

Ein gebändigtes Sulfid

Fällung von Schwermetallen aus Abwässern mit Trimercaptotriazin

Wolfgang Hasenpusch, Universität Siegen

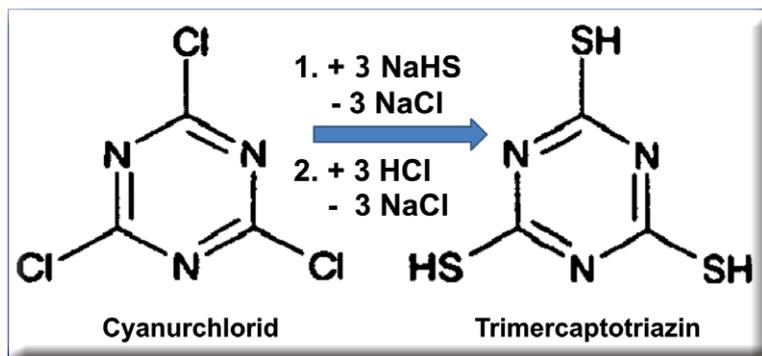
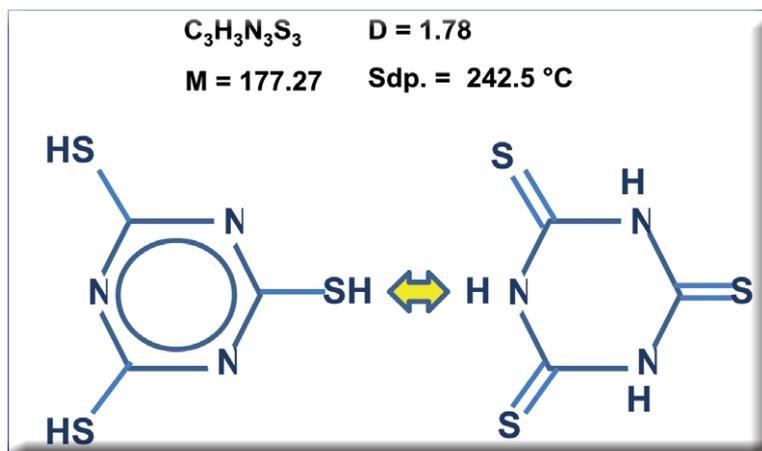


Abbildung 1: Industrielle Synthese des Trimercaptotriazins (H_3TMT) nach der Trimerisierung des Chlorcyans zum Cyanurchlorid.

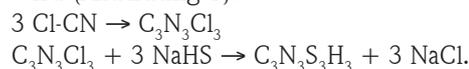
Als Derivat der Triazin-Palette stellt das Trimercaptotriazin ein Folgeprodukt der Blausäure-Chemie dar. Die relativ stabile Schwefelverbindung findet ihren besonderen Einsatz in der Fällung von Schwermetallen aus Abwässern, die nicht allzu starke Komplexbildner enthalten. Trotz seiner interessanten Chemie befassten sich bisher vergleichsweise wenige Chemiker mit dieser vielseitigen Verbindung.

Abbildung 2:
Struktur, Eigenschaften und Gleichgewicht des 1,3,5-Trimercaptotriazins.

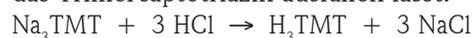


Herstellung und Eigenschaften

2,4,6-Trimercapto-1,3,5-triazin, TMT, ist eine organische aromatische Verbindung, die als Folgeprodukt der Cyanurchlorid-Trimerisierung von der Evonik AG, früher Degussa AG, hergestellt wird (Abbildung 1):



Ein alternativer Syntheseweg verläuft über das Trinatrium-TMT, das im stark sauren pH-Bereich, das Trimercaptotriazin ausfallen lässt:



Das blass gelbliche H_3TMT ist in Wasser schwer löslich, gut dagegen in organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Acetonitril. In Natronlauge löst es sich ebenfalls leicht auf, indem sich das entsprechende lösliche Natriumsalz Na_3TMT bildet [1-3].

Die Verbindung steht, abhängig vom pH-Wert, im tautomeren Gleichgewicht mit dem entsprechenden nicht aromatischen, nicht planaren Sechsring (Abbildungen 2 und 3).

