

CHELATBILDENDE AUSTAUSCHERHARZE
IV. SCHWERMETALLSELEKTIVE
KOMPLEXONAUSTAUSCHER AUF POLYAMINPOLYESSIGSÄURE-BASIS

E. BLASIUS UND I. BOCK

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

(Eingegangen am 26. Juli 1963)

In einer Reihe früherer Veröffentlichungen befassten sich BLASIUS und Mitarbeiter¹⁻³ mit der Herstellung und Untersuchung der analytischen Eigenschaften von Ionenaustauschern mit selektiven chelatbildenden Gruppen.

Unter den Reagenzien, die infolge Chelatkomplexbildung gewisse Metallionen selektiv binden, spielen die Komplexone, also monomere Polyaminpolyessigsäuren, eine bedeutende Rolle. Die Befähigung zur Ausbildung von Chelaten bleibt erhalten, wenn an einem oder mehreren der N-Atome an Stelle einer Carboxymethylengruppe ein anderer Substituent, etwa eine Alkyl- oder Benzylgruppe⁴⁻⁸ sitzt. Bei diesen substituierten Komplexonen ist zwar oft eine allgemeine Abnahme der Stabilität, jedoch eine Zunahme der Unterschiede zwischen den Komplexstabilitäten verschiedener Metallionen zu beobachten.

Beide Effekte versprechen ein günstiges Verhalten von Austauschern auf der Basis von Polyaminpolyessigsäuren. Nicht zu hohe absolute Komplexstabilität bedeutet leichtere Entfernung des gebundenen Metallions vom Austauscher, relativ grosse Unterschiede zwischen den Komplexstabilitäten verschiedener Metallionen verbessern den Trenneffekt.

In der Literatur finden sich bereits einige Beispiele für Polymerisationsharze mit komplexonartigen funktionellen Gruppen. Praktische Anwendungen sind jedoch nur von Harzen mit Iminodiessigsäure- und Nitrilotriessigsäure-Gruppen bekannt geworden⁹⁻¹². Bei weiteren erwähnten Komplexonharzen werden keinerlei nähere Angaben über Herstellung, Qualität und Anwendung gemacht¹³.

Im folgenden wird die Herstellung von Polyaminpolyessigsäure-Austauscherharzen, die Untersuchung ihrer komplexbildenden Eigenschaften und ihre analytische Anwendung beschrieben.

Die Herstellung der Austauscher erfolgte stufenweise: chlormethyliertes, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol wurde mit einem Polyamin umgesetzt und das als Zwischenprodukt entstandene Aminharz durch Reaktion mit Chloressigsäure carboxymethyliert.

Es wurden verschiedene homologe Polyamine, nämlich Äthylendiamin, Diäthylentriamin und Triäthylentetramin als Grundform der Austauschergruppe eingesetzt und mehrere unterschiedlich stark vernetzte Gerüstpolymerisate verarbeitet (2 %, 4 % und 8 % Divinylbenzolgehalt).

DARSTELLUNG DER AUSTAUSCHER

Auf Grund der Ergebnisse zahlreicher Vorversuche wurde folgende optimale Darstellungsmethode entwickelt:

20 g lufttrockenes chlormethyliertes Polymerisat werden in 90 ml Dioxan auf dem Wasserbad 30 min unter Rückflusskühlung erhitzt. Das überstehende Dioxan wird dekantiert.

Das gequollene, dioxanfeuchte Harz wird mit 100 ml des gewünschtenamins versetzt und in einem Jodzahlkolben kurze Zeit bis zur beginnenden Erwärmung geschüttelt. Um einen weiteren Temperaturanstieg auszuschliessen, wird das Reaktionsgemisch 15 Stunden im Eisschrank bei 4° aufbewahrt, dann bei Raumtemperatur in einer Schüttelmaschine 10 Tage lang bewegt.

Das aminierte Harz wird neutral gewaschen und durch Behandlung mit 2 N H_2SO_4 in die Sulfatform überführt. Zwecks Wiederherstellung der Basenform wird das Harz mit 1 N NaOH behandelt, bis keine Sulfationen mehr nachzuweisen sind. Nach gründlichem Auswaschen wird das Präparat bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet (ca. 10 Tage).

20 g des so erhaltenen Aminharzes werden in 250 ml Dioxan durch einstündiges Erhitzen unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbad vorgequollen und anschliessend über Nacht stehen gelassen. Das Dioxan wird weitgehend abgegossen und zu dem Harz ein unter Eiskühlung hergestellter Brei aus 285 g (3 Mol) Monochloressigsäure und 160 g (1.5 Mol) Na_2CO_3 in 100 ml Wasser gegeben. Für alle drei Aminharze wird die gleiche Menge Chloressigsäure eingesetzt, da sie in jedem Fall einen reichlichen Überschuss darstellt. Die Mischung wird 2 Tage bei Zimmertemperatur gerührt, dann auf dem Wasserbad langsam auf 95° gebracht. Der pH-Wert der Lösung, der ursprünglich etwa 7.5 beträgt, sinkt anfangs rasch auf 3-4, so dass mehrere Zugaben von Natriumcarbonat (in Abständen von 0.5-1 Stunde) erforderlich sind, um die Reaktion bei pH 7-8 durchzuführen. Nach der letzten Sodazugabe wird die Mischung noch 6 Stunden lang bei 95° gerührt, ohne dass der pH-Wert weiter abnimmt.

