

## Poly(hydroxycarboxylate) — ihre Herstellung und ihre Eigenschaften als Komplexbildner mit Metallionen\*

Von

H. Haschke

Aus der „Forschung Chemie-Polymer“ der Firma Degussa — Deutsche Gold-  
und Silberscheideanstalt vorm. Rössler —, Frankfurt a. Main

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. April 1971)

### *Polyhydroxycarboxylates, Preparation and Properties as Sequestering Agents for Metal Ions*

Salts of acrolein—acrylic acid copolymers undergo *Cannizzaro* reaction already in aqueous medium; under these conditions, for certain types of them it is possible to reach almost complete reaction. Using this reaction, polyelectrolytes of the group of poly(hydroxycarboxylic-acids) and their alkali salts respectively, were prepared. The products act as sequestering agents for metal ions. Depending on the carboxylate: hydroxyl-number ratio and on the chemical structure as a consequence of the production process, the polymers form metal ion complexes of different stability. As to the complexes with  $\text{Ca}^{++}$ -ions, more detailed investigations show the stability constants of these complexes going through maxima with rising values of the carboxylate: hydroxyl-ratio.

An Acrolein—Acrylsäure-Copolymerisaten ist bereits in wäßr. Medium *Cannizzaro*-Reaktion zu Poly(hydroxycarboxylaten) möglich; dabei sind an bestimmten Typen sogar Reaktionsabläufe bis zum praktisch vollständigen, stöchiometrischen Umsatz erreichbar. Auf diesem Wege wurden Polyelektrolyte vom Typ der Poly(hydroxycarbonsäuren) bzw. deren Alkalisalzen hergestellt. Die Produkte bilden Komplexe mit Metallionen, deren Stabilität vom Zahlenverhältnis Carboxylat: Hydroxyl-Gruppen sowie von der herstellungsbedingten Struktur der Polymeren abhängt. Eingehendere Messungen an den  $\text{Ca}^{++}$ -Komplexen zeigen, daß mit steigendem Verhältnis Carboxylat: Hydroxyl Maxima der Komplexstabilitätskonstanten durchlaufen werden.

Aus den Arbeiten von R. C. Schulz, E. Müller und W. Kern<sup>1</sup>, Schulz<sup>2</sup>, Schulz, Kovacs und Kern<sup>3</sup> ist bekannt, daß Polyacroleine unter

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

bestimmten Bedingungen bei Einwirkung von Alkalien unter Bildung von Poly(hydroxycarboxylaten) der *Cannizzaro*-Reaktion unterliegen. Diese Reaktion läßt sich gegebenenfalls auch unter gleichzeitiger Aldolkondensation mit Formaldehyd ausführen.

Die hohe Bereitschaft der Polyacroleine, schon unter relativ milden Bedingungen dieser Reaktion zugänglich zu sein, führen *Schulz*, *Müller* und *Kern*<sup>1</sup> auf das Vorliegen benachbarter aldehydischer (s. unten) Gruppen zurück. Dadurch soll eine besondere Begünstigung des zur *Cannizzaro*-Reaktion notwendigen, an aldehydischen Gruppen bimolekularen Übergangskomplexes gegeben sein. Im Einklang mit diesen Vorstellungen<sup>4</sup> bzw. mit den Überlegungen von *Flory*<sup>5</sup> sind dabei aber aus statistischen Gründen nur Umsätze bis zu höchstens 81,6% d. Th. möglich.

Über die Wechselwirkung von Polyacroleinen bzw. deren Derivaten mit Metallionen unter Bildung schwer wasserlöslicher Niederschläge wurde von *Andreeva* et al.<sup>6</sup> berichtet. Die Komplexbildung polymerer Mono- und Dicarbonsäuren mit Metallionen andererseits war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>7, 8</sup>. Danach handelt es sich bei dieser Art „Komplexbildung“ um vorwiegend elektrostatische Ion—Polyelektrolyt-Wechselwirkungen, die insbesondere im Falle der Polyelektrolyte mit nicht benachbarten Carboxylatgruppen, wie Polyacrylate, mit mehrwertigen Metallionen durch elektrostatische Vernetzung zur Bildung schwer wasserlöslicher, voluminöser Niederschläge führen<sup>9, 10</sup>. Es schien daher interessant, das Verhalten von Poly(hydroxycarboxylaten) gegenüber Metallionen, insbesondere im Hinblick auf die Bildung von Komplexen größerer Wasserlöslichkeit, zu prüfen.

