

Amphotere Ionenaustauscherharze. I

Ein Ionenaustauscherharz mit verankerter N-Methyl- β -aminopropionsäure

Von G. KÜHN¹⁾ und E. HOYER

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Umsatz von N-Methyl- β -aminopropionsäureäthylester mit vernetztem Chlor-methylpolystyrol wird ein mechanisch stabiles, einheitlich aufgebautes amphoterer Ionenaustauscherharz hergestellt. Die Bindungsmöglichkeiten von Kationen werden an Hand des Elutionsverhaltens von Kupfer- und Kobaltionen diskutiert. Kapazitätsmessungen zeigen, daß zweiwertige Kationen infolge schwacher Komplexbildung fast nicht und mehrwertige nur als Hydroxoverbindungen unbestimmter Zusammensetzung gebunden werden. Ursache dafür sind die ausgeprägten Anionenaustauschereigenschaften der Ankergruppen und die geringe Stabilität des aliphatischen Chelatsechsrings im hochmolekularen Harzgerüst.

Hochmolekulare synthetische Ampholyte mit übersichtlichem Bauprinzip erlangen in steigendem Maße Interesse. Bisher wurden sie meist in biochemischer Sicht, hauptsächlich als Modellsubstanzen zum Studium chemomechanischer Prozesse betrachtet²⁾. Besonders interessant ist ihr Verhalten gegenüber Metallionen, mit denen die meist enthaltenen Aminosäuren Komplexe verschiedener Stabilität bilden. Versuche in dieser Richtung wurden von MORRIS³⁾, MATTANO⁴⁾ und anderen Autoren gemacht⁵⁾⁶⁾. Analytisch brauchbare Ergebnisse erzielte NESKE⁷⁾ am Sarkosinharz.

Es gibt verschiedene Gründe, die zur Untersuchung des N-Methyl- β -aminopropionsäureharzes (MAP-Harz) anregen. Einmal läßt sich das Harz

1) Neue Anschrift: Institut für Mineralogie und Petrographie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Scharnhorststraße 20 (Direktor Prof. Dr. H. NEELS).

2) A. KATCHALSKI, *Endeavour* **12**, 90 (1953).

3) L. R. MORRIS, A. R. MOCK, C. A. MARSHALL and I. H. HOWE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 374 (1959).

4) L. A. MATTANO, U. S. Patent 3043803, ref. Chem. Abstr. 57 12 734 (1962).

5) C. W. ROBERTS u. D. H. HAIGH, *J. org. Chem.* **27**, 3375 (1962).

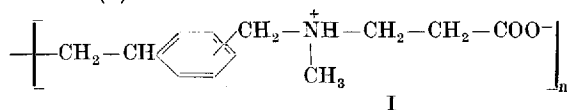
6) L. WOLF u. R. HERING, *Chem. Techn.* **10**, 661 (1958).

7) P. NESKE, Diplomarbeit, Leipzig 1964.

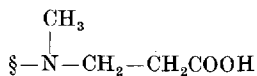
sehr einfach nach dem von WOLF und HERING angegebenen Syntheseweg durch Umsatz von vernetztem Chlormethylpolystyrol mit N-Methyl- β -aminopropionsäureester herstellen. Da störende Nebenreaktionen unterbleiben⁸⁾, enthält das Endprodukt eine einzige Sorte funktioneller Gruppen und ist neben seiner hellgelben Farbe durch eine gute Quellbarkeit ausgezeichnet. Die geringe Stabilität der Aminopropionsäurekomplexe kann andererseits eine Erhöhung der Selektivität für bestimmte Metallionen bewirken. Im Gegensatz zu den Chelatharzen, bei denen die Komplexbildung dominiert, tritt bei diesen Austauschern die Säure-Basen-Funktion der Ankergruppe hervor, so daß der Einsatz als Anionenaustauscher möglich ist⁹⁾.

1. Zur Struktur

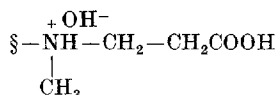
Das MAP-Harz kann seinem chemischen Aufbau nach als N-Methyl-N-benzyl- β -alanin aufgefaßt werden, das in p-Stellung durch Polyäthylenketten substituiert ist (I).



