

Über Ionenaustauscherharze mit komplexbildenden Ankergruppen. XXIV¹⁴⁾

**Die Berechnung von Stabilitätskonstanten
an vernetzter p-Polyvinyl-N-Benzyliminodiessigsäure
(p. a. IDE-Harz) aus chromatographischen Daten**

VON R. HERING

Mit 4 Abbildungen

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Aus einer eingehenden Analyse der komplexchemischen Vorgänge bei der verdrängungs-chromatographischen Trennung von zweiwertigen komplexbildenden Metallionen am Iminodiessigsäure-Chelon-Harz (p. a. IDE-Harz) mittels verdünnter starker Säuren wird eine einfache mathematische Beziehung zur Berechnung der Stabilitätskonstanten für die Komplexe des p. a. IDE-Harzes abgeleitet. Die Berechnung erfolgt ausschließlich aus dem pH-Verlauf des Eluats. Die Korrelation mit potentiometrisch ermittelten Stabilitätskonstanten für die monomere N-Benzyliminodiessigsäure bzw. N-Methyliminodiessigsäure erweist die am p. a. IDE-Harz mit Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} und Ca^{2+} gebildeten 1:1-Komplexe eindeutig stabilitätsanalog zu den 1:1-Komplexen der N-Benzyliminodiessigsäure. Die Korrelation liefert ferner für das Produkt aus der ersten und zweiten Säuredissoziationskonstanten des p. a. IDE-Harzes den gleichen Wert wie für das Produkt aus der ersten und zweiten Säuredissoziationskonstanten der N-Benzyliminodiessigsäure.

Die Berechnung von Säure- und Komplexdissoziationskonstanten für hochpolymere Komplexbildner wurde wiederholt von verschiedenen Seiten bearbeitet¹⁻⁶⁾. In der Regel bedienen sich die Autoren der potentiometrischen Titration, wie sie für monomere Komplexbildner üblich ist. Die Titra-

¹⁾ D. E. LEYDEN u. A. L. UNDERWOOD, J. physik. Chem. **68**, 2093 (1964).

²⁾ J. KRASNER u. J. A. MARINSKY, J. physik. Chem. **67**, 2559 (1963).

³⁾ H. P. GREGOR, L. B. LUTTINGER u. E. M. LOEBL, J. physik. Chem. **89**, 34, 366, 559, 990 (1955).

⁴⁾ H. P. GREGOR u. M. FREDERICK, J. polymer. Sci. **23**, 451 (1957).

⁵⁾ H. MORAWETZ, J. polymer. Sci. **17**, 442 (1955).

⁶⁾ R. HERING, Z. Chem. **3**, 30 (1963).

tionskurven zeigen jedoch im Normalfall weniger scharfe Potentialsprünge in den Äquivalenzbereichen als ihre strukturanalogen monomeren Verbindungen. Werden aus solchen Titrationskurven die Säuredissoziations- bzw. Komplexstabilitätskonstanten nach denjenigen mathematischen Beziehungen berechnet, wie sie für monomere Komplexbildner in Gebrauch sind¹⁾⁷⁾, so erhält man keine Konstanten, sondern Säure- bzw. Komplexdissoziationsfunktionen, die in erster Näherung vom Neutralisations- bzw. Komplexbildungsgrad abhängig sind. KATCHALSKY und LIFSON⁸⁾ führten deshalb in die für monomere Komplexbildner gültige mathematische Beziehung Zusatzglieder ein, die die osmotischen und elektrostatischen Effekte in den hochpolymeren Komplexbildnern berücksichtigen und kompensieren und dadurch nunmehr zu Säure- bzw. Komplexdissoziationskonstanten führen, die sich den strukturanalogen monomeren Komplexbildnern weitgehend anpassen.

KRASNER und MARINSKI²⁾ übertrugen diese Methode auf DOWEX Chelating Resin A-1⁹⁾ [das ist Polystyrol-Imindiessigsäure mit einem geringen Anteil an Aminoessigsäure-Ankergruppen¹⁰⁾] und erhielten in weitem Neutralisationsbereich nahezu konstante Werte für die erste Säuredissoziationskonstante. Befriedigende Werte für die zweite Säuredissoziationskonstante und die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit hochpolymeren Komplexbildnern wurden bisher noch nicht erzielt.

Bei der Untersuchung eines monofunktionellen Chelon-Harzes mit Iminodiessigsäure-Ankergruppen, des p. a. IDE-Harzes (IDE = Iminodiessigsäure), hinsichtlich der chromatographischen Trennbarkeit von Metallionengemischen stießen WOLF und HERING¹¹⁾ auf eine bemerkenswerte Eigenschaft des Eluats, die jeweils für eine Metallionenart und eine Chelon-Harz-Type eine charakteristische Stoffkonstante verkörpert und die später als passende Grundlage zur Ermittlung von Stabilitätskonstanten an monofunktionellen Chelon-Harzen erkannt wurde⁶⁾¹²⁾.

Das in dieser Hinsicht untersuchte p. a. IDE-Harz ist vom komplexchemischen Standpunkt aus als p-Polyvinyl-N-Benzyliminodiessigsäure aufzufassen, die in der Polyvinylkette einen mehr oder weniger großen Anteil an Polystyrolgliedern und einen bestimmten Anteil copolymerisiertes Divinylbenzol enthält.

