

CHROM. 7502

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON AUSTAUSCHERN AUF BASIS VON KRONENVERBINDUNGEN

E. BLASIUS, W. ADRIAN, K.-P. JANZEN und G. KLAUTKE

Fachrichtung Anorganische Analytik und Radiochemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken (B.R.D.)

(Eingegangen am 1. April 1974)

SUMMARY

Preparation and properties of ion exchangers based on macrocyclic polyethers

Two exchangers that are condensed with macrocyclic polyethers are examined as complexing reagents. These ion exchangers are easily prepared, thermically stable and have a capacity of 2.6 and 1.8 mequiv./g air-dry resin, respectively. They show a very different selectivity for the cations of alkali and alkaline earth elements and for differently substituted or structurally isomeric ammonium cations. Owing to the different partition coefficients, separations will be possible in every individual group as well as among the groups.

EINLEITUNG

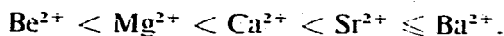
Alkali- und Erdalkalisalze bilden mit Polyäthern in nichtwässrigen Lösungsmitteln stabile Komplexe. Besonders geeignet sind zyklische Polyäther mit 5 bis 10 Sauerstoffatomen¹⁻⁴.

Ein Aufsatz über die Herstellung von Polymeren mit Kronenäthern als Ankergruppe findet sich in der neueren Literatur⁵.

In einer Reihe von Veröffentlichungen soll von uns gezeigt werden, dass Austauscher mit Kronenäthern als Ankergruppe zur Trennung von Alkaliionen bzw. Erdalkaliionen, bzw. substituierten Ammoniumkationen untereinander gut geeignet sind.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst zwei Austauscher (I und II) beschrieben, die man durch Kondensation von Dibenzo-18-krone-6 bzw. Dibenzo-24-krone-8 mit Formaldehyd erhält (Fig. 1).

Für die Monomeren werden in der Literatur Selektivitätsreihen für die Thiocyanate der Alkali- und Erdalkalielemente in Methanol angegeben^{2,3}.



In Lösung entstehen vorwiegend 1:1-Komplexe^{2,3}.

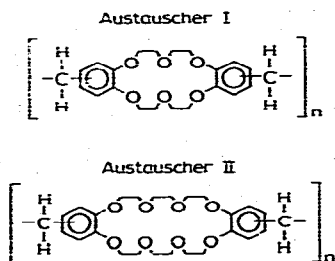


Fig. 1. Schemata der Austauscher auf Basis von Kronenverbindungen. I = Dibenzo-18-krone-6; II = Dibenzo-24-krone-8.

EXPERIMENTELLES

Reagenzien

Dibenzo-18-krone-6¹, Dibenzo-24-krone-8¹, $\text{Sr}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ref. 6), β, β' -Dichlordiäthyläther (99%) und 1,2-Bis-(2-chloräthoxyäthan) (Fluka, Buëks, Schweiz). Brenzkatechin, Ameisensäure, Formaldehyd, LiCl , NaCl , KCl , RbCl , CsCl , NH_4Cl , LiBr , NaBr , KBr , RbBr , CsBr , NH_2Br , $\text{LiI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaI , KI , RbI , CsI , NH_4I , LiSCN , NaSCN , KSCN , NH_4SCN , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SrBr_2 , BaBr_2 , $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SrI_2 , BaI_2 , $\text{Mg}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{SCN})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ (alle p.a.) und Alkylammoniumchloride (reinst) (Merck, Darmstadt, B.R.D.).

Darstellung der Austauscher

180 g (0.5 Mol) Dibenzo-18-krone-6 bzw. 224 g (0.5 Mol) Dibenzo-24-krone-8 werden in einem 3 l Dreihalskolben in 1000 ml Ameisensäure bei Siedehitze gelöst. Unter Rühren gibt man 60 g (2 Mol) Formaldehyd, gelöst in 500 ml heisser Ameisensäure, auf einmal hinzu.

Innerhalb von 20 min entsteht ein blaues bzw. dunkelbraunes Gel, welches zusehens dunkler und fester wird. Die Mischung wird noch 5 h erhitzt und dann in 5 l kaltes Wasser gegeben. Es entsteht ein weicher dunkelbrauner Harzbruch. Dieser wird 48 h mit Methanol extrahiert und dann im Vakuum bei 100° getrocknet. Hierbei härtet das Harz merklich nach.

Die Ausbeute beträgt bei Austauscher I 182 g, bei Austauscher II 208 g.