Der Austauscher bleibt über Nacht unter der Reaktionsflüssigkeit stehen, wird dann mit Wasser alkalifrei gewaschen und schliesslich zwecks Überführung in die H^+ -Form mit 2 N H_2SO_4 behandelt. Das gründlich gewaschene, säurefreie Endprodukt wird 10 Tage lang bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Die Austauscher zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus. Auch nach langem Gebrauch ist keine Änderung des Stickstoffgehalts und kein Kapazitätsverlust festzustellen. Die Anwendung der Austauscherharze in Säulen wird nicht durch die bei den meisten anderen Chelataustauschern übliche grosse Volumenänderung bei Umladung beeinträchtigt.

BESTIMMUNG DER AUSTAUSCHEREIGENSCHAFTEN

Bei der Reaktion eines chlormethylierten, vernetzten Styrol-Polymerisats mit Polyäthylenpolyaminen entstehen Produkte, bei denen das Aminmolekül teils über eine, teils über mehrere Methylenbrücken an das Harzgerüst gebunden ist, wie sich aus nach der Kjeldahl-Methode erhaltenen Stickstoffwerten folgern lässt. Die Anzahl der Verbindungsstellen mit dem Gerüst ist bei den einzelnen Aminen verschieden. Der Vernetzungsgrad hat nur geringen Einfluss auf den Einbau der Aminreste. Erst

bei 8 %iger Vernetzung machen sich für Triäthylentetramin sterische Behinderungen bemerkbar.

Bei der Carboxymethylierung der aminierten Zwischenprodukte wird nur ein Teil der zur Verfügung stehenden Amin-Wasserstoffatome substituiert. Auch diese Erscheinung hängt wenig vom Vernetzungsgrad, mehr vom vorliegenden Amin ab.

Zur Charakterisierung der Präparate hinsichtlich ihrer Austausch-, insbesondere Komplexbildungsfähigkeit, wurden Neutralisationstitrationsen sowohl ohne, als auch mit Zusatz komplexierbarer Kationen durchgeführt, sowie die Beladung mit verschiedenen Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert verfolgt. Als Modellkationen dienten Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} sowie Mg^{2+} . Die Aufnahme der Neutralisations- und auch der Beladungskurven erfolgte im batch-Verfahren.

(a) Neutralisationskurven

Die hergestellten Austauscher verhalten sich bei der Titration wie schwache mehrbasige Säuren; wie aus Lage und Form der Neutralisationskurven ohne Zusatz von Kationen höherer Ionenladung hervorgeht (siehe Fig. 1-3).

Die Kurven beginnen bei etwa pH 4 und weisen zwei bzw. drei Puffergebiete und Sprünge auf, die infolge Überlagerungserscheinungen auf Grund des uneinheitlichen Baus der Festgruppen mehr oder weniger schlecht ausgebildet sind. Zwischen den verschiedenen Amintypen sind Abstufungen in der Acidität zu erkennen.

Zur Komplexbildung befähigte Metallionen höherer Ionenladung können an die carboxymethylierten Amin-Gruppen über mehrere Chelatringe gebunden werden. Solche Kationen werden daher stark bevorzugt, so dass der Protonenaustritt bei niedrigeren pH-Werten erfolgt.

Die Fig. 1-3 zeigen neben den einfachen Neutralisationskurven der Austauscher die Kurven, die sich bei der Neutralisation in Gegenwart verschiedener Me^{2+} -Ionen ergeben.

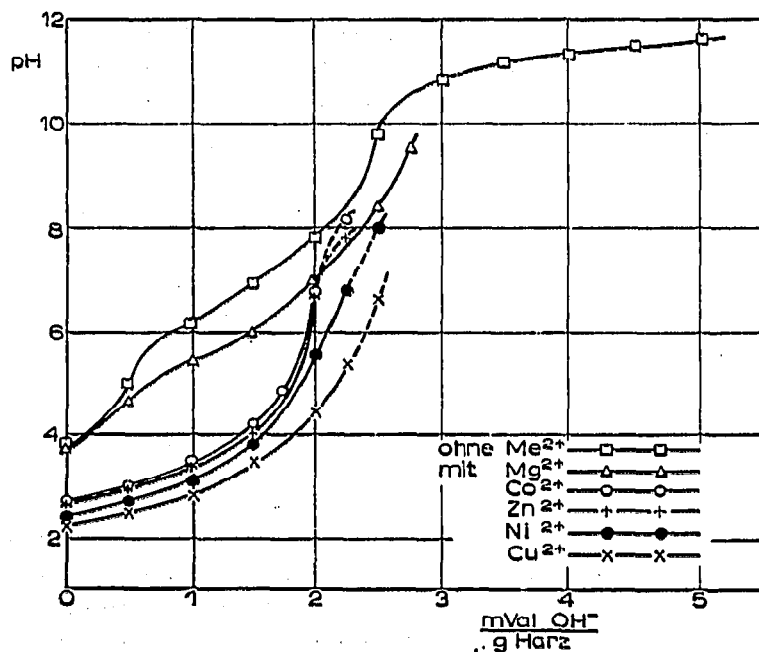


Fig. 1. Neutralisation von Äthylendiaminpolyessigsäure-Austauscher.