7) S. CHABEREK u. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5052 (1952).

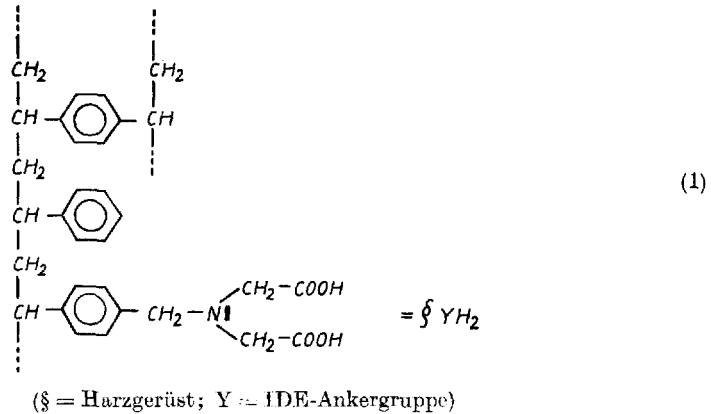
8) A. KATCHALSKY u. S. LIFSON, J. polymer. Sci. **11**, 409 (1953).

9) Dow Chemical Co., „Dowex Chelating Resin A-1“, Midland/Michigan (1964).

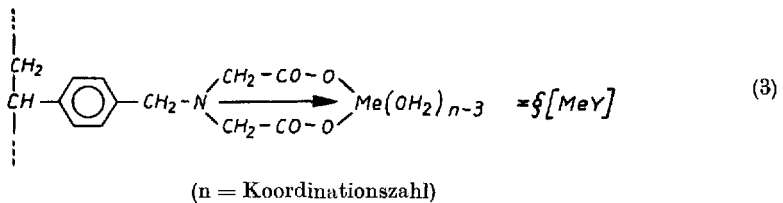
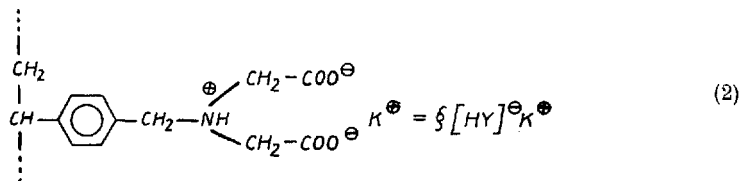
10) R. HERING, J. prakt. Chem. **31**, 320 (1966).

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

12) R. HERING, Habilitationsschrift, Leipzig 1964.



In dieser Arbeit interessieren die Säureform (1), die Monokaliumform (2) sowie die Komplexformen mit Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} und Mg^{2+} . (3) des p. a. IDE-Harzes.



Die Säureform, ξYH_2 , entsteht im Säulen-Durchlaufverfahren bei der Behandlung mit Säure, z. B. 2 N H_2SO_4 , und Nachwaschen mit deionisiertem Wasser.

Die neutrale Monokaliumform, $\xi[\text{HY}]^{\ominus}\text{K}^{\oplus}$, (2), erhält man durch Neutralisation der Säureform im Rührverfahren in Gegenwart von Kaliumacetat.

Unterhalb pH 7 bilden die IDE-Ankergruppen mit zweiwertigen komplexbildenden Metallionen 1:1-Komplexe, $\xi[\text{MeY}]$, (3), deren Bildung analog zur Bildung von N-Benzyliminodiessigsäure verläuft (vgl. unten).

Bei Trennversuchen mit verschiedenen Mischungen der obengenannten Testionen an Austauschersäulen, die das p. a. IDE-Harz in der Monokaliumform enthielten, durch verdrängungschromatographische Elution mittels verdünnter Mineralsäuren¹³⁾ erscheint jedes der getrennten Metallionen mit einem charakteristischen, genau reproduzierbaren pH-Wert im

¹³⁾ R. HERING, Dissertation, Leipzig 1960.

Eluat. Dieser charakteristische pH-Wert steht mit der Stabilität der am p. a. IDE-Harz gebildeten Komplexe in ursächlichem Zusammenhang und wurde von HERING⁶⁾ „Dekomplexierungs-pH-Wert“, abgekürzt „DpH“, genannt. Der DpH ist unabhängig von der Konzentration der angewandten Elutionssäure, sofern außer Wasser keine weiteren koordinationsfähigen Substanzen zugegen sind.

Tabelle 1
Dekomplexierungs-pH-Werte

Metallion	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
DpH	1,25	2,25	2,65	2,70	4,3	4,7

Die DpH-Werte, die wir von Anfang an als ein Maß für die Komplexstabilitäten erkannt¹³⁾, haben keineswegs ausschließlich theoretisches Interesse. Die DpH sind zu einer wichtigen und praktischen Größe für die Lösung zahlreicher metallspezifischer Trennungen an Chelon-Harzen geworden¹⁴⁾¹⁶⁾¹⁷⁾.