Bei einfach gebauten Aminosäuren fand BJERRUM, daß zwar dipolare (I) und ungeladene Moleküle (II) in wäßriger Lösung nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen, daß aber die erstere Struktur um das Tausendfache überwiegt¹⁰⁾. Beim MAP-Harz kann sich dieses Verhältnis ändern. Durch die Methylgruppe wird zwar die Basizität des Stickstoffs erhöht, aber gleichzeitig macht sich die sterische Hinderung bemerkbar, die sowohl von der Methylgruppe als auch vom Harzgerüst herrührt und die Hydratation der Aminogruppe erschwert. Da nach Untersuchungen von BLÜH¹¹⁾ die Hydratisierung der Aminogruppe stets vor der Bildung der dipolaren Form erfolgt, ist es wahrscheinlich, daß deren Konzentration im Harzkorn geringer ist als bei freien Aminosäuren. Hinzu kommt noch, daß durch den großen Abstand zwischen Amino- und Carboxylgruppe auch solvatisierte undissoziierte Ankergruppen möglich sind (III). Beim Sarkosin-Harz dürften solche Formen nur eine untergeordnete Rolle spielen.



II



III

§ — Verankerungsstelle am Harzgerüst

⁸⁾ R. HERING, J. prakt. Chem. **31**, 320 (1966).

⁹⁾ G. KÜHN u. E. HOYER, unveröffentlicht.

¹⁰⁾ N. BJERRUM, Z. physik. Chem. **104**, 147 (1923).

¹¹⁾ O. BLÜH, Z. physik. Chem. **106**, 341 (1923).

2. Bestimmung der Austauschereigenschaften

a) Wasserstoff- und Alkaliionen

Mit verdünnter Mineralsäure bildet sich eine stabile hydroacide Form aus, die durch Waschen mit Wasser nur unvollständig hydrolysiert wird. Die Restkapazität beträgt 0,3–0,4 mval Cl^-/g Trockenharz, d. h. noch etwa 10% der Ankergruppen liegen in der hydroaciden Form vor.

Die Neutralform des Harzes läßt sich durch Beladen mit 1 n Natrium- oder Ammoniumacetat-Lösung und anschließendem Waschen mit Wasser erhalten, da Alkali- und Ammoniumionen bei pH-Werten unterhalb 8 nur in Spuren aufgenommen werden. Erst bei höheren pH-Werten bildet sich die Salzform, die beim Nachwaschen mit Wasser sofort der Hydrolyse unterliegt.

b) Elutionsverhalten und Bindungsmöglichkeiten von Kupfer- und Kobaltionen

Informationen über die Art und Stärke der Bindung zwischen Metallionen und Harz liefert der Verlauf der Wasserstoff- und der Metallionenkonzentration im Eluat. So läßt z. B. beim Iminodiessigsäureharz die Höhe und Konstanz der Wasserstoff- und Metallionenkonzentration auf die Einheitlichkeit und Stabilität der am Harz gebildeten Komplexe schließen. Der entsprechende pH-Wert wird als Dekomplexierungs-pH-Wert bezeichnet¹²⁾. Verfährt man beim MAP-Harz experimentell analog und belädt mit einer Lösung, die 0,1 normal an Kupfernitrat und 1 molar an Natriumacetat ist, so erhält man mit 0,0288 n Perchlorsäure den in Abb. 1 dargestellten Elutionsverlauf.

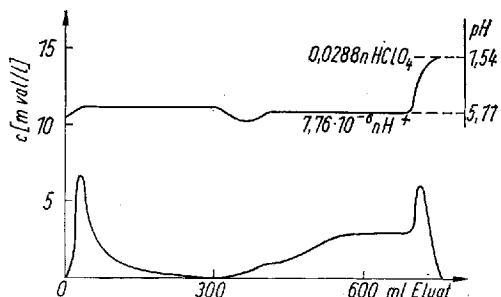
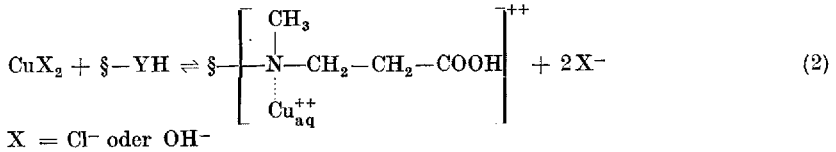


Abb. 1. Kupferelutionskurve mit pH-Profil

Trotz sehr unterschiedlicher Metallionenkonzentration bleibt der pH-Wert im Eluat über einen großen Bereich konstant. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Kupferionen auf verschiedene Art gebunden werden. Der Anstieg der Kupferkonzentrationen in den ersten Eluatfraktionen stammt in erster Linie von basischen Formen, die zusätzlich Acetationen als Liganden ent-

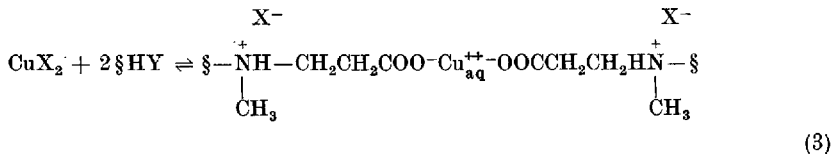
¹²⁾ R. HERING, Z. Chem. 3, 30 (1963).