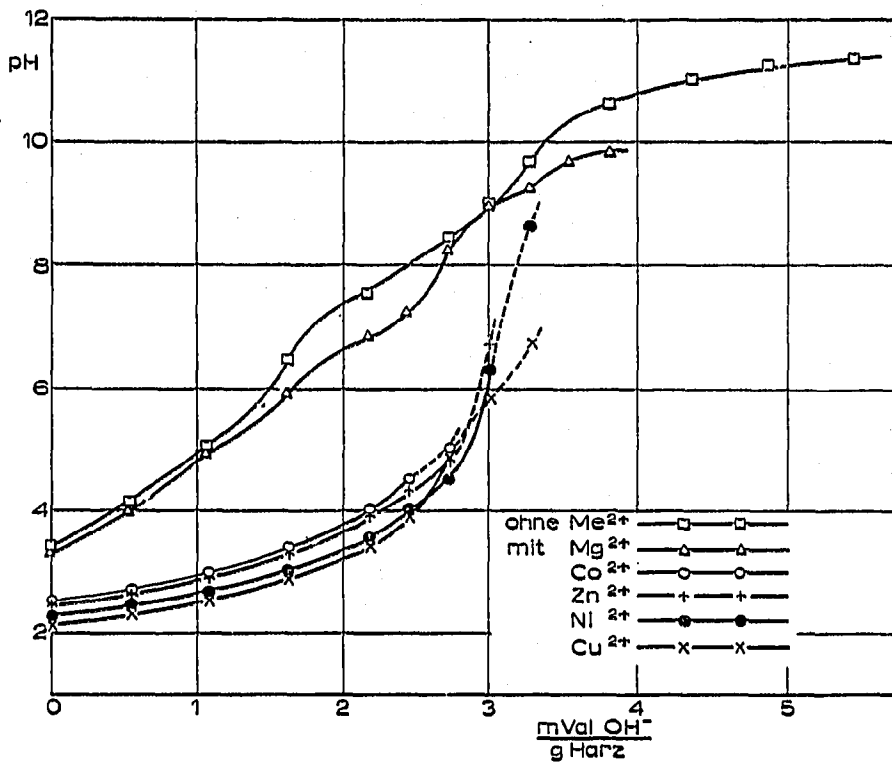


Fig. 2. Neutralisation von Diäthylentriaminpolyessigsäure-Austauscher.

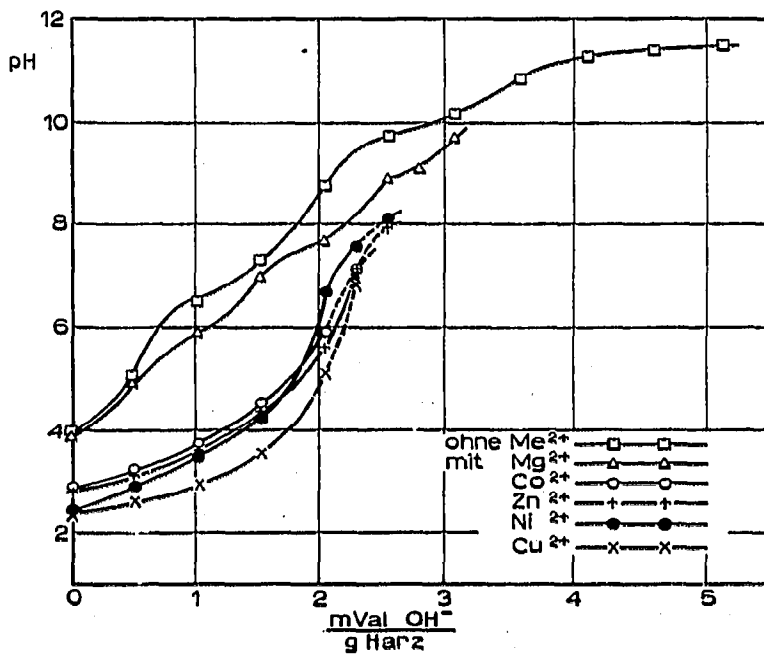


Fig. 3. Neutralisation von Triäthyltetraminpolyessigsäure-Austauscher.

Fasst man die Austauscher als zwei-protonige (Triäthylentetraminpolyessigsäure-Austauscher als dreiprotonige) Festsäuren auf, so werden durch die Komplexbildung mit Schwermetallionen beide (bzw. die ersten beiden) Protonen betroffen. Beide dissoziieren in Gegenwart von Me^{2+} -Ionen etwa gleichzeitig. Die Kurvenverschiebung ist ein Mass für die relative Stabilität der gebildeten Komplexe und zeigt, dass zwischen Erdalkali- und Schwermetallionen-Komplexen beträchtliche, jedoch nur unbedeutende Unterschiede innerhalb der Gruppe der Übergangselemente selbst bestehen. Die Reihenfolge der Komplexstabilität ($\text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$) ist bei allen drei Austauschern gleich. Die unterschiedliche Verschiebung bei den einzelnen Austauschertypen entspricht der Abhängigkeit der Komplexstabilität von der Zahl der zur Verfügung stehenden Ligandstellen bzw. der möglichen Chelatringe.

