

Ionenaustauschgleichgewichte im System: stark saurer Kationenaustauscher—Metallion—*N*-(2-Hydroxyäthyl)iminodiessigsäure

A. MUCHOVÁ, Z. PIKULÍKOVÁ und J. MAJER

*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Komenský-Universität, 832 32 Bratislava*

Eingegangen am 12. März 1981

Es wurden die Verteilungsverhältnisse der Ionen Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ca(II), Mg(II) im System: stark saurer Kationenaustauscher Dowex 50 WX4—Lösung des Mononatriumsalzes der *N*-(2-Hydroxyäthyl)iminodiessigsäure in Abhängigkeit vom pH studiert. Aus den Ergebnissen wurden Schlußfolgerungen über Möglichkeiten einer analytischen Anwendung des studierten Systems bei der Auftrennung von Ionengemischen gezogen.

Partition ratios of Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ca(II), and Mg(II) ions in the system of strong acid cation exchanger Dowex 50 WX4—solution of sodium *N*-(2-hydroxyethyl)iminodiacetate have been studied in dependence on pH. Conclusions have been drawn about the possibilities of analytical use of the system studied for separation of ion pairs.

Были изучены коэффициенты распределения ионов Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ca(II), Mg(II) в системе: сильноокислый катионит Dowex 50 WX4—раствор однозамещенной натриевой соли *N*-(2-гидроксиэтил)иминодиуксусной кислоты в зависимости от pH. По найденным результатам были сделаны заключения о возможностях аналитического использования системы для разделения отдельных паров ионов.

In der Ionenaustauschchromatographie von Metallionen treten neben den üblichen anorganischen und organischen Komplexbildnern im großen Maße Reagenzien vom Typ der Aminopolykarbonsäuren in Erscheinung. Ihre Anwendung blieb allerdings auf kommerziell zugängliche Vertreter dieser Chelatbildner beschränkt. Neben den klassischen Komplexonen NTA [1, 4], EDTA [2—4] und DCTA [5] sind es vor allem HEDTA [4, 6, 7], DTPA [2, 4, 8, 9], die zur ionenaustauschchromatographischen Auftrennung von meist Seltenerdmetallionen aber auch anderer Übergangsmetallionen auf Säulen von überwiegend Kationenaustauschern benutzt wurden. Ihre zum Teil geringe Wasserlöslichkeit machte in einigen Arbeiten [10] die Verwendung von gemischtwäßrigen flüssigen Phasen erforderlich, wodurch die Ionenaustauschprozesse während des Chromatographievorganges von Verteilungsgleichgewichten verdrängt wurden.

An unserem Institut wurde die Bildung von Komplexen der *N*-(2-Hydroxyäthyl)iminodiessigsäure (HIDA), die den Komplexonen strukturell sehr nahe steht, physikalisch-chemisch bereits eingehend studiert [11]. Beim Aufsuchen von Möglichkeiten ihrer analytischen Verwendung erwies sie sich als ausgezeichnetes Reagens zur papierelektrophoretischen Auftrennung von Ionengemischen [12].

Die verhältnismäßig gute Wasserlöslichkeit der HIDA und ihre Fähigkeit zur Bildung von Komplexen mit einem Molverhältnis der reagierenden Bestandteile Reagens:Metallion 1:1 und 2:1 unterschiedlicher Stabilität lassen ihre Anwendung auch in der Ionenaustauschchromatographie zweckmäßig erscheinen. Zur Bestätigung dieser Voraussetzung untersuchten wir den Einfluß dieses Reagens auf die Kationenaustauschgleichgewichte einer Reihe von Metallionen.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Geräte

N-(2-Hydroxyäthyl)iminodiessigsäure wurde durch Kondensation von Äthanolamin mit Monochloressigsäure synthetisiert [13].

Dowex 50 WX4 (100—200 mesh (0,149—0,074 mm), Gegenion H^+ , prakt., Gesamtkapazität 5,02 mmol/g). Der Austauscher wurde auf übliche Weise gereinigt, in die Na^+ -Form überführt, 48 h bei 80°C getrocknet und anschließend im Exsikkator über Phosphorpentoxid aufbewahrt.

Die 0,05 M Stammlösungen der Metallionen Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ca(II) und Mg(II) wurden durch Auflösen ihrer Nitrate in 0,1 M- HNO_3 hergestellt und die Konzentration der entstandenen Lösungen durch komplexometrische Titration kontrolliert.

Die 0,05 M Mononatriumsalzlösung der HIDA wurde durch Auflösen von 8,8579 g HIDA in 50 ml 1 M-NaOH und Ergänzen des Volumens auf 1000 ml mit Wasser hergestellt. Alle benutzten Chemikalien waren analytisch rein.