Bestimmungsverfahren

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten werden 500 mg Austauscher, der vorher bei 100° im Wasserstrahlvakuumtrockenschrank getrocknet ist, in ein Kunststoffgefäß von ca. 20 ml Inhalt eingewogen. Hinzu pipettiert man 10 ml einer methanolischen bzw. einer wässrig-methanolischen Lösung, die 0.05 Mol/l der entsprechenden Verbindung enthält. Nach dem Verschliessen des Gefäßes wird auf einer Eigenbauschüttelmaschine mit 15 Upm bei Zimmertemperatur 24 h geschüttelt. Anschließend ermittelt man die Konzentration des Kations bzw. des dazugehörigen Anions in der Lösung. Hierzu gießt man den Inhalt des Gefäßes über ein trockenes Faltenfilter und entnimmt dem Filtrat sofort dreimal je 1 ml, die analysiert werden.

Alkaliionen werden flammenphotometrisch bzw. über die Halogenide nach Volhard, die Erdalkaliionen komplexometrisch bestimmt. Die Alkylammoniumchloride erfasst man coulometrisch über potentiometrische Äquivalenzpunktanzeige (Chloridmeter 920, Cornig EEL, Halstead, Grossbritannien) oder titrimetrisch. Die Beladungskapazität wird sinngemäss mit variabler Konzentration an Salz, die zeitliche Einstellung der Gleichgewichte bei einer Konzentration von 0.2 Mol/l des Salzes ermittelt.

ERGEBNISSE

Eigenschaften des Austauschers

Thermogravimetrische Abbaukurven zeigen, dass die Austauscher bis 250° bzw. 150° stabil sind. Ihre Kapazität wird sowohl durch Beladungskurven (Fig. 2) als auch durch Elementaranalyse ermittelt (Tabelle I).

In methanolischer Lösung erreichen die Austauscher ihre maximale Kapazität. In Wasser ist die Aufnahme von Salzen wesentlich geringer.

Fig. 3 zeigt die zeitliche Einstellung der Gleichgewichte.

Innerhalb von 10 min werden über 90% der Kapazität ausgenutzt.

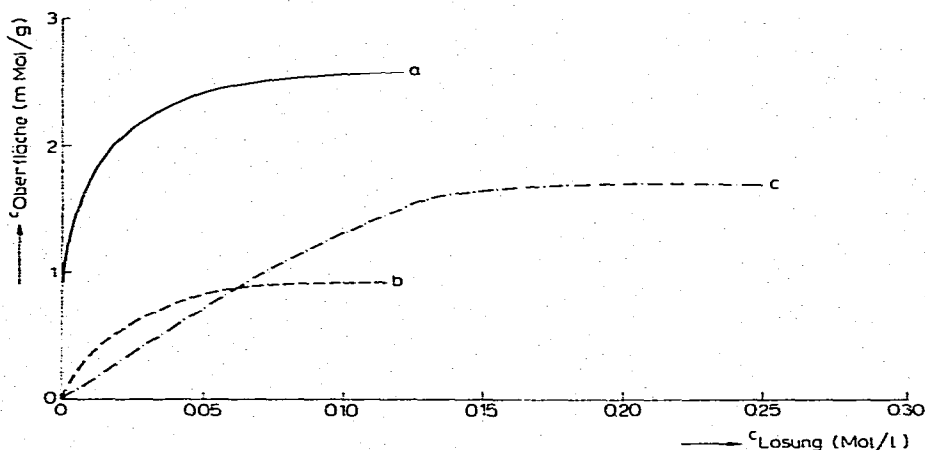


Fig. 2. Austauscher I und II, (a) Aufnahme von KSCN in reinem Methanol durch I; (b) Aufnahme von KSCN in wässriger Lösung durch I; (c) Aufnahme von CsI in reinem Methanol durch II.