Wird eine Mischung dieser Testionen in dieser verdrängungschromatographischen Weise bearbeitet, so ordnen sich im Verlauf der Elution die Metallionen in der Komplexzone von oben nach unten in Reihenfolge fallender Komplexstabilitäten, d. h. steigender DpH an, wobei außerordentlich starke Trenneffekte erzielt werden.

Ganz besonders wertvoll ist diese Verfahrensweise zur Anreicherung von Metallspuren bzw. zur Extremreinigung von Metallsalzen¹⁵⁾¹⁶⁾.

Die Ursachen des Dekomplexierungs-pH-Wertes

Um der Ursache der Dekomplexierungs-pH-Werte nachzugehen, wurden für Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ und Co²⁺ die Abhängigkeit der Kapazität des p. a. IDE-Harzes (C) vom pH der Außenlösung untersucht (Abb. 1)⁶⁾. Hierbei zeigt sich, daß der bei der Chromatographie auftretende DpH mit derjenigen Wasserstoffionenkonzentration identisch ist, bei der die IDE-Ankergruppen genau zur Hälfte mit zweiwertigen Metallionen besetzt werden. Für die DpH-Bedingung gilt demzufolge:

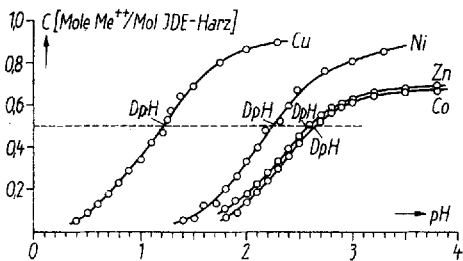


Abb. 1

$$\frac{\text{Anzahl der fixierten Metallionen}}{\text{Anzahl der IDE-Ankergruppen}} = \frac{1}{2} \quad (4)$$

¹⁴⁾ R. HERING, K. TRENNE u. P. NESKE, J. prakt. Chem. **32**, 291 (1966); 23. Mitteilung.

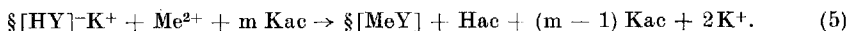
¹⁵⁾ G. KÜHN u. R. HERING, Z. Chem. **5**, 316 (1965).

¹⁶⁾ R. HERING, Z. Chem. **5**, 402 (1965).

¹⁷⁾ R. HERING, Z. Chem. **3**, 69 (1963).

Diese Tatsache findet ihre Erklärung, wenn man den verdrängungschromatographischen Elutionsprozeß komplexchemisch ins einzelne zerlegt.

Belädt man eine Austauschersäule, die die Monokaliumform des p. a. IDE-Harzes enthält, mit einer begrenzten Menge eines zweiwertigen komplexbildenden Metallions (Me^{2+}) aus Kaliumacetatlösung vom pH 5 bis 6, so wird die p. a. IDE-Harz-Säule von oben her bis zu der für das betreffende Metallion maximal erreichbaren Kapazität komplexiert. Der Acetatpuffer hat hierbei die Aufgabe, die bei der Komplexbildung freiwerdenden Wasserstoffionen zu binden und in dieser Weise die maximal mögliche Komplexbildung der Ankergruppen zu ermöglichen.



Die Menge des aufzugebenden zweiwertigen Metallions muß dabei so gewählt werden, daß nur das oberste Viertel der Säulenfüllung mit Me^{2+} beladen wird (Abb. 2a), um bei der nachfolgenden chromatographischen Säureelution den in der Säule wandernden Metallionen genügend Spielraum zur Einstellung eines konstanten Komplexbildungsgleichgewichts zu sichern.

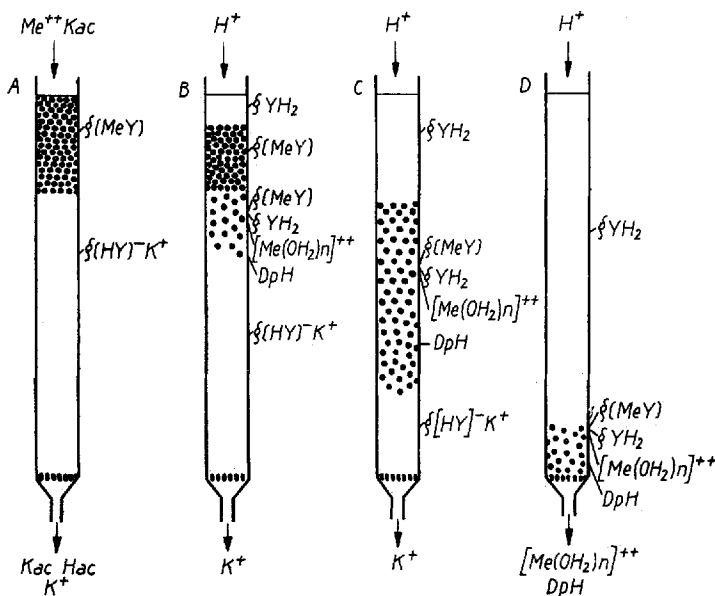
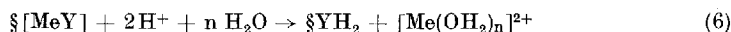


Abb. 2

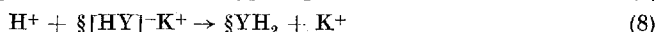
Nach kurzem Waschen mit deionisiertem Wasser wird die Säule mit einer geeigneten verdünnten Mineralsäure beschickt. Geeignet sind 0,1 bis 0,01 N Perchlorsäure oder 0,5 bis 0,01 N Salpetersäure, weil deren Anionen nicht zur Komplexbildung neigen⁶⁾.

