

CHROM. 7090

DAS VERHALTEN VON VANADIN(V) AUF DEXTRAN- UND POLYACRYLAMIDGELEN

H. M. ORTNER und H. DALMONEGO

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

(Eingegangen am 9. Oktober 1973)

SUMMARY

The behaviour of vanadium(V) on dextran- and polyacrylamide gels

The behaviour of vanadate solutions on dextran and polyacrylamide gels is investigated by column chromatographic experiments. In order to provoke possible molecular sieve effects, the two most tightly cross-linked gel types are used, *i.e.* Sephadex G-10 and Bio-Gel P-2. For 0.1 *M* solutions, molecular sieving of isopolyvanadates occurs already at pH 6.0 and the effect increases with decreasing pH values. However, a tendency for chelate complex formation with the gel matrix is also observed to increase with decreasing pH values. As for molybdate and tungstate solutions, complexation is more pronounced on polyacrylamide gels than on dextran gels.

EINLEITUNG

Höherwertige Metallionen, welche in wässriger Lösung nur als Oxo- oder Hydroxoionen vorliegen und Tendenz zur Isopolysäurebildung zeigen, werden an hydrophilen Xerogelen mit sinkendem pH-Wert zunehmend sorbiert. Als Sorptionsmechanismus wurde bei Molybdat- und Wolframatlösungen Chelatkomplexbildung mit den Hydroxylgruppen von Dextrangelen bzw. mit den Karbonsäureamidgruppen von Polyacrylamidgelen festgestellt^{1,2}. Die nur im sauren Bereich stabilen Komplexe werden unter Hydroxylionenabgabe gebildet. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen erschien auch das Verhalten von Vanadatlösungen gegenüber engvernetzten Dextran- und Polyacrylamidgelen von Interesse.

Bei sinkendem pH-Wert konkurrieren bei Vanadin(V), Molybdän(VI) und Wolfram(VI) Komplexbildungstendenz mit der Gelmatrix und Isopolysäurebildungsbestreben miteinander. Daher prägen Molekülsiebeeekte als zweiter dominanter Faktor die Elutionsprofile.

Zunächst sei eine Übersicht über den heutigen Erkenntnisstand betreffend die Speziesvielfalt und die Umwandlungen von Isopolyvanadaten gegeben.

ZUR CHEMIE DES VANADINS(V) IN WÄSSRIGER LÖSUNG

Das Vanadin(V) bildet in stark basischen Lösungen einkernige, tetraedrische Vanadationen VO_4^{3-} . Diese werden bei pH-Erniedrigung zunächst protoniert (HVO_4^{2-}), um hierauf zu zwei-, vier- und zehnkernigen Isopolyanionen zu kondensieren, wie in Fig. 1 dargestellt ist. Über Protonierung und Hydratisierungsgrade der einzelnen Spezies gehen die Meinungen weit auseinander^{3,4}. Die in Fig. 1 und Tabelle I aufgestellten Schemata stützen sich vornehmlich auf Angaben von Souhay³. Die

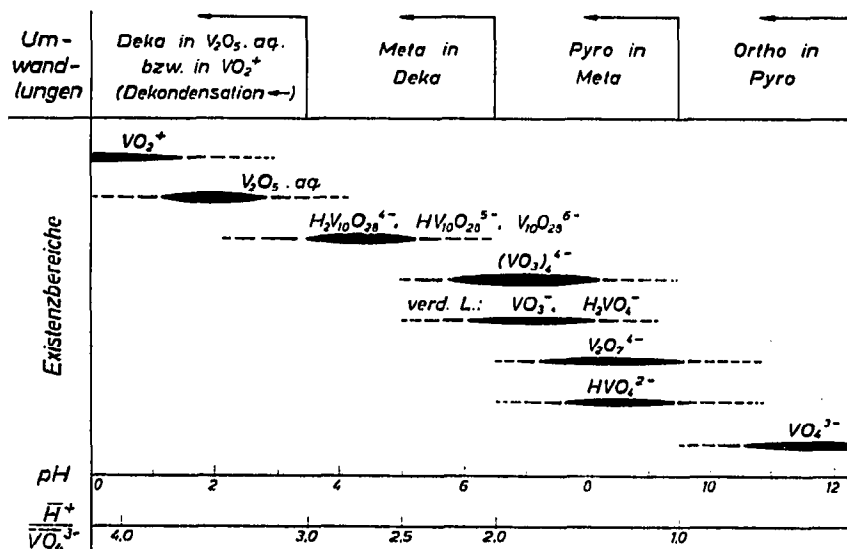
Fig. 1. Existenzbereiche und Umwandlungen von Isopolyvanadaten³.

