

Dünnschichtchromatographie anorganischer Ionen. VII. Chromatographie im System: DEAE-Zellulose—wäßrige Lösungen organischer Komplexbildner

"A. MUCHOVÁ und "V. JOKL

*"Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

*"Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Karls-Universität, 500 27 Hradec Králové*

Eingegangen am 10. Februar 1978

Es wurden 24 Metallionen auf DEAE-Zelluloseschichten unter Verwendung von wäßrigen Lösungen organischer Komplexbildner (Glycin, Iminodiacetinsäure, Nitrilotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure) als Fließmittel chromatographiert. Die R_f -Werte der Metallionen wurden als Funktion der Komplexbildnerkonzentration graphisch dargestellt. Anhand der Linearität der Beziehung $R_M = f(\log [HL])$ und der für IDA-, NTA- und EDTA-Systeme ermittelten negativen Werte der Richtungskoeffizienten konnte ein für das chromatographische Verhalten der Metallionen in diesen Systemen verantwortliches Reaktionsschema qualitativ bestätigt werden.

Die Arbeit schließt mit tabellarisch angeführten Vorschlägen für die praktischen Anwendungsmöglichkeiten der untersuchten Systeme ab.

Twenty four metal ions have been chromatographed on layers of DEAE cellulose using aqueous solutions of organic complex-forming agents (glycine, iminodiacetic acid, nitrilotriacetic acid, and ethylenediaminetetraacetic acid) as mobile phases. The R_f values of the studied metal ions have been plotted as a function of the concentration of the complex-forming substances. Based upon the linearity of the relation $R_M = f(\log [HL])$ and on negative tangencies found for IDA, NTA, and EDTA systems, the reaction scheme responsible for the chromatographical behaviour of metal ions in these systems has been qualitatively confirmed. Tabulated data showing possibilities for practical utilization of the studied chromatographical systems are presented.

Было хроматографировано 24 ионов металлов на слоях ДЭАЭ-целлюлозы с использованием водных растворов органических комплексообразователей (глицин, иминодиуксусная, нитрилотриуксусная и этилендиаминтетрауксусная кислоты) в качестве подвижных фаз. Значения R_f ионов металлов были графически изображены как функция concentra-

ции комплексообразующих реагентов. На основании линейности зависимости $R_M = f(\log [HL])$ и отрицательных значений наклона в системах ИДА, НТА и ЭДТА была качественно подтверждена схема реакций, обуславливающих хроматографическое поведение ионов металлов в этих системах.

В заключение работы табелированы предложения по практическому использованию исследуемых систем.

Organische Komplexbildner wurden bisher nur in sehr beschränktem Maße als Bestandteil der mobilen Phase in der Ionenaustauschchromatographie auf Dünnschichten eingesetzt [1—7]. In früheren Arbeiten untersuchten wir ihren Einfluß auf die chromatographische Beweglichkeit einer größeren Anzahl von Metallionen auf Silikagelschichten, die mit flüssigen Anionenaustauschern [8] und Tributylphosphat [9] imprägniert waren, und erzielten gute Trenneffekte. Mit der folgenden Mitteilung möchten wir an diese Arbeiten anschließen und das Verhalten einer größeren Gruppe von Metallionen auf Dünnschichten des festen Anionenaustauschers Diäthylaminoäthylzellulose (DEAE-Zellulose) prüfen, wobei die Komplexbildner Glycin, Iminodiessigsäure (IDA), Nitrilotriessigsäure (NTA) und Äthylen-diamintetraessigsäure (EDTA) in unterschiedlichen Konzentrationen zur Anwendung gelangten.

