

## CHELATBILDENDE AUSTAUSCHERHARZE

### III. SELEKTIVE UND SPEZIFISCHE IONENAUSTAUSCHER AUF HYDRAZIDBASIS

E. BLASIUS UND M. LASER

*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
Berlin (Deutschland)*

(Eingegangen am 4. September 1962)

Ionenaustauscher erhalten im allgemeinen eine ausgeprägte Selektivität oder Spezifität für bestimmte Ionen, wenn die aktive Gruppe des Austauschers die Konfiguration eines selektiv oder spezifisch wirkenden Reagenzes aufweist. Eine vollständige Übereinstimmung der Spezifität oder Selektivität von Monomerem und Polymerem ist allerdings nicht zu erwarten; denn die Bindung der funktionellen Gruppe an das Harz verändert in mehr oder weniger starkem Masse das Molekül<sup>1</sup>. Auch muss eine sterische Hinderung bei der Ausbildung von Komplexen in Betracht gezogen werden.

Die bisher von uns untersuchten Austauscher, die Derivate<sup>2</sup> und Strukturanaloga<sup>3</sup> der Iminodiessigsäure enthalten, entsprechen in bezug auf die Chelatbildung im wesentlichen den Eigenschaften des Monomeren. Über das Verhalten hydrazinhaltiger Harze wurde dagegen bisher auch von anderer Seite nicht berichtet.

Die Untersuchungen über die Komplexbildung von Hydraziden und die Herstellung von Ionenaustauscherharzen auf Hydrazidbasis wurden angeregt durch die bekannte Komplexbildungsfähigkeit des Hydrazins sowie durch einige Hinweise auf den sauren Charakter einiger Carbonsäurehydrazide<sup>4</sup> und deren Komplexbildung in alkalischer Lösung<sup>5-7</sup>. Die näher untersuchten Hydrazide können im wesentlichen drei Gruppen zugeordnet werden, die zum Teil völlig verschiedene Eigenschaften in bezug auf die Acidität bzw. Basizität und Komplexbildung besitzen:

- a. Hydrazide gesättigter Carbonsäuren  $R-CH_2-CO-NH-NH_2$
- b. Ringförmige Hydrazide, z.B. das Maleinylhydrazid
- c. Lineare Hydrazide, deren an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sauren Charakter tragen, z.B. das Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazid.

Von den genannten Verbindungsgruppen sind die Hydrazide gesättigter Carbonsäuren nur von geringem Interesse, da infolge ihres sehr schwach basischen Charakters das freie Elektronenpaar des Stickstoffs für eine Komplexbildung kaum zur Verfügung steht.

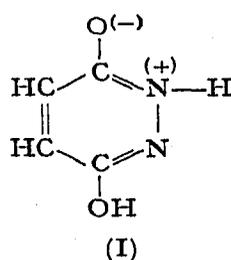
Die Bestimmung der Acidität und der Komplexbildung der monomeren Verbindungen erfolgte durch Auswertung potentiometrischer Titrationskurven. Über Einzelheiten wurde bereits früher<sup>3</sup> berichtet. Abweichend von den dort angegebenen Bedingungen wurden die  $Me^{2+}$ -Ionen in äquivalenter Menge zugesetzt. Die Messergebnisse wurden in Diagrammen dargestellt, auf deren Ordinate die pH-Einheiten

und auf deren Abszisse die Anzahl der pro Mol Komplexbildner verbrauchten Mole NaOH aufgetragen sind. Die Titrationskurven der Chelatbildner sind innerhalb von 0,1 pH-Einheiten gut reproduzierbar. Bei der Bildung löslicher Chelate ist die Bildungs- oder Umwandlungsgeschwindigkeit der Komplexe nur in Ausnahmefälle so gering, dass grössere Abweichungen zwischen den einzelnen Messreihen auftreten.

Die verwendeten Chemikalien wurden, soweit nicht anders angegeben, von der Fa. E. Merck, Darmstadt im höchsten Reinheitsgrad bezogen. Das Maleinylhydrazid und die Rohstoffe zur Herstellung der Harze stammten von den Firmen Th. Schuchardt, München und Riedel-de-Haen, Hannover.