Für jede Neutralisationskurve ohne Zusatz von Me^{2+} -Ionen wurden mindestens elf Einzelansätze gemacht, wobei jeweils 0.5 g lufttrockener Austauscher in H^+ -Form in einem gut verschliessbaren Erlenmeyerkolben mit berechneter Menge Wasser, 1 N NaCl-Lösung und, als Titrationsflüssigkeit, 0.1 N NaOH in steigenden Mengen von 0 bis 20 ml versetzt wurde. Die zugegebenen Mengen NaCl-Lösung und Wasser waren entsprechend dem NaOH-Anteil des Ansatzes so berechnet, dass die Gesamtkonzentration des Ansatzes an Na^+ 0.5 M bei einem Lösungsvolumen von 100 ml für 0.5 g Austauscher betrug. Die Ansätze wurden unter Schütteln 7 Tage aufbewahrt, dann die pH-Werte der Lösungen potentiometrisch bestimmt. Diese pH-Werte, aufgetragen gegen die pro Gewichtseinheit getrockneten Austauschers zugesetzten Äquivalente Lauge, liefern die Titrationskurven.

Für die Aufnahme von Neutralisationskurven in Gegenwart komplexierbarer Me^{2+} -Ionen wurde wie oben angegeben verfahren, wobei jedoch je Probe 1 mVal Me^{2+} -Ion zugesetzt wurde. Die Gesamtkonzentration an Na^+ und Me^{2+} wurde jeweils auf 0.5 N eingestellt. Um eine Ausfällung der zugesetzten Kationen möglichst zu verhindern, erfolgte der Laugezusatz erst nach mehrstündigem Stehen der Ansätze, bei grösseren Laugemengen im allgemeinen portionsweise. Die Höchstmenge Lauge, die zugesetzt werden konnte, ohne dass eine bleibende Hydroxidfällung auftrat, richtete sich nach dem anwesenden Me^{2+} -Ion. Da die Reaktion der zugesetzten Me^{2+} -Ionen mit den Austauschergruppen wesentlich langsamer abläuft als die mit OH^- -Ionen, können trotzdem die letzten Messpunkte der unter Me^{2+} -Zusatz aufgenommenen Kurven bereits in geringem Masse durch Hydroxidfällung beeinflusst sein. Die betroffenen Kurvenabschnitte sind schraffiert gezeichnet.

(b) Beladungskurven

Für die Bindung der komplexbildenden Kationen, gemessen bei zwei verschiedenen Me^{2+} -Konzentrationen (im Verhältnis 1:2), ergibt sich bei allen drei Austauschern im wesentlichen das gleiche Bild. In Übereinstimmung mit den Neutralisationstitrationen zeigen alle eine besonders hohe Selektivität für Cu^{2+} , hinter der die Bindung der Gruppe Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} überall in ähnlichem Umfang zurückbleibt. Die Austauschwerte innerhalb dieser Gruppe unterscheiden sich nur wenig. Die Mg^{2+} -Aufnahme weicht erheblich von der Bindung der Ionen der Übergangselemente ab, am stärksten bei Diäthylentriaminpolyessigsäure-Austauscher.

Die aufgenommene Me^{2+} -Menge hängt bei niedrigen pH-Werten kaum von der Me^{2+} -Konzentration in der Lösung ab, sondern wird in erster Linie durch die Stärke der Komplexbildung mit den Austauschgruppen bestimmt.