TABELLE I

ANALYSE DER AUSTAUSCHER

Lufttrockener Austauscher	H ₂ O-Gehalt (%)	Kapazität auf Grund Beladungskurve (mMol/g)	Kapazität auf Grund Elementaranalyse
I	2.86	2.6	2.6
II	5.72	1.75	1.9

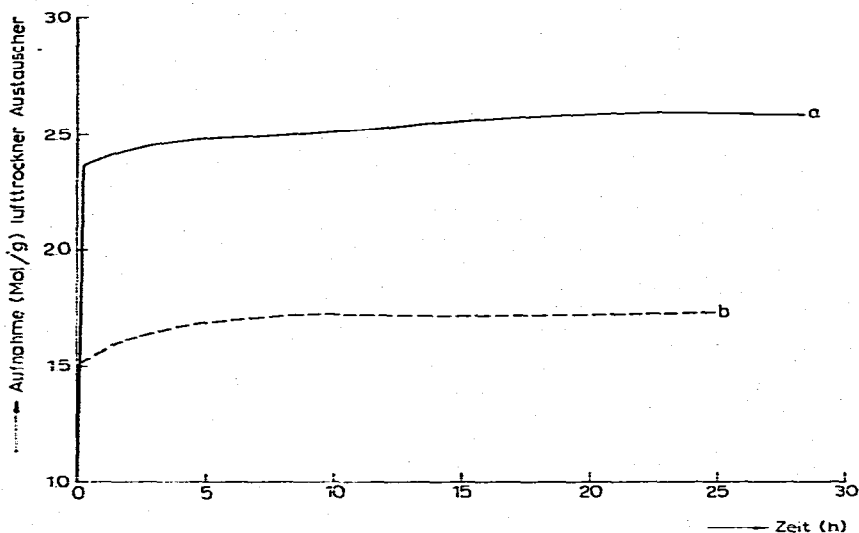


Fig. 3. Zeitliche Einstellung der Gleichgewichte am Austauscher I und II. (a) Aufnahme von SrI_2 durch I; (b) Aufnahme von CsI durch II.

Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren

Untersuchungen über die Lage der Gleichgewichte werden mit den Kationen der ersten und zweiten Hauptgruppe des PSE und Alkylammoniumionen in Methanol teilweise auch in Wasser durchgeführt.

Untersuchungen in Methanol. Tabelle II gibt die Ergebnisse mit den Elementen der ersten und zweiten Hauptgruppe in Form der Verteilungskoeffizienten α und Tabelle III über die Trennfaktoren β wieder (Mittelwerte von je drei Bestimmungen).

Eine Erhöhung der Temperatur auf 50° führt zu keiner messbaren Veränderung der Verteilungskoeffizienten.

TABELLE II

VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN α DER HALOGENIDE DER ELEMENTE DER ERSTEN UND ZWEITEN HAUPTGRUPPE DES PSE

Kation	Austauscher auf Basis Dibenzo-18-krone-6				Austauscher auf Basis Dibenzo-24-krone-8			
	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-	Cl^-	Br^-	I^-	SCN^-
Li^+	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Na^+	0.06	0.93	1.53	2.33	0.13	0.19	0.16	0.27
K^+	1.23	3.65	6.60	4.40	0.76	0.80	1.30	0.67
Rb^+	0.06	1.83	3.31	—	1.32	1.53	1.91	—
Cs^+	1.73	1.15	1.78	—	1.60	1.46	2.11	—
NH_4^+	1.11	0.28	0.81	0.46	0.29	0.28	0.57	0.56
Mg^{2+}	0.08	0.15	0.25	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ca^{2+}	0.11	0.16	0.35	0.22	0.01	0.01	0.03	0.01
Sr^{2+}	0.36	0.49	1.00	1.08	0.01	0.13	0.20	0.45
Ba^{2+}	1.11	1.72	2.35	2.88	0.16	0.41	0.07	0.36

TABELLE III

TRENNFAKTOREN β DER HALOGENIDE DER ELEMENTE DER ERSTEN UND ZWEITEN HAUPTGRUPPE DES PSE

Kation	Austauscher auf Basis Dibenzo-18-krone-6*				Austauscher auf Basis Dibenzo-24-krone-8**			
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SCN ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SCN ⁻
Li ⁺	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
Na ⁺	19.2	3.9	4.3	1.9	12.3	7.7	39.1	--
K ⁺	1.0	1.0	1.0	1.0	1.8	1.9	1.6	--
Rb ⁺	21.2	2.0	2.0	--	1.2	1.0	1.1	--
Cs ⁺	0.7	3.2	3.7	--	1.0	1.0	1.0	1.0
NH ₄ ⁺	1.2	12.9	7.3	9.6	1.8	1.9	1.6	--
Mg ²⁺	4.5	32.7	4.0	0.1				
Ca ²⁺	3.3	3.1	2.9	4.9	0.1	0.1	0.1	0.1
Sr ²⁺	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ba ²⁺	0.3	0.3	0.4	0.4	0.1	0.3	2.9	1.3

* Bezogen auf K⁺ bzw. Sr²⁺.
 ** Bezogen auf Cs⁺ bzw. Sr²⁺.