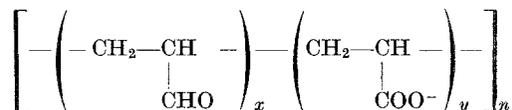
## Ergebnisse

### *Die Herstellung der Poly(hydroxycarboxylate); Cannizzaro-Reaktion an Poly(aldehydocarboxylaten)*

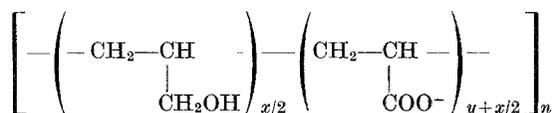
Die als Ausgangsprodukte verwendeten Poly(aldehydocarbonsäuren) (*PACH*) bzw. Poly(aldehydocarboxylate) wurden durch oxidative Homopolymerisation von Acrolein, oder durch (oxidative) Copolymerisation von Acrolein und Acrylsäure hergestellt (vgl. Exper. Teil). Um Poly(hydroxycarboxylate) (*POC*) mit stark variierendem Carboxylat : Hydroxyl-Verhältnis zu erhalten, wurde die *Cannizzaro*-Reaktion an Poly(aldehydocarboxylaten) mit unterschiedlichen Zahlenverhältnissen an Acrolein- bzw. Acrylsäure-Bausteinen untersucht.

Da diese Produkte im Vergleich mit den reinen Polyacroleinen eine um so geringere Anzahl benachbarter aldehydischer Gruppen besitzen, je höher ihr Carboxyl-Gehalt ist, war nach *Schulz*<sup>1, 4</sup> zu erwarten, daß die *Cannizzaro*-Reaktion an solchen Poly(aldehydocarboxylaten) (*PAC*-Salzen) nur bis zu Umsätzen unter 81,6% der Theorie durchführbar ist (im Grenzfall eines reinen Blockpolymerisates  $A \dots A-B \dots B$  bis zu maximal 81,6% d. Th.).

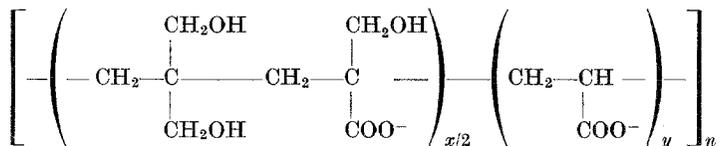
Schreibt man die Ausgangs-Poly(aldehydocarboxylate) formal, d. h. ohne Aussage über die Abfolge der Formeleinheiten, über die Hydrat- bzw. Dihydropyran-Struktur der aldehydischen Bausteine entsprechend den Befunden von *Schulz*<sup>11</sup> und ohne Berücksichtigung ggf. vorhandener Anteile an Acrolein-C—O-Polymerisat,



mit  $x + y = 1$  ( $x = \text{Grd-Mol}\% \text{CHO}/100$  und  $y = \text{Grd-Mol}\% \text{COO}^-/100$ \*) und  $n = \bar{P}$  (mittlerer Polymerisationsgrad); so ergibt sich für die daraus im theoretischen Grenzfall des vollständigen (stöchiometrischen) *Cannizzaro*-Umsatzes zu erwartenden Poly(hydroxycarboxylate) das formale Formelbild:



Im Falle der gleichzeitigen Aldolkondensation mit Formaldehyd kommt man — vollständigen Umsatz bei der Aldolkondensation und dann bei der *Cannizzaro*-Reaktion vorausgesetzt (vgl. *Schulz*<sup>3</sup>) — formal zu:



Dabei hatten die bei der vorliegenden Arbeit untersuchten Produkte  $\text{COO}^- : \text{OH}$ -Verhältnisse von etwa 0,3 bis 9 und mittlere Polymerisationsgrade (Viskositätsmittel) von etwa 10 bis 2000.