Die pH-Messungen wurden am Präzisions-pH-Meter (OP-205 Radelkis, Budapest) unter Verwendung der kombinierten Glaselektrode OP-807-1/A vorgenommen. Die quantitative Bestimmung der Metallionen in der flüssigen Phase erfolgte mittels Atom-Absorptions-Spektrophotometrie am Gerät AAS-1 (Zeiss, Jena, bzw. Perkin—Elmer) in einer Azetylen—Luft-Flamme.

Herstellung der flüssigen Phasen

Es wurde die Verteilung der Metallionen im System: stark saurer Kationenaustauscher—HIDA-Lösung festgestellt, wobei die Konzentration des freien Liganden durch pH-Regulierung variiert wurde. Die flüssigen Phasen enthielten 0,001 mol l^{-1} des Metallions, 0,004 mol l^{-1} des Mononatriumsalzes der HIDA und außerhalb der eigenen Pufferbereiche der HIDA 0,05 mol l^{-1} des Puffers (pH 4—5 Essigsäure, pH $\approx$ 6 Bernsteinsäure,

pH $\approx$ 8 Natriumdiäthylbarbiturat). Nach Einstellung des gewünschten pH-Wertes mit 1 M-HNO₃ bzw. NaOH wurde die Ionenstärke mit 0,5 M-NaNO₃-Lösung auf den Wert $I = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ korrigiert.

Bestimmung der Verteilungsverhältnisse

In 100 ml-Polyäthylenflaschen wurden 1 g des trockenen Kationenaustauschers in Na⁺-Form mit 50 ml der flüssigen Phase 24 Stunden lang geschüttelt. Nach Trennung der beiden Phasen wurde der Gehalt des Metallions in der flüssigen Phase mittels Atom-Absorptions-Spektrophotometrie bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Verteilungsverhältnisse D_M der Ionen Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ca(II) und Mg(II) im System: stark saurer Kationenaustauscher (Na⁺-Form)—wäßrige Lösung des Mononatriumsalzes der HIDA werden auf Abb. 1 als Abhängigkeit $\log D_M$ vom pH-Wert (pH 1,5—10) der mobilen Phase wiedergegeben.

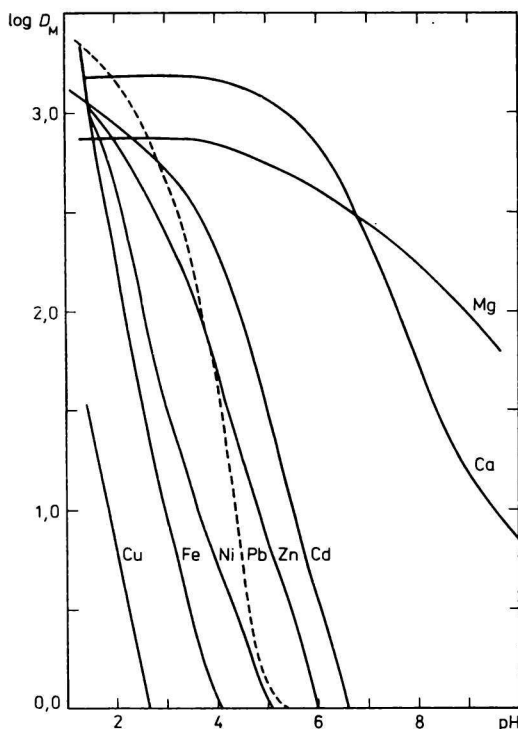


Abb. 1. Abhängigkeit $\log D_M$ vom pH (Dowex 50 WX4—0,004 M-HIDA).

Der Verlauf der Kurven der einzelnen Metallionen wird von zwei im System ablaufenden Prozessen bestimmt — von Ionenaustausch- und Komplexbildungsgleichgewichten. Am stark sauren Kationenaustauscher unterliegen Metallionen mit der Ladung $n+$ der Austauschreaktion



(A = einwertiges, am Austauscher gebundenes Gegenion mit Ladung 1+), und ihr Verteilungsverhältnis D_M läßt sich unter Zuhilfenahme der Gleichgewichtskonstante K_{MA}^* der Austauschreaktion (1) folgendermaßen ausdrücken [14]

$$D_M = \frac{(M)}{[M]} = K_{MA}^* \left(\frac{(A)}{[A]} \right)^n \quad (1)$$

(runde Klammern kennzeichnen die Konzentration des Ions in der Austauscherphase mol l^{-1} , eckige Klammern in der wäßrigen Phase mol l^{-1}).