Wie Abb. 1 ferner zeigt, muß für eine totale Dekomplexierung der Komplexe des p. a. IDE-Harzes die Säurekonzentration mindestens so hoch sein, daß deren pH etwa eine pH-Einheit unter dem DpH des betreffenden Metallions liegt. Zur Zerlegung der Kupferform des p. a. IDE-Harzes ist deshalb 0,5 N HNO₃ (pH 0,3) notwendig. Für alle übrigen Komplexformen genügt 0,1 bis 0,05 N HClO₄ oder HNO₃.

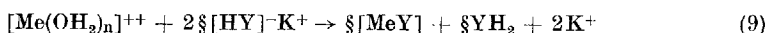
Unter diesen Bedingungen bewirkt die Elutionssäure am oberen Rand der Komplexzone eine totale Dekomplexierung (Abb. 2b), wobei die Säureform, §YH₂, gebildet wird und innerhalb der Komplexzone in der flüssigen Phase eine der Elutionssäure äquivalente Metallionenkonzentration entsteht.



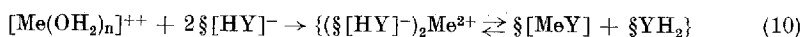
Die von oben her abgelösten und in der flüssigen Phase als Aquokomplexe vorliegenden Metallionen, $[\text{Me}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$, wandern mit dem Flüssigkeitsstrom durch die Komplexzone hindurch und treffen am unteren Rand der Komplexzone wiederum auf die Monokaliumform, §[HY]-K⁺, wobei die hydratisierten Metallionen an dieser Stelle erneut von den IDE-Ankergruppen komplex fixiert werden, (7); (Abb. 2B). Das Wesentliche bei dieser erneuten Komplexierung ist im Gegensatz zur Beladung das Fehlen einer Puffersubstanz, die die bei der Komplexbildung freiwerdenden Wasserstoffionen binden und mit dem Flüssigkeitsstrom wegführen kann. Die entstehenden Wasserstoffionen werden deshalb von einem Teil der Monokaliumform selbst gebunden, (8). [Auf die Formulierung des zusätzlichen Koordinationswassers in den komplexierten Ankergruppen (vgl. Abb. 3) wird fortan der Übersichtlichkeit halber verzichtet.]



Unter den Bedingungen der Säureelution beansprucht somit jedes Metallion bei erneuter Komplexierung jeweils zwei neutrale IDE-Ankergruppen, §[HY]-.



Entsprechend dieser stöchiometrisch ablaufenden Reaktion wird das unterhalb der total komplexierten Metallzone (vgl. Abb. 2A) liegende p. a. IDE-Harz genau zur Hälfte mit Me²⁺ besetzt (Abb. 2B); (vgl. Abb. 1). Ob bzw. in welchem Grade dabei komplex- oder salzartige Bindungen zwischen dem betreffenden zweiwertigen Metallion und den IDE-Ankergruppen vorliegen, entscheidet allein die Komplexbildungstendenz des betreffenden Metallions — im quantitativen Sinne die betreffende Stabilitätskonstante in Verbindung mit der herrschenden Wasserstoffionenkonzentration.



ionogener	koordinativer
Bindungsanteil	Bindungsanteil

Der in (10) formulierte „Gleichgewichtszustand“ zwischen Salz- und Komplexform erfordert keinen Austausch zwischen Me^{2+} und H^+ in den IDE-Ankergruppen. Die beiden Grenzzustände müssen vielmehr als eine Art mesomerer Resonanzformen angesehen werden, in denen die Verlagerung der Ladungen über Wassermoleküle und Wasserstoffbrücken erfolgt. Diese Vorstellung ist zulässig, weil das Medium aller hier vorkommenden komplex-chemischen Reaktionen Wasser ist.

Die Formulierung der ionogenen Form, $(\{[HY]^{-}\})_2Me^{2+}$, bedeutet, daß es sich um fixierte Metallionen handelt. Die Metallionen, die sich in hydratisierter Form, $[Me(OH_2)_n]^{++}$, in der flüssigen Phase befinden, bzw. schließlich ins Eluat gelangen, haben keine direkte komplexchemische Beziehung zu jenen ionogen fixierten Metallionen. Nur der Austausch der Metallionen zwischen flüssiger und fester Phase geht über diese salzartige Struktur. Anstatt von „fester Phase“ sollte richtiger von „fixierter Phase“ gesprochen werden, da man die Ankergruppen in einem Chelon-Harz im „quasigelösten Zustand“ betrachten muß. Zum Austausch zwischen flüssiger und fixierter Phase ist nur ein partieller Ligandenaustausch von koordinierenden Wassermolekeln in $[Me(OH_2)_n]^{++}$ gegen koordinierende $-C=O$ -Gruppen in Abb. 3 B bzw. (12b) erforderlich.

