

Hydrophile Polymergele mit reaktiven Gruppen, 3. Mitt.: Chelatharze mit Formazan-Ankergruppen auf Basis von Saccharosemethacrylaten

Heinrich Gruber

Institut für chemische Technologie organischer Stoffe,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 23. Juni 1980. Angenommen 16. Juli 1980)

*Hydrophilic Reactive Polymer Gels, Part V: Chelating Resins with Formazans as
Anchor Groups Based on Sucrosemethacrylates*

The preparation and properties of hydrophilic chelating resins containing formazans as functional groups are described. Sucrosemethacrylat-gels with primary aromatic amino groups were diazotised and coupled with various substituted phenylhydrazones yielding gels with formazans as chelating anchor groups. The capacities of the gels were max. 1,6 mmol/g. The recycle of adsorption and elution was found to be satisfactory for Co^{2+} and Pb^{2+} whereas only 60% of the bonded Hg^{2+} could be recovered reversibly.

(Keywords: Chelating resins; Gels with chelating anchor groups; Removal of heavy metals)

Einleitung

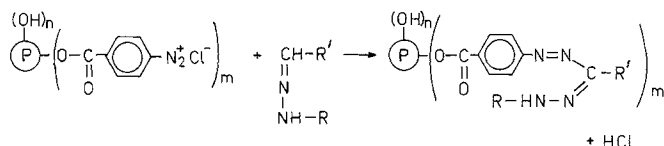
Substituierte 1,5-Diphenylformazane bilden mit zahlreichen Metallen Chelat-Komplexe und werden als photometrische Reagentien für die Spurenanalyse eingesetzt¹. Lineare Polymere mit Formazan-Gruppen wurden bereits von *Mester*² aus perjodat-oxidierten Polysacchariden und von *Schulz* et al.³ aus Polyacrolein hergestellt. Über vernetzte Polymere mit Formazan-Ankergruppen auf Basis von Styrol/Divinylbenzol⁴ und Cellulose^{5,6} wurde erst kürzlich berichtet. Die Kapazitäten dieser Chelatharze liegen meist beträchtlich unter 1 mmol/g und über ihre Austauschgeschwindigkeit und Selektivität gegen Metallionen ist wenig bekannt. Da die Selektivität von Formazanen gegen Metallionen von den Substituenten an den —N=N- bzw. —NH—N-Gruppen beeinflusst wird, haben wir eine Reihe von verschieden substituierten Formazan-Ankergruppen kovalent an hydro-

phile Gele auf Saccharosemethacrylat-Basis⁷ gebunden und die Kapazität, Selektivität und Austauschgeschwindigkeit dieser chelatbildenden Harze untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

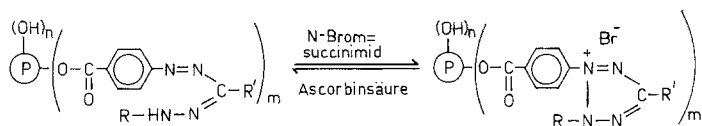
Die von uns kürzlich beschriebenen hydrophilen Gele mit Diazonium-Gruppen auf Basis von Glucose- bzw. Saccharosemethacrylaten⁸ bieten eine einfache Möglichkeit zur Einführung von Formazan-Gruppen. Analog der Synthese von niedermolekularen Formazanen erhält man durch Kupplung der Diazonium-Gele mit Phenylhydrazonen trägergebundene Formazane (vgl. Formelschema 1). Tabelle 1 enthält die bei der Kupplung mit verschiedenen substituierten Phenylhydrazonen erzielten Substitutionsgrade, berechnet aus dem Stickstoffgehalt. Die Umsetzungsgrade lassen sich möglicherweise verbessern, da die Kupplungsreaktionen nicht optimiert sind.