Unter unseren experimentellen Bedingungen, d. h. bei Anwesenheit von HIDA, treten neben diesen Austauschgleichgewichten Komplexbildungsreaktionen auf. Wie bereits nachgewiesen [11] ist HIDA ein potentieller vierbindiger Ligand mit zwei negativen Ladungen, der zur Bildung von Komplexen mit einem Molverhältnis der reagierenden Bestandteile 1:1 und 1:2 zugunsten des Liganden befähigt ist. Durch diese Komplexbildungsreaktionen wird die Konzentration der freien, zum Kationenaustausch befähigten Metallionen herabgesetzt und dementsprechend nehmen auch die Verteilungsverhältnisse ab.

In welchem Grade Austausch- und Komplexbildungsgleichgewichte wirksam werden, hängt von den Konzentrationsverhältnissen der freien Liganden ab und wird deshalb auf Abb. 1 deutlich wiedergegeben. Bei niedrigen pH-Werten — also auch niedrigen Ligandkonzentrationen — treten Komplexbildungsreaktionen noch nicht in Erscheinung, und das Verteilungsverhältnis der studierten Metallionen wird fast ausschließlich von der Austauschreaktion (A) gelenkt. Die Berechtigung dieser Voraussetzung bestätigt ein Vergleich der Werte der Ionenaustauschgleichgewichtskonstanten der jeweiligen Ionen (zur Orientierung wählten wir Werte für das Paar H—M) mit deren Verteilungsverhältnissen. Entsprechend Beziehung (1) weisen Ionen mit höheren Ionenaustauschgleichgewichtskonstanten höhere Verteilungsverhältnisse auf als jene mit niedrigeren Werten. Da es sich aber mit Ausnahme von Fe(III) bei den untersuchten Ionen um zweiwertige Kationen handelt, resultieren nur geringe Unterschiede im Ionenaustauschverhalten (s. Abb. 1).

Eine Änderung des Kurvenverlaufs tritt mit Konzentrationszunahme des freien Liganden ein. Die Verteilungsverhältnisse gestalten sich in Abhängigkeit von der Stabilität der entstehenden Komplexe mit HIDA sehr unterschiedlich. Die Werte der Verteilungsverhältnisse für Cu(II), Fe(III), Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II) und Mg(II) nehmen mit pH-Anstieg annähernd in der Reihenfolge der

sinkenden Stabilitätskonstanten der entsprechenden Chelate [15] kontinuierlich ab. Cu(II) und Fe(III) bilden aus dieser Reihe die stabilsten Komplexe und befinden sich deshalb schon bei pH-Werten von 2,7 bzw. 4,1 vollständig in der flüssigen Phase. Pb(II), Ni(II), Zn(II) und Cd(II) sind bei Werten von pH 5—6,5 vollkommen komplex gebunden, und es findet keine Austauschreaktion statt. Die mit Abstand schwächsten Komplexe bilden Ca(II) und Mg(II) mit HIDA. Das findet seinen Ausdruck in einem wesentlich flacheren Verlauf der Verteilungskurven. Bis pH 3,5 bestimmen die Ionenaustauschgleichgewichtskonstanten das Verteilungsverhältnis beider Ionen und nur von pH 3,5 an kommen Komplexbildungsreaktionen zur Geltung, aber auch bei dem höchsten von uns geprüften pH-Wert ist das Gleichgewicht nicht vollständig zugunsten des Komplexes verschoben, und es kommt daher zu keinem vollständigen Ausschluß dieser Ionen aus dem Kationenaustauscher.

Die Bestätigung der vorausgesetzten chemischen Prozesse, durch welche das Ionenaustauschverhalten der Metallionen bestimmt wird, ist eine Übereinstimmung zwischen errechneten und experimentell ermittelten Werten der Verteilungsverhältnisse. In unserer Arbeit haben wir auf diese Konfrontation mit Hinblick auf folgende Erwägungen verzichtet. HIDA bildet mit zweiwertigen Ionen neutrale Komplexe, die zwar vom Kationenaustausch ausgeschlossen sind, aber durch Sorption des neutralen Salzes gebunden werden können. Daß dies im begrenzten Maße der Fall ist, beweist ein Vergleich der Abhängigkeit $D_M = f(\text{pH})$ (Abb. 1) mit Abhängigkeiten der elektrophoretischen Beweglichkeit ($u = f(\text{pH})$) der Komplexe der HIDA mit Cu(II), Zn(II) und Pb(II), die von Jokl und Mitarb. [16] publiziert wurden. Der Beginn der Komplexbildung ist bei beiden Darstellungen identisch. In pH-Bereichen, in denen laut Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit die Bildung von Komplexen der Zusammensetzung M:HIDA 1:1 abgeschlossen ist, weisen unsere Ergebnisse noch auf eine deutliche Sorption der Komplexe am Kationenaustauscher hin. Diese Tatsache erschwert auch eine nur annähernde Errechnung der Werte D_M , und deshalb haben wir darauf verzichtet.