Abb. 3 versucht den Sinn dieser Verhältnisse durch zwei von mehreren möglichen Grenzstrukturen zu demonstrieren [vgl. (12b)]. Die unsymmetrische Schreibweise der Grenzformeln in Abb. 3 deutet an, daß die Möglichkeit einer 1:2-Komplexbildung im sauren Gebiet nicht in Betracht gezogen werden kann.

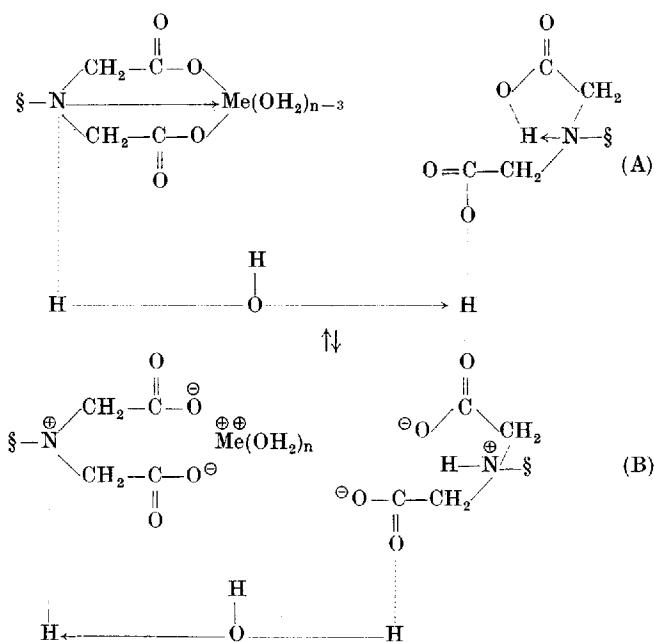


Abb. 3

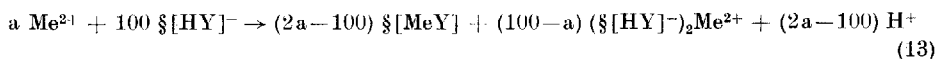
Bei fortschreitender Elution wird schließlich für alle fixierten komplexbildenden Metallionen der für DpH -Bedingungen geltende Gleichgewichts-

Und genau diese Wasserstoffionenkonzentration ist es, die nach (12a) bzw. (12c) in der Komplexzone einen Gleichgewichtszustand erzeugt, in welchem der koordinative Bindungsanteil zahlenmäßig gleich dem ionogenen Bindungsanteil wird und die schließlich im Verlauf der Elution zusammen mit der betreffenden Metallionenart als pH-Wert des Eluats, als DpH erscheint (Abb. 3D).

Die außerordentlich starken Trenneffekte, die an chemisch ähnlichen Metallionen erreichbar sind, können nunmehr begründet werden: Der oben diskutierte Gleichgewichtszustand unter DpH-Bedingungen innerhalb der Komplexzone ist von allen denkbaren Gleichgewichtslagen der austauschfreudigste, so daß gerade die DpH-Bedingungen die idealsten Voraussetzungen für den Metallionenaustausch zwischen fixierter und flüssiger Phase darstellen. Den letztlichen Beweis für diese Tatsache liefert das Endergebnis [Abb. 4 und (23)]. Unter DpH-Bedingungen hat man somit einen Gleichgewichtszustand zu verstehen, bei dem die Wasserstoffionenkonzentration gerade denjenigen Wert annimmt, der den betreffenden Komplex effektiv bis zu „50% ionogenem und 50% koordinativem Bindungsanteil“ destabilisiert.

Bei maximal möglicher Komplexierung der IDE-Ankergruppen, wie sie in Gegenwart eines Überschusses von Kaliumacetatlösung (pH 5,5–6,5) stattfindet (Abb. 2A), kann man das Verhältnis des ionogenen Bindungsanteils zum koordinativen Bindungsanteil aus der Sättigungskapazität des p. a. IDE-Harzes experimentell direkt herleiten. Unter diesen Kaliumacetatbedingungen wird das Verhältnis von ionogenem zu koordinativem Bindungsanteil nicht von der Wasserstoffionenkonzentration festgelegt. Die ausschlaggebende Rolle spielt hierbei nur die Komplexstabilität des betreffenden Komplexes. Liegt reine koordinative Bindung vor, so findet man für das molare Verhältnis von Me^{2+} :IDE-Ankergruppen den Wert 1:1. Dieser Idealfall wird nur bei Pd^{2+} , Cu^{2+} und Pb^{2+} nahezu erreicht, z. B. $\{[CuY]\}$. Liegt dagegen reine ionogene Bindung vor, so erhält man ein molares Verhältnis von 1:2. Letztere Bindungsart existiert vorwiegend bei Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} , z. B. $\{[HY]^{-}Mg^{+}[HY]\}$. Von den Testionen besetzt Cu^{2+} nahezu 100%, Ni^{2+} etwa 95%, Co^{2+} und Zn^{2+} etwa 90%, Ca^{2+} etwa 65% und Mg^{2+} nur etwa 55% der vorhandenen IDE-Ankergruppen.