Formelschema 1



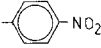
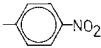

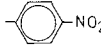
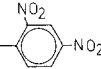
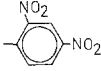



Die polymer gebundenen, roten Formazane I, II und III wurden mit Hilfe von *N*-Bromsuccinimid in die gelben Tetrazoliumsalze übergeführt (vgl. Formelschema 2). In Analogie zu den niedermolekularen Tetrazoliumsalzen können auch hier die Salze mit Hilfe von Ascorbinsäure wieder in die Formazane übergeführt werden.

Formelschema 2



Sämtliche in Tabelle 1 angeführten polymer gebundenen Formazane haben trotz des hydrophilen Saccharosemethacrylat-Trägers hydrophoben Charakter, was durch die Häufung von aromatischen Ringen erklärt werden kann. Besonders die Gele VI und VII wurden von Wasser schlecht benetzt. Bei der Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen mit Natriumdithionit verfärbten sich diese Gele von tiefrot nach braun; eine Erhöhung der Kapazität durch die entstehenden Aminogruppen blieb aber aus.

Tabelle 1. Kupplung von Diazonium-Gelelen mit Phenylhydrazonen

| Gel | in Formelschema 1 | | Substitutions- grad |
|------|---|--|------------------------|
| | R | R' | |
| I | $-\text{C}_6\text{H}_5$ | $-\text{CH}_3$ | 1,4 |
| II |  | $-\text{CH}_3$ | 0,8 |
| III | $-\text{C}_6\text{H}_5$ | $-\text{C}_6\text{H}_5$ | 1,1 |
| IV |  |  | 0,9 |
| V |  | $-\text{C}_6\text{H}_5$ | 0,7 |
| VI |  | $-\text{C}_6\text{H}_5$ | 0,6 |
| VII |  |  | 0,9 |
| VIII | $-\text{C}_6\text{H}_5$ |  | 1,2 |
| IX | $-\text{C}_6\text{H}_5$ |  | 1,0 |

Die Kapazitäten der Formazan-Gele für etwa $0,1\text{ M Ag}^+$ —, Hg^{2+} —, Pb^{2+} - und Cu^{2+} -Salzlösungen liegen nur in wenigen Fällen über 1 mmol/g (vgl. Tabelle 2), sind aber durchwegs höher als bei den bekannten Formazan-Harzen, bei denen nur für Ag^+ maximal $0,9\text{ mmol/g}$ erreicht wurde.

Die theoretisch erreichbare Kapazität beträgt beispielsweise bei Gel VI bei Monosubstitution etwa $1,4\text{ mmol/g}$, bei Disubstitution etwa 2 mmol/g . Das für die Herstellung der trägergebundenen Formazane eingesetzte Amino-Gel hatte einen Substitutionsgrad von 1,4, es wurden aber bereits Gele mit Substitutionsgraden bis 1,9 hergestellt. Ein zu hoher Substitutionsgrad ist für die Verwendung der Gele in wässriger Lösung nicht wünschenswert, da durch den hohen Anteil an Phenylresten die Hydrophile noch weiter eingeschränkt wurden.

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß durch die verschieden substituierten Formazan-Ankergruppen eine gewisse Selektivität der Chelatharze bedingt ist. Pb^{+2} wird von den Gelen I—III überhaupt nicht aufge-

Tabelle 2. Kapazitäten der Formazan-Gele ($\text{mmol Me}^{n+}/\text{g Gel}$)

| Gel | Cu^{2+} | Pb^{2+} | Hg^{2+} | Ag^+ |
|----------------------------|------------------|------------------|------------------|---------------|
| I | 0,5 | 0 | 0,8 | 0,7 |
| II | 0,7 | 0 | 0,8 | 0,9 |
| III | 0,8 | 0 | 0 | 0 |
| IV | 0,4 | 0,5 | 1,1 | 1,1 |
| V | 0,4 | 0,2 | 1,5 | 1,2 |
| VI | 0,5 | 0,4 | 1,6 | 0,9 |
| VII | 0,6 | 0,3 | 0,7 | 0,7 |
| VIII | 0,8 | 0,4 | 0,9 | 0,9 |
| IX | 0,5 | 0,4 | * | 0,4 |
| $\text{VI}_{\text{red.}}$ | 0,6 | 0,4 | 0,8 | 1,1 |
| $\text{VII}_{\text{red.}}$ | 0,6 | 0,4 | 0,8 | 0,9 |

* Gel IX reduziert Hg(II) -Salz zu metallischem Quecksilber.