#### AUSTAUSCHER AUF MALEINYLYLHYDRAZID-BASIS

Das Maleinylhydrazid  $C_4H_4O_2N_2$



ist eine schwache einbasige Säure<sup>8</sup> mit dem  $pK$ -Wert 5,58. Ein zweites Proton kann in wässriger Lösung mit Natronlauge nicht titriert werden (Fig. 1).

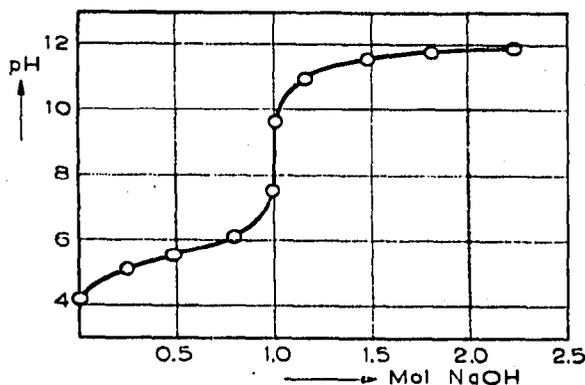
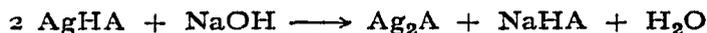
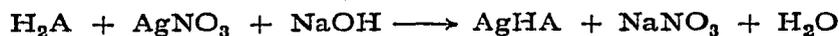


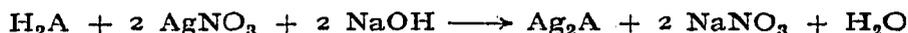
Fig. 1. Neutralisationskurve des Maleinylhydrazids.

Mit einer Reihe von Schwermetallkationen bildet Maleinylhydrazid in saurer bis neutraler Lösung schwer lösliche Komplexe. Am schwersten löslich sind die Hg(I)-, Hg(II)-, Ag(I)- und Tl(I)-Verbindungen. Sie fallen bereits beim Zusammengießen von wässrigen Lösungen des Hydrazids und des entsprechenden Nitrats aus, wobei die Lösungen durch die Bildung freier Salpetersäure stark sauer werden. Das Maleinylhydrazid verhält sich also wie ein Pseudohalogenid. Bei Zusatz weiterer Salpetersäure lösen sich die Niederschläge wieder auf. In neutraler bis alkalischer Lösung reagiert Maleinylhydrazid in Gegenwart von  $Ag^{+}$ -,  $Cu^{2+}$ -,  $Co^{2+}$ - und  $Ni^{2+}$ -Ionen wie eine zweibasige Säure. Näher untersucht wurde das Verhalten des Hydrazids gegenüber von  $Ag^{+}$ -Ionen.

Bei Zusatz einer neutralen  $\text{AgNO}_3$ -Lösung zu einer wässrigen schwach sauer reagierenden Maleinylhydrazidlösung fällt die Monosilberverbindung als weisser silberchloridähnlicher Niederschlag aus. Bei Zusatz von  $\text{NaOH}$  wandelt sie sich in die gelbe Disilberverbindung um. Diese Reaktionen können durch folgende Gleichungen beschrieben werden ( $\text{A} = \text{Anion der Säure } \text{H}_2\text{A}$ ):



Setzt man dagegen einer alkalischen Hydrazidlösung 2 Mol  $\text{AgNO}_3$  pro Mol Hydrazid zu, so bildet sich sofort die Disilberverbindung:



In Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Co}^{2+}$ - oder  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen fallen beim Neutralisieren mit  $\text{NaOH}$  hydroxidartige Niederschläge mit nicht ganz stöchiometrischer Zusammensetzung aus. Sie enthalten ca. 2 Mole Metallionen pro Mol Hydrazid. Aus einer  $\text{Zn}^{2+}$ -haltigen Maleinylhydrazid-Lösung fällt dagegen  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Die Verbindungsbildung kann an Hand von Titrationskurven verfolgt werden. Wegen der Niederschlagsbildung treten jedoch geringe Unterschiede zwischen Paralleluntersuchungen auf.