TABELLE I

ZUR CHEMIE DES VANADINS(V) IN WÄSSRIGER LÖSUNG

Bezeichnungen: einkernig, 1 V — Orthovanadat; zweikernig, 2 V — Pyrovanadat; vierkernig, 4 V — Metavanadat; zehnkernig, 10 V — Dekavanadat. Existenzbereiche: Diese variieren in ziemlich weiten Grenzen je nach Gesamtvanadinkonzentration, Alter der Lösung, Gesamtionenstärke etc. Mit x wird jeweils das Verhältnis (Mole H^+)/(Mole VO_4^{3-}) bezeichnet. Die Angaben beziehen sich auf etwa 0,05 M Lösungen³.

pH-Bereich bzw. Protonierungsgrad	Spezies
Bis herab zu pH 9,5 bzw. $x = 1,0$	VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$
Zwischen pH 9,5 und 6,5 bzw. $x = 1$ und $x = 2$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$, $(VO_3)_4^{4-}$; in sehr verdünnten Lösungen existiert nur HVO_4^{2-}
Zwischen pH 7,5 und 5,0 bzw. $x = 2$ bis $x = 2,5$	$(VO_3)_4^{4-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$; in sehr verdünnten Lösungen existieren nur VO_3^- oder $H_2VO_4^-$
Zwischen pH 5,0 und 3,5 bzw. $x = 2,5$ bis 3,0	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$
Unter pH 3,5 bzw. über $x = 3,0$	Beginnende Fällung von V_2O_5 aq. bzw. teilweise Dekondensation zu VO_2^+

Annahme von V_3^- , V_9^- , V_{11}^- oder V_{12}^- -Einheiten erscheint nach neueren Untersuchungen nicht berechtigt³.

EXPERIMENTELLES

Geräte

Für die Säulenchromatographie wurden selbstgefertigte Säulen aus Plexiglas verwendet. Die Proben- und Elutionsmittelaufgabe erfolgte mit einer peristaltischen Pumpe 4912A von LKB (Bromma, Schweden). Zur Fraktionssammlung wurde ein LKB 7000 UltraRac mit Tropfenzähler verwendet.

Zur röntgenfluoreszenzspektrometrischen Vanadinbestimmung in den Fraktionen der Säuleneluat stand ein Philips Sequenzspektrometer PW 1220/C zur Verfügung.

Materialien

Sephadex G-10 (fine) wurde von Pharmacia (Uppsala, Schweden) bezogen, 200–400 mesh Bio-Gel P-2 von Bio-Rad Labs. (Richmond, Calif., U.S.A.). Ammoniummonovanadat sowie alle übrigen Reagenzien waren z.A. Reagenzien von Merck (Darmstadt, B.R.D.).

Herstellung der Vanadatausgangslösungen

NH_4VO_3 wurde in Wasser in der Wärme gelöst. Die pH-Einstellung erfolgte im sauren Bereich unter langsamer, tropfenweiser Zugabe von 6 M HCl bei starkem Rühren, im alkalischen Bereich durch tropfenweise Zugabe von konz. NH_4OH . Der pH-Wert älterer Vanadatlösungen wurde gegebenenfalls vor Aufgabe auf die Säule nachgestellt.

Röntgenfluoreszenzmessung der Eluate

Die quantitative Vanadinbestimmung in den Fraktionen der Säuleneluat erfolgte durch Röntgenfluoreszenzmessung bei folgenden Messparametern: Goldröhre, 50 kV, 40 mA; PVC-Küvetten mit Boden aus 6- μ m Mylarfolie und Deckel; LiF(200)-Kristall, 1. Ordnung; Kollimator: fein (Lamellenabstand 160 μ m); Zählzeit 20 oder 40 sec; Messung an der $K\alpha$ -Linie mit Proportionalzähler.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Versuche an Sephadex G-10