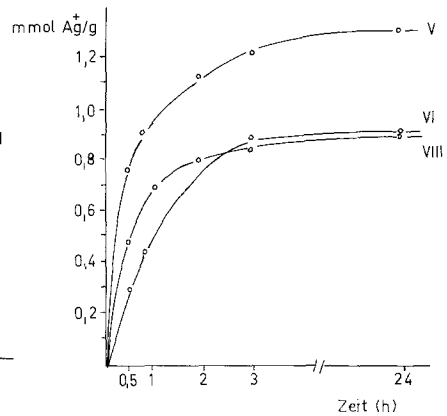
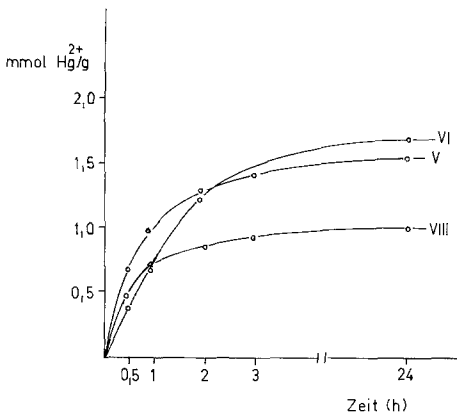


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Hg^{2+} -Aufnahme Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Ag^+ -Aufnahme

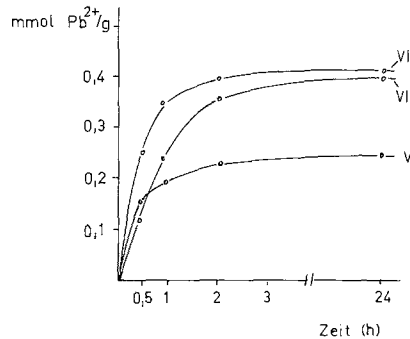
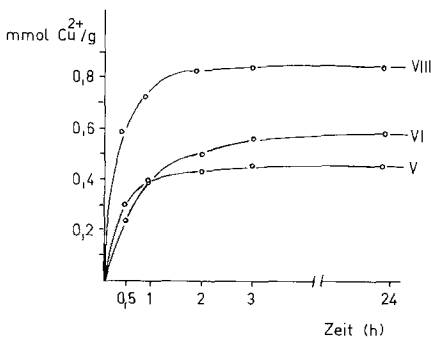


Abb. 3. Zeitabhängigkeit der Cu^{2+} -Aufnahme Abb. 4. Zeitabhängigkeit der Pb^{2+} -Aufnahme

nommen und die meisten anderen Gele haben für Pb^{2+} geringere Kapazitäten als für Cu^{2+} , Hg^{2+} und Ag^+ . Deutlich ausgeprägt ist die Selektivität von III für Cu^{2+} ; die anderen untersuchten Metallionen werden von diesem Gel nicht gebunden. Die Geschwindigkeit der Metallionenaufnahme wurde an den Gelen V, VI und VIII im batch-Verfahren bestimmt (vgl. Abb. 1—4). Die Aufnahme von Cu^{2+} und Pb^{2+} ist nach etwa 2 h beendet, mit Hg^{2+} und Ag^{2+} wird die Gleichgewichtseinstellung nach max. 3 h erreicht. Das stark hydrophobe Gel VI reagiert erwartungsgemäß etwas langsamer.

Bedingt durch den hydrophoben Charakter der Formazan-Ankergruppen sind die hier erzielten Austauschgeschwindigkeiten geringer als bei den früher beschriebenen Glucosemethacrylat-Gelen mit 8-Hydroxychinolin-Gruppen⁸, jedoch erfolgt die Metallionenaufnahme noch immer schneller als bei den meisten Chelatharzen auf Polystyrol-Basis.