Der Autor



Prof. Dr. Wolfgang Hasenpusch hält eine Honorar-Professur an der Universität Siegen in industrieller anorganischer Chemie mit den Schwerpunkten Innovationsmanagement, Recycling und Bionik. Das weite Spektrum an bearbeiteten Themen resultiert aus der vielfachen Dozenten-Tätigkeit am Deutschen Institut für Betriebswirtschaft, den Schulen der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (BG RCI) sowie Universitäten.

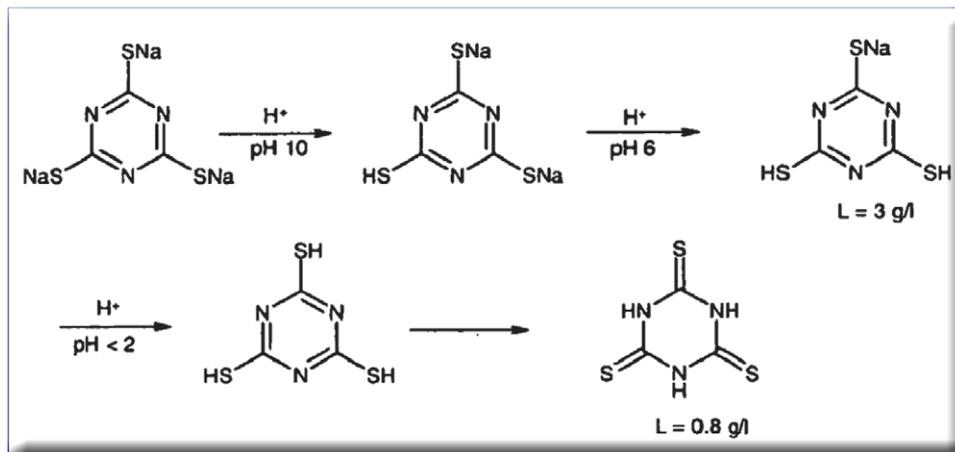


Abbildung 3: Struktur des Trimercaptotriazins in Abhängigkeit vom pH-Wert.

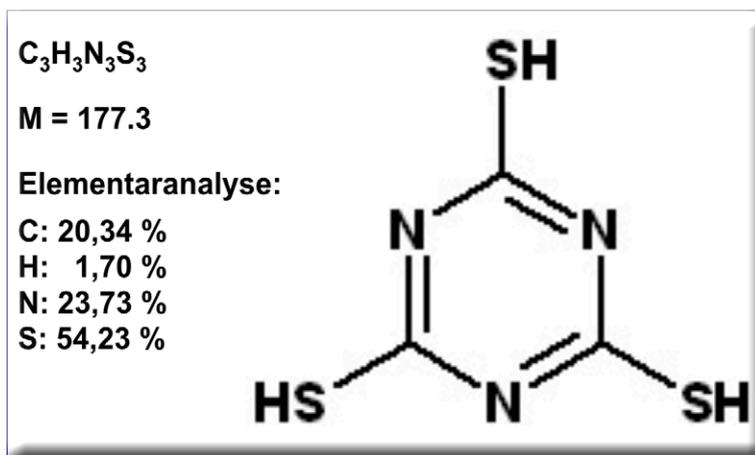
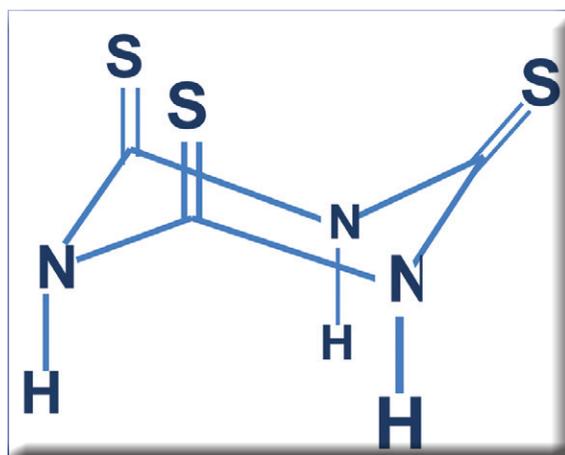


Abbildung 4: Polare Sessel-Struktur des Trimercaptotriazins in der Trithion-Form.

