

Über Ionenaustauscherharze mit komplexbildenden Ankergruppen. XXIII¹⁾

Die komplexchemischen Eigenschaften eines Chelatharzes mit Sarkosin-Ankergruppen²⁾

Von R. HERING³⁾, K. TRENNE und P. NESKE

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

p. a. Sarkosin-Harz ist ein perlartiges, helles Chelatharz auf Polystyrolbasis, das seiner chemischen Struktur nach als N-p-Polyvinylbenzyl-N-Methylaminoessigsäure anzusprechen ist. Es wird in vorliegender Arbeit hinsichtlich seiner komplexchemischen Eigenschaften gegenüber H^{\oplus} , Alkaliionen, Erdalkaliionen, Ag^{\oplus} , $Cu^{2\oplus}$, $Ni^{2\oplus}$, $Co^{2\oplus}$, $Zn^{2\oplus}$, $Mn^{2\oplus}$, $Cd^{2\oplus}$, $Pb^{2\oplus}$, $Sn^{2\oplus}$, $Hg^{2\oplus}$, $Fe^{3\oplus}$, $Cr^{3\oplus}$, $Al^{3\oplus}$, $Ga^{3\oplus}$, Seltenerd-Ionen, $Bi^{3\oplus}$, $Th^{4\oplus}$ und $Zr^{4\oplus}$ untersucht. Aus dem experimentellen Material wird eine Theorie über die Strukturen der verankerten Komplexe und die Ursache der spezifischen Eigenschaften entwickelt. Die Verwertbarkeit dieser Ergebnisse liegt auf analytischem und metallurgischem Gebiet.

Metallspezifische Adsorbentien gewinnen in Wissenschaft und Technik insbesondere für die Gewinnung hochreiner Metallsalze und Metalle und die Nutzung von wertvollen Spurenmetallen steigendes Interesse. Für diesen Zweck sind vor allem solche Typen von chelatbildenden Ionenaustauscherharzen beachtenswert, deren Spezifität lediglich durch geringfügige Veränderung der äußeren Bedingungen (pH, Temperatur und Komplexbildungstendenz des Milieus) auf ganz bestimmte Metallionen oder Gruppen von Metallionen ausgerichtet werden kann. Einwandfreie Produkte dieser Art, die auch in technischer Hinsicht allen Anforderungen gerecht werden, sind Harze auf Polystyrolbasis, die N-(poly)amino(poly)carbonsäuren, sog. Chelone⁴⁾, als aktive Ankergruppen tragen. Von den inzwischen bekanntgewordenen

¹⁾ 22. Mitteilung: Z. Chem. 6, 228 (1966).

²⁾ Auszug aus der Dissertation von R. HERING, Leipzig 1960, der Diplomarbeit von K. TRENNE, Leipzig 1963, und der Diplomarbeit von P. NESKE, Leipzig 1964.

³⁾ Neue Adresse: Pädagogisches Institut Güstrow.

⁴⁾ R. PÜSCHEL und E. LASSNER, Z. anorg. allg. Chem. 326, 317 (1964).

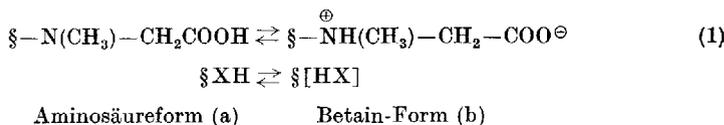
von HERING¹⁰) hergestellt wurden, die gleiche Gültigkeit besitzen. Die untersuchten Metallionen wählten wir für evtl. Analogieschlüsse so aus, daß möglichst viele Gruppen und Perioden des Periodensystems der Elemente berührt werden.

Komplexchemische und anwendungstechnische Eigenschaften

1. Salzartige Formen des p. a. Sarkosin-Harzes

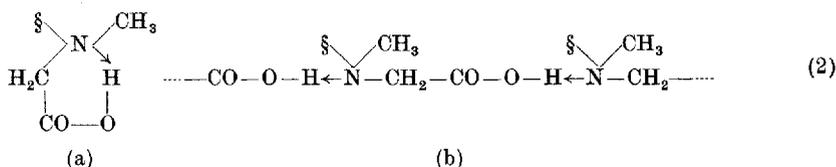
Verhalten im neutralen Gebiet

Wie alle anderen neutralen Aminosäuren, liegt auch die Sarkosin-Ankergruppe im neutralen Gebiet im Aminosäure-Betain-Gleichgewicht vor.

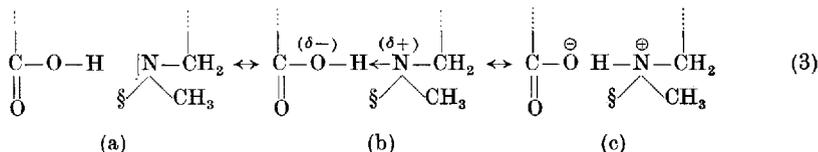


([] kennzeichnet die koordinative Bindung; (1b) ist demzufolge als „Protonenkomplex“ zu verstehen.)

Die üblicherweise nach (1a/b) formulierte Protonenwanderung im Aminosäure-Betain-Gleichgewicht spiegelt nicht die realen Verhältnisse des Zustandes der Aminosäuren im neutralen Gebiet wider. Man hat vielmehr anzunehmen, daß die Aminosäuren teils als „Protonenchelate“ (2a) und teils als „Kopf-Schwanz-Anlagerungen“ (2b) in wäßriger Lösung vorliegen.



Für diese Existenzformen ist die Prototropie gegenstandslos, weil für beide Formen die Grenzzustände (3a) und (3c) viel besser durch Elektromerie mit allen partialgeladenen Zwischenzuständen (3b) beschrieben werden können.