Für die technische Verwendung von Chelatharzen ist häufig ihre Kapazität in Gegenwart von Fremdionen von Bedeutung. Beispielsweise ist die Entfernung von Hg^{2+} aus Alkalichloridlösungen, die bei der Alkalichlorid-Elektrolyse anfallen, schwierig, da Hg^{2+} mit Chloridionen starke Komplexe bildet. Daher wurde der Einfluß von NaCl auf die Kapazität von Hg^{2+} -Ionen an den Formazan-Gelen V und VI untersucht. Diese Gele haben in fremdionenfrenen Lösungen die höchsten Quecksilberkapazitäten. In Gegenwart von NaCl sinkt die Kapazität, bereits in 0,1 M NaCl-Lösung werden nur mehr etwa 60% des ursprünglichen Wertes erreicht (vgl. Abb. 5). Bei Erhöhung der NaCl-Konzentration bleibt die Hg-Kapazität allerdings fast konstant, erst aus 5 M NaCl-Lösung wird kein Quecksilber mehr aufgenommen.

Die reduzierende Wirkung des Gels IX auf Hg(II) tritt in Gegenwart von NaCl nicht mehr auf, aus 0,2 M NaCl-Lösung werden 0,7 mmol Hg^{2+} aufgenommen.

Cu^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen lassen sich aus allen Formazan-Gelen mit 2 N Salzsäure quantitativ rückgewinnen. Nach fünf aufeinanderfolgenden Regenerationszyklen konnte keine nennenswerte Verringerung der Kapazität festgestellt werden. Dagegen bereitete die Rückgewinnung von Hg^{2+} erhebliche Schwierigkeiten. So konnten selbst mit 6 N Salzsäure nur etwa 70% des aufgenommenen Quecksilbers wiedergewonnen werden, wobei die Gele angegriffen wurden und sich verfärbten. Mit 0,1 N Titriplex-III-Lösung war ebenfalls keine weitergehende Regeneration möglich, die Gele hatten zudem bei neuerlicher Beladung nur mehr 10% der ursprünglichen Kapazität. Verdünnte Salpetersäure zerstörte die Gele.

Als beste Methode erwies sich die Regeneration mit 3 N Salzsäure, wobei 60% des aufgenommenen Quecksilbers wieder abgetrennt werden

konnten. Diese Kapazität der Gele kann ohne weitere Einbußen genutzt werden und bleibt auch nach fünf Regenerationszyklen konstant. Die restlichen 40% Quecksilber sind irreversibel am Gel fixiert, was durch eine Mercurierung der aromatischen Reste erklärt werden kann.

Keinen Erfolg brachten Regenerierungsversuche der mit Silber beladenen Gele. Salzsäure konnte nicht verwendet werden, da sich das unlösliche AgCl nicht vom Gel abtrennen läßt. Verdünnte Salpetersäure und auch Ammoniak zerstörten die Formazan-Gele.

Die Selektivität dieser Chelatharze kann durch Verwendung verschieden substituierter Phenylhydrazone als Kupplungskomponenten in einfacher Weise variiert werden. Im Vergleich zu bekannten Formazan-Harzen haben diese Gele höhere Kapazitäten, die Aufnahmegeschwindigkeiten für Metallionen sind jedoch geringer als bei Chelatharzen auf Cellulosebasis. Die Formazan-Gele lassen sich auch zur Abtrennung von Hg^{2+} aus Alkalichloridlösungen einsetzen, allerdings mit stark verringerter Kapazität.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Saccharosemethacrylat-Gele, Einführung von primären Aminogruppen und die Diazotierung wurden bereits beschrieben^{7,8}. Pyridin wurde durch Destillation über KOH gereinigt.