*Die Umsätze bei der Cannizzaro-Reaktion an Poly(aldehydocarboxylaten)*

Wurde die *Cannizzaro*-Reaktion an solchen Poly(aldehydocarboxylaten) ausgeführt, die auf Grund geringerer Carboxylatgehalte (wesentlich unter 50 Grd-Mol%) oder auf Grund von Vernetzungen im wäßrigen Reaktionsmedium bei den Reaktionsbedingungen (vgl. Beispiele) nur geringe Löslichkeiten besitzen, so konnte eine den obigen Überlegungen entsprechende Umsatzbegrenzung gefunden werden. Ein entsprechender typischer Reaktionsverlauf ist in Vers. 1 wiedergegeben:

\* Grd-Mol% bedeuten Grund-Mol-Prozente nach *Trommsdorff*<sup>12</sup>.

## Versuch 1

*Cannizzaro*-Reaktion an einem *PAC*-Na-Salz, hergestellt durch oxidative Homopolymerisation von Acrolein zu einer *PACH* und nachfolgende Neutralisation mit der stöchiometrischen Menge wäßr. 45proz. NaOH. Die *PACH* ist charakterisiert durch folgende Daten:

$$\bar{P} = 320 (\bar{M} = 18\,500).$$

COOH-Gehalt: 25,4 Grd-Mol%.

CHO-Gehalt: 56,9 Grd-Mol%.

(Rest auf 100 Grd-Mol% sind acetal. Bausteine, entstanden durch C—O-Polymerisation des Acroleins.)

Reaktionstemperatur: 18—22 °C.

Ausgangskonzentration: 0,87 Mole Carbonylgruppen pro Liter Lösung.

(Zu Reaktionsbeginn gut rührbare Polymersuspension.) Umsatz durch allmähliche Zugabe gemessener Mengen 45proz. wäßr. NaOH-Lösung.

Reaktionszeit	„ <i>Cann.</i> -Umsatz“, (% d. Th.)	COO <sup>-</sup> -Geh. <sub>gem.</sub> (Grd-Mol%)	OH-Geh. <sub>ber.</sub> (Grd-Mol%)
0 Min.	0,0	25,4	1,0
30 Min.	6,4	27,2	1,8
90 Min.	10,4	28,3	2,9
150 Min.	20,4	31,1	5,7
180 Min.	23,8	32,2	6,8
255 Min.	31,1	34,3	8,9
315 Min.	36,8	35,8	10,4
375 Min.	37,4	36,0	10,6
1 Tag	56,9	41,4	16,0
2 Tage	56,9	41,4	16,0

„*Cann.*-Umsatz“ = Umsatz bei der *Cannizzaro*-Reaktion; gem. = gemessener Wert; ber. = berechneter Wert.

Ein wesentlich anderes Reaktionsverhalten wurde jedoch an den *PAC* beobachtet, die hohen Carboxylat-Gehalt bzw. unter den Bedingungen der *Cannizzaro*-Reaktion gute Wasserlöslichkeiten aufweisen. An solchen Produkten sind bei der *Cannizzaro*-Reaktion auch Umsätze zu erreichen, die nicht nur an die 81,6%-Grenze herankommen, sondern sie sogar auch überschreiten können (Vers. 2 und 3).

## Versuch 2

*Cannizzaro*-Reaktion an einem *PAC*-Na-Salz, hergestellt durch oxidative Copolymerisation von Acrolein und Acrylsäure zu einer *PACH* und nachfolgende Neutralisation mit der stöchiometrischen Menge 45proz. wäßr. NaOH. Die *PACH* ist charakterisiert durch die folgenden Daten:

$$\bar{P} = 100 (\bar{M} = 6800).$$

COOH-Gehalt: 74,1 Grd-Mol%.