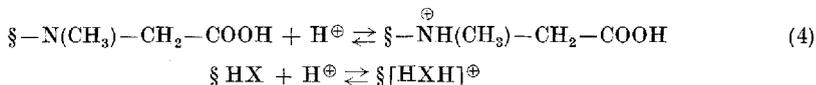
Die Verschmelzung der hier aufgezeigten Elektromerie mit der Mesomeriestabilisierung der Carbonsäuregruppen in (3a) und der Carboxylatgruppen in (3c) gibt dieser Betrachtungsweise zusätzliches Gewicht. Die Anzahl der formulierbaren Mesomeriezustände ist somit durch die Formen (3a–c) keineswegs erschöpft. Vom komplexchemischen Standpunkt aus betrachtet, reiht sich dieses „mesomeriestabilisierte Protonenchelat“ zwanglos unter die

¹⁰) R. HERING, *Z. Chem.* **5**, 149 (1965).

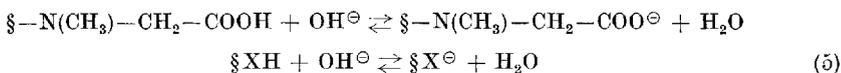
seit langem bekannten Metallchelate der Aminosäuren ein. In dieser Weise können nicht nur die monomeren Aminosäuren und die Aminosäure-Harze, sondern auch andere N-Essigsäuren, wie z. B. Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure usw., im neutralen Gebiet behandelt werden.

Verhalten im sauren und alkalischen Gebiet

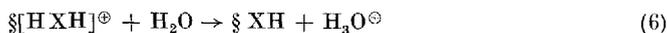
Im sauren Gebiet liegt in Abhängigkeit vom pH der Lösung die hydroacide Form der Ankergruppe vor⁶⁾⁷⁾.



Mit Alkalilauge bildet sich das Alkalisalz der Sarkosin-Ankergruppe.



Bei der Behandlung mit Wasser unterliegen sowohl die hydroacide als auch die Alkalisalz-Form der Hydrolyse.



Diese reicht aber nicht aus, um im Säulenverfahren nach (6) oder (7) die Neutralform herzustellen. Die Neutralform, die in der Regel die Ausgangsform für alle Untersuchungen darstellt, erhält man sehr schnell, wenn die Formen (4) oder (5) im Säulenverfahren so lange mit Ammoniumacetatlösung behandelt werden, bis die ablaufende Lösung den pH der aufgegebenen zeigt.



Erdalkali-Formen

Erdalkalitionen werden nur aus alkalischer Lösung aufgenommen. Die Bindung ist vorwiegend salzartig, so daß die alkalischen Erdalkaliformen genau wie die Alkaliformen der Hydrolyse unterliegen.



Bis pH 7 werden daher weder Alkali- noch Erdalkalitionen vom p. a. Sarkosin-Harz aufgenommen. Auf dieser Tatsache begründeten HERING und NESKE²⁾ eine Methode, Schwermetallionen von den Erdalkali- bzw. Alkaliionen bei pH 6–7 „zu filtrieren“, d. h. in einfachster Weise quantitativ zu trennen.

2. Koordinativ gebundene Metallionen

Silber(I)

Das Silberion bildet am p. a. Sarkosin-Harz einen farblosen Komplex, der mit geeigneten Säuren leicht zerlegbar ist. Aus den Kapazitätswerten (Tab. 1) kann die Struktur des gebildeten Komplexes nicht abgeleitet werden. Die Silberform des Sarkosin-Harzes färbt sich im neutralen Milieu nach einiger Zeit braun bis schwarz, wobei in den Harzkügelchen elementares Silber abgeschieden wird.

Offenbar bewirkt die Komplexbildung eine beträchtliche Verschiebung des Redoxpotentials des Silbers nach positiveren Werten¹¹⁾. Es ist wahrscheinlich, daß bei der Reduktion des Ag^{\oplus} die Ankergruppen oxydativ beschädigt werden. Die Silberabscheidung läßt sich mit KCN-Lösung wieder vollständig beseitigen.

Kupfer(II)

Das Kupferion bildet mit den Sarkosin-Ankergruppen einen stabilen tiefblau gefärbten Komplex. Das Verhältnis — Mole $\text{Me}^{2\oplus}$ pro Mol Sarkosin-Ankergruppe ($\text{Me}^{2\oplus}/\text{§ X}$) — beträgt hier 0,48 (vgl. Tab. 1), woraus ein zweifach verankerter 1:2-Komplex abzuleiten ist⁷⁾. Die aus Kaliumacetatlösung beladene Kupferform des p. a. Sarkosin-Harzes ergab einen Dekomplexierungs-pH-Wert⁹⁾ ($\triangle \text{DpH}$) von 2,45. Das Kupfer erreicht hierbei 95% der theoretischen, d. h. der aus der Synthese und der Elementaranalyse berechneten Kapazität.

Es ist anzunehmen, daß der Kupferkomplex ein deformiertes Oktaeder mit der Koordinationszahl 6 bildet, bei dem die beiden entfernteren Koordinationsstellen locker mit H_2O , NH_3 , oder Acetat besetzt sind, z. B. $\text{§}_2[\text{X}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{§}_2[\text{X}_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]$ u. a. (In dieser Formulierung stehen die verankerten Liganden vor und die monomeren Liganden hinter dem Zentralatom in der Klammer. §_2 deutet an, daß der gebildete Komplex durch zwei Ankergruppen mit dem Polystyrolgerüst verbunden ist.

Nickel(II), Kobalt(II), Zink(II), Mangan(II), Cadmium(II) und Blei(II)

Diese Ionen verhalten sich komplexchemisch wie $\text{Cu}^{2\oplus}$, werden aber in wesentlich geringerem Maße vom p. a. Sarkosin-Harz aufgenommen (Tab. 1). Die Deutung dieses zunächst anomal scheinenden Effektes findet sich unter Abschn. 4. Besonders diese Eigenschaft bildet die Grundlage vieler spezifischer Anwendungen.

Nickel bildet einen grünen, Kobalt einen roten, Mangan einen rosa gefärbten und Zink, Cadmium und Blei einen farblosen Komplex. Die Dekomplexierungs-pH-Werte betragen für $\text{Ni}^{2\oplus}$ 4,50, für $\text{Zn}^{2\oplus}$ 5,25 und für $\text{Co}^{2\oplus}$ 5,45.