Synthese der trägergebundenen Formazane

Jeweils 5 g substituiertes Phenylhydrazon wurden in 200 ml Pyridin gelöst und die Lösung auf 0—5 °C abgekühlt. Dann wurden unter Rühren jeweils 5 g Diazonium-Gel zugegeben und das Reaktionsgemisch 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde weitere 10 h bei Raumtemperatur gerührt, das Produkt abfiltriert und zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazons mit geeigneten Lösungsmitteln gewaschen. Die polymeren Formazane wurden bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Folgende Phenylhydrazone wurden nach literaturbekannten Vorschriften⁹⁻¹⁵ hergestellt und gekuppelt:

Acetaldehydphenylhydrazon (I): Ausb. 6 g Gel, N-Gehalt 11,4%, Substitutionsgrad 1,4.

Acetaldehyd-4-nitrophenylhydrazon (II): Ausb. 5,3 g Gel, N-Gehalt 7,33%, Substitutionsgr. 0,8.

Benzaldehydphenylhydrazon (III): Ausb. 5,6 g Gel, N-Gehalt 8,34%, Substitutionsgr. 1,1.

Salicylaldehyd-4-nitrophenylhydrazon (IV): Ausb. 5,2 g, N-Gehalt 7,02%, Substitutionsgrad 0,9.

Benzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon (V): Ausb. 5 g Gel, N-Gehalt 6,57%, Substitutionsgrad 0,7.

Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (VI): Ausb. 5 g Gel, N-Gehalt 5,45%, Substitutionsgrad 0,6.

Salicylaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (VII): Ausb. 5,4 g Gel, N-Gehalt 8,4%, Substitutionsgrad 0,9.

Benzaldehyd-3-sulfonsäure-phenylhydrazon (VIII): Ausb. 6,1 g Gel, N-Gehalt 7,56%, Substitutionsgrad 1,2.

Thiophenaldehyd-2-phenylhydrazon (IX): Ausb. 6,5 g Gel, N-Gehalt 7,04%, Substitutionsgrad 1,0.

Herstellung des Tetrazoliumsalzes aus I

0,3 g I wurden in eine Lösung von 1 g *N*-Bromsuccinimid in 50 ml Ethylacetat eingerührt und auf 50 °C erwärmt. Das dunkelrote Formazan färbte sich dabei allmählich gelb. Nach 3 h wurde das Produkt abfiltriert und mehrmals mit Ethylacetat gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Ausb. 0,33 g Gel, Br-Gehalt: ber. 14,01%; gef. 13,97%.

Durch Einrühren des Tetrazoliumbromides in eine Lösung von 2 g Ascorbinsäure in 50 ml Wasser wurde wieder das Formazan gebildet.

Literatur

- ¹ *Kettrup, A., Grote, M.*, Z. Naturforsch. **31 b**, 1689 (1976).
- ² *Mester, L.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5452 (1955).
- ³ *Schulz, R., Holländer, R., Kern, W.*, Makromol. Chem. **33**, 16 (1960).
- ⁴ *Roewer, G., Guskowski, W., Conrad, W., Kempe, G.*, J. prakt. Chem. **317**, 675 (1975).
- ⁵ *Grote, M., Kettrup, A.*, Z. Anal. Chem. **295**, 366 (1979).
- ⁶ *Grote, M., Kettrup, A.*, Z. Anal. Chem. **300**, 280 (1980).
- ⁷ 1. Mitt., Mh. Chem., im Druck.
- ⁸ 2. Mitt., Mh. Chem., im Druck.
- ⁹ *Lockemann, C., Liesche, O.*, Ann. **342**, 25 (1905).
- ¹⁰ *Hyde, E.*, Chem. Ber. **32**, 1819 (1899).
- ¹¹ *Fischer, E.*, Chem. Ber. **9**, 887 (1876).
- ¹² *Biltz, N., Sieden, F.*, Ann. **324**, 322 (1902).
- ¹³ *Curtins, T., Dedichen, G.*, J. prakt. Chem. **50**, 264 (1894).
- ¹⁴ *Wallach, O., Wüsten, B.*, Chem. Ber. **16**, 150 (1883).
- ¹⁵ *Biedermann, A.*, Chem. Ber. **19**, 683 (1886).