

Über Ionenaustauscherharze mit komplexbildenden Ankergruppen. XVIII¹⁾

Der Einfluß des Syntheseweges auf die Eigenschaften des Iminodiessigsäure-Chelatharzes

VON R. HERING

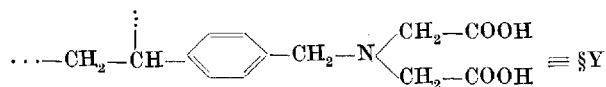
Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden sieben verschiedene Verfahren zur Synthese des Iminodiessigsäure-Chelatharzes (= IDE-HARZ) hinsichtlich ihrer Nebenreaktionen und der Einfluß dieser Nebenreaktionen auf die Eigenschaften der resultierenden IDE-HARZE untersucht. Der einzige Syntheseweg, der dieses Chelatharz in analysenreiner Qualität liefert, ist zur Zeit die Umsetzung von chlormethylierten, vernetzten Polystyrolperlen mit Iminodiessigsäureester und nachfolgender Verseifung der Estergruppen. Dieses p.A.IDE-HARZ wurde mit DOWEX CHELATING RESIN A-1 verglichen und festgestellt, daß DOWEX A-1 außer Iminodiessigsäure-Ankergruppen noch verankerte Amino- und Aminosäure-Ankergruppen enthält. Beide Nebenankergruppen beteiligen sich an der Komplexbildung. Im starksauren Gebiet fungieren die Amino-Ankergruppen außerdem als Anionenaustauscher. DOWEX A-1, das um 1960 in den Handel gelangte, besitzt einen beträchtlichen Anteil an Amino- und Aminosäure-Ankergruppen. Dagegen enthält DOWEX A-1, das 1963/64 produziert wurde, vorwiegend Iminodiessigsäure- und Aminosäure-Ankergruppen. Der reversible Kapazitätsschwund des DOWEX A-1 kann mit der Ausbildung von Lactambindungen erklärt werden.

1. Einführung

Chelatbildende Ionenaustauscherharze, die für bestimmte Metallionen spezifisch oder für Gruppen von Metallionen selektiv sind, haben im vergangenen Jahrzehnt eine lebhaft entwickelte Entwicklung erfahren. Besonders starke Beachtung fand ein Harz auf Polystyrolbasis, das als verankerten Chelatbildner Iminodiessigsäure enthält.



(§ = Polystyrolgerüst; Y = Iminodiessigsäure-Ankergruppe)

¹⁾ R. HERING, Z. Chem. 5, 149 (15. Mitteilung), 316 (17. Mitteilung), 402 (20. Mitteilung) (1965).

Seit 1959 ist ein solches Chelatharz unter der Bezeichnung DOWEX CHELATING RESIN A-1 auf dem Markt. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt erschienen bereits etwa 50 Publikationen, die sich hauptsächlich mit Fragen der Anwendung befassen. Insbesondere auf dem Gebiet der Schwermetall- und Komplexchemie konnten viele, mit herkömmlichem Ionenaustauschern nicht lösbare Probleme in einfacher Weise bewältigt werden. Diese Arbeiten¹⁾²⁾ haben dem Iminodiessigsäure-Chelatharz (abgekürzt: IDE-HARZ) schon jetzt einen festen Platz unter den Ionenaustauschermaterialien eingeräumt.

Das Interesse für IDE-HARZE bekunden auch die neun verschiedenen, seit 1954 bekanntgewordenen Synthesewege. Bedauerlicherweise geschah die Publikation der Darstellungsverfahren meistens nur hinsichtlich des Einbaus der gewünschten IDE-Ankergruppe; den gleichzeitig ablaufenden Nebenreaktionen hingegen, die die Eigenschaften der resultierenden IDE-HARZE in der Regel entscheidend beeinflussen, wurde aber keine Zeile gewidmet. Auch das Prospekt über das Chelatharz DOWEX CHELATING RESIN A-1³⁾ erwähnt lediglich Iminodiessigsäure-Ankergruppen; es gibt jedoch keine Auskunft über den tatsächlichen Reinheitsgrad bzw. die Einheitlichkeit der komplexbildenden Ankergruppen. Diese Darstellungsweise nahmen verschiedene Autoren zum Anlaß, vorbehaltlos vorauszusetzen, DOWEX A-1 enthielte ausschließlich Iminodiessigsäure-Ankergruppen – eine Behauptung, die der Hersteller niemals aufgestellt hat! –. Dies führte bereits zu falschen Interpretationen experimenteller Befunde und fand auch schon in der Fachliteratur Niederschlag.

Deshalb stellt sich dieser Artikel die Aufgabe, erstens die bekanntgewordenen Synthesewege hinsichtlich ihrer offensichtlichen und wahrscheinlichen Nebenreaktionen kritisch zu untersuchen sowie deren Auswirkung auf die Eigenschaften der resultierenden IDE-HARZE klarzustellen und zweitens das erste Handelsprodukt dieser Art, DOWEX CHELATING RESIN A-1, hinsichtlich der Zusammensetzung seiner chelatbildenden Ankergruppen zu untersuchen.

2. Synthesewege für IDE-Harze

Sieben der neun bekanntgewordenen Synthesewege für IDE-HARZE gehen von chlormethylierten, mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolperlen

($\dots - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$; Kurzzeichen: §Cl) aus. Sie unterscheiden

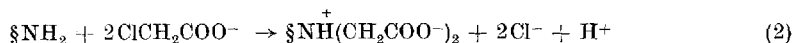
²⁾ J. T. BAKER, Chemical Co., Phillipsburg, N. J., „Product Data Sheets on DOWEX A-1“ (1964).

³⁾ The Dow Chemical Co., Midland Michigan, „DOWEX Chelating Resin A-1“ (1959) und (1964).

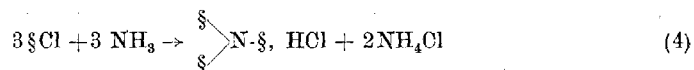
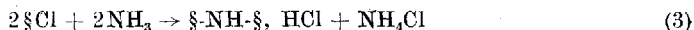
den sich darin, wie das verankerte Chlor durch die Iminodiessigsäure-Gruppierung ersetzt wird. Ein Verfahren verlegt die Polymerisation in die letzte Phase der Synthese und ein weiteres Verfahren — wahrscheinlich der Syntheseweg des DOWEX A-1 — polymerisiert Aminomethyl-Styrol und carboxymethyliert anschließend zum IDE-HARZ.

2.1. Aus §Cl, Ammoniak und Chloracetat

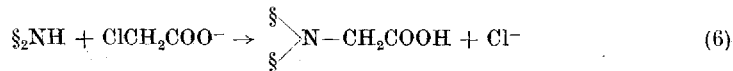
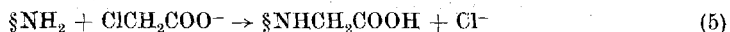
Nach PEPPER und HALE (1954)⁴⁾ erhält man ein IDE-HARZ aus §Cl durch Aminierung mit Ammoniak (1) und anschließender Carboxymethylierung der verankerten Aminogruppen mit Chloracetat (2).