Experimenteller Teil

100 g DEAE-Zellulose (Whatman, für Dünnschichtchromatographie) wurden mit 1000 ml 0,1 M- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (Dinatriumsalz der EDTA) bzw. 0,1 M-IDA oder mit 500 ml 0,2 M Glycin bzw. Na_2HX (Dinatriumsalz der NTA) gründlich vermischt und 24 Stunden lang unter wiederholtem Umrühren stehengelassen. Der in die Komplexbildnerform überführte Austauscher wurde mit H_2O ausgewaschen und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

10 g der in die Komplexbildnerform gebrachten DEAE-Zellulose wurden mit 60 ml H_2O verrührt und die entstandene Suspension auf Glasplatten (200 × 200 mm, Schichtdicke 0,25 mm) aufgetragen. Die angegebenen Mengen reichten zur Beschichtung von 4 Platten.

Die Fließmittelsysteme enthielten die einzelnen Komplexbildner in abgestuften Konzentrationen und wurden aus deren konzentrierten standardisierten Lösungen durch Verdünnen bereitet. Daneben wurden auch Fließmittel mit konstant gehaltenen Komplexbildnerkonzentrationen aber abgestuften pH-Werten untersucht. Ihre Herstellung wurde bereits in Mitteilung [8] beschrieben.

Alle übrigen experimentellen Angaben über benutzte Chemikalien, Ausrüstung, Bereitung und Auftragen der Probelösungen, Chromatographietechnik, Sichtbarmachung der chromatographierten Metallionen und Dokumentation der Ergebnisse wurden ebenfalls früher [8, 10] eingehend beschrieben.

Die Entwicklung der Chromatogramme dauerte in den geprüften Systemen 10—30 Minuten.

Ergebnisse und Diskussion

Das Studium von Fließmittelsystemen mit abgestuften pH-Werten und konstanter Komplexbildnerkonzentration (Glycin-Systeme 0,1 M, pH 2—10, IDA-Systeme 0,1 M, pH 3—10, NTA-Systeme 0,2 M, pH 3—10 und EDTA-Systeme 0,05 M, pH 3,3—10) erbrachte keinen Nachweis für einen Zusammenhang zwischen den R_f -Werten der studierten Metallionen und der Azidität der mobilen Phase. Deshalb haben wir auf die Wiedergabe der Ergebnisse dieser experimentellen Untersuchungen verzichtet und berichten im weiteren nur über das chromatographische Verhalten der Metallionen in Abhängigkeit von der Komplexbildnerkonzentration.

Auf den Abbildungen 1—4 sind die R_f -Werte für 24 Metallionen auf DE-AE-Zelluloseschichten in Abhängigkeit vom Logarithmus der Komplexbildnerkonzentration im Fließmittel graphisch dargestellt. Als komplexbildende Reagenzien gelangten Glycin im Konzentrationsbereich 0,01—1 M, Na_2IDA und Na_2NTA im Bereich 0,005—0,5 M und Na_2EDTA in Konzentrationen zwischen 0,001—0,2 M zur Anwendung. Die gewählten Konzentrationsspannen waren das Ergebnis von Vorversuchen und umfaßten bei den meisten der geprüften Metallionen den Bereich mit den größten Beweglichkeitsveränderungen.

Die Detektion einiger Metallionen (insbesondere der Erdalkalimetallionen) war durch die Anwesenheit der Komplexbildner erschwert bzw. unmöglich. Die in einigen Fällen auftretende Schwanzbildung und vereinzelt Bildung von Doppelflecken kann auf Hydrolyse der entsprechenden Ionen, auf Redoxvorgänge, weiterhin auf unzureichende Komplexbildnerkonzentration, aber auch auf eine verhältnismäßig langsame Einstellung der beim chromatographischen Prozeß wirksamen Gleichgewichte zurückgeführt werden. Die Fließmittelfront war nach dem Chromatographieprozeß leicht gewellt; dies beeinträchtigte aber nicht die Auswertung der Chromatogramme.

In Glycin-Systemen weist nur ein Teil der chromatographierten Metallionen ein konzentrationsabhängiges Verhalten auf (Abb. 1). Die Ionen Bi(III) , Sn(II) , Fe(III) , Be(II) , Al(III) , U(VI) und Cr(III) blieben am Start zurück, während Tl(I) und Mg(II) mit der Fließmittelfront wanderten. Die R_f -Werte der übrigen Metallionen (Ausnahmen bildeten nur Co(II) und Ni(II)) wuchsen mit zunehmender Glycinkonzentration.