¹¹⁾ R. HERING, Z. Chem. 5, 113 (1965).

Der beträchtliche DpH -Unterschied zum $Cu^{2\oplus}$ (2,45) bietet die Möglichkeit, $Cu^{2\oplus}$ von den genannten Metallionen im schwach sauren Gebiet (pH 3,0–3,5) durch Filtration quantitativ zu trennen¹⁾.

Quecksilber(II)

Der farblose Quecksilber(II)-Komplex des p. a. Sarkosin-Harzes unterscheidet sich von denen seiner leichteren Homologen, Zink und Cadmium, durch außerordentliche Inertheit. (Kapazität vgl. Tab. 1.)

Die bekannte Erscheinung der Inertheit bei manchen Quecksilberverbindungen ($HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $[HgJ_4]^{2\oplus}$ u. a.) tritt auch an den Ankergruppen der Chelon-Harze zutage. Wird die Beladung eines Chelon-Harzes mit einer stark verdünnten Lösung eines dissoziationsfähigen $Hg(II)$ -Salzes [z. B. $Hg(NO_3)_2$, $Hg(ClO_4)_2$ u. a.] bei beliebiger Temperatur vorgenommen, so weicht das Verhalten kaum von dem der übrigen zweiwertigen Schwermetallionen ab (schnelle Adsorption). Undissoziierte, inerte $Hg(II)$ -Salze hingegen treten mit den Chelon-Ankergruppen nur sehr langsam in Reaktion, auch wenn die Stabilität des entstehenden $Hg(II)$ -Chelon-Harz-Komplexes wesentlich stabiler als die des gelösten Komplexes (z. B. $[HgCl_4]^{2\oplus}$) ist. Der einmal gebildete $Hg(II)$ -Komplex des Chelon-Harzes aber ist dann derart reaktionsträge, d. h. inert, daß er bei Raumtemperatur selbst mit konzentrierten, starken Mineralsäuren nur äußerst langsam und unvollständig zerlegbar ist. Diese Resistenz darf aber keinesfalls als besonders große Stabilität des verankerten $Hg(II)$ -Komplexes gedeutet werden; diese Erscheinung ist vielmehr als „eingefrorenes Komplexbildungsgleichgewicht“ aufzufassen¹²⁾¹³⁾. Nachweisbar wird diese Besonderheit, wenn Adsorption und Desorption bei höheren Arbeitstemperaturen vorgenommen werden. Dann zeigt es sich an der zur Desorption notwendigen Protonenaktivität [DpH^*], daß die verankerten $Hg(II)$ -Komplexe tatsächlich thermodynamisch instabiler als die entsprechenden Kupferkomplexe sind. Auch andere Metallionen, insbesondere $Cr^{3\oplus}$ und $Fe^{3\oplus}$ (vgl. Tab. 1) bilden inerte Komplexformen.

Experimentell zerlegt man inerte Koordinationsverbindungen sowohl an Chelon-Harzen als auch in Lösung durch Erhöhung der Arbeitstemperatur, indem man Austauschersäulen mit Durchlaufheizmantel¹⁴⁾ verwendet und diese vermittels eines Umlaufthermostaten auf 90°C heizt.

Zinn(II)

Die Zinn(II)-Form des Sarkosin-Harzes ist von hellgelber Farbe und unbeständig. Nach unserer Erfahrung ist davon abzuraten, jegliche Zinnverbindungen mit Chelon-Harzen in Berührung zu bringen. Besonders bei hoher Arbeitstemperatur wird das Zinn auf dem Chelon-Harz in unlöslicher Form abgeschieden. Es ist dann weder durch heiße 4N H_2SO_4 noch durch eine heiße Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (AeDTE) vollständig eluierbar.

¹²⁾ H. TAUBE, Chem. Reviews 50, 69 (1952).

¹³⁾ M. CLYDE DAY u. I. SELBIG, „Theoretical Inorg. Chemistry“, Reinhold Publishing Cooperation, New York 1952.

¹⁴⁾ J. INCZEDY, Analytische Anwendung von Ionenaustauschern“, Akademiai Kiado Budapest 1965.

Eisen(III)

Eisen(III) bildet an p. a. Sarkosin-Harz verschiedene braune Komplexformen von unterschiedlicher Inertheit. Die Kapazität des p. a. Sarkosin-Harzes für $\text{Fe}^{3\oplus}$ hängt von der Beladungsart, der Temperatur und der Anwesenheit anderer gelöster Komplexbildner ab. Alle Arbeiten mit $\text{Fe}^{3\oplus}$ an Chelon-Harzen sollten bei etwa 50°C durchgeführt werden.

Aus ungepuffert, stark verdünnter FeCl_3 -Lösung verläuft die Adsorption des $\text{Fe}^{3\oplus}$ am schnellsten, wobei die am wenigsten inerten Komplexformen gebildet werden und das p. a. Sarkosin-Harz die höchsten Kapazitätswerte zeigt. Mit starken Komplexbildnern, z. B. AeDTE, ist die Elution auch schon bei Zimmertemperatur möglich.

Die dreiwertige Stufe des Eisens wird durch Komplexierung auch am p. a. Sarkosin-Harz außerordentlich stabilisiert¹⁵⁾. Selbst mit Hydroxylamin- oder Sulfit-Lösung gelingt es nicht, das am Harz gebundene $\text{Fe}^{3\oplus}$ in $\text{Fe}^{2\oplus}$ überzuführen.

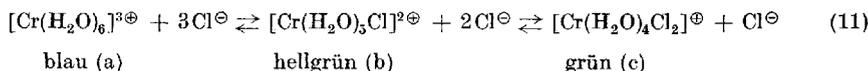
Je nach Beladungsart bildet Eisen(III) am p. a. Sarkosin-Harz wahrscheinlich auch stabile einfach verankerte Komplexe, deren restliche Koordinationsstellen mit Fremdliganden, vorzugsweise mit Acetat- oder Hydroxylionen besetzt werden, z. B. $\{\text{XFe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}$.