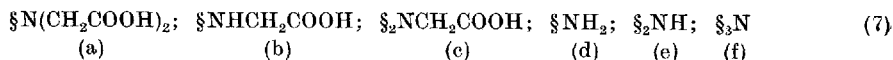
Neben-Ankergruppen: In dieser Darlegung wurden beide Schritte idealisiert. Innerhalb der Polystyrolperlen verläuft in Wirklichkeit bereits der erste Schritt in drei verschiedenen Richtungen. Neben der beabsichtigten Reaktion (1) reagiert ein Teil der Ammoniakmolekeln unter Bildung von sekundär und tertiär gebundenen, d. h. doppelt und dreifach verankerten Stickstoff, wodurch nicht nur verschiedene Ankergruppen entstehen, sondern auch die Vernetzung der Polystyrolketten beträchtlich wächst⁵⁾.



Die Reaktionen (3) und (4) sind gegenüber (1) sogar begünstigt, da in der Regel die Wasserstoffatome teilsubstituierter Ammoniakmolekeln bevorzugt substituiert werden. Wenn man noch die Wahrscheinlichkeit berücksichtigt, daß in diesem vernetzten Hochpolymeren nicht alle am Stickstoff haftenden Wasserstoffatome durch Essigsäurereste ersetzt werden können, so führt die nachfolgende Carboxymethylierung zu drei verschiedenen chelatbildenden Ankergruppen. Außer der beabsichtigten Reaktion (2) werden aus den verankerten Amino- und Iminogruppen verankerte Aminosäuren gebildet (5), (6).



Bereits an Hand dieser Betrachtungen kann man schon behaupten, daß ein auf diese Weise hergestelltes IDE-HARZ neben der beabsichtigten IDE-Ankergruppe (7a) noch mindestens fünf weitere komplexchemisch aktive Ankergruppen (7b–f) enthält.

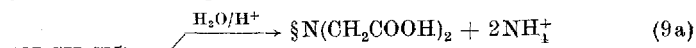


⁴⁾ K. W. PEPPER u. D. K. HALE, ref. in Chem. Eng. News **32**, 1897 (1954).

⁵⁾ L. WOLF u. R. HERING, Dissertation von R. HERING, Leipzig 1960.

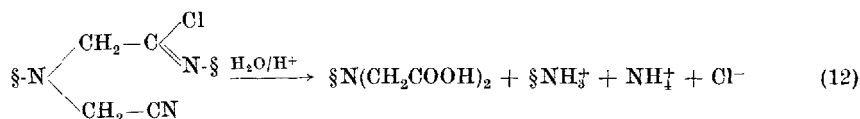
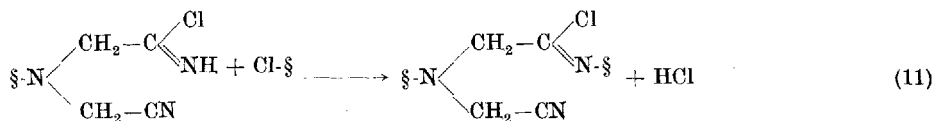
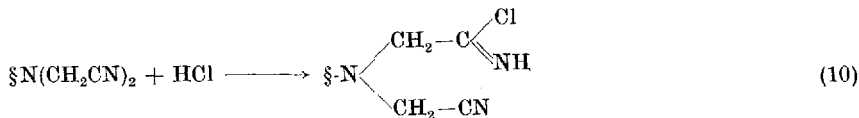
2.2. Aus §Cl und Iminodiazetonitril

Nach THOMAS (1954)⁶⁾ entsteht ein IDE-HARZ aus §Cl durch Umsatz mit Iminodiazetonitril (8) und anschließender Verseifung der Nitrilgruppen (9).



Neben-Ankergruppen: Nach unserer Erfahrung reagiert Iminodiazetonitril mit §Cl bei 95 °C nur unvollständig. In der Schmelze finden undefinierbare Nebenreaktionen statt, die ein unbrauchbares Produkt ergaben. Auch bei Anwesenheit von Nitrilotriessigester als HCl-Akzeptor wurde kein besseres Resultat erzielt. Wurde dagegen nach TROSTJANSKAJA und NEFJODOWA⁷⁾ das Iminodiazetonitril in Dimethylformamid gelöst und eine Spur freie Iminodiessigsäure zugesetzt, so entstand nach der sauren oder alkalischen Verseifung ein Chelatharz mit den Eigenschaften der IDE-Ankergruppe. Zusätzlich treten jedoch auch hier die typischen Reaktionen der verankerten Aminogruppen (vgl. Abschn. 3.) auf. Diese Amino-Ankergruppen könnten folgende Nebenreaktionen zur Ursache haben:

2.2.1. Nach (8) bildet sich bei der Reaktion Chlorwasserstoff, der mit den Nitrilgruppen zu Imidchlorid reagieren kann (10). Letzteres wiederum kann mit den Chlormethylgruppen des Harzes unter HCl-Abspaltung reagieren (11), so daß bei der nachfolgenden Verseifung zusätzlich verankertes primäres Amin entstünde (12).



2.2.2. Sehr wahrscheinlich ist, daß das als Lösungsmittel verwendete Dimethylformamid in geringem Maße hydrolysiert, und das gebildete Dimethylamin mit den verankerten Chlormethylgruppen reagiert (13).



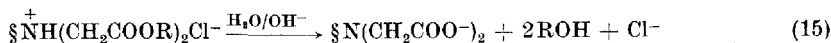
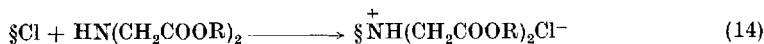
2.2.3. Bei alkalischer Verseifung der Nitrilgruppen (9b) tritt mit Sicherheit eine Nebenreaktion, die zu verankerten Aminogruppen führt, ein. Das während der Verseifung entstehende Ammoniak (9b) reagiert mit den restlichen unumgesetzten Chlormethylgruppen nach Art der Reaktionen (1) bis (3).

⁶⁾ S. L. S. THOMAS, ref. in Chem. Eng. News **32**, 1897 (1954).

⁷⁾ E. B. TROSTJANSKAJA u. G. S. NEFJODOWA, Hochmolekulare Verbindungen (UdSSR (1963) 4)9.

2.3. Aus §Cl und Iminodiessigsäurediäthylester

1958 gelang es WOLF und HERING⁸⁾, die IDE-Ankergruppe in einheitlicher Form in das Harzgerüst einzubauen. Sie setzten §Cl mit dem Äthylester der Iminodiessigsäure um (14) und erhielten nach der alkalischen Verseifung (15) das IDE-HARZ als analysenreines Produkt.