Diese allgemeine Tendenz eines Ansteigens der chromatographischen Beweglichkeit mit Konzentrationszunahme des Komplexbildners wird in IDA-Systemen deutlicher (Abb. 2). Abgesehen von den Ionen Tl(I) , Mg(II) und Ba(II) , die sich an der Fließmittelfront befinden, von Be(II) , dessen R_f -Werte leicht absinken und den Ionen Cd(II) , La(III) und Ce(III) , deren R_f -Werte ein Minimum durchlaufen, steigern alle übrigen Ionen mit zunehmender IDA-Konzentration ihre Beweglichkeit.

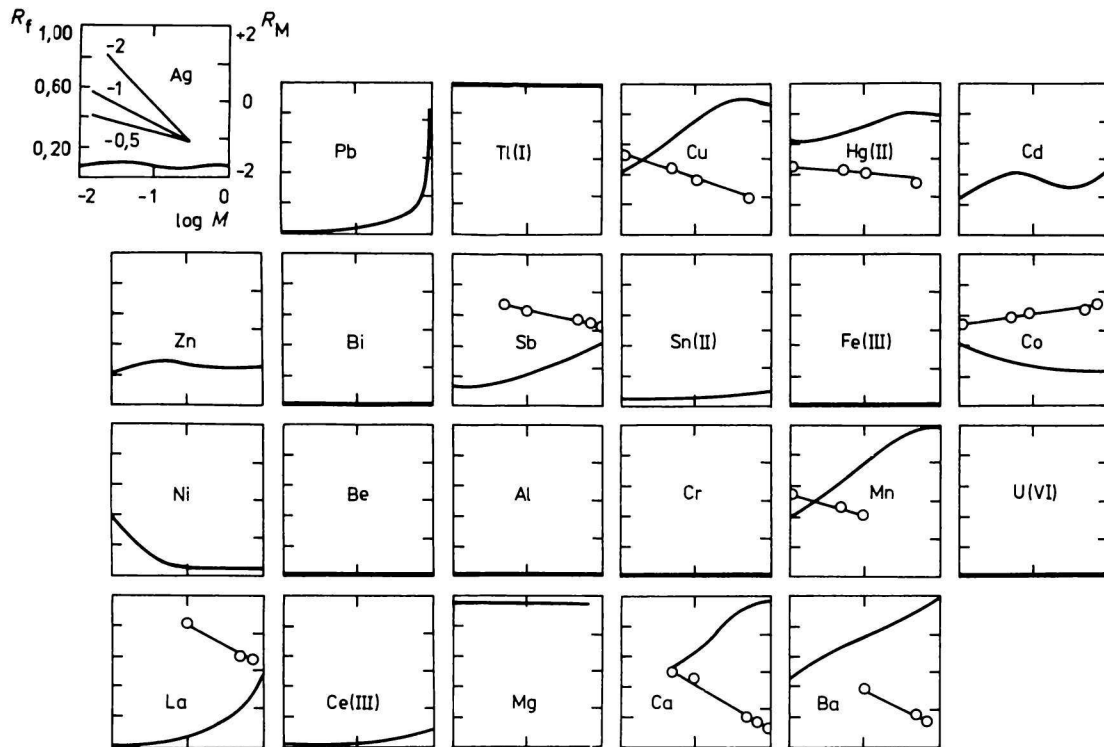


Abb. 1. Graphische Darstellung der Funktionen $R_f = f(\log [HL])$ und $R_M = f(\log [HL])$ für Glycin-Systeme; Sr(II) wurde nicht detegiert.