In Tabelle II sind die Ergebnisse vorliegender Untersuchungen zum Verhalten von Vanadin(V) auf Sephadex G-10 und Bio-Gel P-2 zusammengefasst. Die pH-Abhängigkeit des Verhaltens frisch bereiteter 0.1 bzw. 0.05 M Vanadatlösungen auf Sephadex G-10 ist überdies in Fig. 2 dargestellt. Im alkalischen Bereich (Versuch Nr. 1 in Tabelle IIA) besteht weder Komplexbildungstendenz noch treten stärkere Molekülsiebeeekte auf, obwohl die geringe Bartbildung schon auf die Existenz von Pyro- oder Metavanadaten schliessen lässt. Das Peakelutionsvolumen entspricht innerhalb der Messgenauigkeit (Fraktionsvolumen 5 ml) dem Wert $V_0 + V_i$ für völlig gleichmässige Verteilung auf mobile und Gelphase. Für genauere Aussagen ist das chromatographische Auflösungsvermögen des angewandten Säulenvolumens zu ge-

ring. Letzteres ist jedoch im Hinblick auf die starke Sorption bei niedrigen pH-Werten für vergleichende Versuche unerlässlich.

Im Neutralbereich (Versuch Nr. 2 in Tabelle IIA) zeigt das Vanadin(V)-Elutionsprofil zwei Peaks. Der weitaus grössere Anteil wird wieder bei $V_0 + V_i$ eluiert, diesmal aber mit starker Schwanzbildung. Die Tendenz zur Chelatkomplexbildung mit den Hydroxylgruppen des Dextrangels steigt also mit sinkendem pH-Wert. Der K_d -Wert des höhermolekularen Anteils beträgt etwa 0.20. Dieser Peak entspricht wohl dem bei der vorliegenden Konzentration (0.1 M) bereits sich bildenden Dekavanadat.

Interessant ist die krasse Änderung des Elutionsprofils einer bei sonst gleichen

TABELLE IIA

SÄULENCHROMATOGRAPHISCHE VERSUCHE ZUM VERHALTEN VON VANADIN(V) AUF SEPHADEX G-10

Abkürzungen und Erläuterungen: Nr. = Versuchsnummer; Konz. = Aufgabekonzentration; pH = pH-Wert der Aufgabelösung und der Elutionslösung (z.B. pH = 3.0; Elution mit 0.001 M HCl); A.d.L. = Alter der Lösung; Fig. Nr. = Das Elutionsprofil ist in Fig. 2 oder 3 dargestellt; Gesamtausbeute = Angabe in % der Aufgabemenge, gemessen bis x ml Elutionsvolumen; Hauptpeak = Angabe des Elutionsvolumenbereiches des markantesten Peaks im Elutionsprofil. Parameter für sämtliche Versuche auf Sephadex G-10: Säulenbett: 10×3.0 cm (= 70.7 ml) Sephadex G-10 (fine); Durchflussgeschwindigkeit: 14 ml/h \cdot cm² (= 100 ml/h); Aufgabevolumen: jeweils 5.0 ml; Fraktionsvolumen: 5.0 ml; Zimmertemperatur; Zwischenkornvolumen $V_0 = 26.7$ ml; inneres Gelvolumen $V_i = 17.0$ ml; pH-Einstellung jeweils mit HCl für pH < 6.0 bzw. mit NH₃ für pH > 7.0.

Nr.	Konz. (M)	pH	A.d.L.	Fig. Nr.	Gesamt- ausbeute	Hauptpeak (ml)	Bemerkungen
1	0.1	10	frisch	2	100.5% (80 ml)	45.6–50.6	Leichte Bartbildung, geringer höhermolekularer Anteil, keine Komplexbildungstendenz, $V_e = V_0 + V_i$.
2	0.1	6	frisch	2, 3	99% (110 ml)	45.8–50.8	Zwei Peaks, deutlich höhermolekularer Anteil, aber auch steigende Komplexbildungstendenz.
3	0.1	6	2 d	3	103% (110 ml)	27.6–32.6	Höhermolekularer Anteil wächst stark mit zunehmendem Alter der Lösung.
4	0.1	4	frisch	2	99% (140 ml)	35.0–40.0	Ein Peak, höhermolekular, aber auch ausgeprägte Schwanzbildung.
5	0.05	3	frisch	2	55% (140 ml)	50.6–55.6	Wieder zwei Peaks, einer höhermolekular; ausgeprägte Sorption für Peak 2, Dekondensation?
6	0.05	2	frisch	2	30% (150 ml)	60.5–65.5	Zwei Peaks, Sorption dominiert und verzögert auch hochmolekularen Peak.
7	0.05	3	1 d	—	52.5% (140 ml)	53.5–58.5	Elutionsprofil praktisch mit dem von Nr. 5 identisch.
8	0.01	3	frisch	—	Sorption unter Gelbfärbung. Eluate bis 120 ml farblos und kein Vanadin mit RFA nachweisbar.		
9	0.01	6	frisch	—	Ein Teil wird zwischen 25 und 35 ml eluiert (zwei Fraktionen). Der Rest ist nur zögernd eluierbar.		
10	0.1	6	1 d	—	104% (120 ml)	78.0–81.0	Grosse Säule: 57×2.0 cm (118 ml) $K_{d,V_{10}} = 0.26$; Elutionsprofil mit dem von Versuch Nr. 3 identisch.