Der besondere Vorteil des Esters liegt in seiner gleichzeitigen Funktion als Reagenz, als Quellungsmittel und als HCl-Akzeptor. Sowohl der Stickstoffgehalt als auch die Kupferkapazität dieses IDE-HARZES entsprechen mit stöchiometrischer Genauigkeit dem ursprünglichen Chlorgehalt des §Cl. Beide Reaktionsstufen verlaufen ohne Nebenreaktionen, die zusätzliche Ankergruppen im Harz verursachen.

Eine Nebenreaktion, die aber keinen Einfluß auf das Endprodukt hat, verläuft am Überschuß des Iminodiessigesters. Dieser bildet unter Wirkung des abgespaltenen Chlorwasserstoffs quantitativ Diketopiperazin-N,N'-diessigesters.

Die Eigenschaften dieses IDE-HARZES geben auch keinen Anhaltspunkt, daß irgendwelche Nebenankergruppen vorhanden wären. Wir werden deshalb zukünftig dieses Produkt mit „P.A.IDE-HARZ“ bezeichnen.

Der 15. Mitteilung von HERING¹⁾ zufolge wurde inzwischen die Qualität des P.A.IDE-HARZES soweit verbessert, daß es innerhalb der Austauschersäule regeneriert werden kann. Die Farbe ist weiß bis hellgelb und die nutzbare Volumenkapazität beträgt 1,2 mVal Cu²⁺ pro ml Harz (aus Azetatpuffer).

2.4. Durch Polymerisation von N-vinylbenzyliminodiessigsäure

MORRIS, MOCK, MARSHALL und HOWE⁹⁾ veröffentlichten 1959 den ersten Syntheseweg, der nicht von Polystyrolperlen ausgeht. Sie setzten zuerst monomeres Vinylbenzylchlorid mit Iminodiazetat um und polymerisierten dann die gereinigte Vinylbenzyliminodiessigsäure drei Tage mit UV-Licht. Das Produkt fällt bezüglich der Reinheit der Ankergruppe recht sauber an, hat jedoch den Nachteil, daß es nur zu einem Gel polymerisiert werden konnte.

2.5. Aus §Cl, Dimethylsulfid und Iminodiazetat

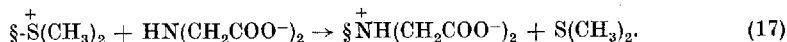
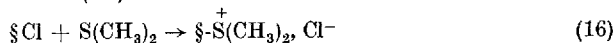
1960 gab HATCH¹⁰⁾ einen bemerkenswerten Syntheseweg bekannt, nach dem §Cl zunächst mit Dimethylsulfid umgesetzt (16), und das so entstan-

⁸⁾ L. WOLF u. R. HERING, Chem. Techn. **10**, 661 (1958).

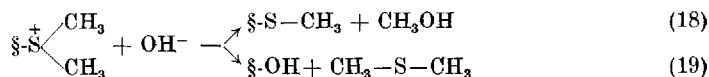
⁹⁾ L. R. MORRIS, R. A. MOCK, C. A. MARSHALL u. J. H. HOWE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 377 (1959).

¹⁰⁾ M. J. HATCH, ref. in Chem. Eng. News **38**, 104 (1960).

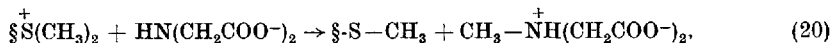
dene Sulfonium-Harz in zweiter Stufe mit Iminodiazetat zur Reaktion gebracht wird. Unter Abspaltung von Dimethylsulfid wird dabei das Iminodiazetat am Harzgerüst verankert (17).



Neben-Ankergruppen: Aber auch dieser idealisierte Reaktionsverlauf ist von Nebenreaktionen begleitet. Wie aus Untersuchungen von BERGER¹¹⁾ hervorgeht, ist das Sulfonium-Harz nur im sauren Gebiet beständig. Es reagiert im alkalischen Gebiet oder bei erhöhter Temperatur ebenso mit dem nukleophilen Hydroxyl- bzw. Chloridion unter Bildung von Thioäther und primärem Alkohol bzw. Alkylchlorid. Diese Reaktion verläuft in zwei Richtungen, einesteiils unter Bildung von verankertem Thioäther und Methanol (18), anderenteils unter Bildung von verankerten primären Alkohol und Dimethylsulfid (19).



Außer (18) und (19) diskutiert BERGER noch eine Anzahl weiterer Nebenreaktionen, die ebenfalls zu verankerten Schwefelverbindungen führen. Die Reaktionen (18) und (19) beruhen auf der annähernden Gleichwertigkeit der drei Bindungen im Sulfoniumion. Daraus läßt sich noch eine weitere Nebenreaktion ableiten, nach der das Iminodiazetat selbst die Nebenreaktion verursacht und dabei N-Methyliminodiacetat und verankerten Thioäther bildet (20).



In welchem Verhältnis diese Nebenreaktionen zur gewünschten Reaktion (17) stehen, ist nicht bekannt. Die von HATCH genannten Reaktionsbedingungen — 2 bis 3 Tage im alkalischen Milieu auf dem Dampfbad — geben jedenfalls keinen Anhaltspunkt, daß die erwähnten Nebenreaktionen völlig unterbunden werden könnten. Demzufolge muß bei der Benutzung eines derart synthetisierten IDE-HARZES auch die komplexchemische Aktivität des verankerten Thioäthers einkalkuliert werden.

2.6. Durch Polymerisation von Aminomethyl-Styrol und anschließender Carboxymethylierung

Einem U.S.Patent¹²⁾ von 1961 zufolge erhält man ein IDE-HARZ durch Suspensionspolymerisation von Aminomethyl-Styrol [verwendet wurde ein Gemisch von 65% para- und 35% ortho-Aminomethyl-Styrol mit etwa 10 Gew. % Bis-(vinylbenzyl)amin] und anschließender Carboxymethylierung des weißen, perl förmigen Aminomethyl-Polystyrols mit Chloracetat (vgl. 2.1.).

Neben-Ankergruppen: Die nachfolgende Carboxymethylierung liefert die gleichen Neben-Ankergruppen wie sie unter 2.1. ausführlich behandelt wurden. Lediglich die dreifach verankerte tertiäre Aminogruppe (7f) ist nicht zu erwarten. Man darf annehmen, daß

¹¹⁾ K. BERGER, J. prakt. Chem. **14**, 152 (1961).

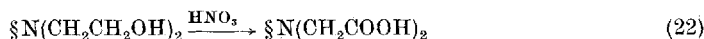
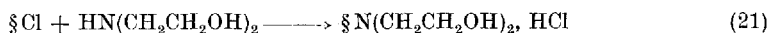
¹²⁾ R. A. MOCK, R. C. CALKINS u. C. A. MARSHALL, U.S. 2,980,607 (1961), The Dow Chemical Co.

bei diesem IDE-HARZ im Gegensatz zu 2.1. mindestens 70–80% des verankerten Stickstoffs in Form von IDE-Ankergruppen (7a), weitere 20–30% in Form von Aminosäure-Ankergruppen, (7b) und (7c), und nur ein geringer Teil in Form von Amino-Ankergruppen, (7d), und (7c), vorliegt. (7e) ist in der monomeren Ausgangssubstanz bereits enthalten. (7c) entsteht aus (7e) durch Carboxymethylierung.