In stark saurer Lösung wirkt Maleinylhydrazid als schwache Base. Durch Anlagerung eines Protons entstehen Maleinylhydrazidiumsalsze.

Aus einer mit Maleinylhydrazid in der Hitze gesättigten 50%igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kristallisiert z.B. beim Abkühlen das Maleinylhydrazidiumsulfat aus. Die Kristalle werden mit wasserfreiem Alkohol gewaschen und im Vakuum bei  $60^\circ$  getrocknet. An der Luft ziehen sie schnell Feuchtigkeit an und hydrolysieren. Auf Grund der Titrationskurven muss der Verbindung die Formel  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{SO}_4$  zugeschrieben werden.

Bei der Kondensation von Resorcin mit Formaldehyd in Gegenwart von Maleinylhydrazid entsteht ein Austausch, in dem das Hydrazid fest am Grundgerüst verankert ist. Der Formaldehyd greift dabei vermutlich ebenso wie bei der Mannich-Reaktion<sup>9</sup> an einem Stickstoffatom des Maleinylhydrazids an (Fig. 2).

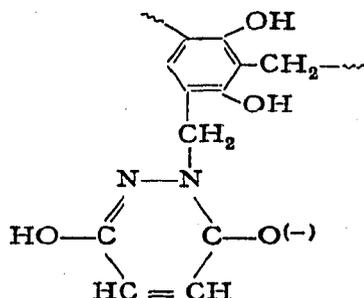


Fig. 2. Struktur des Maleinylhydrazid-Austauschers.

Zur Darstellung eines geeigneten Produktes werden Lösungen von 0.2 Mol Resorcin (22 g) in 40 ml Wasser und von 0.1 Mol (11 g) Maleinylhydrazid und 0.1 Mol

(4 g) NaOH in 60 ml Wasser gemischt. Reagiert diese Lösung noch nicht alkalisch, setzt man noch etwas NaOH zu. Nach Zusatz von 70 ml 35 %iger Formalinlösung wird die Mischung in einer abgedeckten Porzellanschale auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein klares Gel, das im Laufe von ca. 20–30 Std. zu einem spröden, rotbraun gefärbten Harz erstarrt und sich dann leicht mahlen lässt. Die Siebfraction mit einer Korngrösse von 0.2–0.4 mm wird dann in eine Austauschersäule gefüllt und sorgfältig durch wiederholtes Behandeln mit HCl und NaOH von nicht kondensierten Bestandteilen und Polyelektrolyten befreit. Der Austauscher ist gegen die meisten verdünnten Säuren und Laugen beständig. Bei Behandlung mit verdünnter HNO<sub>3</sub> tritt jedoch bereits nach 24 Stunden stärkere Zersetzung auf.

Der Maleinylhydrazid-Austauscher ist in saurer Lösung (pH 1) quecksilberspezifisch. Die Säureform bindet Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>- und Hg<sup>2+</sup>-Ionen aus den mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösungen. Beim Nachwaschen mit 2 %iger Essigsäure wird kein Quecksilber eluiert. Ag<sup>+</sup>-Ionen werden dagegen selbst aus neutraler Lösung nicht quantitativ gehalten. 2 %ige Essigsäure eluiert den gebundenen Anteil schnell und vollständig. Ebenso verhalten sich auch Tl<sup>+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>-, Ni<sup>2+</sup>-, Co<sup>2+</sup>-, Zn<sup>2+</sup>-, Mg<sup>2+</sup>- und andere Ionen.

Nach den beschriebenen Fällungsreaktionen war ausser für Quecksilber auch für Ag<sup>+</sup>- und Tl<sup>+</sup>-Ionen eine erhöhte Bindungsfestigkeit an das Harz zu erwarten. Für das abweichende Verhalten ist vermutlich die Brücke verantwortlich, die das Maleinylhydrazid an das Harzgerüst bindet.