Chrom(III)

Chrom(III) bildet, ähnlich wie Eisen(III), verschiedene Komplexformen mit unterschiedlicher Inertheit am p. a. Sarkosin-Harz. Die Bildung verankerter Mischkomplexe mit Fremdliganden konnte beim Chrom in besonders augenfälliger Weise nachgewiesen werden. Eine ausreichende Austauschgeschwindigkeit ist nur bei 90° zu erreichen. (Kapazität vgl. Tab. 1.)

In Gegenwart von Acetat wird $\text{Cr}^{3\oplus}$ als dunkelroter Komplex, $\{\text{X}_2\text{Cr}(\text{ac})_2\}^\ominus$ oder $\{\text{X}_2\text{Cr}(\text{ac})(\text{H}_2\text{O})\}$, am Harz fixiert. Auch hier sind einfach verankerte Komplexe mit zusätzlicher Acetatkoordination wahrscheinlich.

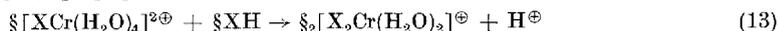
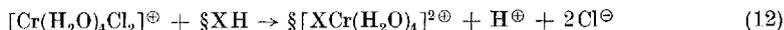
In Gegenwart von Chlorid bilden sich je nach Temperatur blaue oder grüne Chrom(III)-Formen des p. a. Sarkosin-Harzes. Die blauen Formen sind als Aquo-Mischkomplexe, $\{\text{X}_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2\}^\oplus$ oder $\{\text{XCr}(\text{H}_2\text{O})_4\}^{2\oplus}$, anzusehen, weil erstens das freie Hexaquo-Chrom(III)-Ion ebenfalls blau gefärbt ist und zweitens die blauen Chrom(III)-Formen bei Temperaturerhöhung und Anwesenheit von überschüssigen Chlorid in grüne umgewandelt werden. Bei der Beladung aus Chromtrichloridlösung in der Kälte wird auch bei sehr geringer Fließgeschwindigkeit nur ein Teil des gelösten $\text{Cr}^{3\oplus}$ am p. a. Sarkosin-Harz gebunden, während der andere Teil die neutrale Sarkosin-Harz-Säule mit hellblauer Farbe passiert. Dieses Verhalten ist folgendermaßen zu deuten: In einer wäßrigen Lösung von Chromtrichlorid stehen folgende isomere Komplexe miteinander im Gleichgewicht:



Auf Grund der Inertheit dieser Komplexe dauert die Gleichgewichtseinstellung bei Zimmertemperatur mehrere Monate¹⁵⁾. Von diesen drei Chromkomplexen sind die grünen Formen

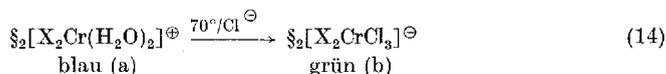
¹⁵⁾ H. REMY, „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1952, S. 134.

(11b und c) offenbar am wenigsten inert, weil sie vom p. a. Sarkosin-Harz am leichtesten umkomplexiert, d. h. komplex gebunden werden, während die inerte blaue Form (11a) ohne Reaktion mit den Ankergruppen die Sarkosin-Harz-Säule passiert.



Diese Formulierung steht auch mit der Beobachtung im Einklang, daß sich bei kalter Beladung blaue, d. h. mit Koordinationswasser besetzte Chrom(III)-Formen bilden.

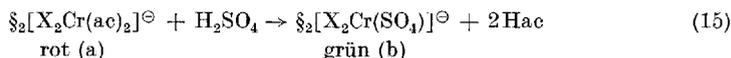
In der Wärme, oberhalb 70°C, verläuft die Reaktion völlig anders. Hier stellt sich das Gleichgewicht in der Chromtrichloridlösung sehr schnell ein und verschiebt sich gleichzeitig nach der Seite der leichter unkomplexierbaren grünen Chlorokomplexe¹⁵⁾. Die primär gebildete blaue Chrom(III)-Form des p. a. Sarkosin-Harzes wandelt sich dabei in eine grüne Form um. Dies deutet auf eine Substitution des zusätzlich koordinierten Wassers durch Chlorid analog der Gleichgewichtsverschiebung in der Chromtrichloridlösung.



Welche Rolle hierbei Mischformen, wie $\S_2[\text{X}_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$, bzw. einfach verankerte Komplexe mit gemischten Fremdliganden, wie $\S[\text{XCr}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ und $\S[\text{XCr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^\ominus$, spielen, ist noch nicht entschieden.

Selbst mit AeDTE oder konz. HCl ist bei Zimmertemperatur keine vollständige Elution des $\text{Cr}^{3\oplus}$ möglich. Erst oberhalb 70°C wird durch 2 N H_2SO_4 das $\text{Cr}^{3\oplus}$ mit annehmbarer Geschwindigkeit — unterstützt durch die Umkomplexierung zu Sulfatokomplexen — eluiert.

Die Dekomplexierung bei erhöhter Temperatur verläuft über mehrere Stufen. Besonders augenfällig ist dies an der roten Chrom(III)-Acetato-Form, an der bei Beginn der Elution mit 2 N H_2SO_4 ein Farbwechsel von rot nach grün erfolgt. Der erste Schritt ist demnach ein Austausch der koordinierten Acetationen gegen koordinierende Sulfationen.



In den folgenden Reaktionen, die die Loslösung des $\text{Cr}^{3\oplus}$ vom Harz bewirken, werden die verankerten Sarkosin-Liganden durch koordinierende Sulfationen ersetzt.

Die Inertheit der Chrom(III)-Formen des Sarkosin-Harzes ist so groß, daß sie zur Abtrennung des Chroms von anderen komplexbildenden Metallionen, z. B. $\text{Cr}^{3\oplus}/\text{Cu}^{2\oplus}$ an einer Sarkosin-Harz-Säule durch „Einfrieren“ des Chromkomplexes bei +5°C ausgenutzt werden kann.

Aluminium

Aluminium wird vom p. a. Sarkosin-Harz aus acetatgepufferter Lösung nur in äußerst geringen Mengen adsorbiert. (Kapazität vgl. Tab. 1.)