Abbildung 5: Elementar-Analyse von Trimercaptotriazin, H_3TMT .

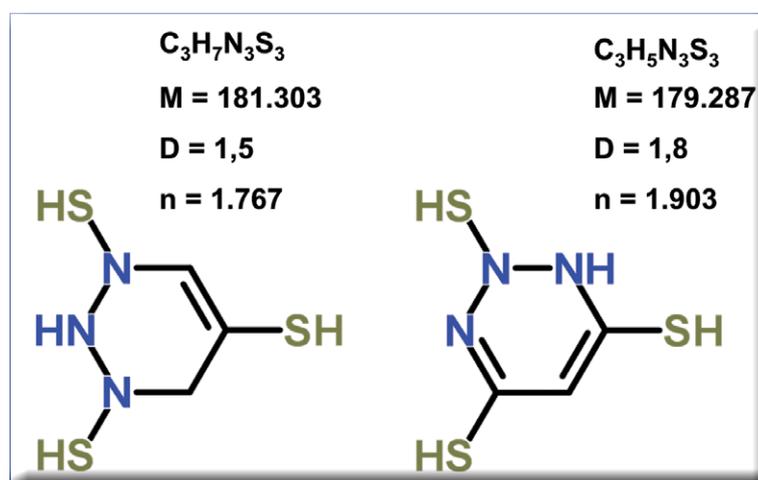
An der Sesselstruktur der Verbindung ist ersichtlich, das stark polare Lösungsmittel diese Struktur unterstützen (Abbildung 4). So kristallisiert H_3TMT aus verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichem Kristall-Habitus aus. Kristallisate aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, Aceton und Acetonitril zeigen sehr unterschiedliche Formen und Oberflächen-Strukturen [4].

Die Elementar-Analyse der Verbindung belegt den mit über 50 % hohen Anteil an Schwefel im Molekül (Abbildung 5).

Der guten Ordnung halber sei darauf hingewiesen, dass auch noch analoge Moleküle zum rotationssymmetrischen, aromatischen Trimercaptotriazin synthetisiert werden konnten (Abbildung 6). Von diesen analogen Ringverbindungen liegen auch Dichte und Brechungsindex vor.

Interessant ist der Dichte-Vergleich in Relation zum Molekulargewicht derivatisierter Triazine mit Trimercaptotriazin, H_3TMT , wie Triazin, Trifluortriazin, Trichlortriazin (Cyanurchlorid), Cyanursäure oder Melamin. Bis auf die Cyanursäure liegen die Dichten auf einer Geraden. Die deutlich abweichende Dichte der Cyanursäure

Abbildung 6: Analoge TMT-Strukturen und ihre Eigenschaften 1,3,5-Trimercapto-1-2-3-triazin und 2,4,6-trimercapto-1-2-3-triazin.



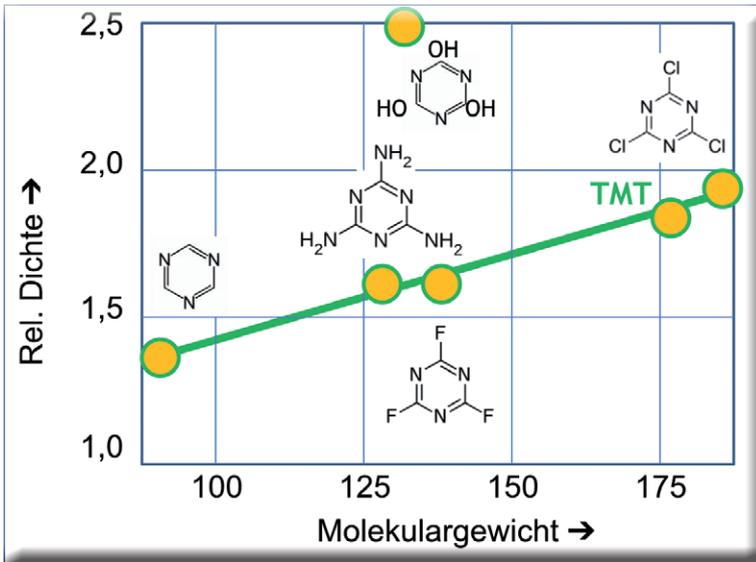


Abbildung 7: Dichte von Triazin und seinen Derivaten in Relation zum Molekulargewicht.