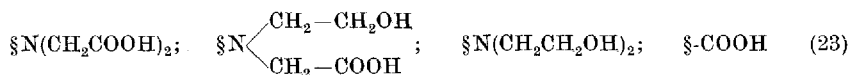
Selbst wenn reinstes p-Aminomethyl-Styrol als Ausgangssubstanz verwendet würde, wäre als Resultat trotzdem eine Ankergruppenmischung von (7a), (7b) und (7d) zu erwarten.

2.7. Aus §Cl und Diäthanolamin und nachfolgender Oxydation

1963 veröffentlichten TROSTJANSKAJA und NJEEFODOWA⁷⁾ einen weiteren Syntheseweg. §Cl wurde zunächst mit Diäthanolamin aminiert (21) und anschließend mit halbkonzentrierter Salpetersäure bei 70 °C unter katalytischer Wirkung von Eisen(III)ionen innerhalb von 4 Stunden zu einem IDE-HARZ oxydiert (22).

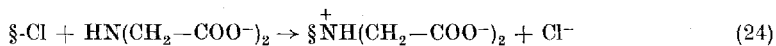


Neben-Ankergruppen: Kapazitätssmessungen der Autoren zufolge, werden dabei etwa 73% der verankerten Diäthanolamingruppen zu IDE-Ankergruppen oxydiert. Außerdem geben die Autoren zusätzlich verankerte Karboxylgruppen an. Dieses IDE-HARZ, von den Autoren KT-2 genannt, enthält demnach außer der beabsichtigten Ankergruppe noch unoxydierte und halbxydierte Diäthanolaminogruppen und Karboxylgruppen (23).



2.8. Aus §Cl und Iminodiacetat

SMALL (1964)¹³⁾ brachte §Cl mit Iminodiacetat dadurch zur direkten Reaktion, indem zunächst ein Teil der Chlormethyl-Gruppen des §Cl mit Dimethylsulfid oder einem tertiären Amin umgesetzt und auf diese Weise das von Natur aus hydrophobe §Cl hydrophil gemacht wurde, um es anschließend mit wäßriger Iminodiacetatlösung umsetzen zu können.

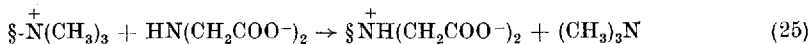


Neben-Ankergruppen: Die Hauptreaktion (24) selbst läuft ohne nennenswerte Nebenreaktionen ab. Die hydrophilisierenden Gruppen, §-S(CH₃)₂ bzw. §-N[⊕](CH₃)₃, hingegen reagieren mit Iminodiacetat nach (18), (20), (25) bzw. (27) und verursachen dadurch die unter 2.5. und 2.9. diskutierten Neben-Ankergruppen. Wahrscheinlich ist nach diesem Verfahren der Anteil der IDE-Ankergruppen größer als bei IDE-HARZEN die nach 2.5. bzw. 2.9. hergestellt werden.

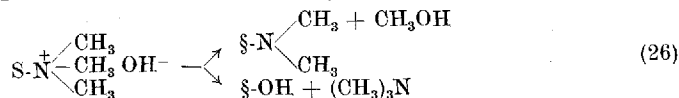
¹³⁾ H. SMALL, Belg. 636,651, The Dow Chemical Co. (1964).

2.9. Aus starkbasischen Anionenaustauschern und Iminodiazetat

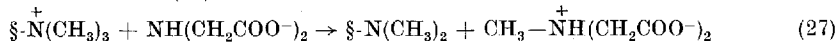
1965 gab HERING¹⁴⁾ noch einen Syntheseweg bekannt, der auf einer Analogieüberlegung zu der von HATCH¹⁰⁾ gegebenen Reaktion beruht. Er ging davon aus, daß das quarternäre Ammoniumion einer ähnlichen Reaktion wie das tertiäre Sulfoniumion zugänglich sei und wandte die Reaktion von HATCH auf einen handelsüblichen starkbasischen Anionenaustauscher an. Aus WOFATIT SBW in OH-Form und Iminodiazetat entstand während 4 Tagen bei 95 °C ein IDE-HARZ mit einer Volumenkapazität von 0,3 mVal Cu²⁺/ml Harz. Etwa 30% der ursprünglichen quarternären Ammoniumionen sind dabei durch IDE-Ankergruppen ersetzt worden (24).



Neben-Ankergruppen: Nicht nur diese Hauptreaktion, sondern auch die Nebenreaktionen verlaufen in völliger Analogie zu denen des tertiären Sulfonium-Harzes. Mit Hydroxylionen bildet sich zum Teil verankertes tertiäres Amin und Methanol und zum anderen Teil verankerter primärer Alkohol und Trimethylamin (26).



Außerdem können die tertiären Amino-Ankergruppen auch durch eine Nebenreaktion mit Iminodiacetat entstehen (27).

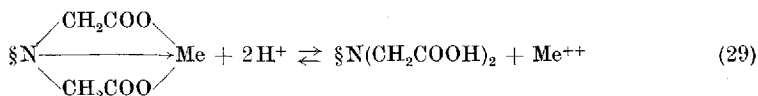
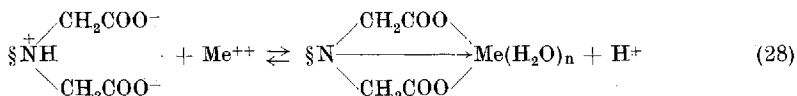


3. Die Eigenschaften der Ankergruppen

Die bisherigen Darlegungen geben eindeutig zu erkennen, daß die verallgemeinernde Bezeichnung dieser neun verschiedenen Produkte mit „Iminodiessigsäure-Chelatharz“ die wirklichen Tatsachen verschleiert. Im folgenden soll deshalb der Einfluß der verschiedenen Ankergruppen, soweit diese auf Stickstoff basieren, untersucht werden.

3.1. Eigenschaften des P.A.IDE-HARZES

Die Ankergruppe des P.A.IDE-HARZES gibt im schwachsauren und neutralen Gebiet mit zweiwertigen Metallionen 1:1-Komplexe (28), die durch Säuren wieder zerlegt werden (29)⁵⁾¹⁵⁾.