Die letzten Aluminiumspuren sind mit HCl erst bei erhöhter Temperatur von Harz entfernbar.

Gallium

Die Aufnahmefähigkeit für Gallium ist im Vergleich zum Aluminium sehr groß (vgl. Tab. 1). Beladung und Elution sind bei Zimmertemperatur möglich.

Auf dieser Grundlage dürfte zumindest ein wirksames Anreicherungsverfahren für Gallium aus Aluminiumlösungen möglich sein.

Wismut

Zur Kapazitätsbestimmung im neutralen Gebiet wurde eine ungepufferte Lösung von Bismutylperchlorat benutzt, da alle anderen Wismutsalze im neutralen Gebiet unlösliche Oxyverbindungen liefern. Die Wismut(III)-Form des p. a. Sarkosin-Harzes ist gegenüber Säuren reaktionsträge. Bei höherer Arbeitstemperatur verläuft die Elution genügend schnell, jedoch fallen in der Säule an der Säurefront basische Wismutsalze aus.

Seltenerd-Ionen

Die Aufnahmefähigkeit des p. a. Sarkosin-Harzes für Seltenerd-Ionen ist verschwindend klein (vgl. Tab. 1). Bei 80° geht die Kapazität um eine weitere Zehnerpotenz zurück. Die adsorbierten Seltenerd-Ionen lassen sich mit verdünnten Mineralsäuren sehr leicht desorbieren. Diese Eigenschaften wurden an $\text{La}^{3\oplus}$ und $\text{Ce}^{3\oplus}$ beobachtet. Es ist aber sicher, daß auch die anderen Seltenerd-Ionen, einschließlich $\text{Y}^{3\oplus}$ und $\text{Sc}^{3\oplus}$, von diesem Verhalten kaum abweichen.

Die Unselektivität des p. a. Sarkosin-Harzes für Seltenerd-Ionen bietet eine günstige Voraussetzung zur Abtrennung von anderen Schwermetallionen, insbesondere vom Thorium.

Thorium

Thorium bildet eine stabile und inerte weiße Komplexform. Die Kapazität ist verhältnismäßig hoch (vgl. Tab. 1). Sowohl die Bildungs- als auch die Dekomplexierungsgeschwindigkeit sind sehr niedrig. Zur Elution bei Zimmertemperatur wurde 12 N HCl benötigt.

Zirkon

Zirkon bildet ebenfalls einen inerten Komplex am p. a. Sarkosin-Harz. Die Elution gelingt bei Zimmertemperatur mit AeDTE oder bei erhöhter Temperatur mit Säuren.

3. Experimentelles

Durchführung der Versuche

Alle hier erwähnten Untersuchungen am p. a. Sarkosin-Harz wurden im Durchlauf-(Säulen)verfahren durchgeführt.

Mehrere Proben zu je etwa 5 ml des p. a. Sarkosin-Harzes werden in kurze, durch Umlaufthermostaten heizbare Austauschersäulen (Durchmesser: 8 mm, Länge: 200 mm) gefüllt. Die genaue Molmenge der in jeder einzelnen Harzprobe enthaltenen Sarkosin-Ankergruppen wird am sichersten ($\pm 2\%$) mit Hilfe ihrer Kupferkapazität ermittelt. Hierzu werden die Proben zuerst mit 1 N p. a. HCl, dann mit 1 N Ammoniumacetat [vgl. (9)] und schließlich mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das Harz liegt dann in der neutralen Aminosäureform [HX] vor. Zur totalen Komplexierung der Harzproben mit Cu^{2+} werden

die Proben im Durchlauf (3 cm/min) bei Raumtemperatur mit je 50 V_B) kupfersulfathaltiger Ammoniumacetatlösung (0,05 M Cu²⁺ und 0,5 M NH₄ac) behandelt und dann gründlich mit Wasser nachgewaschen. Das adsorbierte Kupfer wird mit 0,1 N p. a. HCl von den Harzproben eluiert und komplexometrisch bestimmt. Die gefundene Molmenge an Cu²⁺ entspricht unter diesen Bedingungen der 0,48fachen Molmenge an verankerten Sarkosin-Gruppen. (Mole Cu²⁺: 0,48 = Mole §X.)

Während der folgenden Untersuchungen werden die Harzproben niemals aus den Säulen entfernt. Da man in Rechnung stellen muß, daß während der Untersuchung anderer Metallionen die Ankergruppen eine chemische Beschädigung erleiden können, wird von Zeit zu Zeit mittels der Kupferkapazität nach dem gleichen Verfahren die Intaktheit der Harzproben überprüft.

Zur Ermittlung der Gewichtskapazitäten werden zum Schluß die 2–3 intaktesten Harzproben in die Neutralform überführt, im Vakuum bei 50 °C getrocknet und ausgewogen. Auf diese Weise kann man über die vorher ermittelten Kupferkapazitäten auf die Gewichtskapazitäten aller, auch die der inzwischen verworfenen Proben umrechnen.

Die einzelnen Metallionen wurden entsprechend den im einzelnen angegebenen Bedingungen untersucht. Ausgegangen wurde stets von der Neutralform des p. a. Sarkosin-Harzes. Die Beladung mit dem betreffenden Metallion erfolgte, wenn möglich, aus Ammoniumacetatlösung, sonst aus stark verdünnten ungepufferten Lösungen je nach Erfordernis bei Raumtemperatur oder bei 70–90 °C. Nach der Beladung wurde jeweils reichlich mit Wasser gewaschen, die adsorbierten Metallionen mit 1 N p. a. HCl bei Raumtemperatur oder, wenn nötig, mit 2 N H₂SO₄ bei 90 °C abgelöst und anschließend quantitativ bestimmt.

