

Über Ionenaustauscherharze mit komplexbildenden Ankergruppen¹⁾

Ein Ionenaustauscherharz mit verankerter Nitrilotriessigsäure

Von R. HERING

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Es wird die Darstellung eines Ionenaustauscherharzes auf Polystyrolbasis gegeben, das die Gruppierung der Nitrilotriessigsäure mit koordinationsfähigem Stickstoff verankert enthält. Die kapazitiven Eigenschaften dieses Harzes gegenüber 1-, 2- und 3wertigen Metallionen werden zur Diskussion der Strukturen der fixierten Komplexonato-Komplexe mit denjenigen von Austauscherharzen mit verankerter Methylaminoessigsäure und Iminodiessigsäure verglichen.

Desorptionsversuche mit Nitrilotriacetatlösungen an einem durch 2- bzw. 3wertige komplexbildende Metallionen beladenen Ionenaustauscherharz, das die Gruppierung der Iminodiessigsäure verankert enthält (= IDE-Austauscherharz), ergaben, daß 2wertige Metallionen vom IDE-Austauscherharz wesentlich fester gebunden werden als 3wertige Metallionen. Während 2wertige Metallionen durch eine 0,1 m Lösung des Dikaliumsalzes der Nitrilotriessigsäure (= NTE) auf der IDE-Austauschersäule nur schwer zu verschieben sind, werden 3wertige (Seltenerd-Ionen) praktisch stöchiometrisch (in bezug auf die eingesetzte NTE) abgelöst und stehen dann mit der verankerten IDE in keinem meßbaren Gleichgewicht mehr.

Diese Beobachtung zwingt zu dem Schluß, daß 2wertige Metallionen mit IDE relativ stabilere Komplexe als mit NTE und 3wertige Metallionen mit NTE relativ stabilere Komplexe als mit IDE zu bilden vermögen. Der Grund hierfür dürfte in erster Linie in der Bildungsmöglichkeit ungeladener Komplexe liegen.

Das IDE-Austauscherharz erweist sich somit neben seiner allgemeinen Selektivität für komplexbildende Metallionen speziell für 2wertige komplexbildende Metallionen geeignet.

¹⁾ 3. Mitt. aus dem Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig; 1. Mitt. Chem. Techn. **10**, 661 (1958); 2. Mitt. in Vorbereitung; WP 12 g/70139 angemeldet.

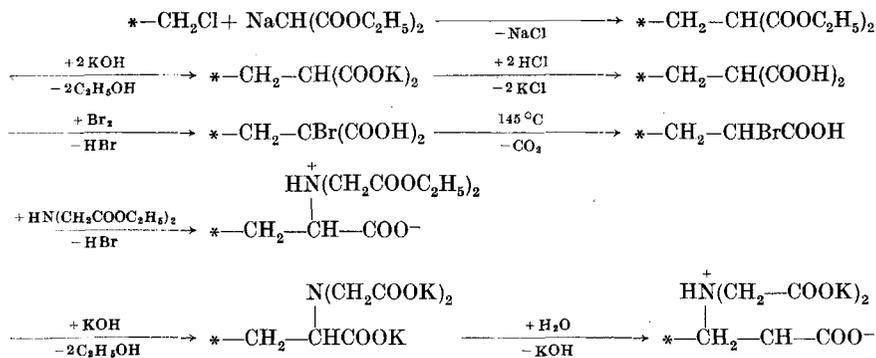
Diese Tatsachen veranlaßten die Entwicklung eines Komplexon-Austauscherharzes, das die Gruppierung der NTE verankert enthält (= NTE-Austauscherharz) und dadurch spezifischer für 3wertige komplexbildende Metallionen sein müßte.

Zur Verankerung der NTE an einem Harzgerüst ist zu berücksichtigen, daß NTE bereits tertiären Stickstoff besitzt und somit nicht über den Stickstoff verankert werden darf, da hierbei nicht koordinationsfähiger quarternärer Stickstoff entstünde. Es bleibt die Möglichkeit, die Molekel der NTE über eine Methylengruppe zu verankern.

Darstellung von NTE-Austauscherharz

Ein derartiger Einbau der NTE in ein Harzgerüst gelingt über mehrere Reaktionsstufen.

Durch Umsatz eines chlormethylierten Polymerisationsharzes (Suspensionspolymerisat 99% Styrol und 1% Divinylbenzol) mit Natrium-Malonester und anschließender Verseifung wird zunächst die Gruppierung der Malonsäure am Harzgerüst verankert. Die anschließende Bromierung und Dekarboxylierung wandelt die verankerte Malonsäure in die Gruppierung der Bromessigsäure um. Die Behandlung mit Imino-diessigester und anschließende Verseifung der Estergruppen ersetzt das Brom durch die Gruppierung der IDE. (*— symbolisiert die Ankerstelle).