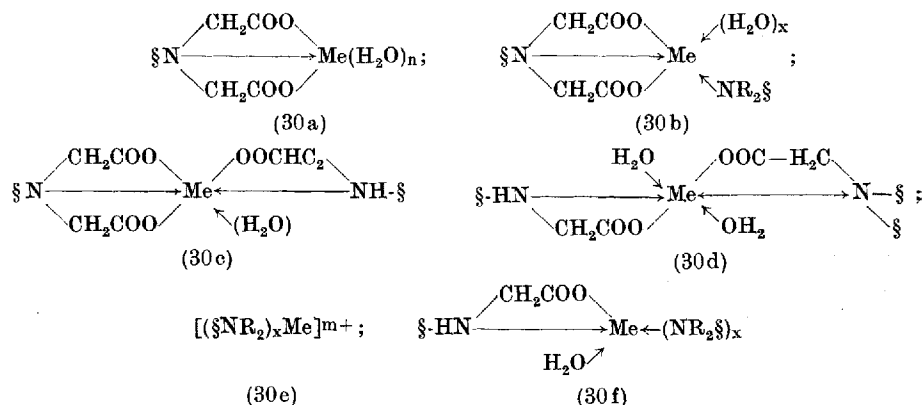
¹⁴⁾ R. HERING, Z. Chem. **5**, 29 (1965).

¹⁵⁾ R. HERING, J. inorg. nucl. Chem. **24**, 1399 (1962).

Die Komplexbildung und -zerlegung hängt in eindeutiger Form von der Wasserstoffionenkonzentration ab, wenn die Lösung außer Wasser keine weiteren komplexbildenden Stoffe enthält. Bei der Säureelution im Säulenverfahren erscheint dann das Metallionen mit genau reproduzierbarem Dekomplexierungs-pH-Wert¹⁶⁾ (DpH) im Eluat. Diese Eigenschaft ist charakteristisch für das P.A.IDE-HARZ.

3.2. Eigenschaften von IDE-HARZEN mit N-haltigen Nebenankergruppen

Sind jedoch im Harzgerüst außer der IDE-Ankergruppe noch verschiedene gebundene Amino- und Aminosäure-Ankergruppen (vgl. 2.1.; 2.2.; 2.5. und 2.7.) vorhanden, so nehmen diese selbstverständlich ebenfalls an der Komplexbildung teil. Das Koordinationswasser der 1:1-Komplexe (30a) ist dann teilweise durch die Amino- (30b) oder Aminosäuregruppen (30c) ersetzt. Dadurch wird die Stabilität dieser Mischkomplexe zum Teil beträchtlich erhöht. Außerdem können die Aminosäure- (30d) und Amino-Ankergruppen (30e) selbst Komplexe und Mischkomplexe (30f) mit niedrigerer Stabilität bilden.



Man hat deshalb für jede einzelne Metallionenart ein ganzes Spektrum verschieden stabiler Komplexe zu berücksichtigen. Die hier willkürlich herausgegriffenen sind nur ein Teil der Skala der Möglichkeiten.

An einem solchen Chelatharz werden bei der Säureelution zuerst die instabileren (30d–f) und zuletzt die stabileren Komplexe (30a–c) dekomplexiert. Die Folge ist, daß bei Anwesenheit mehrerer Metalle sich die Stabilitätsspektren der einzelnen Metallionen überschneiden. Eine chromatographische Trennung von komplexbildenden Metallionen mittels verdünnter Mineralsäuren ist deshalb naturgemäß schwieriger als am P.A.IDE-HARZ¹⁷⁾.

¹⁶⁾ R. HERING, Z. Chem. 3, 30 (1963).

¹⁷⁾ R. HERING, Z. Chem. 3, 69 (1963).

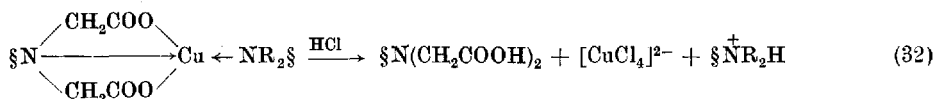
3.3. Anionenaustausch an den verankerten Aminogruppen

Noch eine weitere, nicht zu vernachlässigende Eigenschaft verursachen die zusätzlich verankerten Aminogruppen. Primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sind bekanntlich der aktive Teil in schwachbasischen Austauschern, deren anionenaustauschende Fähigkeit nur im sauren Gebiet (31) in Erscheinung tritt.

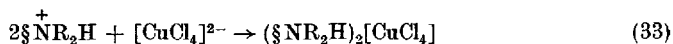


Mit dieser Eigenschaft sind diese Misch-Chelatharze zusätzlich behaftet¹⁸⁾. Obgleich dieser Effekt bei allen Säureelutionen eine wichtige Rolle spielt, wird er aber nur bei bestimmten Metallionen und Elutionssäuren augenfällig.

Betrachtet man beispielsweise die Dekomplexierung der Kupferform eines Aminogruppen enthaltenden IDE-HARZES durch Salzsäure, so wird das gesamte Kupfer, das zum Teil als Amino-Mischkomplexe (30 b, e, f) vorliegt, nicht als Aquokomplex $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ abgelöst, sondern wandelt sich sofort in den braun gefärbten anionischen Chlorokomplex $[CuCl_4]^{2-}$ um (32), wobei gleichzeitig die an der Komplexbildung beteiligten verankerten Aminogruppen in kationische Ammonium-Ankergruppen umgewandelt werden (32).



Von Letztgenannten wird das Tetrachlorocuprat ionogen zurückgehalten (33).



Diese Reaktion bedingt, daß das Kupfer mit Salzsäure von einem solchen IDE-HARZ nicht eluiert werden kann.

Dieser Reaktionstyp (33) ist bekannt aus zahlreichen Verfahren, die die unterschiedliche Bildungstendenz der Chlorokomplexe oder anderer anionischer Komplexe ausnutzen, um Metallionengemische an schwach- oder starkbasischen Anionenaustauschern zu trennen. Aus diesem Grunde tritt dieser Effekt auch bei anderen, stark zur Chlorokomplexbildung neigenden Metallionen (z. B. Zn^{++}) auf. Diese Verhältnisse gelten sinngemäß auch für andere komplexbildende Anionen (z. B. F^-).

4. Vergleich zwischen DOWEX A-1 und P.A.-IDE-HARZ

Die geschilderten Erfahrungen legten es nahe, auch das erste diesbezügliche Handelsprodukt DOWEX CHELATING RESIN A-1 hinsichtlich der Ei-

¹⁸⁾ R. HERING, Habilitationsschrift, Leipzig 1964.

genschaften 3.2. und 3.3. zu untersuchen bzw. mit dem von uns hergestellten P.A.IDE-HARZ zu vergleichen.

Folgende Versuche geben einen Einblick in die Ankergruppen des DOWEX A-1:

4.1. Nachweis von Amino-Ankergruppen im DOWEX A-1¹⁸⁾

Zwei 50-ml-Büretten mit Frittenboden wurden mit DOWEX A-1 (hergestellt 1960) und zwei gleiche Säulen mit P.A.IDE-HARZ gefüllt. Beide Chelatharze wurden vorher mit Natriumazetatlösung in die neutrale Mononatriumform überführt. Anschließend wurde je eine DOWEX-A-1-Säule und je eine P.A.IDE-HARZ-Säule mit 4 mMol Cu^{2+} , die anderen beiden Säulen mit je 4 mMol Ni^{2+} beladen. Der Adsorptionsverlauf zeigt zwischen beiden Chelatharzen keinen erkennbaren Unterschied.