Zusammenstellung der Ergebnisse

Zur Übersicht sind in Tab. 1 die Ergebnisse nochmals hinsichtlich des erreichbaren Beladungsgrades (Mole Me/Mol Sarkosin-Ankergruppe = Me/§X), der Reproduzierbarkeit, der Gewichtskapazität (mMole Me/g Trockenharz in Neutralform = Me/g) und der Reaktionsträgheit zusammengestellt

4. Diskussion der Strukturen der Chelon-Harz-Komplexe

Ursache von Spezifität und Selektivität¹⁶⁾

Die Strukturen der an einem chelatbildenden Ionenaustauscherharz gebildeten Metallchelate sind in keiner Weise mit den vorwiegend salzartigen Strukturen der herkömmlichen Kationenaustauscherharze zu vergleichen. Diese hochmolekularen Komplexverbindungen bergen eine Fülle struktureller Differenzierungen, die im Zusammenwirken mit der Stabilität dieser Komplexe die Ursache für die ausgezeichneten selektiven bzw. spezifischen Eigenschaften der Chelon-Harze sind. Struktur und Stabilität der Chelon-Harz-Komplexe sind es, die durch den pH und die Anwesenheit anderer gelöster Komplexbildner in gezielter Weise beeinflussbar sind. Auf diese Weise kann die Spezifität eines Chelon-Harzes wahlweise und außerordentlich vielfältig auf einzelne Metallionen bzw. auf bestimmte Gruppen von

¹⁶⁾ R. HERRING, Habilitationsschrift, Leipzig 1964.

Metallionen ausgerichtet werden. Der Vorzug dieser Chelon-Harze liegt somit nicht nur in deren allgemeiner Schwermetallselektivität, sondern vielmehr in deren „einstellbarer Spezifität“.

Tabelle 1

Metall	Me/§ X	Me/g	Reprod. ±	Bemerkung
Alkali	—	—	—	Salzbildung im alk. Gebiet
NH ₄ ⁺	—	—	—	Salzbildung im alk. Gebiet
Erdalkali	—	—	—	Salzbildung im alk. Gebiet
Ag ⁺	0,26	—	10%	Silberabscheidung
Cu ²⁺	0,48	2,08	1%	
Hg ²⁺	0,41	1,78	?	sehr reaktionsträg
Ni ²⁺	0,22	0,96	4%	
Co ²⁺	0,15	0,66	1%	
Pb ²⁺	0,12	0,51	3%	
Cd ²⁺	0,07	0,29	18%	
Zn ²⁺	0,07	0,29	12%	
Mn ²⁺	0,05	0,23	2%	
Sn ²⁺	?	?	—	Ausfall von SnO ₂
Cr ³⁺	0,25	1,11	5%	sehr reaktionsträg
Ga ³⁺	0,15	0,65	?	
Bi ³⁺	0,11	0,49	?	reaktionsträg
Fe ²⁺	0,08	0,35	?	aus Acetat, s. 2.3.1.; reaktionsträg
Al ³⁺	0,004	0,02	5%	teilweise reaktionsträg
La ³⁺	0,01	0,06	?	bei Zimmertemperatur
La ³⁺	0,002	0,009	?	bei 80 °C
Ce ³⁺	0,003	0,01	10%	bei Zimmertemperatur
Th ⁴⁺	0,17	0,72	15%	reaktionsträg
Zr ⁴⁺	Kapazität vorhanden			reaktionsträg

Dieser Vorteil kann aber nur dann voll genutzt werden, wenn über die Strukturen der Chelon-Harz-Komplexe und deren Reaktionen so umfassende Kenntnisse vorliegen, daß auch im Anwendungsbereich der Chelon-Harze die Empirie weitgehend verdrängt werden kann.

Komplexbildung an Chelon-Harzen

Das Charakteristikum jeder Komplexverbindung ist die streng geometrische Anordnung der Liganden und die Abstände der unmittelbar koordinierenden Atome. Für die Chelon-Harze prägt diese Bedingung eine besondere Komplexchemie, die in den meisten Fällen erheblich von dem komplexchemischen Verhalten analog gebauter, monomerer Vergleichssubstanzen abweicht.

proben mit Cu^{2+} , Ni^{2+} bzw. Co^{2+} wurde unter gleichen Arbeitsbedingungen vorgenommen (vgl. Abschn. 3.), so daß wesentlich unterschiedliche osmotische Einflüsse ausgeschlossen werden können. Eine ausdrückliche Unterscheidung zwischen Enthalpie und Energie ist deshalb bei dieser rein qualitativen Behandlung nicht notwendig.

Der wesentliche Unterschied zur 1:2-Komplexbildung in Lösung besteht nun darin, daß ein zweifach verankerter 1:2-Komplex in einem Chelon-Harz nur dann existenzfähig ist, wenn die freiwerdende Komplexbildungsenergie ausreicht, die beiden Ankergruppen in die erforderliche geometrische Anordnung zu zwingen, d. h. die natürliche Lage der unkomplexierten Ankergruppen und das Harzgerüst in erforderlichem Maße zu deformieren. Die aufzuwendende Deformationsenergie ($\triangleq D$) muß deshalb kleiner oder zumindest gleich der freiwerdenden Komplexbildungsenergie sein, so daß für jede einzelne, doppelt verankerte Komplexmolekel die Existenzbedingung gilt:

$$D \leq B.$$

An dieser Stelle sei vermerkt, daß die Bildung von dreifach verankerten 1:3-Komplexen unter diesem Gesichtspunkt unmöglich erscheint. Zwar muß man annehmen, daß ein geringer Anteil der Ankergruppen von Natur aus die dazu notwendige Konstellation besitzt; besondere Eigenschaften der Chelon-Harze aber, die als 1:3-Komplexbildung zu deuten gewesen wären, sind uns bisher niemals begegnet.

Fe^{3+} und Cr^{3+} ziehen es aus diesem Grund vor, energetisch stabilere, doppelt verankerte Komplexe zu bilden und die Koordinationssphäre durch bewegliche Fremdliganden zu komplettieren. Die außerordentlich starke Komplexbildungstendenz dieser Ionen, die zum Teil die Ursache der Mischkomplexbildung ist, erlaubt es diesen Ionen, auch einfach verankerte Komplexe mit zusätzlichen Fremdliganden zu bilden, zumal dadurch noch weniger Deformationsenergie aufgebracht werden muß.