Wichtigstes Kriterium für die Beurteilung von Trennungsmöglichkeiten eines Ionenpaares A und B am Ionenaustauscher ist das als Verteilungskonstante K_d [14] definierte Verhältnis D_A und D_B . Bei Werten von $K_d > 100$ kann die Trennung des entsprechenden Ionenpaares ohne besondere experimentelle Anforderungen durch selektive Sorption oder selektive Elution vorgenommen werden. Aus Abb. 1 ist die Wirksamkeit des studierten Reagens HIDA auf die Verteilungskonstante ersichtlich. Bei niedrigen Ligandkonzentrationen (niedrige pH-Werte) überwiegen in den Systemen freie Metallionen, die fest am Kationenaustauscher sorbiert werden; daraus folgen sehr ähnliche Verteilungsverhältnisse, die keine Trennungsmöglichkeiten geben. Eine Auftrennung ist aber auch in jenen pH-Bereichen nicht möglich, in welchen alle Ionen bereits komplex gebunden in der flüssigen Phase vorliegen. Dagegen bietet der zwischen diesen Grenzwerten liegende pH-Bereich

Tabelle I

Verteilungskonstanten von Ionengemischen
(Dowex 50 WX4—0,004 M-HIDA)

Ionenpaar	log K_d	pH	Ionenpaar	log K_d	pH
Cu—Mg	2,9	2,7	Fe—Cd	2,3	4,1
Cu—Ca	3,2	2,7	Fe—Pb	1,5	4,1
Cu—Ni	1,75	2,7	Ni—Mg	2,7	5,1
Cu—Zn	2,5	2,7	Ni—Ca	3,0	5,1
Cu—Cd	2,8	2,7	Ni—Cd	1,4	5,1
Cu—Pb	2,8	2,7	Zn—Mg	2,6	6,0
Cu—Fe	1,5	2,7	Zn—Ca	2,8	6,0
Fe—Mg	2,8	4,1	Cd—Mg	2,5	6,5
Fe—Ca	3,2	4,1	Cd—Ca	2,6	6,5
Fe—Zn	1,6	4,1	Mg—Ca	0,8	9,5

reichlich Trennungsmöglichkeiten für Ionenpaare. Einige Beispiele der Verteilungskonstanten befinden sich in Tabelle 1.

Abschließend kann auf Grund der Ergebnisse festgestellt werden, daß HIDA die Verteilungsverhältnisse der untersuchten Metallionen am Kationenaustauscher günstig beeinflusst und bei der Wahl geeigneter experimenteller Bedingungen gute Voraussetzungen für die Auftrennung von Ionengemischen schafft.

Literatur

1. Frank, B., *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska*, Sect. AA 1973 (Publ. 1977), 28, 355.
2. Žukova, M. P., Šemjakin, F. M. und Jakovlev, P. Ja., *Zavod. Lab.* 39, 937 (1973).
3. Jaškarova, M. G., Martynenko, L. I. und Spicyn, V. I., *Zh. Neorg. Khim.* 17, 218 (1972).
4. Šeptunov, V. N., Maslova, G. B., Nazarov, P. P. und Čmutov, K. V., *Zh. Fiz. Khim.* 48, 761 (1974).
5. Sanches Batanero, P., May, S. und Burriel-Marti, F., *Inform. Quim. Anal.* 24, 106 (1970).
6. Powell, J. E. und Burkholder, H. R., *J. Chromatogr.* 36, 99 (1968).
7. Mercini, E. und Duyckaerts, G., *J. Chromatogr.* 35, 549 (1968).
8. Zukriegelová, M., Šulcek, Z. und Povondra, P., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 560 (1972).
9. Maslova, G. B., Koršunova, S. P., Rudman, L. Z., Nazarov, P. P., Gorbanev, A. I. und Čmutov, K. V., *Zh. Fiz. Khim.* 49, 2658 (1975).
10. Sixta, V. und Šulcek, Z., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37, 2386 (1972).
11. Jokl, V. und Majer, J., *Acta Fac. Pharm. Bohemoslov. Univ. Comenianae* 11, 55 (1965).
12. Jokl, V., Undeutsch, M. und Majer, J., *J. Chromatogr.* 26, 208 (1967).
13. Vieles, P., Pascal, M. und Sequin, J., *Compt. Rend.* 238, 1819 (1954).
14. Inczédy, J., *Komplexné rovnováhy v analytickej chémii*. (Komplexgleichgewichte in der analytischen Chemie.) Alfa, Bratislava 1974.
15. Martell, A. E. und Smith, R. M., *Critical Stability Constants*, Vol. I. Plenum Press, New York 1974.
16. Jokl, V., Majer, J. und Mazáčová, M., *Chem. Zvesti* 18, 584 (1964).

Übersetzt von A. Muchová