Nach gründlichem Waschen mit Wasser wurde langsam mit 2N HCl eluiert. Während am P.A.IDE-HARZ das Kupfer wie das Nickel mit scharfer Front abgelöst wurden und als engbegrenzte blaue bzw. grüne Farbzone durch die Säulen wanderten (vgl. (28) und (29)), trat am DOWEX A-1 ein wesentlicher Unterschied zwischen der Kupfer- und der Nickelform auf. Das Nickel wird von der DOWEX-A-1-Säule augenscheinlich genau wie von der P.A.IDE-HARZ-Säule abgelöst. Die Kupfersäule dagegen erleidet einen Farbwechsel von blau nach braun. Die Säule zeigt während der Elution von oben nach unten folgende Farben: hellbraun — braun — dunkelbraun (= adsorbiertes $[\text{CuCl}_4]^{2-}$) — dunkelgrün — dunkelblau (Kupfer-Mischkomplex) — hellgelb (Natriumform). Zur Natriumform hin ist die Kupferzone scharf begrenzt. Es gelingt nicht, die braune Färbung mit 2N HCl vom DOWEX A-1 vollständig zu entfernen. Diese Erscheinung beweist die Anwesenheit von verankerten Aminogruppen im DOWEX A-1.

Unterbricht man die Elution mit Salzsäure und wäscht schnell mit 1N Kaliumazetatlösung nach, so schlägt die braune Farbe wieder nach blau um wobei in Umkehrung von (33) der fixierte Chlorokomplex des Kupfers zerfällt und verankerte Komplexe der Art (30a—f) zurückgebildet werden. Bei erneuter Zugabe von HCl erscheint wieder die Braunfärbung.

Wird dagegen mit Säuren, deren Anionen nicht oder nur wenig zur Komplexbildung neigen, z. B. HClO_4 , HNO_3 oder H_2SO_4 , eluiert, so tritt die Braunfärbung nicht auf. In diesem Falle wird das Kupfer leicht und vollständig vom DOWEX A-1 1960 eluiert.

Die Farbänderung der Kupferform des DOWEX A-1 durch Salzsäure und die anionenaustauschenden Eigenschaften im sauren Gebiet wurden kürzlich auch von anderen Autoren¹⁹⁾ gefunden. Sie stützten ihre Erklärung jedoch

¹⁹⁾ C. HEITNER-WIRGUIN u. G. MARKOVITS, J. phys. Chem. 67, 2263 (1963).

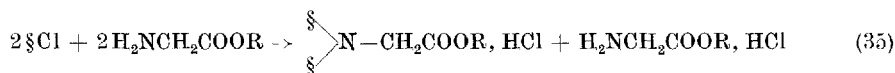
auf die Annahme, DOWEX A-1²⁾³⁾ enthielte nur IDE-Ankergruppen, und zogen demzufolge den Fehlschluß, daß die kationische Funktion im sauren Gebiet dem Stickstoff der verankerten IDE-Molekel zuzuschreiben sei (vgl. auch 4.3.).

Die voranstehenden Versuche haben wir kürzlich mit einer neueren, 1964 in den Handel gelangten Probe des DOWEX A-1 wiederholt und mit der Probe von 1960 verglichen. Bei dem neueren Produkt tritt der oben beschriebenen Farbwechsel ebenfalls deutlich auf, ist aber wesentlich weniger intensiv als bei der Probe von 1960. Das weist darauf hin, daß der Hersteller in der Zwischenzeit bemüht war, den Aminanteil der Ankergruppen zu vermindern bzw. zu beseitigen. Es darf aber nicht verkannt werden, daß diese Verbesserung des DOWEX A-1 einer Änderung der chemischen Zusammensetzung der Ankergruppen gleichkommt.

4.2. Nachweis von Aminosäure-Ankergruppen im DOWEX A-1

Um zu entscheiden, ob im DOWEX A-1 von 1960 und 1964 neben den in 4.1. nachgewiesenen schwachbasischen Aminogruppen auch noch Aminosäure-Ankergruppen [vgl. (5) und (6)] enthalten sind, wurde zum Vergleich außer dem P.A.IDE-HARZ noch ein nach WOLF und HERING⁵⁾⁸⁾ hergestelltes analysenreines GLYZIN-HARZ herangezogen.

Das GLYZIN-HARZ wurde von uns erstmalig 1958 beschrieben und bereits damals als ein Chelatharz mit zweierlei Glyzin-Ankergruppen gekennzeichnet. Bei der Synthese aus §Cl und Aminoessigsäureester wird der Glyzinrest zum Teil einfach (34) und zum Teil doppelt (35) am Harzgerüst verankert.



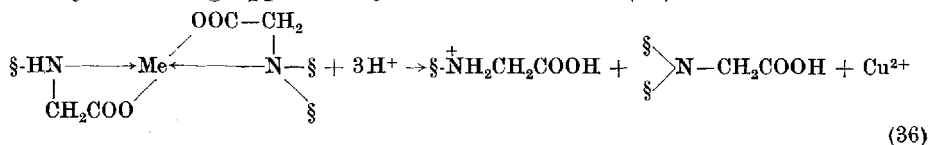
so daß nach der Verseifung genau diejenigen Ankergruppen vorliegen, die nach; (1), (2), (5) und (6) als Nebenankergruppen zu erwarten wären (vgl. auch 2.6.).

Um diese nachzuweisen wurden unter gleichen Bedingungen an den gesättigten Kupferformen des P.A.GLYCIN-HARZES, des P.A.IDE-HARZES, des DOWEX A-1/1964 und des DOWEX A-1/1960 Elutionsversuche durchgeführt.

Hierzu wurden die genannten vier Chelatharze zunächst mit Kaliumacetat von der H-Form in die Neutral-Form überführt und dann mit acetatgepufferter Kupfersulfatlösung in die Kupferform umgewandelt. Anschließend wurden je 12 ml der Harzes in die Säulen gefüllt und dann nochmals mit acetatgepufferter Kupfersulfatlösung behandelt. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wurden alle Proben gleichzeitig mit 0,0316 N HClO₄ (pH = 1,5) langsam (1 cm/min) eluiert und das Eluat in 25-ml-Fractionen geschnitten. Der pH wurde auf potentiometrischem Wege gemessen, der Kupfergehalt nachfolgend komplexometrisch bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 1–4 wiedergegeben.