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom Ionenradius der Kationen zeigt Fig. 4.

Da die Austauscher neutral sind, kann ein Kation nur gleichzeitig mit einem Anion gebunden werden.

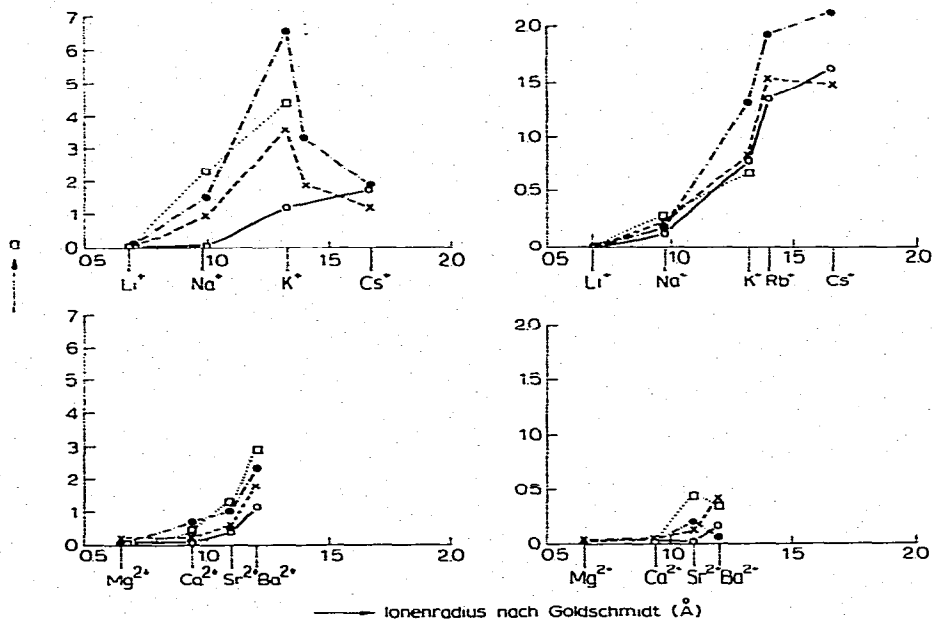


Fig. 4. Verteilungskoeffizienten α von Halogeniden und Thiocyanaten der Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe des PSE. Links: Austauscher I; rechts: Austauscher II. \circ --- \circ , Cl⁻; \times --- \times , Br⁻; \bullet --- \bullet , I⁻; \square --- \square , SCN⁻.

Der Einfluss dieser Anionen auf die Gleichgewichtslage geht gleichfalls aus Fig. 4 hervor. Ist das Anion leicht polarisierbar, wird auch das entsprechende Kation gut aufgenommen.

Beim Austauscher I liegt das Maximum in der ersten Hauptgruppe des PSE bei den K^+ -Salzen und von diesen beim KI. Entsprechendes gilt in der zweiten Hauptgruppe für die Ba^{2+} -Salze. Den grössten Verteilungskoeffizienten hat hier das $Ba(SCN)_2$.

Beim Austauscher II findet man die grössten Verteilungskoeffizienten beim CsI bzw. beim $Sr(SCN)_2$.

Austauscher I bindet auch Ammoniumkationen. Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten findet man sowohl zwischen verschiedenen substituierten Ammoniumkationen als auch zwischen Strukturisomeren (Tabelle IV). Die Verteilungskoeffizienten bei Austauscher II liegen alle unter 0.1.

In Tabelle IV sind auch die Trennfaktoren β enthalten.

TABELLE IV

VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN α UND TRENNFAKTOREN β VON ALKYLAMMONIUMCHLORIDEN

Alkylammoniumchlorid	Austauscher I		Austauscher II	
	α	β_1^*	β_2^{**}	α
Methylammoniumchlorid	0.04	18.0		0.09
Dimethylammoniumchlorid	0.42	1.7		0.02
Trimethylammoniumchlorid	0.05	14.4		0.03
Tetramethylammoniumchlorid	0.08	0.9		0.01
Äthylammoniumchlorid	0.72	1.0		0.05
Diäthylammoniumchlorid	0.05	14.4		0.01
Triäthylammoniumchlorid	0.66	1.1		0.01
Tetraäthylammoniumchlorid	0.24	3.0		0.00
<i>n</i> -Propylammoniumchlorid	0.61	1.2		0.04
<i>n</i> -Butylammoniumchlorid	0.61	1.2	1.4	0.09
Butyl-2-ammoniumchlorid	0.86	0.8	1.0	0.01
Isobutyl-2-ammoniumchlorid	0.62	1.2	1.4	0.03
<i>tert.</i> -Butylammoniumchlorid	0.30	2.4	2.9	0.00

* Bezogen auf Äthylammoniumchlorid.