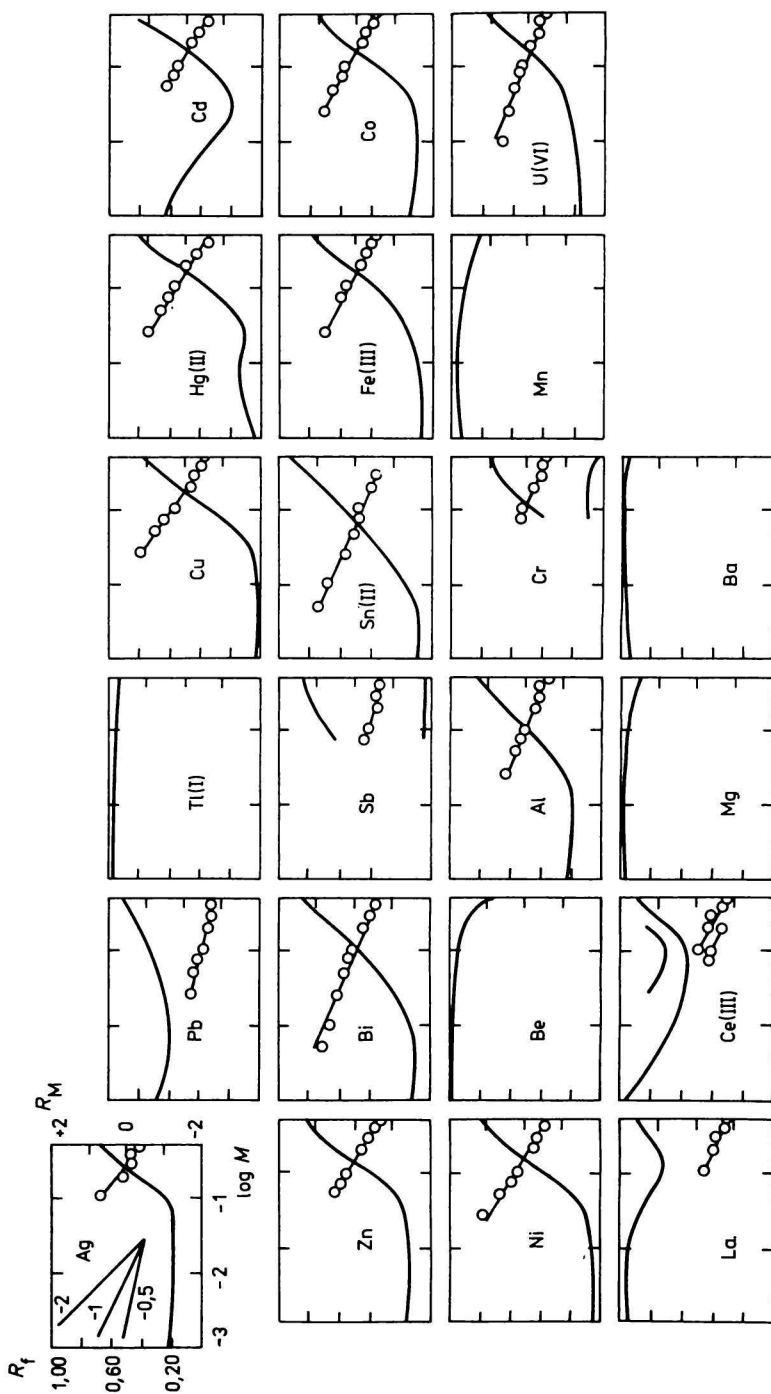


Abb. 2. Graphische Darstellung der Funktionen $R_f = f(\log [HL])$ und $R_w = f(\log [HL])$ für IDA-Systeme; Ca(II) und Sr(II) wurden nicht detegiert.