Bezeichnet man die prozentuale Besetzung mit a, so errechnet sich der koordinativ gebundene Anteil der IDE-Ankergruppen nach $(2a-100)\%$ und der ionogene Anteil nach $2(100-a)\%$.



Daraus folgt, daß im Kupferkomplex des p. a. IDE-Harzes der ionogene Bindungsanteil verschwindend klein sein muß, im Nickelkomplex dagegen etwa 10%, im Zink- und Cobaltkomplex etwa 20%, im Calciumkomplex etwa 70% und im Magnesiumkomplex sogar etwa 90% beträgt.

Wie erwähnt, stehen die in (12) formulierten Metallionen Me^{2+} in keinem direkten Zusammenhang mit den freibeweglichen Metallionen in der flüssigen

Phase. Es sind diejenigen Metallionen, die zwar effektiv an den IDE-Ankergruppen fixiert sind, komplexchemisch aber trotzdem als „quasidissoziierte Metallionen“ behandelt werden müssen. Nach der gekürzten Gleichung, (12c), stehen sie unter DpH-Bedingungen mit dem komplexierten Anteil und dem unkomplexierten Anteil der IDE-Ankergruppen stets im äquimolaren Verhältnis 1:1:1.

Die Metallionenkonzentration der flüssigen Phase innerhalb der Komplexzone, wie sie auch im Eluat auftritt, ist in erster Sicht gleich der Konzentration der Elutionssäure; bei genauerer Betrachtung hingegen steht sie in Abhängigkeit von der Stabilität der hydroaciden Form der Chelon-Ankergruppen und damit doch in geringer Abhängigkeit von der Konzentration der Elutionssäure. Deshalb findet man, daß bei konzentrierten Elutionssäuren stets eine relativ geringere Metallionenkonzentration im Eluat erscheint als bei verdünnteren Elutionssäuren^{10) 18)}. Die Stabilität der hydroaciden Form eines Chelon-Harzes nimmt mit fallender Komplexbildungstendenz der verschiedenen Chelon-Harze zu¹⁸⁾.

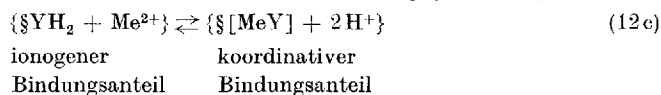
Die quantitative Beziehung zwischen Komplexstabilität und Dekomplexierungs-pH-Wert

Nach vorangehender Darlegung ist es nunmehr möglich, eine quantitative Beziehung zwischen dem DpH und den Stabilitäten der am p. a. IDE-Harz gebildeten Komplexe abzuleiten.

Obwohl die Absolutwerte der Stabilitätskonstanten am p. a. IDE-Harz wegen der Konzentrationsverhältnisse innerhalb der Harzperlen bestenfalls in der Nähe derer von monomeren Vergleichssubstanzen, wie z. B. der N-Benzyliminodiessigsäure oder der N-Methyliminodiessigsäure zu erwarten sind, interessiert hier doch vor allem die Korrelation zwischen den errechenbaren Werten des p. a. IDE-Harzes und den unter MWG-Bedingungen ermittelten Werten der monomeren Vergleichssubstanzen.

Ausgehend von diesem Vorbehalt, haben die Verhältnisse unter DpH-Bedingungen trotzdem eine besondere Stellung, weil unter DpH-Bedingungen die IDE-Ankergruppen genau zur Hälfte mit Metallionen besetzt sind. Bei hälftiger Besetzung der IDE-Ankergruppen ist die Wahrscheinlichkeit am größten, daß sich die stabilitätserhöhenden und die stabilitätserniedrigenden Einflüsse gegenseitig kompensieren. (Bei hohen Konzentrationen zeigen unkomplexierte Chelatbildner eine scheinbare größere und nahezu vollständig komplexierte Chelatbildner eine scheinbar kleinere Komplexbildungstendenz als bei Konzentrationen, die dem MWG gehorchen.)

Wendet man unter diesem Gesichtspunkt und Vorbehalt das MWG auf die DpH-Bedingungen an, so resultiert aus der Bildungsgleichung



¹⁸⁾ R. HERING, Z. Chem. 5, 194 (1965).

die Bildungskonstante $K_{B\ddot{S}}$

$$K_{B\ddot{S}} = \frac{c_{H^+}^{\oplus} \cdot c_{\ddot{S}[MeY]}}{c_{Me^{\oplus\oplus}} \cdot c_{\ddot{S}YH_2}} \quad (14)$$