Abbildung 8: Struktur und Eigenschaften des Natrium-trimercaptotriazins (1,3,5-triazine-2,4,6-(1H,3H,5H)-trithion).

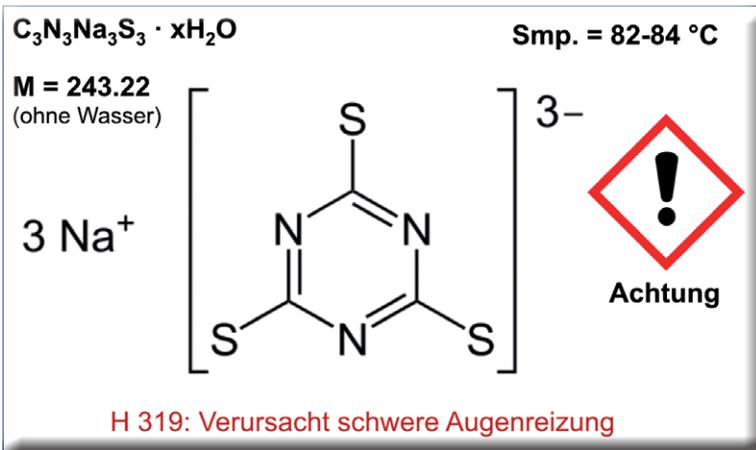
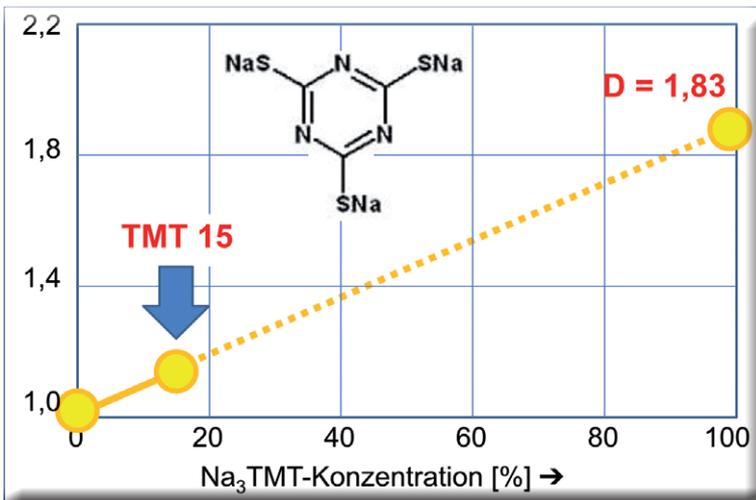


Abbildung 9: Extrapolation der Dichte der 15 %-igen TMT 15-Lösung auf die Dichte der reinen Verbindung.



lässt sich durch starke Wasserstoff-Brückenbildung mit entsprechenden Vernetzungen deuten (Abbildung 7).

Trinatrium-Trimercaptotriazin

Das Trimercapto-s-triazin-trinatriumsalz (Abbildung 8) kann durch Reaktion von Cyanurchlorid mit Natriumsulfid bei Temperaturen von 20 bis 70 °C im basischen Bereich direkt gewonnen werden [1]. Zur Anwendung in der Abwasser-Aufbereitung gelangt in der Regel eine 15 %-ige Lösung des Natriumsalzes, $Na_3S_3C_3N_3$, unter der Bezeichnung „TMT 15“. Diese leicht gelbliche Lösung riecht mit der Zeit zunehmend nach Schwefelwasserstoff.

Die 15-prozentige Lösung des 2,4,6-Trinatrium-Trimercaptotriazins, Na_3TMT , mit dem wasserfreien Molekulargewicht des reinen Stoffes von 243,22, hat eine Dichte von 1,12 g/cm³ bei einem pH-Wert von 12,3 (22,5 °C). Als reines 98 %-iges Handelsprodukt kommt die Verbindung mit bis zu etwa zehn Molekülen Kristallwasser in den Handel [5]. Gebräuchlich ist die Abkürzung „TMT 55“.