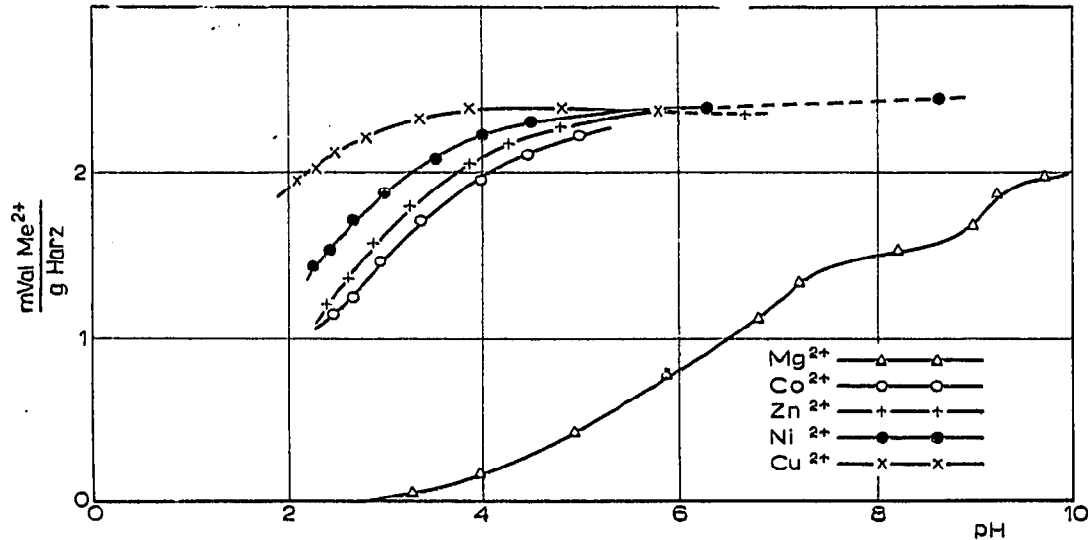


Fig. 4. Beladung von Diäthylentriaminpolyessigsäure-Austauscher bei Einsatz von 1 mVal Me²⁺.

Von den untersuchten Austauschern zeichnet sich Diäthylentriaminpolyessigsäure-Austauscher als stärkster Chelatbildner aus. Die Komplexwirksamkeit des Triäthylentetraminpolyessigsäure-Austauschers ist nur wenig grösser als diejenige des Äthylendiaminpolyessigsäure-Austauschers.

Fig. 4. zeigt die an Diäthylentriaminpolyessigsäure-Austauscher gemessene Beladung bei Einsatz von 1 mVal Me²⁺.

Die Schwermetallionen werden bereits bei niedrigen pH-Werten (unterhalb pH 2.5) in beträchtlichen Mengen vom Austauscher gebunden. Nach anfänglich steilem Anstieg der Beladungskurven werden je nach Stärke der gebildeten Komplexe im Bereich von ca. pH 3.5–5.5 die Endwerte der Me²⁺-Aufnahme erreicht, die entsprechend der geringen zugesetzten Mengen Me²⁺ unter der totalen Austauschkapazität liegen.

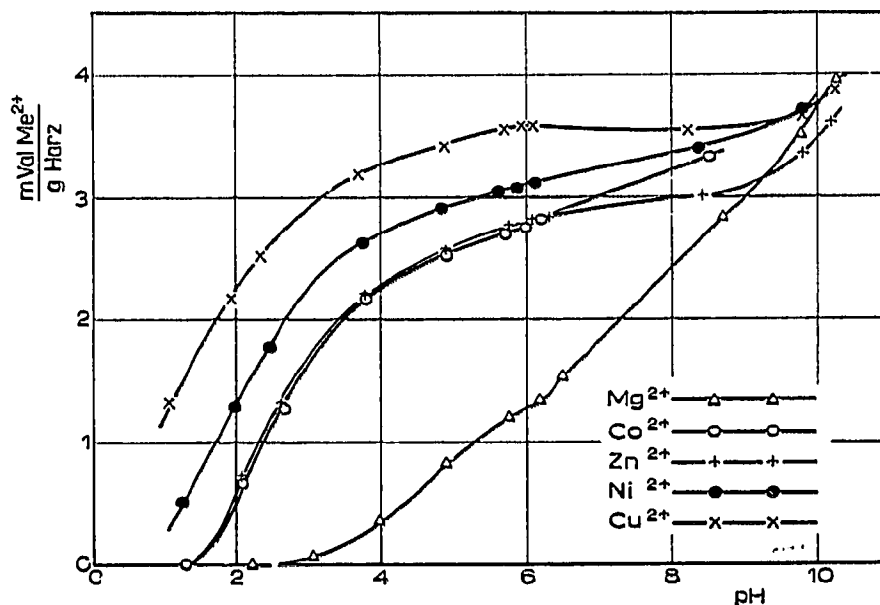


Fig. 5. Beladung von Diäthylentriaminpolyessigsäure-Austauscher bei Einsatz von 2 mVal Me²⁺.

Die Mg^{2+} -Aufnahme beginnt dagegen erst bei pH 3.5. Der Anstieg der Beladungskurven verläuft unter Andeutung von Sprüngen weniger steil und erstreckt sich über ein viel grösseres pH-Gebiet, bis auch hier der Endwert erreicht wird.

Bei Einsatz der doppelten Menge Me^{2+} ergibt sich das in Fig. 5 dargestellte Diagramm.

Auch hier ist für Schwermetallionen ein steiler Beginn der Me^{2+} -Aufnahme zu erkennen, der, abhängig von der Komplexstabilität, in ein mehr oder weniger saures Gebiet fällt.

Die Anfänge der Kurven decken sich ungefähr mit den Anfängen der Beladungskurven bei Einsatz von nur 1 mVal Me^{2+} . In dem Masse, wie die Dissoziation der Komplexe nachlässt, also erst bei höheren pH-Werten, wirkt sich die grössere Me^{2+} -Konzentration in einer erhöhten Me^{2+} Aufnahme aus. Die Zunahme ist umso grösser, je stabiler der Komplex ist.

Zur Aufnahme der Beladungskurven wurden die Austauscher mit den entsprechenden Kationen in gepufferter Lösung von pH 1–11, die in der Lage war, die Kationen weitgehend komplex in Lösung zu halten, ins Gleichgewicht gesetzt.