4.2.1. Auswertung des Elutionsverlauf am P.A.GLYZIN-HARZ (Abb. 1)

Die Komplexe am GLYZIN-HARZ sind wesentlich instabiler als am P.A.IDE-HARZ. Der DpH des Kupfers am GLYZIN-HARZ liegt bei 3,0⁶⁾ (am P.A.IDE-HARZ bei 1,25). Infolgedessen ist zu erwarten, daß eine Elutions-säure vom pH 1,5 das Kupfer vom GLYZIN-HARZ vollständig eluiert. In erster Sicht sollte man das Kupfer im Eluat mit einer Konzentration, die der der Elutionssäure entspricht, erwarten. Wie aus Abb. 1 zu ersehen ist, erscheint das Kupfer aber nur mit 0,019–0,020 Val/l. Ein Teil der Elutionssäure wurde demnach für eine andere Reaktion verbraucht. Es ist uns bekannt²⁰⁾, daß die hydroazide Form der Aminosäure-Harze wesentlich stabiler ist als am P.A.IDE-HARZ und nur mäßig der Hydrolyse unterliegt. Der zusätzliche Säureverbrauch ist demzufolge auf die gleichzeitige Bildung der hydroaziden Form der Glyzin-Ankergruppen zurückzuführen. Wie das Experiment zeigt, liegt im Gleichgewicht mit 0,0316 N HClO₄ etwa die Hälfte der Glyzin-Ankergruppen als hydroazide Form vor (36).



(Wie experimentell festgestellt wurde, sind diese hydroaziden Formen der Aminosäure-Harze aber nicht in der Lage, Kupferionen, die durch 2N HCl abgelöst wurden, als Tetrachlorocuprat zu binden.)

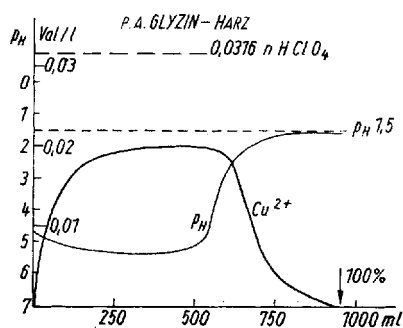


Abb. 1. Elutionsverlauf am Cu²⁺-gesättigten P.A.GLYZIN-HARZ mit 0,0316 N HClO₄

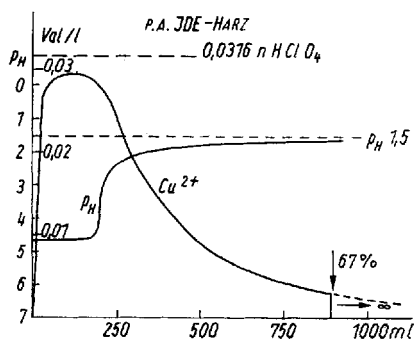


Abb. 2. Elutionsverlauf am Cu²⁺-gesättigten P.A.IDE-HARZ mit 0,0316 N HClO₄

4.2.2. Auswertung des Elutionsverlaufes am P.A.IDE-HARZ (Abb. 2)

Die Dekomplexierung der Kupferform des P.A.IDE-HARZES dagegen verläuft ganz anders. Hier beträgt der DpH 1,25 und liegt somit unter dem pH

²⁰⁾ R. HERING, J. prakt. Chem. 14, 285 (1961).

der Elutionssäure. Es wäre irrig anzunehmen, daß deshalb eine Säurekonzentration, die einem pH von 1,5 entspricht, den verankerten Kupfer-IDE-Komplex überhaupt nicht zu dekomplexieren vermag. Wie aus einer früheren Mitteilung über die Natur des Dekomplexierungs-pH-Wertes zu entnehmen ist¹⁶⁾, beträgt die Kupferkapazität unter Gleichgewichtsbedingungen bei pH 1,5 in gesetzmäßiger Weise noch etwa 75% der maximal erreichbaren Kupferkapazität. Unter Elutionsbedingungen ist deshalb zu erwarten, daß mit der Elutionssäure pH 1,5 wesentlich mehr als 25% des Gesamt-Kupfers leicht eluierbar ist. Da die hydroazide Form des P.A. IDE-HARZES nur in konzentrierten Säuren existenzfähig ist, erscheint das Kupfer anfänglich sogar mit höherer Konzentration im Eluat und erreicht fast die Konzentration der Elutionssäure (Abb. 2). Charakteristisch ist aber, daß das Gesamtkupfer durch endliche Mengen dieser Elutionssäure nicht vollständig eluierbar ist. Theoretisch würde das restliche Kupfer erst durch ein unendlich großes Volumen der Elutionssäure pH 1,5 eluierbar sein. Auch hier stimmen die theoretischen Betrachtungen mit dem Experiment überein.

4.2.3. Elutionsverlauf am DOWEX A-1/1964 (Abb. 3)

Der Elutionsverlauf am DOWEX A-1/1964 ist eine eindeutige Überlagerung der Elutionskurven von P.A. GLYZIN-HARZ und von P.A. IDE-HARZ. Die wenigen Amino-Ankergruppen dieses Harzes, — die mit 2N HCl nur eine schwache Braunfärbung geben —, beeinträchtigen offensichtlich die Überlagerung nicht.

Bei der Elution wurden nur 49% (am P.A. IDE-HARZ 67%) des Gesamtkupfers leicht eluiert. Das weist darauf hin, daß in Übereinstimmung mit den Betrachtungen, die unter 3.2. gemacht wurden, verankerte IDE-GLYZIN-Mischkomplexe existieren, die stabiler als die IDE-Komplexe sind.

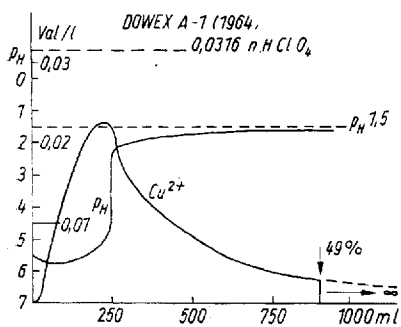


Abb. 3. Elutionsverlauf am Cu²⁺-gesättigten DOWEX A-1/1964 mit 0,0316 N HClO₄

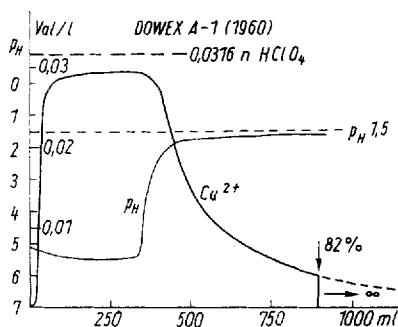
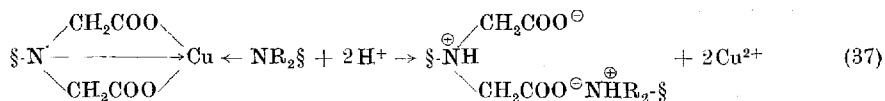


Abb. 4. Elutionsverlauf am Cu²⁺-gesättigten DOWEX A-1/1960 mit 0,0316 N HClO₄

Aus diesem Resultat ist zu schließen, daß DOWEX A-1/1964 neben einem geringfügigen Anteil von Amino-Ankergruppen hauptsächlich Aminosäure- und Iminodiessigsäure-Ankergruppen enthält.