CHO-Gehalt: 20,5 Grd-Mol%.

(Rest auf 100 Grd-Mol% sind acetal. Bausteine, entstanden durch C—O-Polymerisation des Acroleins.)

Reaktionstemperatur: 25—30 °C.

Anfangskonzentration: 0,69 Mol Carbonylgruppen pro Liter Lösung.

Umsatz mit 45proz., wäßr. NaOH.

Reaktionszeit	„Cann.-Umsatz“, (% d. Th.)	COO <sup>-</sup> -Geh. <sub>gem.</sub> (Grd-Mol%)	OH-Geh. <sub>ber.</sub> (Grd-Mol%)
0 Min.	38,5*	77,9	3,8 <sub>5</sub>
50 Min.	65,5	80,8	6,7
95 Min.	66,5	80,9	6,8
140 Min.	68,9	81,2	7,1
155 Min.	72,2	81,5	7,4
1 Tag	83,1	82,6	8,5
2 Tage	96,0	83,9	9,8

### Versuch 3

*Cannizzaro*-Reaktion an einem *PAC*-Na-Salz, wie in Vers. 2 beschrieben, jedoch unter Zudosierung der NaOH-Gesamtmenge innerhalb kürzerer Zeit:

Reaktionszeit	„Cann.-Umsatz“, (% d. Th.)	COO <sup>-</sup> -Gef. <sub>gem.</sub> (Grd-Mol%)	OH-Geh. <sub>ber.</sub> (Grd-Mol%)
0 Min.	50,6*	79,3	5,2
58 Min.	75,4	81,7	7,7
78 Min.	76,1	81,9	7,8
118 Min.	85,2	82,9	8,8
1 Tag	99,2**	84,3	10,2
2 Tage	99,3**	84,3 <sub>3</sub>	10,2 <sub>3</sub>

Die von *Schulz* angegebene Umsatzbeschränkung der *Cannizzaro*-Reaktion an den schwerlöslichen Polyaldehyden — und damit entsprechend auch an den „schwer-löslichen“, vorwiegend aldehydischen Polyaldehydocarboxylaten — ist im praktisch ausschließlichen Ablauf intramolekularer Reaktionen zwischen benachbarten Gruppen begründet. Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse bei der Reaktion an „leicht-löslichen“ *PAC* müssen daher bei diesen Verbindungen auch intermolekulare Reaktionen oder intramolekulare Reaktionen zwischen voneinander in den Polymerenmolekülen entfernteren aldehydischen

\* Für die angegebenen Beispiele wurde der „Beginn der *Cannizzaro*-Reaktionszeit“ mit dem Erreichen des pH-Wertes 7 in der Reaktionsmischung angenommen. Infolge von Inhomogenitäten in der Reaktionsmischung, bedingt durch die Verwendung relativ starker NaOH-Lösung bzw. durch kurze Neutralisationszeit treten bereits während der Neutralisation der *PACH* zu den entsprechenden *PACNa* nicht unbeträchtliche *Cannizzaro*-Umsätze auf.

\*\* Weder mit chemischen Methoden (Reaktion mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in Pyridin oder *Bradys* Reagens) noch mit phys.-chem. Methoden (Polarographie) konnten an den Reaktionsprodukten unumgesetzte aldehydische Gruppen nachgewiesen werden.

Gruppen in Gegenwart von Alkali eine gewisse Rolle spielen. Es war daher von Interesse, das kinetische Verhalten der beiden *PAC*-Typen bei der *Cannizzaro*-Reaktion durch Einwirkung von Alkali in wäßr. Medium näher zu untersuchen.

*Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Cannizzaro-Reaktion... an „leicht-löslichen“ bzw. „schwer-löslichen“ Poly(aldehydocarboxylaten)*

Zum Vergleich des kinetischen Verhaltens „leicht-löslicher“ und „schwer-löslicher“ *PAC* wurden unter Zugrundelegung eines Geschwindigkeitsgesetzes 3. Ordnung entsprechend



also

$$-\frac{dc_{\text{CO}}}{dt} = k \cdot c_{\text{CO}}^2 \cdot c_{\text{OH}^-} \quad (1)$$

$c_{\text{CO}}$  = Carbonylkonzentration;  $c_{\text{OH}^-}$  = Konz. an  $\text{OH}^-$ -Ionen;  $t$  = Reaktionszeit.

die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten für die *Cannizzaro*-Reaktion an derartigen Verbindungen näherungsweise bestimmt. Dafür wurde der zeitliche pH-Verlauf in entsprechenden Reaktionsmischungen nach einmaliger Alkalizugabe gemessen. Unter Verwendung einer genäherten Integration der oben genannten Geschwindigkeitsbeziehung wurden daraus die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten ermittelt:

Setzt man  $x$  als „Reaktionsfortschritt“ in  $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , so folgt aus (1) unter Vernachlässigung von  $x$  gegenüber  ${}_0c_{\text{CO}}$  (der Anfangs-Carbonylkonzentration; entsprechend der Voraussetzung der kleinen Umsätze, also unter der Bedingung, daß  ${}_0c_{\text{CO}} \gg x$  ist):

$$\frac{dx}{({}_0c_{\text{OH}^-} - x)} = k \cdot {}_0c_{\text{CO}}^2 \cdot dt \quad (2)$$

${}_0c_{\text{OH}^-}$  = Anfangs- $\text{OH}^-$ -Konzentration.

Daraus erhält man durch Integration die vereinfachte Beziehung:

$$c_{\text{OH}^-}(t) = {}_0c_{\text{OH}^-} \cdot e^{-k \cdot {}_0c_{\text{CO}}^2 \cdot t} \quad (3)$$

bzw. in logarithmierter Form zur direkten Bestimmung von  $k$ :

$$k = \frac{{}_0\text{pH} - {}_t\text{pH}}{0,4343 \cdot {}_0c_{\text{CO}}^2 \cdot t} \quad (4)$$

Entsprechend dieser Beziehung wurden an verschiedenen „leicht-löslichen“ bzw. „schwer-löslichen“ Poly(aldehydocarboxylaten) die

(scheinbaren) Reaktions-Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bestimmt (Tab. 1).

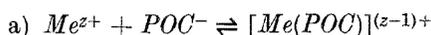
Tabelle 1.  $k$ -Werte für die *Cannizzaro*-Reaktion an *PAC*

$\bar{P}$	Poly(aldehydocarboxylat)		Wasserlöslich- keit der <i>PACNa</i> unter Reaktions- bedingungen	$k$ -Wert, $\text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{h}^{-1}$
	COO <sup>-</sup> -Gehalt, Grd-Mol%	CO-Gehalt Grd-Mol%		
100	74,1	20,5	+	54,0
4,5	61,0	24,9	+	56,2
10	75,3	21,4	+	55,6
420	10,0	90,0	—	4,1

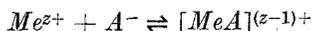
Die Daten weisen darauf hin, daß allgemein bei der *Cannizzaro*-Reaktion an „schwer-löslichen“ *PAC* der Reaktionsablauf tatsächlich stark behindert ist bzw. durch vorgelagerte langsame, geschwindigkeitsbestimmende Schritte (z. B. Diffusionseffekte) verzögert wird.