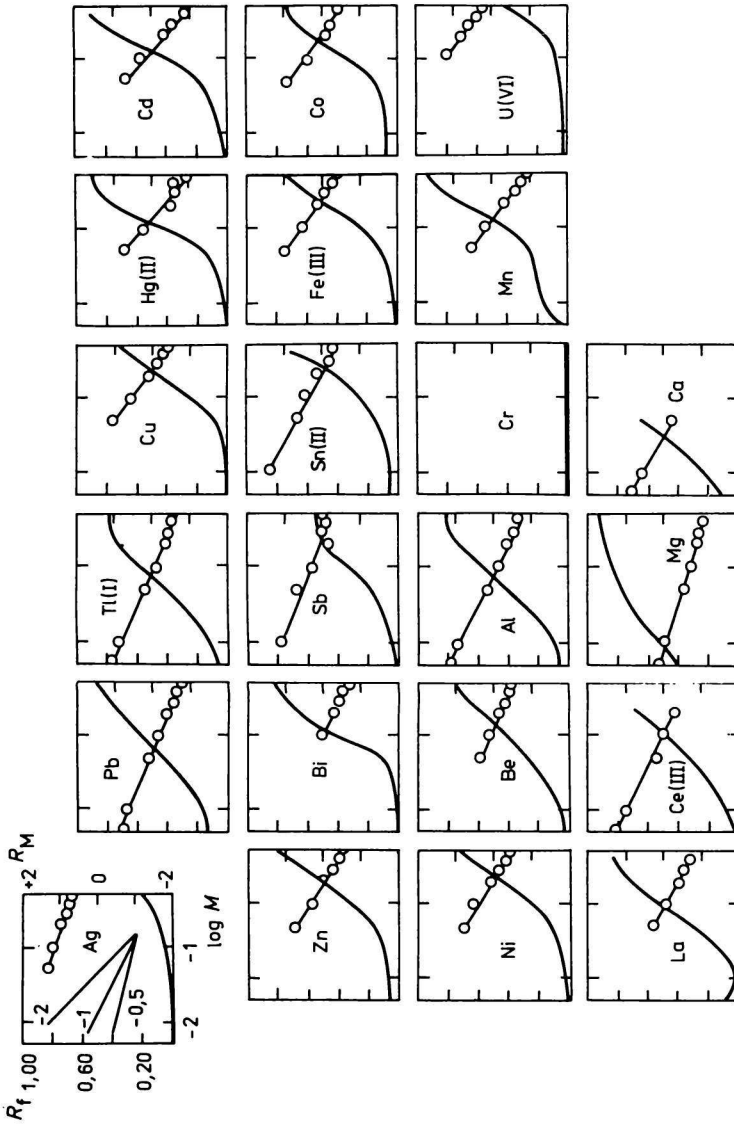


Abb. 3. Graphische Darstellung der Funktionen $R_f = f(\log [HL])$ und $R_M = f(\log [HL])$ für NTA-Systeme; Sr(II) und Ba(II) wurden nicht detegiert.