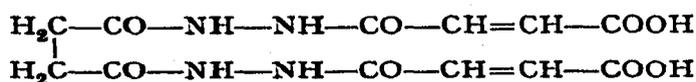
Auf Grund der schwachen Basizität des Maleinylhydrazids reagiert das Harz auch als schwach basischer Anionenaustauscher. So ist z.B. eine Trennung von As (III) und Sb (III) über die Chlorokomplexe in 1.5–2 N HCl möglich.

Die Spezifität für Quecksilberionen in saurer Lösung ermöglicht die Abtrennung von anderen Kationen und eine störungsfreie potentiometrische Titration nach der Elution mit 1 N HClO<sub>4</sub>. Als Beispiel sei die Trennung von Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>- und Ag<sup>+</sup>-Ionen angeführt.

Die je ca. 0.5–2 mMol AgNO<sub>3</sub> und Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthaltende Lösung wird am Kopf der 40 ml Maleinylhydrazid-Austauscher (H<sup>+</sup>-Form) enthaltenden Säule eingefüllt. Nach dem Ablauf wird mit 150 ml 2 %iger Essigsäure nachgewaschen. Im Eluat befindet sich quantitativ das Silber. Nach dem Wechsel der Vorlage wird das Quecksilber mit 150 ml 1 N HClO<sub>4</sub> eluiert. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll ca. 5 ml/Minute betragen. Beide Ionen lassen sich allein leicht potentiometrisch mit HCl titrieren. Für die Silberbestimmung benutzt man dabei eine Silberelektrode, für die Quecksilberbestimmung ein amalgamiertes Silberblech als Indikatorelektrode. In einem Gemisch beider Ionen titriert man jedoch nur ihre Summe. Die Trennung ist quantitativ. Die hier erreichte mittlere Varianz der Einzelwerte von 0.5 Rel.- % hängt von der Genauigkeit der Bestimmungsmethode ab.

#### AUSTAUSCHER MIT DIMALEINYL-BERNSTEINSÄUREDIIHYDRAZID-STRUKTUR

Das Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazid C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> hat die Struktur:

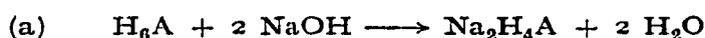


Die genannte Verbindung fällt in über 90%iger Ausbeute beim Zusammen-giessen einer Lösung von 5,7 g Maleinsäureanhydrid in 30 ml Eisessig und einer Lösung von 5 g Bernsteinsäuredihydrazid in 60 ml Eisessig als weisser körniger Niederschlag aus. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen im Vakuum hat das Produkt einen Schmelzpunkt von 169°. Es konnte nicht ohne erhebliche Zersetzung umkristallisiert werden. Die Elementaranalyse ergab befriedigende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. In wässriger Lösung zerfällt die Verbindung bei Zimmertemperatur allmählich, beim Kochen jedoch schon in wenigen Minuten. Als Zersetzungsprodukt konnte cyclisches Maleinylhydrazid isoliert werden.

Das Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazid ist eine schwache bis mittelstarke Säure, die in saurer bis neutraler Lösung zwei Protonen abspaltet. Die Lage der Titrationskurve im alkalischen Bereich zeigt aber, dass weitere H<sup>+</sup>-Ionen abdissozieren.

In Fig. 3 ist zum Vergleich die Neutralisationskurve von HCl eingezeichnet, so dass die pH-Erniedrigung deutlich wird. Auch die Neutralisationskurven in Gegenwart von Schwermetallkationen weisen darauf hin, dass in diesem Gebiet 4 Protonen abgespalten werden. Die Verbindung, die in saurem Medium farblos ist, erteilt der Lösung bei hohen pH-Werten eine schwach gelbliche Färbung.

Die Neutralisation kann formal durch die Gleichungen



und



beschrieben werden.

In Gegenwart von ein oder zwei Molen eines Me<sup>2+</sup>-Kations pro Mol Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazid (Fig. 3) bilden sich lösliche Chelatkomplexe. Die Komplexstabilität nimmt in der Reihenfolge Cu > Ni > Zn > Co > Fe(II) > Mg ab.