Die handelsübliche Konzentration des Na_3TMT von 15 Gew.-% lässt sich über die Dichte der Lösungen auch in niedrigere Konzentrationen verdünnen oder mit TMT 55 in höhere Konzentrationen überführen (Abbildung 9). Bedarfswise lässt sich auch der Brechungsindex n zur Bestimmung der Na_3TMT -Konzentrationen heranziehen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 82-84 °C, die Wasser-Gefährdungsklasse bei WGK = 2 [6].

Ein ausführliches, von der Europäischen Chemikalienagentur, ECHA, im Rahmen der REACH-Erhebung genehmigtes Sicherheitsdatenblatt, SDB, liegt vor, aus dem weitere, spezielle Fakten zur Lösung sowie zur reinen Verbindung ersichtlich sind [7].

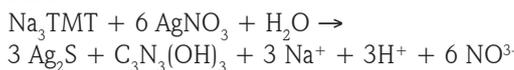
Trinatrium-Trimercaptotriazin in der Abwasser-Aufbereitung

Das Organosulfid TMT 15 reagiert mit Schwermetallen wie z.B. Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Silber zu sehr stabilen, nahezu unlöslichen Schwermetall-TMT-Verbindungen, wie die Hersteller-Beschreibung verspricht. Durch die Zugabe von geringen Mengen an TMT 15 werden auch dann gute Ergebnisse erzielt, wenn die Hydroxid-Fällung keine oder eine nur unzureichende Wirkung zeigt. Üblicherweise wird TMT 15 im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich angewendet. Es bildet sich ein Feststoff, der leicht abgetrennt werden kann.

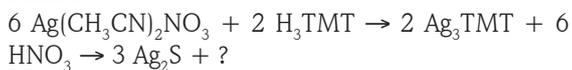
Die handelsübliche 15 %-ige Na_3TMT -Lösung ist weltweit in mehreren hundert Abwasser-Behandlungsanlagen im Einsatz.

Daneben hilft TMT 15 auch in den alkalischen Wäschern von Verbrennungsanlagen, die Quecksilber-Emission im Reingas zu verringern. Das Quecksilber soll dabei im Wäscher als Hg-TMT-Verbindung gebunden und somit die Reduktion zu leicht flüchtigem, metallischem Hg verhindern [8].

Ob diese Reaktion wirklich quantitativ zur Mercaptan-Verbindung abläuft, ist angesichts des geringen Löslichkeits-Produktes von HgS von $2 \cdot 10^{-32}$ zumindest fraglich. Fest steht, belegt durch mehrere Aufarbeitungs-Versuche, dass Silberlösungen, etwa aus Foto- und Galvanik-Abwässern nicht mit TMT 15 alleine das gelbe Tri-Silber-TMT, sondern mit der Zeit mehr und mehr das äußerst schwer lösliche Silbersulfid, Ag_2S , bildet. Das zeigt sich deutlich an der Farbänderung über olive Farbtöne zum Schwarzen hin. Silbersulfid hat ein Löslichkeitsprodukt von $6 \cdot 10^{-30}$ [9]. Vermutlich bleibt dann der Triazin-Körper als Natriumsalz der Cyanursäure in dem Filtrat:



Relativ schnell verläuft die Silbersulfid-Bildung in Lösungen von Acetonitril, wo die Gelbfärbung des Niederschlages nur für Sekunden erhalten bleibt:



Interessant wäre es schon zu untersuchen, welche Substitutionen am TMT vor sich gehen, wenn dem Molekül der Schwefel durch das Silber entrissen wird.

Die Literatur beschreibt Untersuchungen, nach denen sich die zweiwertigen Schwermetalle im Verhältnis 3:2 an das TMT binden [10].

Befunde liegen auch zur Struktur der Kupfer-TMT-Verbindung vor. Denn die Kupfer-Fällung aus ammoniakalischen Lösungen zählt zu den favorisierten Einsatz-Gebieten des TMT 15. Das liegt besonders darin, dass die Kupfer-TMT-Verbindung $\text{Cu}_3(\text{TMT})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ stabiler und schwerer löslich ist, als die Alternativen $\text{Cu}(\text{H}_2\text{TMT})_2$, $\text{Cu}(\text{HTMT}) \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ oder CuS . Das Löslichkeits-Produkt des Kupfer-TMT-Dihydrats wurde zu $\text{LP} = 2,11 \cdot 10^{-46}$ ermittelt [11].