#### *Die Wechselwirkung der Poly(hydroxycarboxylate) mit Kationen*

Zur Untersuchung der Wechselwirkung der im vorhergehenden Absatz beschriebenen Poly(hydroxycarboxylate) mit Kationen wurden Reaktionsgleichgewichte der Art



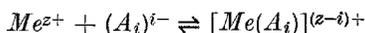
bzw. allgemein



oder



bzw. allgemein



untersucht. Dabei soll  $Me^{z+}$  ein Metallion der positiven Ladungszahl  $z$  bedeuten, und  $POC^{-}$  bzw.  $PODC^{--}$  für einen eine bzw. zwei Carboxylatgruppen tragenden Poly(hydroxycarboxylat)-Kettenabschnitt stehen. Diese Art der Beschreibung der Reaktionsgleichgewichte wurde gewählt, um einen unmittelbaren Vergleich der damit erhaltenen „Gleichgewichtskonstanten“ mit den Komplexstabilitätskonstanten der Metallion-Komplexe bekannter Komplexbildner zu ermöglichen. Während die Beschreibung nach a) bei Kenntnis der entsprechenden Säuredissoziationskonstanten des Komplexbildners direkt mit den Angaben gemäß der nach *Gregor*, *Luttiger* und *Loebl*<sup>10</sup> modifizierten *Bjerrumschen*<sup>13</sup>

Methode in Relation zu setzen ist, sind nach b) dazu gewisse Umformungen nötig:

Wenn die der Reaktionsgleichgewichtsbeschreibung nach b) entsprechende Gleichgewichtsbeziehung (für genügend ideale Lösungen unter Näherung des Quotienten der Aktivitätskoeffizienten  $\approx 1$ ) angeschrieben wird als

$$\frac{\{[Me(A_i)]^{(z-i)+}\}}{\{Me^{z+}\} \{A_i\}^{i-}} = K_{\text{stab}} \quad (5)$$

im Vergleich mit der nach *Gregor et al.*<sup>10</sup> modifizierten *Bjerrumschen* Form:

$$B_i = \frac{\{[MeA_i]^{(z-i)+}\} \{H^+\}^i}{\{Me^{z+}\} \{HA\}^i} = \prod_{j=1}^i b_j = \prod_{j=1}^i \frac{\{[MeA_j]^{(z-j)+}\} \{H^+\}}{\{[MeA_{j-1}]^{(z-j+1)+}\} \{HA\}} \quad (6)$$

so gilt gemäß den oben erläuterten Definitionen

$$\{[MeA_i]^{(z-i)+}\} = \{[Me(A_i)]^{(z-i)+}\} \quad (7)$$

$$\{A_i\}^{i-} = \{A^-\} 1/i \quad (8)$$

Unter der Voraussetzung, daß für den Polyelektrolyt-Komplexbildner näherungsweise eine scheinbare mittlere „Säuredissoziationskonstante“ ( $aK_s$ ) angegeben werden kann<sup>10, 14</sup>, läßt sich dann schreiben

$$\{H^+\} \left( \frac{\{A^-\}}{\{HA\}} \right)^n = aK_s \quad (9)$$

und man erhält als einfache Beziehung zwischen den beiden Komplexstabilitätskonstanten

$$\lg B_i = \lg K_{\text{stab}} - \lg i - (i-1) \cdot \lg \{A^-\} + (i/n) \cdot \lg aK_s - i \cdot (1-1/n) \cdot \text{pH} \quad (10)$$

Um eine entsprechende Umrechnung der beiden Angaben ineinander nach (10) zu ermöglichen, sind bei allen im Laufe der vorliegenden Untersuchungen angegebenen Komplexstabilitäten neben den Werten der Ionenstärken, bei denen die Messungen erfolgten, auch die pH-Werte angegeben. Die zur Umrechnung erforderlichen Werte der scheinbaren, mittleren Säuredissoziationskonstanten wurden für eine Reihe verschiedener Produkte bestimmt.

*Die Bestimmung der scheinbaren, mittleren „Säuredissoziationskonstanten“ der Poly(hydroxycarboxylate)*

Durch Aufnahme elektrometrisch gemessener Titrationskurven an verd. Poly(hydroxycarbonsäure)-Lösungen konnten zumindest für die „löslichen“ Produkte Werte ihrer scheinbaren, mittleren Säuredissozia-