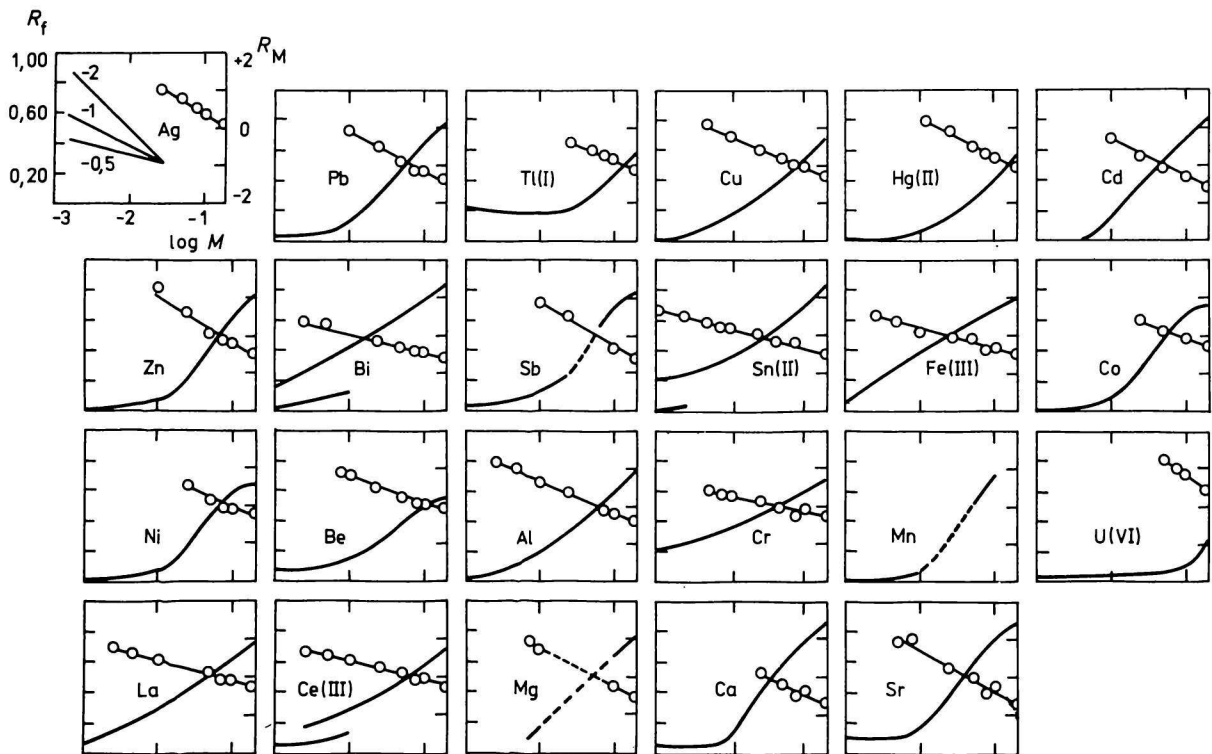
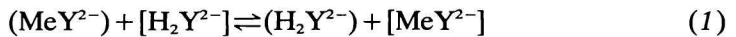


Abb. 4. Graphische Darstellung der Funktionen $R_f = f(\log [HL])$ und $R_M = f(\log [HL])$ für EDTA-Systeme; Ba(II) wurde nicht detegiert.

Bei den stärksten Komplexbildnern der untersuchten Reihe, NTA und EDTA, befinden sich bei niedrigen Konzentrationen zunächst alle Metallionen in Startnähe und mit zunehmender Reagenzkonzentration steigen die Beweglichkeitskurven ausnahmslos an (Abb. 3 und 4).

Diese Ergebnisse zeugen allgemein von einem Zusammenhang zwischen Komplexbildungsvermögen der Metallionen mit den jeweiligen Reagenzien und chromatographischem Verhalten. Die im ganzen geprüften Konzentrationsbereich an der Fließmittelfront lokalisierten Ionen bilden in diesen Systemen keine Anionenkomplexe und werden daher von der DEAE-Zellulose nicht zurückgehalten. Dagegen werden niedrige R_f -Werte nicht nur durch Komplexbildung bedingt, sondern sind gewiß auch oft auf Fällungsreaktionen zurückzuführen. Trotzdem kann von der Voraussetzung ausgegangen werden, daß die bei niedrigen Konzentrationen der komplexbildenden Reagenzien allgemein gute Sorption der Metallionen ein Ergebnis der Bildung von Anionenkomplexen ist. Die mit wachsender Fließmittelkonzentration beobachtete Desorption der Metallionen beruht wahrscheinlich auf einer Verdrängung der Anionenkomplexe aus der Austauscherphase durch freie Liganden des Komplexbildners. Dieser Vorstellung entspricht das für Komplexe zweiwertiger Zentralionen in EDTA-Systemen gültige Schema



(runde Klammern = Konzentration in Austauscherphase, eckige Klammern = Konzentration im Fließmittel).

Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion kann das Verteilungsverhältnis D des Metallkomplexes wie folgt ausgedrückt werden

$$\frac{(\text{MeY}^{2-})}{[\text{MeY}^{2-}]} = \frac{(\text{H}_2\text{Y}^{2-})}{K[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]} = D \quad (2)$$

Da

$$R_M = \log D + \log k \quad (3)$$

erhalten wir nach Einsetzen von (2) und Logarithmieren die Gleichung

$$\log \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) = R_M = \log k - \log K + \log (\text{H}_2\text{Y}^{2-}) - \log [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \quad (4)$$

Durch logarithmische Analyse der für Komplexe zweiwertiger Zentralionen mit EDTA-Systemen ermittelten Ergebnisse konnte von uns der Verlauf des vermuteten Reaktionsmechanismus qualitativ bestätigt werden. Die graphische Darstellung der Funktion $R_M = f(\log [\text{H}_2\text{Y}^{2-}])$ ergab für breite Konzentrationsbereiche Geraden, deren Richtungskoeffizienten Werte um -1 hatten (meist lagen sie etwas höher) (Abb. 4).

Ähnliche Überlegungen können auch für Komplexe ein- und dreiwertiger Zentralionen in EDTA-Systemen sowie auch für IDA- und NTA-Systeme ange-

stellt werden. In EDTA-Systemen resultieren dann für Komplexe einwertiger Ionen Richtungskoeffizienten mit Werten von $-1,5$, für Komplexe dreiwertiger Ionen Werte von $-0,5$; in IDA-Systemen können unter Voraussetzung einer Bildung von MeL_2 -Komplexen ebenfalls -1 und $-0,5$ als theoretische Werte für zwei- und dreiwertige Ionen angenommen werden. Weniger eindeutig liegen die Verhältnisse bei Verwendung von NTA-Fließmittelsystemen. Hier sind je nach Ladung der Zentralionen Bedingungen für den Anionenaustausch von MeL - als auch MeL_2 -Komplexen gegeben, und die resultierenden Richtungskoeffizienten liegen infolgedessen je nach Gleichgewichtslage zwischen den den beiden Komplexformen entsprechenden Werten.

Stellen wir nun diesen theoretischen Voraussetzungen unsere experimentellen Ergebnisse gegenüber, so finden wir sie in IDA-, NTA- und EDTA-Systemen fast ausnahmslos durch die Linearität der Beziehung $R_M = f(\log [\text{HL}])$ und durch negative Vorzeichen der Richtungskoeffizienten qualitativ bestätigt (Abb. 2—4). Der quantitativen Auslegung kommen die experimentell ermittelten Zahlenwerte der Richtungskoeffizienten in EDTA- und IDA-Systemen oft nahe; im allgemeinen liegen sie aber etwas höher als die errechneten Werte. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der unklaren Bindungsverhältnisse des Reagens und der Metallkomplexe am Anionenaustauscher, als auch ein Resultat von sterischen Einflüssen beim Ersatz des Metallkomplexes durch den freien Liganden. Außerdem kann besonders bei den dreiwertigen Metallionen auch die Bildung von Hydroxokomplexen eine Erhöhung der Richtungskoeffizienten bewirken (z. B. Sb(III) bei höheren EDTA-Konzentrationen, Fe(III) in IDA-Systemen). Ganz allgemein haben aber wie vorausgesetzt in den diskutierten Systemen dreiwertige Ionen niedrigere Richtungskoeffizienten als zweiwertige.

Die von den übrigen geprüften Reagenzien abweichenden Ergebnisse des Glycins sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Glycin unter unseren Versuchsbedingungen infolge der geringen Konzentration des freien Liganden als Anionenkomplexbildner nicht zur Wirkung kommt. Andererseits ist aber auch in diesem System das chromatographische Verhalten einer ganzen Reihe von Metallionen Funktion der Glycin-Konzentration. Da hier Anionenaustauschvorgänge ausgeschlossen werden können, wird die teilweise gute Sorption der Metallionen wahrscheinlich durch die Affinität des Austauschers gegenüber den neutralen Komplexen bewirkt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verteilung der Metallionen in den geprüften Systemen durch Komplexbildungs- und Anionenaustauschgleichgewichte (d. h. durch Selektivität des Austauschers gegenüber Metallkomplexen und freien Liganden) bestimmt wird. Das chromatographische Verhalten kann in IDA-, NTA- und EDTA-Systemen durch ein Reaktionsschema erläutert werden, dessen Gültigkeit durch logarithmische Analyse der Ergebnisse qualitativ bestätigt wird. Die experimentell ermittelten Zahlenwerte der Richtungskoeffizienten fol-