Es wurden 0.25 M Ammonacetat-Salzsäure- bzw. 0.25 M Ammonacetat-Ammoniak-Puffer verwendet, welche bis zu pH 8–9 alle betrachteten Metallionen einwandfrei in Lösung hielten. Die Puffer wurden durch Mischen wechselnder Mengen 0.25 M Ammonacetatlösung und — je nach gewünschtem pH-Wert — 0.25 M HCl bzw. 0.25 M NH_3 hergestellt.

Da für die Beladungskurven ohnehin die pH-Werte der Gleichgewichtslösungen benutzt werden, wurde darauf verzichtet, die Austauscher vor der Me^{2+} -Zugabe mit den Puffern ins Gleichgewicht zu bringen.

Für jeden Ansatz wurden 0.5 g lufttrockener Austauscher in H^+ -Form in einem gut verschliessbaren Erlenmeyerkolben mit 10 ml einer 0.1 bzw. 0.2 N Lösung des jeweiligen Me^{2+} -Salzes und 100 ml Puffer von entsprechendem pH-Wert versetzt. Nach 7-tägigem Aufbewahren unter Schütteln wurde der pH-Wert der Lösung gemessen und der Gehalt an nicht ausgetauschtem Me^{2+} durch komplexometrische Titration eines aliquoten Teils der überstehenden Lösung bestimmt. Die Differenzen zwischen diesen Werten und der eingesetzten Menge Me^{2+} , umgerechnet auf 1 g entwässerten Austauschers, sind in den Beladungskurven als aufgenommene Menge Me^{2+} gegen die pH-Werte der Gleichgewichtslösungen aufgetragen.

TRENNUNGEN

Die pH-abhängige Selektivität der Austauscher lässt sich vorteilhaft zu Kationentrennungen ausnutzen. Durch besonders geringen Material- und Arbeitsaufwand zeichnet sich jene Methode aus, die Kationenmischung bei einem solchen pH-Wert über die Austauscherpackung zu geben, bei dem das eine Ion quantitativ gehalten, das andere dagegen nicht oder höchstens geringfügig gebunden wird. Dadurch ist es möglich, mit wesentlich weniger Austauschersubstanz und damit auch kleineren Mengen an Wasch- und Elutionsmitteln auszukommen, als für eine chromatographische Trennung erforderlich sind, wenn beide Ionen am Austauscher haften.

Nach diesem Prinzip wurden zahlreiche Zweistoff-Trennungen durchgeführt, z.B. Cu^{2+} - Co^{2+} , Cu^{2+} - Zn^{2+} , Cu^{2+} - Mg^{2+} . Das molare Mischungsverhältnis war im allgemeinen 1:1, wurde aber bei der Trennung Cu^{2+} - Mg^{2+} von 20:1 bis 1:1000 variiert.

Der für die jeweilige Trennung in Frage kommende pH-Wert richtet sich nach den anwesenden Kationen und dem verwendeten Austauscher und wird aus den Beladungskurven abgeleitet. Um möglichst genau den optimalen pH-Wert einzuhalten, erfolgen Aufgabe der Me^{2+} -Mischung und Auswaschen des nicht gebundenen Metallions zweckmässigerweise mit Pufferlösungen. Bei den verwendeten Pufferlösungen handelt es sich um die gleichen Ammonacetat-Salzsäure-Puffer, die auch bei der Aufnahme der Beladungskurven benutzt werden.

Der Verlauf der Trennungen wird in Form von Elutionskurven dargestellt, in denen die Me^{2+} -Konzentration im Eluat gegen die Menge Elutionsmittel, ausgedrückt durch den Quotienten aus Eluatvolumen V_E und Säulenbettvolumen V_B , aufgetragen ist.

Vor Aufgabe des Me^{2+} -Gemisches werden die Austauschersäulen mit Wasser oder Puffer von einem für den jeweiligen Versuch in Aussicht genommenen pH-Wert solange gespült, bis der Ablauf denselben pH-Wert wie die aufzugebene Flüssigkeit hat.

Nach Ablauf des Puffers bis zum oberen Rand der Packung wird die zu trennende Zweistoff-Mischung in den der Säule aufsitzenden Trichter eingefüllt. Anschliessend wird die Packung mit dem vorgesehenen Waschmittel kontinuierlich gewaschen.

Für den in Fig. 6 dargestellten Modellversuch wurden Fraktionen zu je 100 ml bzw. 250 ml gesammelt und jede Fraktion unter den erforderlichen Bedingungen einzeln auf jedes Me^{2+} der Trennmischung komplexometrisch titriert¹⁴, was den Nachweis der An- bzw. Abwesenheit des zweiten Me^{2+} in der Waschfraktion erbrachte. Diese Art des Nachweises erwies sich als weit empfindlicher als eine Prüfung mit den in der qualitativen Analyse gebräuchlichen Reagenzien.

Nach restloser Entfernung des ersten Metallions mit Waschlösung wurden noch ein oder zwei weitere Fraktionen Waschmittel aufgefangen, welche auf das zweite, eventuell bereits durchgebrochene Me^{2+} geprüft wurden.