Aus dieser Beziehung, die die erste und zweite Säuredissoziationskonstante des p. a. IDE-Harzes, $k_{1\ddot{S}}$ und $k_{2\ddot{S}}$, enthält,



$$k_{1\ddot{S}} = \frac{c_{\ddot{S}[HY]^-} \cdot c_{H^+}}{c_{\ddot{S}YH_2}} \quad (16)$$

und



$$k_{2\ddot{S}} = \frac{c_{\ddot{S}Y^{2-}} \cdot c_{H^+}}{c_{\ddot{S}[HY]^-}} \quad (18)$$

sowie die Dissoziationskonstante der 1:1-Komplexe, $K_{D\ddot{S}}$, einschließt,



$$K_{D\ddot{S}} = \frac{c_{Me^{2+}} \cdot c_{\ddot{S}Y^{2-}}}{c_{\ddot{S}[MeY]}} \quad (20)$$

ergibt sich für den bekannten Zusammenhang

$$K_{D\ddot{S}} = \frac{k_{1\ddot{S}} \cdot k_{2\ddot{S}}}{K_{B\ddot{S}}} \quad (21)$$

die Dissoziationskonstante der 1:1-Komplexe zu

$$K_{D\ddot{S}} = \frac{k_{1\ddot{S}} \cdot k_{2\ddot{S}} \cdot c_{Me^{\oplus\oplus}} \cdot c_{\ddot{S}YH_2}}{c_{H^+}^2 \cdot c_{\ddot{S}[MeY]}} \quad (22)$$

Wie ausführlich begründet wurde, verhalten sich unter DpH-Bedingungen die molaren Konzentrationen des Ausdrucks

$$\frac{c_{Me^{\oplus\oplus}} \cdot c_{\ddot{S}YH_2}}{c_{\ddot{S}[MeY]}} \quad (23)$$

wie 1:1:1, so daß dieser Ausdruck gleich 1 wird.

In logarithmischer Darstellung ($-\lg k_{1\ddot{S}} = pk_{1\ddot{S}}$; $-\lg k_{2\ddot{S}} = pk_{2\ddot{S}}$; $-\lg K_{D\ddot{S}} = pK_{D\ddot{S}}$) führt die Ableitung zu der gesuchten Beziehung

$$pK_{D\ddot{S}} = pk_{1\ddot{S}} + pk_{2\ddot{S}} - 2 DpH \quad (24)$$

Obwohl von verschiedenen Seiten bearbeitet^{1) 2)}, sind die Säuredissoziationskonstanten für hochpolymere schwache Säuren (hier: p. a. IDE-Harz), noch nicht eindeutig meß- und berechenbar, so daß für die Korrelation zu den pK_D -Werten der N-Benzyliminodiessigsäure und der N-Methyliminodiessigsäure zunächst für $pk_{1\ddot{S}} + pk_{2\ddot{S}}$ vom Wert Null ausgegangen werden muß.

Tab. 2 beinhaltet außer dem DpH und ($-2 DpH$) die pK_D -Werte für die N-Benzyliminodiessigsäure [= pK_D (BIDE)], die pK_D -Werte für die N-

Methyliminodiessigsäure [= pK_D (MIDE)] und schließlich zum Vergleich die resultierenden Werte nach (24) [= $pK_{D§}$ (p. a. IDE-Harz)]. Für die Berechnung der Stabilitätskonstanten des p. a. IDE-Harzes wurde für die Summe von $pk_{1§} + pk_{2§}$ der aus dem Schnittpunkt der BIDE-Korrelationsgeraden mit der Ordinate zu entnehmende Wert 11,51 verwendet.

Tabelle 2

	DpH	- 2 DpH	pK_D (MIDE) ¹⁹⁾	pK_D (BIDE) ¹⁹⁾	$pK_{D§}$ (p. a. IDE-Harz)
Cu ²⁺	1,25	- 2,50	11,09	10,29	9,01
Ni ²⁺	2,25	- 4,50	8,73	7,97	7,01
Zn ²⁺	2,65	- 5,30	7,66	7,06*)	6,21
Co ²⁺	2,70	- 5,40	7,62	7,02	6,11
Ca ²⁺	4,3	- 8,6	3,75	3,37	2,91
Mg ²⁺	4,7	- 9,4	3,44	2,85	2,11

*) geschätzter Wert.

In Abb. 3 wird die Korrelation zwischen den Stabilitätskonstanten der N-Benzyliminodiessigsäure und den nach (24) errechneten Stabilitätskonstanten des p. a. IDE-Harzes (Korrelationsgerade BIDE) sowie die Korrelation zwischen den pK_D -Werten der N-Methyliminodiessigsäure und den $pK_{D§}$ -Werten des p. a. IDE-Harzes (Korrelationsgerade MIDE) dargestellt.

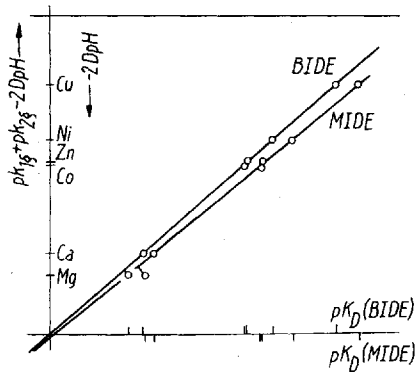


Abb. 4

Diskussion und Resultat

Da für die erste und zweite Säuredissoziationskonstante keine Zahlenwerte vorliegen, mußte zunächst der Wert 0 angenommen werden und die Werte für (- 2 DpH) vom Schnittpunkt der Koordinaten aus auf der Ordinate eingetragen werden. Auf der Abzisse stehen die pK_D -Werte der BIDE bzw. der MIDE.