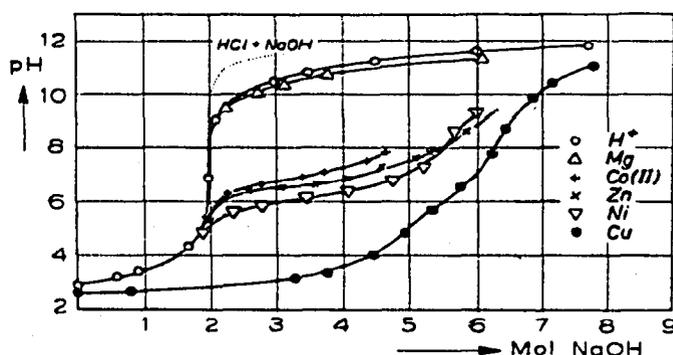


Fig. 3. Titration von Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazid in Gegenwart von Schwermetallkationen. Hydrazid:Me<sup>2+</sup> = 1:2.

Für die Mesomerie im Anion des Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazids sind im wesentlichen vier Grenzstrukturen zu diskutieren (Fig. 4 a-d).

Das Auftreten einer leicht gelb gefärbten Lösung bei höheren pH-Werten deutet auf ein Gleichgewicht zwischen Struktur (d) und wahrscheinlich (b). (b) ist sicher gegenüber (c) infolge der Konjugation der Doppelbindungen im Maleinylrest bevor-

zugt. Der Metallchelateverbindung wäre etwa die folgende Struktur zuzuordnen (Fig. 5).

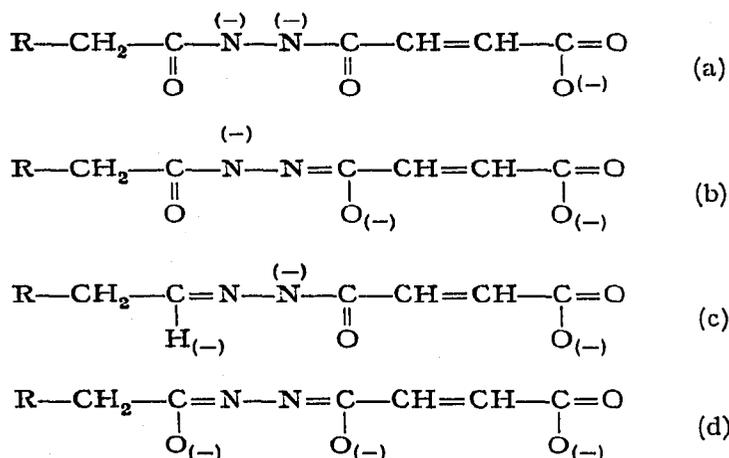


Fig. 4. Mesomere Grenzstrukturen.

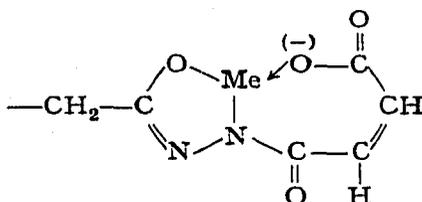


Fig. 5. Struktur des Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazid-Metallchelatekomplexes.

Die entstehenden Ringe sind spannungsfrei, wie sich mit Hilfe von Atomkalotten zeigen lässt. Die Struktur des fünfgliedrigen Ringes entspricht im Prinzip dem Aufbau des Fünfrings in den Dithizonaten<sup>10</sup>.

Ein Austauscherharz mit der Struktur des Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazids entsteht durch Mischpolymerisation von Styrol, Divinylbenzol und Maleinsäureanhydrid, Umsetzung mit Hydrazinhydrat und anschließende Maleinylierung.