TABELLE IIB

SÄULENCHROMATOGRAPHISCHE VERSUCHE ZUM VERHALTEN VON VANADIN(V) AUF BIO-GEL P-2

Säulenbett: 25×1.90 cm (= 71 ml); Durchflussgeschwindigkeit: 17.5 ml/h \cdot cm² (= 50 ml/h); Aufgabevolumen: 5.0 ml; Fraktionsvolumen: 5.0 ml; Zimmertemperatur; Zwischenkornvolumen $V_0 = 31.3$ ml; errechnetes totales inneres Gelvolumen, $V_i = 24.5$ ml; pH-Einstellung mit HCl.

Nr.	Konz. (M)	pH	A.d.L.	Bemerkungen
1	0.1	6	frisch	Ausbildung eines hellgelben, fast stationären und eines dunkelgelben, mobilen Ringes. Erste nachweisbare Vanadin-Mengen bei 31–35 ml ($\approx V_0$): 0.41%. Ab etwa 60 ml werden pro Fraktion 1–3% V eluiert. Sehr langwierige Elution mit ÄDTA, pH 8, um die Säule wieder V-frei zu bekommen.
2	0.01	3	frisch	Bis 200 ml keine V-Elution. Säule intensiv gelb gefärbt. Erst mit ÄDTA, pH 8 sehr zögernde Entfärbung der Säule.

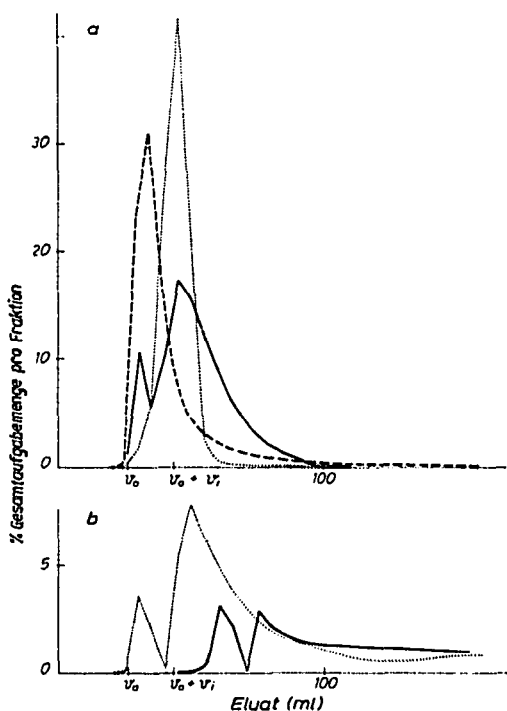


Fig. 2. Elutionsprofile von frischen Vanadatlösungen auf Sephadex G-10 in Abhängigkeit vom pH-Wert. (a) ·····, pH 10.0 (Versuch Nr. 1, Tabelle IIA); —, pH 6.0 (Versuch Nr. 2, Tabelle IIA); — — —, pH 4.0 (Versuch Nr. 4, Tabelle IIA). (b) ·····, pH 3.0 (Versuch Nr. 5, Tabelle IIA); —, pH 2.0 (Versuch Nr. 6, Tabelle IIA). Säulenparameter: siehe Tabelle IIA. V_0 = Zwischenkornvolumen der Säule (gemessen mit Dextran 2000); $V_0 + V_i$ = Elutionsvolumen für eine Substanz mit völlig gleichmässiger Verteilung auf mobile und Gelphase.

Bedingungen chromatographierten, zwei Tage alten 0.1 *M* VanadatLösung (Fig. 3 und Versuch Nr. 3, Tabelle IIA). In der älteren Lösung ist die Dekavanadatbildung weitgehend abgeschlossen, es tritt nur ein Peak bei $K_d = 0.25$ auf. Dieser Versuch wurde unter sonst gleichen Bedingungen auf einer grösseren Säule wiederholt (Versuch Nr. 10, Tabelle IIA). Die chromatographierte Lösung war allerdings nur 24 Std. alt. Das Elutionsprofil erwies sich als mit dem von Versuch Nr. 3 identisch. Der nun mit grösserer Sicherheit zu messende K_d -Wert betrug 0.26.