Hydroxokomplexbildung des Kupferkations ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt. Auch nicht unmittelbar an die Ankergruppe gebundene Chloridionen lassen sich nachweisen. Hierzu wird eine kleine



Säule mit 0,01 m CuCl_2 -Lösung bis zu zwei Drittel beladen, kurz mit Wasser gewaschen und das gesamte Kupfer mit 1proz. Essigsäure entfernt. Es läßt sich nur so lange Chlorid nachweisen, wie Kupfer eluiert wird. Da verdünnte Essigsäure die hydroacide Form nicht angreift, können die Chloridionen nur aus Umsetzungen stammen, wie sie in Gl. (2) formuliert sind.

Auf Grund des dipolaren Charakters der MAP-Gruppen ist bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration im Harzkorn eine lockere Bindung der Kupfer- und der Chloridionen an die positiven und negativen Ladungszentren der funktionellen Gruppen möglich (3). Solche Formen werden sofort wieder durch Wasser zersetzt und erinnern an das stark dipolare Verzögerungsharz Dowex Retardion 11-A 8.



Beim ausgiebigen Waschen mit Wasser wird ein großer Teil des Kupfers eluiert, wobei der pH-Wert wieder langsam ansteigt. Der Gesamtvorgang ist in Abb. 2 dargestellt.

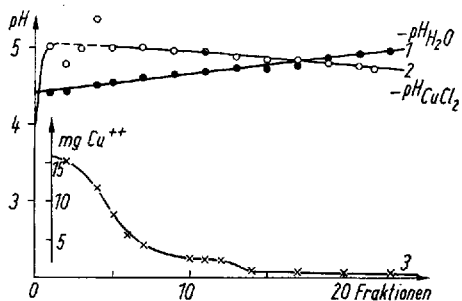


Abb. 2. Kurve 1 pH-Verlauf der Elution mit Wasser; Kurve 2 pH-Verlauf der Beladung mit CuCl_2 -Lösung; Kurve 3 Kupfergehalt des Eluats; $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \triangleq \text{pH}$ -Wert von dest. Wasser; $\text{pH}_{\text{CuCl}_2} \triangleq \text{pH}$ -Wert der Beladungslösung

Während beim Kupfer offenbar eine Überlagerung zwischen Komplexbildung und Säureakzeptorwirkung vorhanden ist, dominiert beim Kobalt die Bildung der hydroaciden Form eindeutig. Dies kommt in einer noch

größeren pH-Werterhöhung in der abfließenden Beladungslösung zum Ausdruck. Durch Wasser werden am Anfang der Elution die Metallionen und nahezu die gesamte adsorbierte Säuremenge entfernt. In Abb. 3 sind zum Vergleich neben diesen Kurven auch die Ergebnisse für das nicht komplexbildende Dowex Retardion 11-A 8 eingetragen. Da das letztere Harz überwiegend quarternäre Amoniumgruppen enthält¹³⁾, verläuft die Hydrolyse der Chloridform wesentlich langsamer.

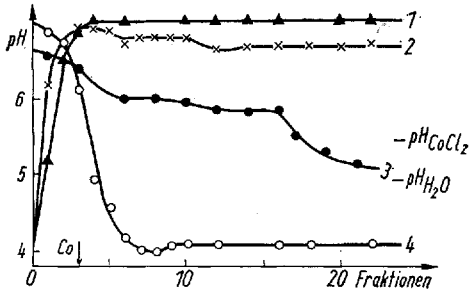


Abb. 3. pH-Verlauf der Beladung mit CoCl_2 -Lösung: Kurve 1 MAP-Harz; Kurve 2 Dowex-Retardion 11-A 8; pH-Verlauf der Elution mit Wasser: Kurve 3 Dowex-Retardion 11-A 8; Kurve 4 MAP-Harz; $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\text{pH}_{\text{CoCl}_2}$ s. Abb. 2

3. Kapazitäten für verschiedenwertige Kationen

Die für analytische Trennversuche notwendigen Kapazitätsmessungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1
Kapazitäten in Gegenwart von 1 n Kaliumacetatlösung

Kation	pH	mval Me^{n+}/g	$\frac{\text{mval Me}^{n+}}{\text{mMol MAP}}$	Eluierbarkeit
Cu^{++}	6,0	0,41	0,12	1proz. CH_3COOH
Ni^{++}	6,0	—	—	Wasser
Co^{++}	5,0	—	—	Wasser
Zn^{++}	6,3	—	—	Wasser
Mn^{++}	5,0	—	—	Wasser
Cd^{++}	7,2	—	—	Wasser
Be^{++}	5,0	—	—	Wasser
Ca^{++}	7,5	—	—	Wasser
Pb^{++}	5,0	—	—	Wasser
Hg^{++}	5,0	0,16	0,05	2n H_2SO_4 (nicht quantitativ)
UO_2^{++}	5,0	3,73	0,83	0,1n HCl
Nd^{+++}	5,7	—	—	Wasser
Al^{+++}	5,0	1,38	0,42	0,1 n HCl

¹³⁾ Technical Service and Development, The Dow Chemical Comp, Midland, Michigan 1957: Ion Retardion.

