorptions-Wechselwirkungen, wie *Reichenberg* und *Wall* mathematisch nachgewiesen haben [13], können vernachlässigt werden.

Zum Schluß kann man zusammenfassend sagen, daß bei niederen organischen Säuren bei ihrer Trennung die entscheidende Rolle der Wert des Donnanschen Potentials spielt, bei den Säuren C_4 — C_6 tritt bereits auch die Löslichkeit dieser Säuren in der äußeren und inneren Phase in den Vordergrund, was im vierten Glied der Gleichung (11) inbegriffen ist.

Schlußfolgerung

In der Arbeit wurde der Einfluß der Vernetzung einiger stark sauren Styrol-Divinylbenzol-Kationenaustauscher des Types DOWEX 50W auf die Beziehung zwischen dem Logarithmus der Volumen-Verteilungskoeffizienten der Monocarboxylsäuren C_1 — C_6 und der aliphatischen Dicarboxylsäuren C_2 — C_7 und ihrer Molmasse untersucht. Es wurde gefunden, daß bei der Anwendung eines Kationenaustauschers mit dichterem Vernetzung die Werte der Verteilungskoeffizienten für Säuren mit geringeren Kohlenstoffzahlen im Molekül abnehmen, bei Säuren mit höheren Kohlenstoffzahlen dagegen die Vernetzung des Ionenaustauschers schon keinen beachtenswerten Einfluß mehr ausübt.

Auf Grund thermodynamischer Erwägungen über den Trennungsvorgang der organischen Säuren mit Hilfe der Methode des Ionenausschlusses an Kationenaustauschern wurde die theoretische, von Hjertén für den Ionenausschluß abgeleitete Gleichung modifiziert und diese wurde mit den experimentell gefundenen K_v -Werten verglichen.

Symbole

Index s	Ionenaustauscher-Phase
Index m	mobile Phase
Index 0	Standardzustand
K	Verteilungskoeffizient c_s/c_m
c	Konzentration in mol l^{-1}
K_v	Volumen-Verteilungskoeffizient
v	Partial-Molvolumen
p	Druck
A	Fläche von N -Molekülen
N	Avogadro-Konstante
F	Faraday-Ladung
Z	Ionen-Valenz
E	zur Desorption von N -Molekülen des Stoffes benötigte Energie
E_D	Donnansches Potential
f	Aktivitätskoeffizient
γ	Interphasen-Spannung
ψ	elektrisches Potential
W	Quellungsgrad des Ionenaustauschers (in g Wasser je 1 g Ionenaustauscher ausgedrückt)
ρ	Dichte der äußeren Lösung
ρ_a	Dichte der Ionenaustauscher-Phase (in g trockenen Ionenaustauschers in 1 ml Schicht)
k'_1	Proportionalitätskonstante, charakteristisch für die homologe Reihe
π	Quellungsdruck des Ionenaustauschers
ε	Anteil des freien Kolonnenraumes
X	Gesamtvolumen der Kolonne [cm^3]

Literatur

1. Wheaton, R. M. und Bauman, W. C., *Ind. Eng. Chem.* **45**, 228 (1953).
2. Simpson, D. W. und Wheaton, R. M., *Chem. Eng. Progr.* **45**, 50 (1959).
3. Harlow, G. A. und Morman, D. H., *Anal. Chem.* **36**, 2438 (1964).
4. Czerwiski, W., *Chem. Anal. (Warsaw)* **12**, 597 (1967).
5. Goodman, G. W., Lewis, B. C. und Taylor, A. F., *Talanta* **16**, 807 (1969).
6. Wickbold, A., *Z. Anal. Chem.* **132**, 401 (1951).
7. Thompson, C. M., *Lab. Pract.* **16**, 968 (1967).
8. Sargent, R. und Rieman, W., *Anal. Chim. Acta* **18**, 197 (1958).
9. Kraus, K. A. und Nelson, F., *ASTM, Special Technical Publication*, No. 195, S. 27. Nach Samuelson O., *Měníče iontů v analytické chemii*. (Ionenaustauscher in der analytischen Chemie.) Verlag Státní Nakladatelství technické literatury, Prag 1966.
10. Moore, S. und Stein, W. M., *J. Biol. Chem.* **22**, 817 (1950).
11. Hjertén, S., *J. Chromatogr.* **50**, 189 (1970).
12. Harris, F. E. und Rice, S. A., *J. Chem. Phys.* **24**, 1258 (1956).
13. Reichenberg, D. und Wall, W., *J. Chem. Soc.* **1956**, 3364.

Übersetzt von M. Čiha