Es resultiert ein gelbes Harz mit den erwarteten Eigenschaften.

Kapazitive Eigenschaften

Die eingangs gemachten Erwägungen gaben Anlaß, die kapazitiven Eigenschaften des IDE- und NTE-Austauscherharzes gegenüber 2- und 3wertigen komplexbildenden Metallionen zu untersuchen. Darüber hinaus zeigen sich bei Ag^+ als Modellion für einwertige komplexbildende Metallionen interessante erwähnenswerte Erscheinungen. Die gleichzeitige Untersuchung des Methylaminoessigsäure-Austauscherharzes lie-

Alkalikapazität gebunden. Es liegt demnach ein 1:1-Komplex vor. Legt man für Cu(II)-Ionen die Koordinationszahl 4 zugrunde, so werden neben den beiden kovalent gebundenen Acetatgruppen der Stickstoff des Komplexons und außerdem der Sauerstoff einer Wassermolekel zur Erreichung der Koordinationszahl 4 notwendig. Der Komplex hätte demzufolge, wenn im folgenden das koordinativ gebundene Wasser außer acht gelassen wird, die Struktur $*-[CuY]$.

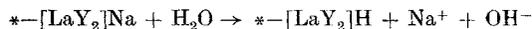
Für das Methylaminoessigsäure-Austauscherharz ergibt sich ein 1:2-Komplex der Zusammensetzung $*-[CuX_2]$, (richtiger: $*-[XCuX]-*$). Erwartungsgemäß liegt die Cu-Aufnahme etwas unter der theoretischen Aufnahmefähigkeit. Da für die Komplexbildung je zwei Methylaminoessigsäure-Ankergruppen benötigt werden, dürfte ein Teil der Ankergruppen an der Komplexbildung sterisch behindert sein.

Das NTE-Austauscherharz bildet mit Cu einen 1:1-Komplex und außerdem mit der noch freien Acetatgruppe das Na-Salz des anionischen Komplexes $*-[CuZ] Na$.

Komplexe mit 3wertigen komplexbildenden Metallionen

Methylaminoessigsäure-Austauscherharz hat für La praktisch keine Kapazität.

IDE-Austauscherharz bindet La-Ionen im Verhältnis 1,58 (:1) bei gleichzeitiger geringer Na-Kapazität. Für einen anionischen 1:2-Komplex der Struktur $*-[LaY_2]^-$ (richtiger: $*-[YLaY]^-*$) ist das La-Verhältnis etwas zu hoch (theoretisch 1,50). Die gleichzeitige Na-Aufnahme müßte 0,5 betragen. Für einen ausschließlich vorliegenden 1:1-Komplex der $*-[LaY]^+$ wäre die Verhältniszahl 3,00. Nimmt man an, daß ein Teil des La als 1:2- und der Rest als 1:1-Komplex gebunden ist, so errechnen sich aus der Verhältniszahl 1,58 für den 1:2-Komplex 1,43 Val La und für den 1:1-Komplex 0,14 Val La. Wahrscheinlich zwingen sterische Effekte einen Teil der La-Ionen zur Bildung des 1:1-Komplexes. Die schwache Na-Kapazität macht es wahrscheinlich, daß das Na-Salz des anionischen Komplexes so stark der Hydrolyse unterliegt, daß mit dem Nachwaschen der größte Teil der Na-Ionen entfernt wird.



NTE-Austauscherharz bindet La-Ionen im Verhältnis 2,62:1 ohne zusätzliche Na-Kapazität. Für einen 1:1-Komplex der Form $*-[LaZ]$ wäre die Verhältniszahl 3,00. Es ist daher anzunehmen, daß der überwiegende Teil der gebundenen La-Ionen wie erwartet als ungeladener 1:1-Komplex vorliegt und der Rest als anionischer 1:2-Komplex $*-[LaZ_2]^{3-}$ (richtiger: $*-[ZLaZ]^{3-}*).$ Die Berechnung ergibt, daß das gebundene Lanthan

zu 2,22 Val als 1:1-Komplex und zu 0,39 Val als 1:2-Komplex pro Mol verankerter NTE vorliegt. Das Fehlen der zusätzlichen Na-Kapazität dürfte ähnliche Gründe wie im vorhergehenden Falle haben.

Aus den Kapazitäten für die La-Ionen kann geschlossen werden, daß unter gleichen Adsorptionsbedingungen (Na-Acetat-Lösung) ein 1:1-Komplex der NTE wesentlich stabiler ist als ein 1:1-Komplex der IDE.