Beim Erwärmen einer Lösung von 50 g Maleinsäureanhydrid, 50 g Styrol und 8 ml 50%igem Divinylbenzol (DVB) in 100 ml Aceton auf dem Wasserbad bildet sich in wenigen Stunden ein Gel, das über Nacht bei 100° im Trockenschrank nachgehärtet und dann in einer Schlagmühle gemahlen wird. Der DVB-Gehalt entspricht einem Vernetzungsgrad von etwa 4%. Das gemahlene Harz reagiert mit Hydrazinhydrat unter Wärmeentwicklung und Quellung, wobei 100 g Harz 250 ml Hydrazinhydrat fast vollständig aufnehmen. Das Reaktionsprodukt wird noch einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann nacheinander mit Wasser, 2 N HCl, Wasser, verdünnter NH<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und bei 50° im Vakuum getrocknet.

Die Maleinylierung verläuft glatt, wenn man langsam über 40 ml in Eisessig eingequollenes und in eine Säule gefülltes Harz eine Lösung von ca. 15 g Maleinsäureanhydrid in 100 ml Eisessig laufen lässt. Um eine möglichst quantitative Umsetzung zu gewährleisten, lässt man das Harz noch über Nacht unter der Lösung stehen. Am nächsten Tag wird es dann mit Wasser säurefrei gewaschen und mit

einem  $\text{NH}_4^+$ -Salz- $\text{NH}_3$ -Puffer (pH 9-10) behandelt. Das Harz ist jetzt gebrauchsfertig.

Der Austauscher quillt bei der Umladung aus der Säureform in die  $\text{NH}_4^+$ -Form um ca. 50 %. Die geringe Stabilität des Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazids macht sich am Austauscher wesentlich weniger bemerkbar. Das Harz kann monatelang benutzt werden, ohne dass eine merkliche Verschlechterung der Eigenschaften eintritt. Die Kapazität für chelatartig gebundenes  $\text{Cu}^{2+}$  beträgt 3.2 mval/g trockenes Harz.

Der chelatbildende Austauscher wirkt in der  $\text{NH}_4^+$ -Form selektiv für Schwermetallionen. Als Elutionsmittel dienen Ammoniumacetat-Lösungen, die durch Ammoniak-Zusätze auf den gewünschten pH-Wert eingestellt werden. Unter diesen Bedingungen ist eine Trennung der Schwermetallionen von Erdalkali- und Alkaliionen möglich. Darüber hinaus können auch Schwermetallionen untereinander durch Elutionschromatographie getrennt werden. Als Modellanalyse sei eine  $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ -Trennung beschrieben. Sie ist besonders geeignet, die Trennfähigkeit des Austauschers zu zeigen, weil die Komplexbildungskonstanten beider Ionen sehr ähnlich sind (Fig. 3).

Die  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  enthaltende Lösung wird mit 4-5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und etwas konz.  $\text{NH}_3$  versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Pro Analyse werden je 0.5-2 mMol Zn und Ni eingesetzt. Die Lösung wird am Kopf der 40 ml Austauscher ( $\text{NH}_4^+$ -Form) enthaltenden Säule einpipettiert. Das  $\text{Zn}^{2+}$  wird mit 1200 ml 0.75 N  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ -Lösung (pH 10.75) eluiert. Das Eluat wird auf dem Sandbad eingengt. Dabei verflüchtigt sich das Acetat vollständig, so dass anschliessend das  $\text{Zn}^{2+}$  komplexometrisch bestimmt werden kann.  $\text{Ni}^{2+}$  kann leicht mit 100 ml ammoniakalischer KCN-Lösung abgelöst und nach Ansäuern und Vertreiben des HCN titriert werden. Die mittlere Varianz der Einzelwerte beträgt 1 Rel.-%.

#### AUSTAUSCHER MIT DIOXALYL-BERNSTEINSÄUREDIIHYDRAZID-STRUKTUR

Ein chelatbildender Austauscher, der wahrscheinlich die Struktur des Dioxalyl-bernsteinsäuredihydrazids besitzt, entsteht aus vorstehend beschriebenem Mischpolymerisat durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat und anschliessende Oxalylierung.