4.2.4. Auswertung des Elutionsverlaufes am DOWEX A-1/1960 (Abb. 4)

Beim älteren DOWEX A-1 ist dagegen der Anteil der Amino-Ankergruppen, — der mit 2N HCl eine tiefbraune Färbung gibt —, so groß, daß die Komplexbeteiligung der Amino-Ankergruppen bei der Elution merklich ins Gewicht fällt. Dies kommt durch erhöhte Kupferkonzentration des Eluats und einen größeren Prozentsatz des leicht eluierbaren Kupfers (82%) zum Ausdruck. Diese beiden experimentellen Befunde finden folgende Erklärung: Die gemischten Kupfer-IDE-Amin- und Kupfer-Glyzin-Amin-Komplexe, die im DOWEX A-1/1960 auf Grund der hohen Konzentration der Amino-Ankergruppen vorherrschen, bilden bei der Dekomplexierung nicht nur die H-Form der IDE-Ankergruppen (29), sondern trotz der Säurekonzentration der Elutionssäure auch deren Ammoniumsalz, weil die Amino-Ankergruppen nicht eluierbar sind.



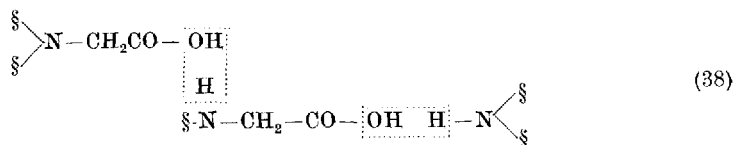
Die abstumpfende Wirkung dieser Ammoniumsalzform scheint die Ursache zu sein, daß das verankerte Glyzin im Gegensatz zum P.A.GLYZIN-HARZ und DOWEX A-1/1964 keine hydroazide Form zu bilden vermag und somit der leichteluebare Kupferanteil mit voller Konzentration (0,029 Val/l) im Eluat erscheint.

Diese Erklärung wird durch eine weitere Beobachtung erhärtet: Nach Abbruch der Elution mit 0,0316 N HClO₄, d. h. nachdem das Kupfer vom P.A.GLYZIN-HARZ völlig eluiert war, wurde das restliche, schwereluebare Kupfer mittels 1 N HClO₄ von den drei übrigen Chelatharzen entfernt. Während dabei am P.A.IDE-HARZ das Kupfer sofort mit hoher Konzentration im Eluat erschien, wurde an den beiden DOWEX A-1-Proben das restliche Kupfer zunächst im unteren Teil der Säulen zusammengedrängt, ohne daß die Kupferkonzentration des Eluats anstieg. Dieser Effekt trat am älteren DOWEX A-1 stärker in Erscheinung als am neueren. Das beweist, daß noch freie säureakzeptierende Ankergruppen, d. h. Aminosäure- oder Amino-Ankergruppen im Harz vorlagen, die erst durch konzentriertere Säure besetzt werden konnten.

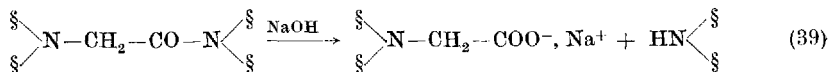
Somit ergibt sich, daß DOWEX A-1/1960 neben einem beträchtlichen Anteil an Amino- und Aminosäure-Ankergruppen kaum mehr als 30% IDE-Ankergruppen enthält.

4.3. Reversibler Kapazitätsverlust am DOWEX A-1

Im Prospekt (1959)³⁾ wird ferner angegeben (Seite 23), daß DOWEX A-1 bei längerer Aufbewahrung in der H-Form eine Kapazitätsabnahme erleidet, die durch Behandlung des Harzes mit 50proz. Alkalilauge bei 65 °C innerhalb von 24 Stunden wieder rückgängig gemacht werden kann. Würde DOWEX A-1 ausschließlich IDE-Ankergruppen enthalten, so könnte keine einleuchtende Erklärung für dieses Verhalten gegeben werden. Tatsächlich ist am P.A. IDE-HARZ dieser Kapazitätsschwund auch nicht nachweisbar. Führt man jedoch die reversible Kapazitätsabnahme auf die Resultate von 3. und 4. zurück und nimmt an, daß die Amino- und Aminosäure-Ankergruppen teilweise noch unsubstituierte Wasserstoffatome am Stickstoff tragen, (vgl. 3.1.), so ist auch diese Eigenschaft des DOWEX A-1 zwanglos zu erklären: Bekanntlich reagieren Carbonsäuren mit Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen leicht unter Wasserabspaltung und Ausbildung der Amid-Bindung²¹⁾ (vgl. 3.3.). Demzufolge kann im DOWEX A-1 diese Bindung ebenfalls gebildet werden. Dabei ist anzunehmen, daß gleichzeitig eine zusätzliche reversible Vernetzung entsteht (38),



so daß reproduzierbare Versuchsergebnisse nur dann zu erwarten sind, wenn stets nur solche DOWEX A-1-Proben, bei denen die Lactambindungen durch vorherige Alkalibehandlung beseitigt wurden, verwendet werden.



Auch eine Beteiligung der Lactam- bzw. Amidbindungen an der Komplexbildung ist sehr wahrscheinlich²¹⁾. Es ist deshalb damit zu rechnen, daß außer der Kapazität auch die komplexchemischen Eigenschaften von dieser Vorbehandlung abhängen.

Ferner ist bekannt, daß Lactame recht stabile Komplexe mit Tetrachlorocuprat(II)²²⁾ bilden. Man darf deshalb auch annehmen, daß die außer-

²¹⁾ G. KÜHN, E. HOYER u. R. HERING, Z. Chem. 4, 462 (1964).

²²⁾ K. STÜRZER, Z. Naturforschung 15b, 544 (1960).

ordentlich starke Bindung des $[\text{CuCl}_4]^{2+}$ im älteren DOWEX A—1 zum Teil von den Lactambindungen herrührt.

5. Schlußbetrachtung

Mit dieser Feststellung soll keinesfalls der Wert des DOWEX A—1 geschmälert werden. Es ist durchaus denkbar, daß bei manchen Operationen gerade die Amino- und Aminosäure-Ankergruppen als verankertes Puffersystem sehr willkommen sind. Für solche theoretischen Arbeiten aber, die für ihre Studien ausschließlich Iminodiessigsäure-Ankergruppen voraussetzen, ist weder das ältere noch das zur Zeit handelsübliche DOWEX A—1 geeignet. Im Interesse der Forschung auf diesem Gebiet wäre es sehr wünschenswert, wenn zukünftig derartige Produkte exakter gekennzeichnet würden, damit dem Benutzer unnötige Irrtümer erspart bleiben.

Dem Prorektorat für Forschung der Karl-Marx-Universität Leipzig danke ich für die Bereitstellung wertvoller Forschungsmittel.

Güstrow, Pädagogisches Institut, Lehrstuhl Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1965.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Leibnitz, 705 Leipzig, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, 701 Leipzig, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, 701 Leipzig, Salomonstraße 18B; Fernruf 27681 und 27682. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 1395 des Presseamtes beim Vorsitzenden des Ministerrates der DDR

Printed in Germany



Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 60/66