** Bezogen auf Butyl-2-ammoniumchlorid.

Untersuchungen in Methanol-Wasser-Gemischen. Ausser den Kationen und Anionen spielt bei der Beladung des Austauschers mit Salzen die Zusammensetzung des Lösungsmittels eine Rolle. Fig. 5 zeigt dieses für Austauscher I.

Am günstigsten erweist sich reines Methanol. Je mehr Wasser das Lösungsmittel enthält, umso geringer ist die Kapazität des Austauschers.

Die genannten Tatsachen machen sich auch im Quellvolumen bemerkbar. Je höher die Salzaufnahme und der Methanolgehalt des Lösungsmittels ist, desto stärker quillt der Austauscher (Fig. 6).

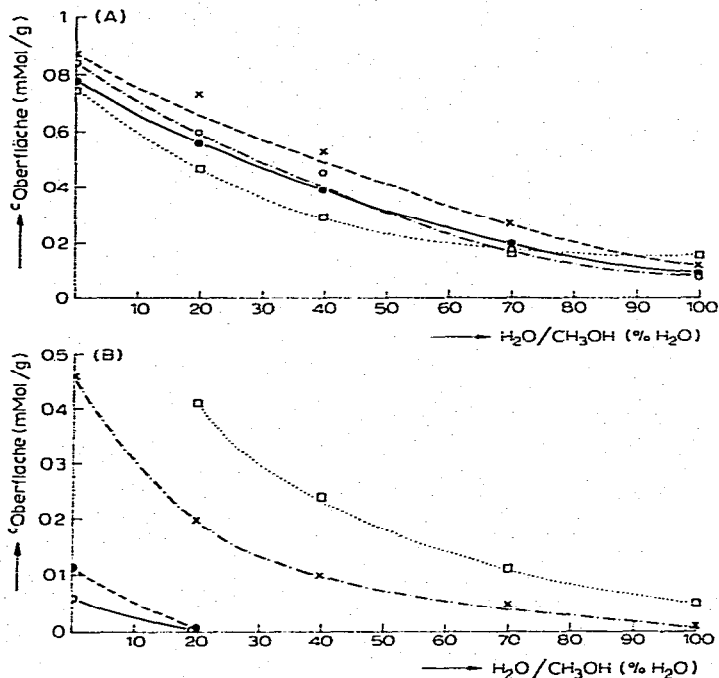


Fig. 5. Aufnahme von Salzen durch Austauscher I in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels. (A) Chloride der Elemente der 1. Hauptgruppe des PSE: ●—●, NaCl; ×—×, KCl; ○—○, RbCl; □—□, CsCl. (B) Chloride der Elemente der 2. Hauptgruppe des PSE: ○—○, MgCl₂; ●—●, CaCl₂; ×—×, SrCl₂; □—□, BaCl₂.