Wenn nun alle voranstehenden Erklärungen, Berechnungen und Interpretationen des DpH und der DpH-Bedingungen zutreffen, dann müssen die Schnittpunkte der zusammengehörigen pK_D - und $pK_{D§}$ -Werte auf einer Geraden liegen. Daraus resultieren zwei Korrelationsgeraden (BIDE und

¹⁹⁾ R. HERING, W. KRÜGER u. G. KÜHN, Z. Chem. 2, 374 (1962).

MIDE). Die Schnittpunkte der Korrelationsgeraden mit der Ordinate liefern schließlich die Summe der ersten und zweiten Säuredissoziationskonstanten des p. a. IDE-Harzes. Im Idealfall sollten sich dann beide Korrelationsgeraden an der Ordinate schneiden.

Wie Abb. 3 zeigt, stimmt der Verlauf der beiden Korrelationsgeraden tatsächlich fast absolut mit diesem Idealfall überein.

Lediglich Mg^{2+} fällt aus den Korrelationsgeraden heraus. Das wird erklärlich, wenn man berücksichtigt, daß sich die übrigen Testionen im Valenzzustand untereinander ähnlicher sind als dem Mg^{2+} . Bei Ca^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} wird der Valenzzustand $+2$ in jedem Fall durch Abgabe von zwei Valenzelektronen aus dem 4s-Niveau erreicht, während es bei Mg^{2+} zwei Elektronen aus dem 3s-Niveau sind.

Auf Grund dieses Endergebnisses dürfen nunmehr eine Reihe von Hypothesen und Theorien, die wir in diesbezüglichen früheren Arbeiten darlegten⁶⁾¹⁰⁾¹²⁾¹⁴⁾ als bewiesen betrachtet bzw. korrigiert⁶⁾ werden. Die nunmehr gültigen Aussagen über das p. a. IDE-Harz sind:

1. p. a. IDE-Harz besitzt streng monofunktionellen Charakter; es enthält ausschließlich Iminodiessigsäure-Ankergruppen.

2. Komplexchemisch ist es der N-Benzyliminodiessigsäure ähnlicher als der N-Methyliminodiessigsäure. (Das beweisen die Neigungswinkel der Korrelationsgeraden. Die Neigung der BIDE-Korrelationsgeraden ist dem Idealwinkel von 45° näher als die Neigung der MIDE-Korrelationsgeraden.) Die richtigste komplexchemische Beziehung und Auffassung der Struktur des p. a. IDE-Harzes lautet demzufolge „p-Polyvinyl-N-Benzyliminodiessigsäure“.

3. Die Neigung gegenüber dem Idealwinkel ist ein Ausdruck des Einflusses des Harzgerüsts [vgl. (1)] auf die Stabilität der am p. a. IDE-Harz gebildeten Komplexe.

Die $pK_{D\ddot{s}}$ -Werte liegen durchweg niedriger als bei BIDE. Der Elektronenzug des Benzolkerns kommt bereits deutlich bei einem Vergleich zwischen den pK_D -Werten für BIDE und MIDE in Form einer Stabilitätsminderung der Komplexe zum Ausdruck. Strukturbedingt muß daher im p. a. IDE-Harz der Elektronenzug noch größer sein, da im Verhältnis zu den IDE-Ankergruppen mehr Benzolkern vorhanden sind. Damit sind die etwas geringeren Komplexstabilitäten des p. a. IDE-Harzes durchaus erklärlich.

4. Die Bildung der 1:1-Komplexe im sauren Gebiet gehorcht am p. a. IDE-Harz der gleichen Gesetzmäßigkeit wie sie für monomere Iminodiessigsäuren (BIDE, MIDE) gültig ist (unter Berücksichtigung der Konzentrationseffekte).

5. Die in dieser Arbeit dargelegte Interpretation des DpH , die zur Ableitung der Beziehung

$$pK_{D\ddot{s}} = pk_{1\ddot{s}} + pk_{2\ddot{s}} - 2 DpH$$

führte, ist im Rahmen der Voraussetzungen richtig.

6. Die Interpretation der verdrängungschromatographischen Entwicklung von komplexbildenden zweiwertigen Metallionen an der Monoalkaliform des p. a. IDE-Harzes mittels verdünnter, nicht komplexbildender, starker Säuren spiegelt den tatsächlichen Sachverhalt weitgehend richtig wider.

7. Die Summe von $pk_{1§} + pk_{2§} = 11,51$ liegt nur wenig höher als die Summe der ersten und zweiten Säuredissoziationskonstanten von $pk_1 + pk_2$ für BIDE [$pk_1 = 2,36$; $pk_2 = 9,02^1$], so daß auch die Einzelwerte für das p. a. IDE-Harz, $pk_{1§}$ bzw. $pk_{2§}$, nicht wesentlich von denen der N-Benzyliminodiessigsäure abweichen werden.

Herrn S. KRÜGER, Pädagogisches Institut Güstrow, danke ich für fördernde Diskussionen.

Güstrow, Pädagogisches Institut, Lehrstuhl Chemie, Anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Dezember 1965.