Das Löslichkeits-Produkt von Kupfersulfid liegt mit $6 \cdot 10^{-16}$ im Vergleich zu den Silber- und Quecksilber-Sulfiden deutlich höher. Aus industriellen Abwässern lässt sich das Kupfer daher auch zu über 99,9 % abtrennen und zurückgewinnen.

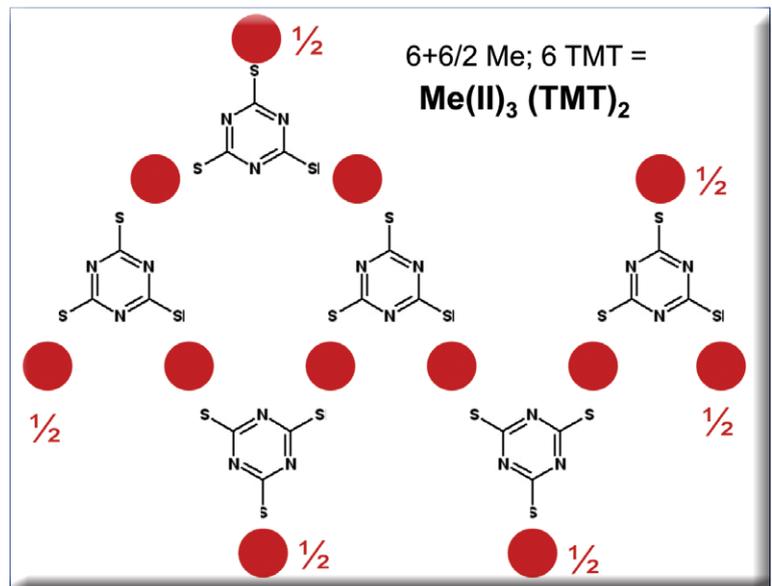


Abbildung 10: Struktur-Möglichkeit der Metall(II)-TMT-Niederschläge.

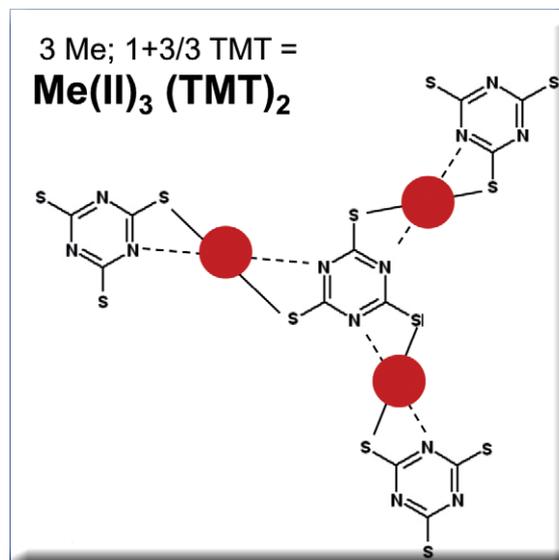


Abbildung 11: Metall(II)-TMT-Struktur unter Berücksichtigung innerer Koordination.

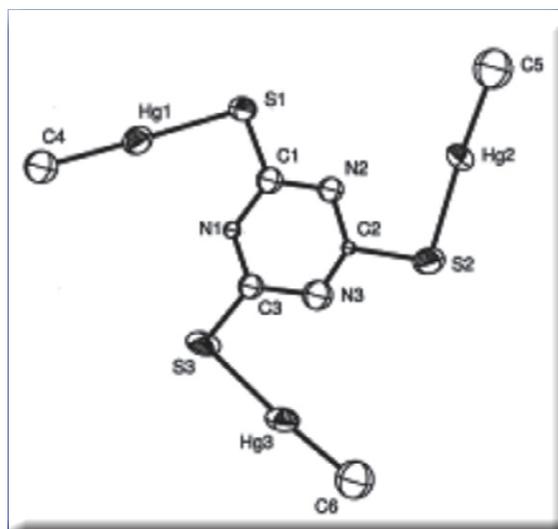


Abbildung 12: Röntgen-Strukturanalyse der 2,4,6-Trimercaptotriazin-methylquecksilber-Verbindung.