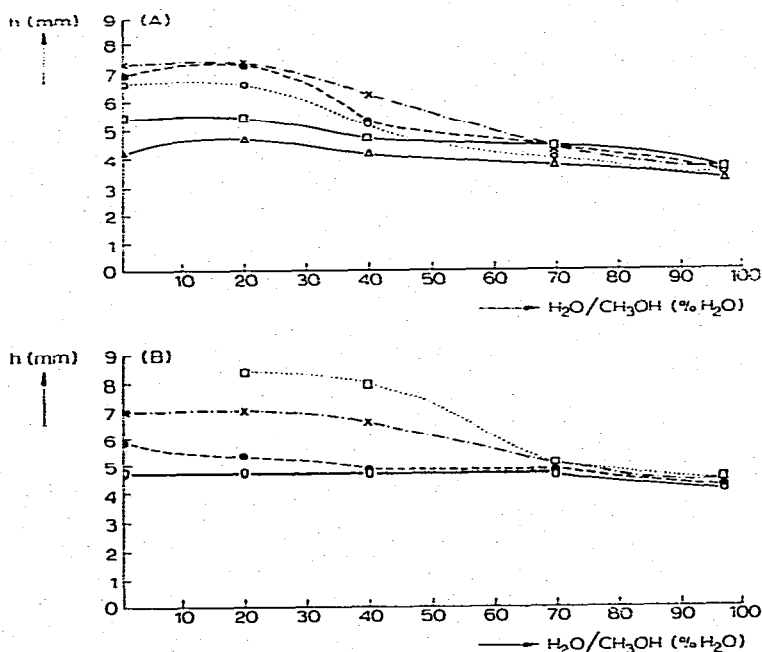


Fig. 6. Abhängigkeit der Harzbetthöhe *h* vom Wassergehalt des Lösungsmittels für Austauscher I. (A) Chloride der Elemente der 1. Hauptgruppe des PSE: △—△, LiCl; ●—●, NaCl; ×—×, KCl; ○—○, RbCl; □—□, CsCl. (B) Chloride der Elemente der 2. Hauptgruppe des PSE: ○—○, MgCl₂; ●—●, CaCl₂; ×—×, SrCl₂; □—□, BaCl₂.

DISKUSSION

Polymere und monomere Kronenäther können zur Trennung der Alkali- bzw. Erdalkalitionen bzw. von Ammoniumkationen untereinander eingesetzt werden. Komplexbildner ist prinzipiell entweder der Austauscher (stationäre Phase) und/oder das Monomere (mobile Phase). Geringe Wasserspuren sind für eine schnelle Gleichgewichtseinstellung erforderlich².

Austauscher als Komplexbildner

In methanolischer Lösung wird der Austauscher mit dem entsprechenden Kationengemisch beladen. Elutionsmittel ist reines Wasser.

Aufgrund der nichtionischen Struktur des Austauschers werden sowohl Kationen als auch Anionen gebunden. Analog zum Monomeren hängt die Aufnahme wesentlich vom Anion ab. Salze mit leicht polarisierbaren Anionen werden bevorzugt aufgenommen. Mit KSCN erhält man an Austauscher I, mit CsI am Austauscher II die maximale Kapazität, wie der Vergleich in Tabelle II ergibt.

Die Selektivitätsunterschiede sind bei den Polymeren grösser als bei den entsprechenden Monomeren.

Der Austauscher erlaubt auch über reziproke Salzpaare präparative Darstellungen.

Monomere als Komplexbildner

Monomere Kronenäther in organischen Lösungsmitteln dienen als Elutionsmittel an herkömmlichen und komplexbildenden Austauschern.

Wasserlösliche Kronenäther bilden mit den Kationen der ersten und zweiten Hauptgruppe des PSE teilweise gefärbte Komplexe. Setzt man z.B. in der Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dibenzo-18-krone-6 (Lit. 1) statt Brenzkatechin Tiron ein, erhält man ein Produkt, das mit Sr^{2+} einen tiefblauen, mit NH_4^+ einen roten Komplex bildet. Mit 62 weiteren bisher überprüften Kationen entstehen nur schwach gelbe bzw. farblose Komplexe. Röntgenstrukturen zeigen, dass die Sr^{2+} -Verbindung nicht kristallisiert und in fester Form als unterkühlte Schmelze vorliegt.

Sie dient als Elutionsmittel in wässriger Lösung.

In weiteren Veröffentlichungen werden Trennungen und Austauscher mit anderen Ringgrößen beschrieben. Auch lassen sich Austauscher mit polymerer Matrix herstellen. Weiterhin wird über wasserlösliche Kronenverbindungen berichtet werden.

DANK

Die Untersuchungen wurden im Rahmen des SFB-52 "Analytik" durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden zwei Austauscher mit Kronenäthern als Ankergruppen kondensiert und ihre Eigenschaften untersucht. Diese Ionenaustauscher sind leicht herstellbar, thermisch stabil und besitzen eine Kapazität von 2.6 bzw. 1.8 mEquiv./g lufttrockenem Harz. Sie weisen eine teilweise sehr unterschiedliche Selektivität für die Kationen der Alkali- und Erdalkalielemente sowie verschiedener substituierter und strukturisomerer

Ammoniumkationen auf. Durch die Unterschiede in den Verteilungskoeffizienten werden Trennungen innerhalb der einzelnen Gruppe sowie der Gruppen untereinander möglich.

LITERATUR

- 1 C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7017.
- 2 C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 386.
- 3 C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 391.
- 4 C. J. Pedersen und H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 16.
- 5 S. Kopolow, T. E. Hogen und J. Smid, *Makromolekules*, 4 (1971) 359; 6 (1973) 133.
- 6 *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, 1931, System Nr. 29, Strontium, S. 198.