Die Bildung einfach verankerter Mischkomplexe konnten HERING und HEILMANN⁸⁾ auch an zweiwertigen Metallionen (Ni^{2+} und Cu^{2+}) beobachten. Sie nutzten diese Tatsache, um an der Nickel- bzw. Kupferform des p. a. Sarkosin-Harzes Gemische chemisch ähnlicher Aminosäuren zu trennen. Einfach verankerte Mischkomplexe mit schwächeren Komplexbildnern, wie z. B. Acetat, H_2O oder NH_3 sind im Gegensatz zu Fe^{3+} und Cr^{3+} am p. a. Sarkosin-Harz aber nicht stabil.

Kapazität und Komplexstabilität

An Hand dieser Überlegung sollen im folgenden die vergleichbaren Ionen Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} am p. a. Sarkosin-Harz geprüft und gleichzeitig die Ursache für deren stark differierende Kapazitäten geklärt werden.

Für die Testionen gilt:

$$B_{\text{Cu}} > B_{\text{Ni}} > B_{\text{Co}}$$

In der schematischen Darstellung (Abb. 1–3) wird angenommen, daß zwei benachbarte, deformierbare und divergente Polystyrolketten (— — —), die mit Sarkosin-Ankergruppen (—X) besetzt sind, entsprechend der ermittelten Kapazitäten (Tab. 1) bis zur Sättigung komplexiert werden. Die Skala der D-Werte reicht von $D = 0$, der idealen Konstellation, bis zu D-Werten, die größer als die B-Werte sind, und die deshalb für das betreffende Metallion eine weitere Komplexbildung verhindern.

Während bei $\text{Cu}^{2\oplus}$ die freiwerdende Komplexbildungsenergie (B_{Cu}) ausreicht, um mehr als 90% aller Ankergruppen in den Komplexverband zu zwingen (Abb. 1), ist es bei $\text{Ni}^{2\oplus}$ nur etwa die Hälfte der Ankergruppen, die sich durch B_{Ni} in den doppelt verankerten 1:2-Komplex überführen läßt (Abb. 2). $\text{Co}^{2\oplus}$ schließlich kann in dieser Weise nur etwa 30% der Ankergruppen komplexieren.

Die effektive Stabilität jeder einzelnen, doppelt verankerten Komplexmolekel ist daher bestimmt durch die Differenz zwischen der Komplexbildungs- und Deformationsenergie, $B - D$.

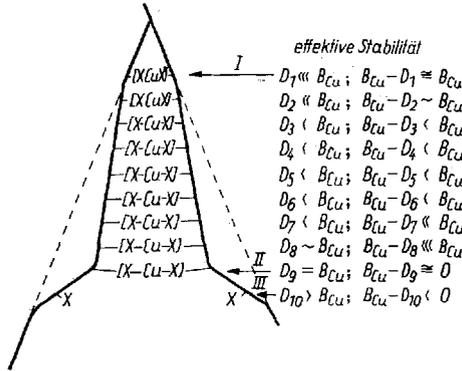


Abb. 1.

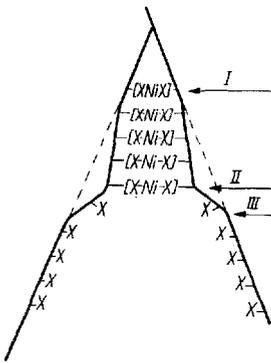


Abb. 2.

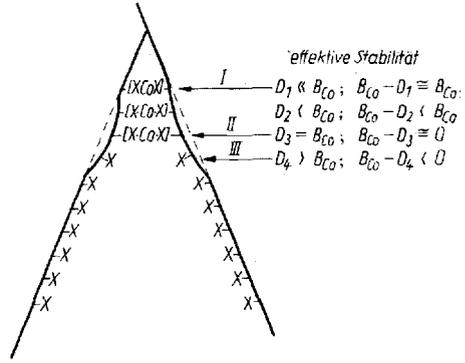


Abb. 3.

Schematisierte Komplexbildung des Sarkosin-Harzes mit $\text{Cu}^{2\oplus}$ (Abb. 1), $\text{Ni}^{2\oplus}$ (Abb. 2), und $\text{Co}^{2\oplus}$ (Abb. 3) zwischen zwei divergenten, deformierten Harzketten (—). Die ursprüngliche Lage der unkomplexierten Polystyrolketten ist durch (---) angedeutet.

- I: „Ideale Konstellation“ für die zuerst gebildeten undeformierten Komplexe.
- II: Sättigungszustand — Bildung instabiler deformierter Komplexe.
- III: Sarkosin-Ankergruppen (-X), die wegen zu großer Deformationsenergie für das betreffende Metallion nicht mehr zur 1:2-Komplexbildung befähigt sind

Wird z. B. unkomplexiertes, neutrales p. a. Sarkosin-Harz im Schüttel-Verfahren mit steigenden Mengen $\text{Me}^{2\oplus}$ versetzt, so werden zuerst die energieärmsten, stabilen Zustände, $B_{\text{Me}} - D_1 = B_{\text{Me}}; D_1 = 0$, und nachfolgend durch weitere $\text{Me}^{2\oplus}$ -Zugabe die energiereicheren in der Reihenfolge $D_2 \dots D_3 \dots$ usw. bis $D_n = B_{\text{Me}}$, dem für das betreffende Metallion

energiereichsten Zustand, d. h. den Sättigungszustand, besetzt. Am Schema erörtert, hätte somit der komplexierte Cu^{2+} -Anteil Nr. 9, $B_{\text{Cu}} - D_9 = 0$ /Abb. 1, effektiv die gleiche Stabilität wie der Ni^{2+} -Anteil Nr. 5, $B_{\text{Ni}} - D_5 = 0$ /Abb. 2, und der Co^{2+} -Anteil Nr. 3, $B_{\text{Co}} - D_3 = 0$ /Abb. 3.