Das mit Hydrazinhydrat umgesetzte Mischpolymerisat wird mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Oxalsäureäthylesterchlorid übergossen und eine Stunde stehen gelassen. Während dieser Zeit beginnt bereits eine Reaktion unter Erwärmung und HCl-Entwicklung. Beim anschliessenden vorsichtigen Erhitzen wird die Reaktion so lebhaft, dass eine Kühlung mit kaltem Wasser notwendig ist. Dabei quillt das Harz und nimmt die gesamte Flüssigkeit auf. Das überschüssige Esterchlorid wird mit Tetrahydrofuran ausgewaschen. Danach braucht man das Harz nur mit Wasser neutral und eventuell mit einer verdünnten  $\text{NH}_3$ -Lösung zu waschen, damit es voll reaktionsfähig wird. Bei dieser Behandlung werden die Estergruppen des Substituenten bereits verseift.

Die Quellung der  $\text{NH}_4^+$ -Form gegenüber der  $\text{H}^+$ -Form des Austauschers beträgt ca. 60 %. Das Harz ist über 2 Monate stabil. Die Stabilität kann durch vollständige Beladung mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen erhöht werden. Die Kapazität für chelatartig gebundenes  $\text{Cu}^{2+}$  beträgt 3.2 mval/g trockenes Harz.

Die Säureform des oxalylierten Austauschers bindet  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen aus 0.1 N HCl

vollständig. Allerdings darf die Durchlaufgeschwindigkeit nicht zu hoch sein, weil sich sonst die geringe Reaktionsgeschwindigkeit des Harzes nachteilig bemerkbar macht.

Bei der Elution mit HCl verschiedener Konzentration bricht das Cu bei 0.1 N HCl nach 2, bei 0.05 N HCl nach ca. 9 Säulenvolumina Elutionsmittel durch. Andere Schwermetallionen wie  $\text{Ni}^{2+}$  werden nur sehr schwach gebunden und können schnell und vollständig eluiert werden. Dadurch wird eine schnelle Abtrennung von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ermöglicht.

Die im Vergleich zum Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazid-Austauscher wesentlich höhere Bindungsfestigkeit des Dioxalyl-bernsteinsäuredihydrazid-Austauschers gegenüber  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen beruht wahrscheinlich auf dem Ersatz des siebengliedrigen Maleinylringes im Metallchelatkomplex durch den fünfgliedrigen Oxalylring (Fig. 6).

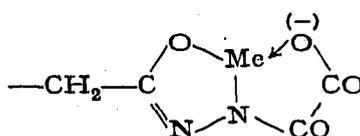


Fig. 6. Struktur des oxalylierten Bernsteinsäuredihydrazid-Metallchelatkompleses.

Neben dieser Struktur muss aber auch die Existenz eines sechsgliedrigen Ringes in Erwägung gezogen werden (Fig. 7).

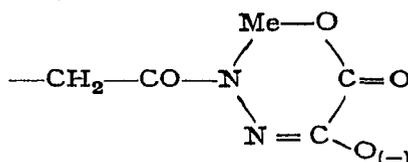


Fig. 7. Struktur des oxalylierten Bernsteinsäuredihydrazid-Metallkomplexes.

Während das Kalottenmodell des Komplexes (Fig. 7) geringe Spannung hat, ist der Sechsring völlig spannungsfrei.

Zur Kennzeichnung der Wirkungsweise des Austauschers ist im folgenden eine  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ -Trennung als Modellanalyse beschrieben.

Eine mit 40 ml Austauscher ( $\text{H}^+$ -Form) gefüllte Säule wird mit 20 ml einer Lösung, die je ca. 0.5-1 mMol  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen enthält, beschickt. Die Tropfgeschwindigkeit beträgt während des Austausches 20 ml/Std. Als Elutionsmittel dient eine 2 N KCl-Lösung mit dem pH-Wert 2 (0.01 N HCl). Die Tropfgeschwindigkeit wird jetzt nach Durchlauf der ersten 20 ml auf 3 ml/Min. erhöht. Nach etwa 300 ml Elutionsmittel ist das Ni quantitativ vom Harz entfernt. Anschliessend kann das Cu mit 100 ml 2 N HCl und 100 ml Wasser zum Nachwaschen vollständig eluiert werden. Die Bestimmung der Schwermetallionen im Eluat erfolgt komplexometrisch. Die mittlere Varianz der Einzelwerte beträgt 1 Rel.-%.