Komplexe mit Silberionen

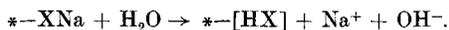
Für das Silber werden zwei verschiedene Kapazitäten angegeben. Die erstere bezieht sich auf die Ag-Aufnahme aus Na-acetathaltiger Lösung, der wenig Essigsäure zugesetzt war. Anschließend wurde lediglich mit Wasser nachgewaschen. Offensichtlich bilden sich hierbei (zumindest teilweise) die Silbersalze der Silberkomplexe $*-[AgY]Ag$ und $*-[AgZ]Ag_2$. In beiden Fällen konnten keine zusätzlichen Na-Kapazitäten festgestellt werden, so daß die Verhältnisse ähnlich wie bei den La-Komplexen liegen dürften — $*-[AgY]H$ und $*-[AgZ]AgH$ —.

Im zweiten Falle wurde aus Na-Acetatlösung ohne Essigsäurezusatz beladen und anschließend längere Zeit mit Na-Acetatlösung und kurz mit Wasser nachgewaschen. Dabei gelang es, die Stufe der Na-Salze der beiden Komplexe — $*-[AgY]Na$ und $*-[AgZ]Na_2$ — zu fassen.

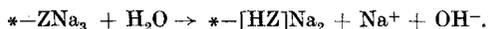
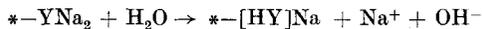
Für das Methylaminoessigsäure-Austauscherharz liegen die Kapazitäten so niedrig, daß daraus keine eindeutige Struktur abzuleiten ist.

Natriumsalze der Komplexon-Austauscherharze

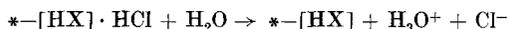
Methylaminoessigsäure-Austauscherharz bildet wie zu erwarten bei der Behandlung mit Na-Acetatlösung kein Natriumsalz; es liegt als $*-[HX]$ vor. Bei der Behandlung mit Lauge bildet sich zwar das Na-Salz $*-X Na$, beim Nachwaschen jedoch läuft das Eluat stundenlang mit schwach alkalischer Reaktion, so daß das gesamte Alkali langsam wieder entfernt wird.



Dieser letztere Effekt tritt auch bei den beiden anderen Komplexharzen auf, wobei im Falle der IDE die zweite und im Falle der NTE die dritte Karboxylgruppe betätigt wird.



Mit verdünnter Salzsäure reagiert nur das Methylaminoessigsäure-Austauscherharz unter Salzbildung zu $*-[HX] \cdot HCl$. Bei anschließender Wasserbehandlung wird die Säure wieder langsam abgegeben.



Eine derartige Hydrochloridbildung konnte bei den beiden anderen Komplexon-Austauscherharzen nicht festgestellt werden. Mit verdünnten Mineralsäuren bilden sich lediglich die H-Formen; die Harze werden mit Wasser in kurzer Zeit säurefrei. Die neutralen Na-Formen des IDE- und NTE-Austauscherharzes $^{*}--[HY]Na$ und $^{*}--[HZ]Na_2$ bilden sich bei der Behandlung mit Na-Acetatlösung.

Experimenteller Teil

Zur Bestimmung der Kapazitäten wurden die Austauscherharze in Säulenform (etwa 1 ml) mit den betreffenden neutralen Metallsalzen in überschüssiger Na-Acetatlösung behandelt. Danach wurde reichlich zur Nachbeladung mit Na-Ionen mit Na-Acetatlösung und anschließend kurze Zeit mit Wasser nachgewaschen.

Zur Bestimmung der reinen Na-Kapazität wurde nur mit Na-Acetat behandelt und mit Wasser nachgewaschen.

Die Entfernung der Metalle erfolgte mit abgemessenen Mengen 0,1 n HNO_3 . Danach wurden die Harze säurefrei gewaschen und im Eluat der HNO_3 -Verbrauch und der Metallgehalt bestimmt. Dieses Beladungs- und Elutions-Verfahren wurde deshalb so gewählt, weil bei einigen Messungen neben der Kapazität für die komplexgebundenen Metallionen eine zusätzliche Alkalikapazität zu erwarten war.

Zusammenfassung

Die bei Desorptionsversuchen von 2- und 3wertigen komplexbildenden Metallionen mit NTE-Lösung an IDE-Austauscherharz auftretenden Vermutung, daß ungeladene Komplexe der IDE mit 2wertigen und der NTE mit 3wertigen komplexbildenden Metallionen im Gegensatz zu den geladenen Komplexen der IDE mit 3wertigen komplexbildenden Metallionen relativ stabiler sind, wurde durch die kapazitiven Eigenschaften eines neu dargestellten NTE-Austauscherharzes erhärtet.

Die hier an Cu- und La-Ionen beschriebenen kapazitiven Eigenschaften der untersuchten Komplexon-Austauscherharze sind auch bei anderen Arbeiten mit verschiedenen 2- und 3wertigen komplexbildenden Metallionen bestätigt worden und können somit als charakteristisch für diese Gruppe von Ionenaustauscherharzen angesehen werden.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1961.