Danach wird das zweite Me^{2+} mit der vorgesehenen Säure abgelöst und im Eluat komplexometrisch bestimmt. In jeder ersten Eluatfraktion sollte vorsichtshalber auf Rückstände des mit der Waschlösung abgetrennten Me^{2+} geprüft werden.

Nach Beendigung der Elution werden die Säulen mit Wasser gewaschen, bis der pH-Wert im Ablauf zwischen 3,5 und 4 beträgt. Danach sind die Austauscher ohne Regeneration wieder einsatzfähig.

Ein interessantes Beispiel für die Anwendung der Austauscher sei an einer Serie von Trennungen des Systems Cu^{2+} - Mg^{2+} bei extremen Konzentrationsverhältnissen an einem Diäthylentriaminpolyessigsäure-Austauscher gezeigt. Das molare Mischungsverhältnis wird von 20:1 bis 1:1000 variiert (Fig. 6, Tabelle I).

Die Versuche zeigen, dass es mit Hilfe der beschriebenen Polyaminpolyessigsäure-Austauscher auf einfache Art möglich ist, Spuren von Schwermetallionen aus Erdalkalilösungen zu entfernen. Der Spurenbestandteil, hier Cu^{2+} , wird auch bei extremer Verdünnung stets sauber aus der Mischung abgetrennt. Mg^{2+} wird auch bei Übergabe sehr grosser Mengen nicht vom Austauscher gebunden. Es erscheint gleich im Filtrat, so dass also keine fraktionierte Elution erforderlich ist. Zwischen das Mg^{2+} -haltige Filtrat und das Cu^{2+} -haltige Eluat können beliebig viele Waschfraktionen eingeschaltet werden, in denen keins der beiden Ionen nachzuweisen ist.

Nach dem angeführten Prinzip können auch die Ionen Ni^{2+} , Zn^{2+} oder Co^{2+} von Cu^{2+} abgetrennt werden. Die Versuchsbedingungen sind entsprechend zu variieren.

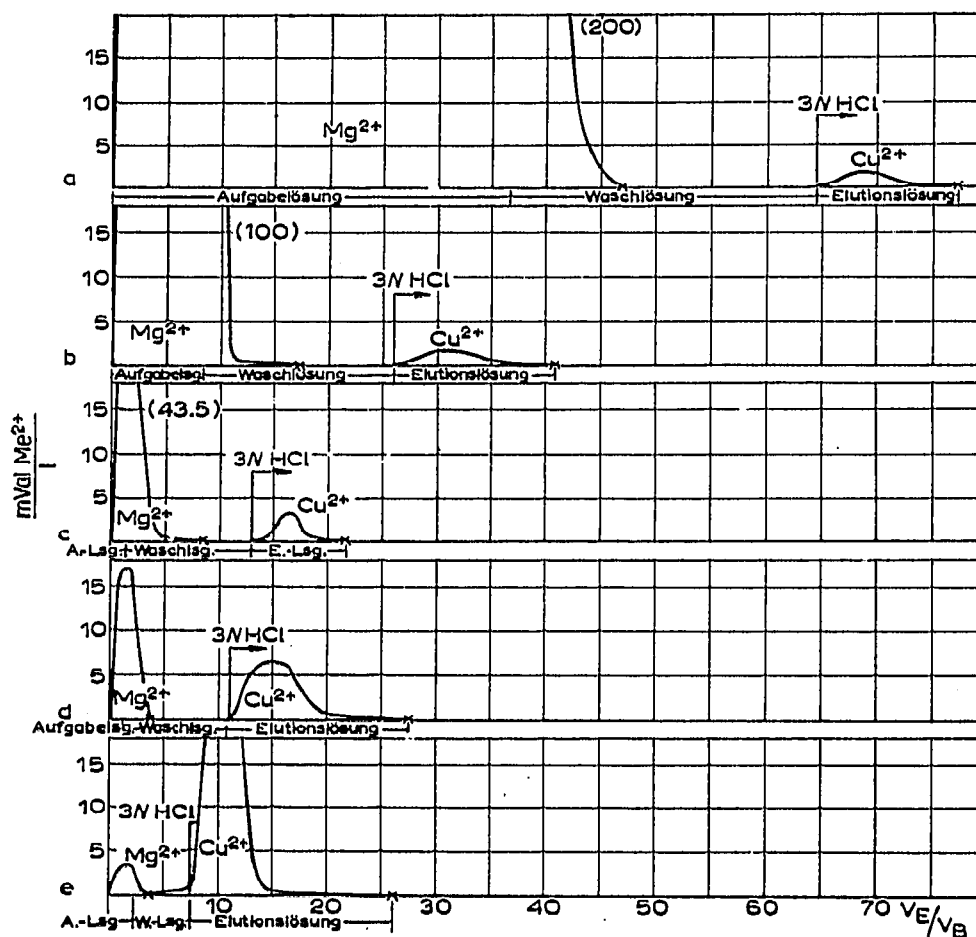


Fig. 6. Trennung von Cu^{2+} - Mg^{2+} über Diäthylentriaminpolyessigsäure-Austauscher.