Umgekehrt würden am metallgesättigtem Sarkosin-Harz bei sukzessivem Zusatz dekomplexierender Agenzien (H^+ , Komplexbildner), die instabilen, energiereichsten doppelt verankerten 1:2-Komplexe, $B_{\text{Me}} - D_n = 0$, zuerst (vgl. Abschn. 3.2.) und die stabilen, $B_{\text{Me}} - D_1 = B_{\text{Me}}$, zuletzt zerlegt.

Quellungseigenschaften und Kapazität

Diese Anschauungen geben gleichzeitig eine zwanglose Erklärung der Quellungseigenschaften des p. a. Sarkosin-Harzes (und auch anderer Chelon-Harze). Die bei der Komplexierung eines Chelon-Harzes stattfindende Deformation findet ihren sichtbaren Ausdruck in der Schrumpfung der Harzpartikel. Experimentell wurde gefunden, daß das Harzvolumen in genauer Reihenfolge steigender Kapazitätswerte abnimmt.

Eine zusätzliche Erklärung geben die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Donator-Atomen der Liganden, die mit zunehmender Stabilität der Komplexe abnehmen, und somit ebenfalls diese Schrumpfung des Harzkorns erklären.

Volumen des Zentralatoms und Deformation

Wie erwähnt, haben geometrische Anordnung und Bindungslänge (Zentralatom—Donatoratom) für jede Metallionenart spezifische Werte. Folglich werden auch die Deformationsenergien eines jeden zusammengehörenden Ankergruppenpaares für jede Metallionenart spezifische Werte besitzen. Hinsichtlich des Volumens des Zentralatoms muß man somit schlußfolgern, daß die Deformationsenergien mit zunehmenden Volumen des Zentralatoms kleiner werden und aus diesem Grunde die Kapazitäten in der gleichen Richtung relativ wachsen. Gewisse Kapazitätswerte deuten diese Gesetzmäßigkeit an ($\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Hg}$; $\text{Al}-\text{Ga}$).

Einem so begründeten Kapazitätsanstieg wirkt aber das größere Volumen des Zentralatoms bis zu einem gewissen Grade selbst entgegen, weil dabei gleichzeitig die Diffusion der Metallionen und der für die verankerten Komplexe vorhandene Raum eingeschränkt wird.

Andere Deformationsformen

Diese schematisierte Deformation des Harzgerüsts spiegelt allerdings nur einen Teil der Deformationsmöglichkeiten wider. Die 1:2-Komplexbildung ist nicht nur zwischen zwei verschiedenen Ketten, sondern auch zwischen zwei benachbarten Ankergruppen derselben Kette möglich. Auch in diesem Falle muß Deformationsenergie aufgebracht werden, weil hierbei ein gespannter „Großringchelate“ (Abb. 4) gebildet wird, über den die beiden Ankergruppen miteinander verbunden sind.

Auch eine erzwungene, energetisch ungünstigere cis- oder trans-Konfiguration der beiden Ankergruppen kann einen Beitrag zur Deformationsenergie liefern.

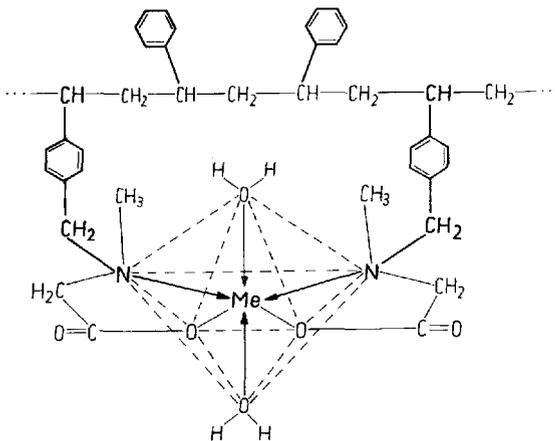


Abb. 4. Gespanntes Großring-Chelat, entstehend durch 1:2-Komplexbildung zwischen zwei benachbarten, gleichgerichteten Sarkosin-Ankergruppen¹⁹⁾. Die durch die Ringspannung bedingte Deformation ist als Verzerrung der oktaedrischen Anordnung der Donator-Atome gekennzeichnet

gegeneinander geneigt sind. Eine derartig ungeordnete Polystyrolkette ist nach NATTA²⁰⁾ im herkömmlichen Polystyrol am wahrscheinlichsten und besitzt die größte Deformierbarkeit.

Nach den Modellen GRUBHOFFERS würden sowohl doppelt verankerte 1:2-Komplexe zwischen verschiedenen Ketten als auch Großringchelate möglich sein.

Die Großringchelate würden jeweils über drei Styroleinheiten gebildet werden können. Die recht unregelmäßige Anordnung der Benzolkerne gibt aber auch anderen Großringchelaten eine Existenzmöglichkeit. Selbst nach dem idealisierten Modell GRUBHOFFERS könnte man mehrere, verschiedenstabile, d. h. unterschiedlich gespannte Großringchelate ableiten.

Die hier vorgetragene Deformationstheorie erwies sich als wertvolles Hilfsmittel zur Klärung vieler, zunächst anomal scheinender experimenteller Befunde am p. a. IDE-Harz und p. a. Sarkosin-Harz.

¹⁹⁾ N. GRUBHOFFER, Makromolekulare Chem. **30**, 96 (1959).

²⁰⁾ G. NATTA u. P. CONRADINI, Makromolekulare Chem. **16**, 77 (1955); J. Amer. chem. Soc. **77**, 1708 (1955).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1965.

Im Realfalle aber sollte man annehmen, daß sich die Deformation mehr oder weniger stark auf alle vorhandenen chemischen Bindungen des komplexierten Chelon-Harzes verteilt.

Eine begrenzte Präzision könnte diese Deformationstheorie noch dadurch erlangen, indem der tatsächliche Bau der Polystyrolketten und die Anordnung der Benzolkerne in die Betrachtungen einbezogen werden.

GRUBHOFFER¹⁹⁾, der verschiedene Kalottenkonstruktionen untersuchte, kam zu dem Schluß, daß innerhalb einer Polystyrolkette jeder dritte Benzolkern in dieselbe Richtung weist, die Benzolkerne einer Richtung aber unterschiedlich