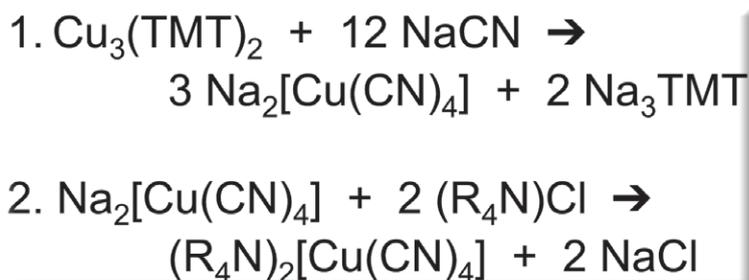
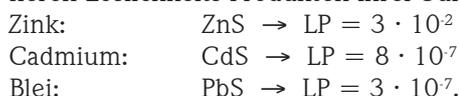


Abbildung 13: Rückgewinnungs-Prinzip von Trimercaptotriazin aus entsprechenden Metall-Fällungen.

Analog stabile TMT-Verbindungen liefern die zweiwertigen Schwermetalle mit ähnlich höheren Löslichkeits-Produkten ihrer Sulfide, wie:



Stabilitäts-Untersuchungen zu den Zink-, Cadmium- und Blei-TMT-Verbindungen zeigen die höchste Stabilität bei einem pH-Wert von 3. Amorphe Fällungsprodukte gehen unter diesen Bedingungen im Zeitraum von 100 Tagen in kristalline Verbindungen über [12].

Wenn auch einige Molekülstruktur-Vorschläge zu den Metall-TMT-Komplexen vorliegen, wie sie aus spektroskopischen Untersuchungen möglich wären, mangelt es an Kristall-Strukturen-Bestimmungen zur Ermittlung der räumlichen Anordnungen in der zugänglichen Literatur.

Spekulativ wären die in Abbildungen 10 und 11 dargestellten Struktur-Vorschläge möglich, bei denen das TMT-Molekül mit den Metallen als Netzwerk oder als Chelat denkbar ist.

Sonstige Trimercaptotriazin-Verbindungen

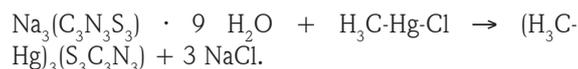
Systematische Untersuchungen am 2,4,6-Trimercapto-1,3,5-triazin weisen noch viele Lücken auf:

So fehlen beispielsweise Parameter der leicht zugänglichen Alkali- und Erdalkalimetalle-TMT-Verbindungen vom Typ $\text{M(I)}_3\text{TMT}$ oder $\text{M(II)}_3(\text{TMT})_2$. Auch über die entsprechenden Ammonium-Verbindungen gibt die Literatur wenig Auskunft. Dabei wären auch Untersuchungen zu den organischen Ammonium-Verbindungen reizvoll, wie sie z. B. die Reihe der quartären Ammonium-Kationen bietet.

Eine weitere Frage wäre nach der Möglichkeit einer Mercaptanisierung durch TMT nach der formalen Gleichung:



Dagegen wurde die Reaktion von Natrium-trimercaptotriazin mit Methylquecksilberchlorid relativ ausführlich untersucht [12]:



Molekül- und Kristallstruktur weisen diskrete Produktmolekül-Einheiten auf, in denen das Methylquecksilberlinear am Schwefel hängt (Abbildung 12).

TMT- und Metall-Recycling

Da das Haupteinsatzgebiet in der technischen Verwendung von Trinatrium-TMT als Feststoff oder 15-%ige Lösung in der Fällung bestimmter Schwermetalle, im Besonderen mit Kupfer, Cadmium, Blei und Zink in der Form $\text{M}_3(\text{S}_3\text{C}_3\text{N}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ liegt, ließe sich überlegen, ob eine Rückgewinnung des TMT, wie auch des gefällten Schwermetalls in einzelnen Fällen wirtschaftlich oder um Umweltschäden zu verringern lohnt.