Tabelle 1

Trennung von Metallionen im System: DEAE-Zellulose—wäßrige Lösungen von Glycin, Na₂IDA, Na₂NTA und Na₂EDTA

Mobile Phase		Getrennte Metallionen*
Glycin	0,1 M	La—Cd—Cu—Tl(I)
	0,7 M	U(VI)—Co—Cd—Cu
	1 M	Zn—Cd—Mn
	1 M	Ni—Co—Cd—Cu—Tl(I)
IDA	0,01 M	Ni—Bi—Pb—Tl(I)
	0,01 M	Cu—Al—Pb—Mn
	0,05 M	Ni—Al—Pb—Be
	0,05 M	Ni—Al—La—Mg
	0,1 M	U(VI)—Fe(III)—Pb—Mn
	0,1 M	Cu—Al—Pb—Ba
NTA	0,2 M	U(VI)—Fe(III)—Al—Mg
	0,2 M	U(VI)—Fe(III)—Tl(I)
	0,2 M	Ag—Cu—Pb
	0,2 M	U(VI)—Cu—Tl(I)—Mg
	0,3 M	Cr—U(VI)—Fe(III)—Pb
EDTA	0,01 M	Ni—Cr—Al
	0,05 M	Hg(II)—Pb—Bi
	0,05 M	Ag—Cu—Bi
	0,1 M	U(VI)—Tl(I)—Cu—Pb(Fe)
	0,1 M	U(VI)—Ag(Hg(II))—Cu—Bi
	0,1 M	Hg—Tl(I)—Cu—Fe(III)
	0,1 M	Ag—Tl(I)—Cu

* Metallionen sind nach steigenden R_f -Werten geordnet.

gen zwar tendenziös den theoretischen Überlegungen, für eine präzise quantitative Auslegung der beim chromatographischen Prozeß ablaufenden Reaktionen sind aber in diesem System die Bedingungen nicht gegeben. Gründe hierfür sind der verhältnismäßig schwache Anionenaustauschcharakter der DEAE-Zellulose, der große Umfang der Liganden, der sterische Behinderungen und langsame Einstellung der Ionenaustauschgleichgewichte bedingt, und die bei der Dünnschichtchromatographie schwer einzuhaltenden Versuchsbedingungen.

Die Abbildungen 1—4 geben auch Aufschluß über die Anwendungsmöglichkeiten der studierten chromatographischen Systeme bei der Auftrennung von Metallionengemischen. Erfahrungsgemäß stellen die mittleren Konzentrationsbereiche die besten Resultate. Dies wird erneut durch die kleine Auswahl an Trennungsbeispielen in Tabelle 1 bestätigt.

Literatur

1. Berger, J.-A., Meyniel, G. und Petit, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 3176.
2. Sherma, J., *J. Chromatogr.* **19**, 458 (1965).
3. Lepri, L., Desideri, P. G. und Mascherini, R., *J. Chromatogr.* **70**, 212 (1972).
4. Lepri, L. und Desideri, P. G., *J. Chromatogr.* **84**, 155 (1973).
5. Kuroda, R., Oguma, K. und Watanabe, H., *J. Chromatogr.* **86**, 167 (1973).
6. Kuroda, R., Oguma, K. und Otani, M., *J. Chromatogr.* **96**, 223 (1974).
7. Kuroda, R., Saito, T., Oguma, K. und Takemoto, M., *J. Chromatogr.* **139**, 355 (1977).
8. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **26**, 289 (1972).
9. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **30**, 629 (1976).
10. Muchová, A. und Jokl, V., *Chem. Zvesti* **25**, 280 (1971).

Übersetzt von A. Muchová