TABELLE I

VERSUCHSDATEN ZU FIG. 6

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Harzhöhe in der Säule (H_B) (cm)	23.5	20	20	23.5	23.5
Querschnitt der Säule (E_B) (cm^2)	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
Harzvolumen (V_B) (ml)	27	23	23	27	27
Austauschermenge (g)	18	15	15	18	18
Mischungsverhältnis Cu^{2+} : Mg^{2+}	1:1000	1:100	1:10	1:1	20:1
Aufgabe (mVal) an					
Cu^{2+}	0.2	0.2	0.2	1	4
Mg^{2+}	200	20	2	1	0.2
Konzentration der Aufgabelösung (M) an					
Cu^{2+}	0.0001	0.0005	0.0032	0.0167	0.033
Mg^{2+}	0.1	0.05	0.032	0.0167	0.00165
pH der Waschlösung	1.4	1.4	1.4	1.5	1.3
Elutionsmittel	3 N HCl	3 N HCl	3 N HCl	3 N HCl	3 N HCl
Durchflussgeschwindigkeit (ml/min)	1.2	0.8	1.0	0.5	0.1

DANK

Wir danken der Verwaltungsstelle für ERP-Vermögen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaturen, sowie Herrn Dr. W. Busse von der Permutit AG, Berlin, für die Überlassung von chlormethylierten Styrolperlpolymerisaten.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von vernetzten, chlormethylierten Styrolpolymerisaten mit Polyäthylenpolyaminen und darauffolgende Carboxymethylierung entstehen Ionenaustauscher mit chelatbildenden Festgruppen.

Da die Polyäthylenpolyamine bei der Aminierungsreaktion je nach Grösse teils einfach, teils mehrfach an das Harzgerüst gebunden werden und die Carboxymethylierung unvollständig ist, sind die einzelnen Festgruppen eines Austauschers nicht einheitlich gebaut. Daher ist die Komplexbildung am Austauscher nicht eindeutig zu beschreiben.

An Hand der Neutralisations- und Beladungskurven sind jedoch deutliche Abstufungen in der Acidität und Komplexwirksamkeit der durch Einbau verschiedener Amine hergestellten Harztypen zu erkennen.

Die Austauscher lassen sich vorteilhaft mit geringem Material- und Arbeitsaufwand zur Trennung von Metallionen, besonders auch bei extremen Konzentrationsverhältnissen, verwenden, wie in zahlreichen Zweistofftrennungen verschiedener Me^{2+} -Kombinationen im Säulenverfahren nachgewiesen wurde, indem die Kationenmischung bei einem solchen pH-Wert über die Austauscherpackung gegeben wird, bei dem das eine Ion quantitativ gehalten, das andere nicht oder höchstens geringfügig gebunden wird.

SUMMARY

Ion exchangers containing chelating functional groups are obtained when cross-linked chloromethylated styrene polymers are treated with polyethylenepolyamines and subsequently carboxymethylated with chloroacetic acid.

According to their length the polyethylenepolyamines are linked to the matrix by one or more bridges by the amination reaction. The carboxymethylation of the final product is incomplete. Therefore the chelating groups of a given exchanger do not have the same structure and it is impossible to give an exact description of the complex formation of the resins.

Nevertheless neutralization and adsorption curves of the resins show differentiations in the acidity and complexing ability of the three resin types containing different amines.

In a time- and material-saving procedure the ion exchangers can be used to separate metal ions present in extreme concentration ratios. A column procedure was developed by which a number of two-element separations was performed. The cation mixture was passed through the resin bed at a pH value at which one ion is adsorbed quantitatively by the resin, while the second ion is not or only slightly bound.

LITERATUR

- ¹ E. BLASIUS UND G. OLBRICH, *Z. Anal. Chem.*, 151 (1956) 81.
- ² E. BLASIUS UND B. BROZIO, *Z. Anal. Chem.*, 192 (1963) 364.
- ³ E. BLASIUS UND M. LASER, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 84.
- ⁴ A. E. FROST, JR. UND A. E. MARTELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3743.
- ⁵ S. CHABEREK, JR. UND A. E. MARTELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 1477.
- ⁶ F. H. SPEDDING, J. E. POWELL UND E. J. WHEELWRIGHT, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 34.
- ⁷ Refined Products Corp., *Brit. Pat.*, 767,162 (1957).
- ⁸ F. C. BERSWORTH, *U.S. Pat.*, 2,630,455 (1953).
- ⁹ R. A. MOCK UND L. R. MORRIS, *U.S. Pat.*, 2,840,603 (1958).
- ¹⁰ L. R. MORRIS, R. A. MOCK, C. A. MARSHALL UND I. H. HOWE, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 377.
- ¹¹ R. HERING, *Z. Chem.*, 3 (1963) 30, 69, 108, 153.
- ¹² R. HERING, *J. Prakt. Chem.*, 14 (1961) 285.
- ¹³ L. WOLF UND R. HERING, *Chem. Tech. (Berlin)*, 10 (1958) 661.
- ¹⁴ G. SCHWARZENBACH, Die Komplexometrische Titration, *Die Chemische Analyse*, Bd. 45, Ferdinand Enke-Verlag, Stuttgart, 1960.

J. Chromatog., 14 (1964) 244-254