Tabelle 2
Kapazitäten bei Abwesenheit von Kaliumacetat

Kation	pH der Beladungslösung	mval Me ⁿ⁺ /g	$\frac{\text{mval Me}^{n+}}{\text{mMol MAP}}$	Eluierbarkeit
Ag ⁺	2,0	Dunkelfärbung	—	nicht quantitativ
Tl ⁺	2,6	—	—	Wasser
UO ₂ ⁺⁺	2,5	1,28	0,39	0,1 n HCl
Cu ⁺⁺	4,2	0,20	0,06	5proz. CH ₃ COOH
Al ⁺⁺⁺	2,8	0,65	0,20	0,1 n HCl
In ⁺⁺⁺	2,8	1,17	0,36	0,1 n HCl
Bi ⁺⁺⁺	1,3	1,10	0,37	2 n H ₂ SO ₄
Fe ⁺⁺⁺	1,8	2,16	0,66	1 n HCl
Cr ⁺⁺⁺	2,5	1,76	0,53	2 n H ₂ SO ₄ bei 90 °C
Zr ⁺⁺⁺⁺	1,5	Spuren	—	konz. HCl
Th ⁺⁺⁺⁺	2,5	1,67	0,51	1 n HCl

Die relativ hohen Kapazitätswerte bei Aluminium(III)-, Eisen(III)-, Chrom(III)-, Thorium(IV)- und Uranylionen sind vorwiegend auf Bildung basischer Komplexverbindungen zurückzuführen. Chrom(III)-Ionen werden von allen untersuchten Kationen am MAP-Harz am stärksten gebunden. Die Beladung wird in einer heizbaren Säule bei 70 °C durchgeführt, da in der Kälte nur wenig Chrom als violetter Aquokomplex aufgenommen wird. Die Elution des bei dieser Temperatur entstandenen grünen Komplexes verläuft mit 2 n Schwefelsäure bei 90 °C und kleinen Durchflußgeschwindigkeiten genügend schnell. In dieser Hinsicht ähnelt das MAP-Harz völlig dem Sarkosin-Harz⁷⁾. In keinem untersuchten Fall läßt sich aus dem Verhältnis zwischen Metallionen und Ankergruppen eine eindeutige Struktur der Metallformen ableiten. Die Bindung der zweiwertigen Kationen ist durchweg salzartig.

4. Experimenteller Teil

Herstellung des MAP-Harzes

Als Gerüstsubstanz dient mit 4% Diisopropenylbenzol vernetztes, perlförmiges Chlormethylpolystyrol, das 14,8% Chlor enthält (Korngröße 0,16–0,25 mm).

45 ml in Dioxan gequollenes Chlormethylpolystyrol werden mit 90 g N-Methyl- β -aminopropionsäureäthylester (etwa fünfzehnfacher Überschuß) 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wird der überschüssige Ester abfiltriert, das Harz kurz mit Alkohol gewaschen und bei 80 °C etwa 120 Stunden mit 2 n Natronlauge verseift.

Die Berechnung des Reaktionsablaufes erfolgte nach einem von HERING angegebenen Verfahren¹⁴⁾.

N: ber. 4,6%; gef. 4,8%

Gehalt an MAP-Gruppen: 33% bzw. 3,3 mMol/g Trockenharz.

¹⁴⁾ R. HERING, Dissertation Leipzig 1960.

Herstellung der Wägeform

Die Neutralform des MAP-Harzes, die völlig frei von Alkali- und Anionen ist, wird bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Kapazitätsbestimmung

Die Versuche werden im Säulenverfahren mit 1 Gramm Harz durchgeführt¹⁴⁾.

Herrn Doz. Dr. R. HERING, Pädagogisches Institut Güstrow, sind wir für wertvolle Diskussionen und Anregungen sowie für die Bereitstellung des vernetzten Chlormethylpolystyrols zu Dank verpflichtet. Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL, gilt unser Dank für das entgegengebrachte Interesse und die Überlassung von Institutsmitteln.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 1966.