Für den Kupfer-Niederschlag, $\text{Cu}_3(\text{TMT})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigte sich mit einer Stabilitätskonstante von $2.11 \cdot 10^{-46}$, dass er eine höhere Stabilität aufweist als die vergleichbaren Derivate $\text{Cu}(\text{H}_2\text{TMT})_2$, $\text{Cu}(\text{HTMT}) \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ oder CuS [11].

Immerhin vermögen starke Komplexbildner, wie das Cyanid, oder starke Chelate das Metall noch eher an sich zu binden [14]. Auf diese Weise lässt sich das Metall umkomplexieren und das TMT als Na_3TMT freisetzen (Abbildung 13). Die Metallkomplexe oder Chelate sind entweder mit Tetraalkylammonium-Kationen fällbar, in organische Lösungsmittel extrahierbar oder an Aktivkohle adsorbierbar. Auch die Schwerlöslichkeit des H_3TMT in sauren Lösungen kann zur Abtrennung nach der Umkomplexierung genutzt werden.

CLB

Literatur

- [1] EP0305662: „Trinatriumsalz des 2,4,6-Trimercapto-s-triazin-nonahydrats und Verfahren zur Herstellung“ (Angemeldet am 15.06.1988; veröffentlicht: 04.11.1993) Anmelder: Degussa, Erfinder: K.-L.Weber, E. Van Raemdonck, K. Stützel, M. Vingehoets.
- [2] <https://de.wikipedia.org/wiki/Trimercapto-s-triazin-trinatriumsalz>

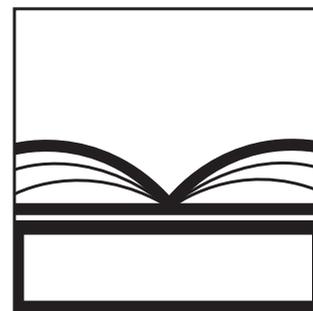
- [3] "Method for the production of 2, 4, 6-trimercapto-1, 3, 5-triazine" EP 1910318 B1, Evonik Degussa GmbH (Priorität: 04.08. 2005; veröffentlicht: 12.12.2012); Erfinder: P. Werle, M. Trageser, M. Beck
- [4] Hasenpusch, W., „Die Kristalle des Trimercaptotriazins“, Mikroskopie 1 (2018) 18-24
- [5] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/382922?lang=de®ion=DE>
- [6] Anhang 2 der Verwaltungsvorschrift wassergefährdender Stoffe, VwVwS
- [7] <http://apps.wku.edu/sds/uploads/docs/6533.pdf>, Evonik (2011) 12 S.
- [8] <http://www.tmt15.com/product/tmt15/de/ueber/schwermetall-Faellung/Pages/default.aspx>
- [9] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (1998)
- [10] Chudy J. C. u. J. A. W. Dalziel, J. inorg. nucl. Chem., 37 (1975) 2459
- [11] Dongmei, L., L. Yunbai, Y. Ping and Ch. Zhigang, "Chemistry of copper trimercaptotriazine (TMT) compounds and removal of copper from copper-ammine species by TMT", Applied Organometallic Chemistry 20/4 (2006) 246–253
- [12] Matlock M., Henke K., Atwood D., Robertson D., "Aqueous leaching properties and environmental implications of cadmium, lead and zinc trimercaptotriazine (TMT) compounds", Water Res. 35(15) (2001) 3649-3655.
- [13] Cecconi, F., C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, "Organomercury derivatives of the 2,4,6-trimercaptotriazine (H3TMT). X-ray crystal structure of (HgMe)3(TMT)", J. Organomet. Chem., 645/1–2 (2002)101–104
- [14] Hasenpusch, W., „Verfahren zur Wiedergewinnung von Trimercaptotriazin aus Metall-trimercaptotriazin-Niederschlägen“, DE4221809C1 10.02.1994(Degussa AG)

Kai Ortlieb

Buchbinderei

Bildeinrahmungen

Meisterbetrieb



Wieblinger Straße 21 · 69214 Eppelheim
Telefon/Fax (0 62 21) 76 94 21

- Einbände für Fachzeitschriften
- Reparaturen/Restaurierungen alter Bücher
- Bildeinrahmungen, Passepartouts
- Kassetten, Schachteln, Schubert etc.

www.ortlieb-buchbinderei.de