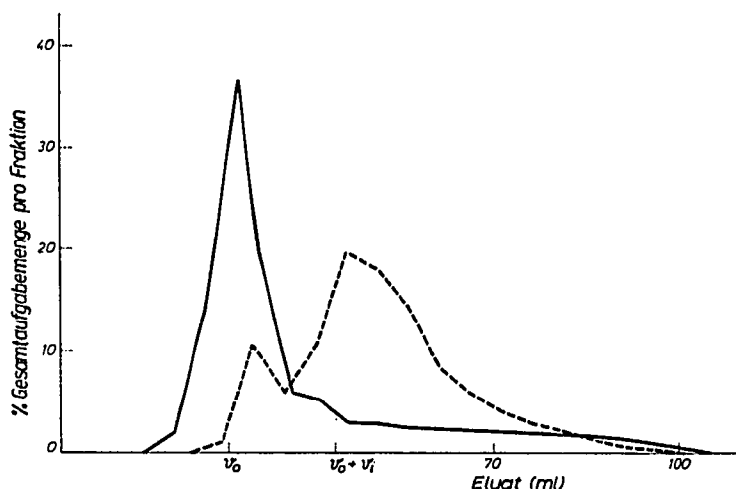


Fig. 3. Elutionsprofile einer 0.1 *M* VanadatLösung bei pH 6.0 auf Sephadex G-10 in Abhängigkeit vom Alter der Lösung. — — —, Frisch (Versuch Nr. 2, Tabelle IIA); —, 2 Tage alt (Versuch Nr. 3, Tabelle IIA). Säulenparameter: siehe Tabelle IIA.

Bei pH 4.0 (Versuch Nr. 4, Tabelle IIA) liegt schon in frisch bereiteten Lösungen praktisch nur mehr Dekavanadat vor; es tritt nur ein Peak auf. Allerdings nimmt die Sorptionstendenz ebenfalls zu, wie die sehr ausgeprägte Schwanzbildung zeigt. Dies manifestiert sich auch in einer Verschiebung des K_d -Wertes zu höheren Elutionsvolumen: $K_d = 0.49$.

Bei pH 3.0 tritt nochmals Aufspaltung in zwei Peaks auf (Versuch Nr. 5, Tabelle IIA). Die Sorption wird immer ausgeprägter, trotzdem weist der höhermolekulare Peak einen K_d -Wert von 0.25 auf. Es ist unwahrscheinlich, dass es sich hier noch um Dekavanadat handelt. Hier ist die Bildung bereits ziemlich hochmolekularer Aggregate beim Ansäuern anzunehmen³. Die Vanadinausbeute sinkt infolge unvollständiger Elution bis 140 ml auf 55%. Das Elutionsprofil einer 24-Std. gealterten Lösung (Versuch Nr. 7, Tabelle IIA) zeigt gegenüber Versuch Nr. 5 keine Veränderung; auch die Ausbeute bleibt gleich.

Bei pH 2.0 überwiegt der Effekt der Komplexbildung (Versuch Nr. 6, Tabelle IIA). Zwar bleibt die Aufspaltung in zwei Peaks erhalten, beide werden jedoch mit grosser Verzögerung hinter $V_0 + V_1$ eluiert. Die Ausbeute sinkt auf 30%.

Versuche bei geringerer Aufgabenkonzentration (Versuch Nr. 8 und 9, Tabelle IIA) zeigen deutlich, dass hier infolge geringerer Tendenz zur Kondensation die Sorption im sauren Bereich überwiegt. Kondensierte Anteile werden jedoch beim entsprechenden K_d -Wert eluiert (Versuch Nr. 9, Tabelle IIA).

Versuche an Bio-Gel P-2

Die Versuche auf Bio-Gel P-2 zeigen, dass dieses Material wesentlich stärker komplexierend auf Vanadin(V) wirkt als Sephadex G-10 (Versuch Nr. 1 und 2, Tabelle IIB). Wie auf Sephadex G-10 sind bei pH 6.0 auf Bio-Gel P-2 Säulen zwei Zonen unterscheidbar, von denen die dunkler gefärbte wie üblich³ den höhermolekularen Anteil anzeigt. Jedoch wird auch dieser so stark sorbiert, dass nur mehr ein geringer Teil bei $K_d \approx 0$ eluiert wird.