#### DANK

Herrn Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge sowie der Verwaltungsstelle für ERP-Vermögen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten.

## ZUSAMMENFASSUNG

Cyclisches Maleinylhydrazid ist eine schwache Säure, die mit  $\text{Ag}^+$ -,  $\text{Hg}_2^{2+}$ -,  $\text{Hg}^{2+}$ - und  $\text{Tl}^+$ -Ionen schwer lösliche Salze bildet. Es verhält sich also wie ein Pseudohalogenid. In stark saurer Lösung addiert Maleinylhydrazid ein Proton unter Bildung von Hydrazidiumsalsen. Bei der Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von Resorcin entsteht ein Polykondensations-Ionenaustauscher, der in schwach saurer Lösung spezifisch für  $\text{Hg}^{2+}$ - und  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionen ist. In stark saurer Lösung verhält er sich wie ein schwach basischer Anionenaustauscher.

Dimaleinyl-bernsteinsäuredihydrazid bildet mit Schwermetallionen lösliche Chelatkomplexe. Ein chelatbildender Ionenaustauscher mit analoger Struktur entsteht durch Umsetzung eines Styrol-Divinylbenzol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats mit Hydrazin und anschließende Maleinylierung. Der Austauscher ist selektiv für Schwermetallionen und erlaubt die Trennung von Ionen mit sehr ähnlicher Komplexstabilität durch Elutionschromatographie. Durch Oxalylierung des mit Hydrazin umgesetzten Mischpolymerisats erhält man einen Austauscher, der im 0.01–0.1 N HCl spezifisch für  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ist.

## SUMMARY

Cyclic maleic hydrazide is a weak acid, which forms difficultly soluble salts with  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Tl}^+$ -ions, and thus behaves as a pseudohalide. In strong acid solution maleic hydrazide adds one proton and forms hydrazidium salts. Condensation with formaldehyde in the presence of resorcinol leads to the formation of a polycondensed ion exchanger, which in weak acid solution is specific for  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Hg}_2^{2+}$ -ions. In strong acid solution it behaves as a weakly basic anion exchanger.

Dimaleyl succinic dihydrazide forms soluble chelate complexes with heavy metal ions. An ion exchanger with similar structure, which forms chelate complexes, is obtained when a styrene-divinylbenzene-maleic anhydride copolymer is treated with hydrazine and subsequently converted to the maleyl derivative. The exchanger is selective for heavy metal ions and can be used to separate ions that form complexes of similar stability by means of elution chromatography. Conversion of the hydrazine-treated copolymer to the oxalyl derivative produces an exchanger, which in 0.01–0.1 N HCl is specific for  $\text{Cu}^{2+}$ -ions.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> G. MANECKE, *Z. Elektrochem.*, 58 (1954) 369.
- <sup>2</sup> E. BLASIUS UND G. OLBRICH, *Z. Anal. Chem.*, 151 (1956) 81.
- <sup>3</sup> E. BLASIUS UND B. BROZIO, *Z. Anal. Chem.*, im Druck.
- <sup>4</sup> TH. CURTIUS UND K. HOCHSCHWENDER, *J. Prakt. Chem.*, 91 (1915) 415.
- <sup>5</sup> W. KERP UND K. UNGER, *Ber.*, 30 (1897) 585.
- <sup>6</sup> K. A. HOFMAN UND U. EHRHARDT, *Ber.*, 46 (1913) 1457.
- <sup>7</sup> G. NILSSON, *Svensk Kem. Tidskr.*, 56 (1944) 295.
- <sup>8</sup> D. M. MILLER UND R. W. WHITE, *Can. J. Res.*, B 34 (1956) 1510.
- <sup>9</sup> H. HELLMANN UND J. LÖSCHMANN, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 110; *Chem. Ber.*, 89 (1956) 594.
- <sup>10</sup> G. IWANTSCHIEFF, *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1958.