Vergleichende Diskussion des Verhaltens von Vanadaten, Molybdaten und Wolframat an hydrophilen Xerogelen

Vergleicht man die hier beschriebenen Ergebnisse mit denen, die für Molybdat- und Wolframatlösungen erhalten wurden^{1,2,5}, so lässt sich folgendes feststellen:

Wolfram(VI), Molybdän(VI) und Vanadin(V) zeigen auf hydrophilen Xerogelen paralleles Verhalten: mit sinkendem pH-Wert steigt sowohl die Chelatbildungstendenz mit der jeweiligen Gelmatrix, als auch das Isopolysäurebildungsstreben. Damit treten insbesondere beim trägen Komplexbildner Wolfram und in sinkendem Masse bei Vanadin und Molybdän Molekülsiebeeekte in Erscheinung. Während z.B. für 0.1 M Lösungen im Neutralbereich (pH-Wert 6.0) für Wolfram schon ausgeprägte Molekülsiebeeekte zu beobachten sind², liegt bei Vanadin noch die Hauptmenge als Monovanadat vor und für Molybdän lässt sich noch überhaupt kein höhermolekularer Peak feststellen⁵. Die Molekülsiebeeekte weisen überdies besonders bei Wolfram, aber auch bei Vanadin ausgeprägte Zeitabhängigkeit auf. Alterungsvorgänge in Wolframat- und Vanadatlösungen können so studiert werden.

Andererseits ist die Chelatbildungstendenz mit sinkendem pH-Wert beim Molybdän am ausgeprägtesten und bei Wolfram am geringsten. Auch hier nimmt das Vanadin eine Mittelstellung ein. Für Molybdän ist die Sorption an Sephadex G-10 bei pH 2.5 und in Anwesenheit von Ammoniumionen bereits quantitativ und konnte zur Entwicklung einer Matrixabtrennmethode zwecks Alkali- und Erdalkalispurenanalyse in Molybdän und Molybdänverbindungen herangezogen werden¹. Bei Vanadin beginnt in 0.1 M Lösung bereits ab pH 3.5 die Ausfällung von hydratisiertem Vanadinpentoxid, so dass eine vollständige Sorption bei pH-Werten unter 4.0 erst in verdünnten Lösungen realisierbar ist (Versuch Nr. 8, Tabelle IIA). Wie für Wolfram sind jedoch auch für Vanadin bis in die Nähe des isoelektrischen Punktes trotz starker Sorption Molekülsiebeeekte in den Elutionsprofilen deutlich erkennbar (Versuch Nr. 5–7, Tabelle IIA).

Polyacrylamidgele wirken auf Vanadat-, Molybdat- und Wolframatlösungen so stark komplexierend, dass Molekülsiebeeekte durchwegs weitgehend unterdrückt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das Verhalten von Vanadatlösungen an engvernetzten Dextran- und Polyacrylamidgelen mit Hilfe säulenchromatographischer Experimente untersucht. Die erhaltenen Elutionsprofile sind das Ergebnis zweier konkurrierender Effekte: Molekülsiebung und Chelatkomplexbildung.

Mit sinkendem pH-Wert tritt steigende Sorption an der jeweiligen Gelmatrix durch Chelatkomplexbildung auf. Wie schon für Molybdat- und Wolframatlösungen

beobachtet wurde, ist die Chelatbildungstendenz an Polyacrylamidgelen wesentlich ausgeprägter als an Dextrangelen. Molekülsiebeffekte mit ausgeprägter Zeitabhängigkeit werden daher für Isopolyvanadate vornehmlich an Sephadex G-10 und bei pH-Werten ≤ 6.0 beobachtet.

LITERATUR

- 1 S. Karajannis, H. M. Ortner und H. Spitz, *Talanta*, 19 (1972) 903.
- 2 H. M. Ortner, H. Krainer und H. Dalmonego, *J. Chromatogr.*, 82 (1973) 249.
- 3 P. Souchay, *Ions Minéraux Condensés*, Masson, Paris, 1969.
- 4 R. S. Nyholm, M. R. Snow und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (London)*, (1965) 6570.
- 5 H. M. Ortner, *Habilitationsschrift*, Technische Hochschule Graz, Graz, 1973.