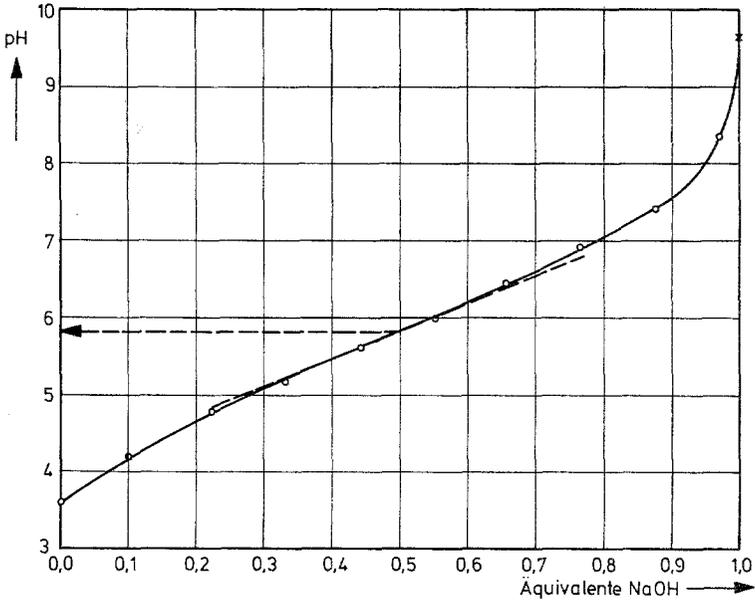


Abb. 1 a

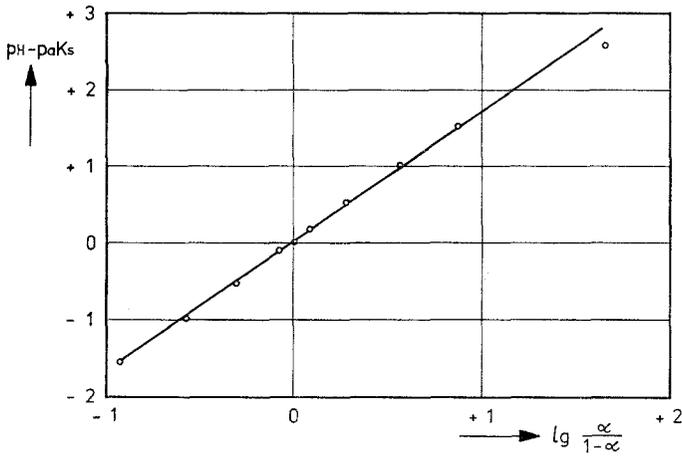


Abb. 1 b

Abb. 1. a) POCH-Titrationskurve ( $c = 5,9 \cdot 10^{-2}n$ ); b) Bestimmung von  $n$  für die Beziehung  $\text{pH} = \text{paKs} + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$  an einer POCH (bei  $c = 5,9 \cdot 10^{-2}$  Äqu.  $\cdot \text{l}^{-1}$ )

tionskonstanten erhalten werden. Arbeiten in verdünnter Lösung ist notwendig, da die freien Poly(hydroxycarbonsäuren) sehr stark zur Lactonisierung neigen und sich dieser Effekt um so stärker bemerkbar macht, je konzentriertere Lösungen man herstellt. Abb. 1 stellt die Titrationskurve einer solchen typischen Poly(hydroxycarbonsäure) ( $\text{COOH} : \text{OH} = 4,6$ ) dar.

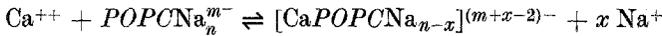
Aus diesen Messungen ergaben sich für die Poly(hydroxycarbonsäuren) in weiten Bereichen der  $\text{COOH} : \text{OH}$ -Verhältnisse und weitgehend unabhängig von deren Polymerisationsgraden ziemlich konstante  $p_aK_s$ -Werte zwischen 5,6 und 6,0.

Die Auftragungen der Werte  $\text{pH} - p_aK_s$  gegen  $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$  ergeben in Übereinstimmung mit den Befunden von *Katchalsky* et al.<sup>14</sup> in einem sehr weiten Bereich Gerade mit Anstiegen zwischen  $n = 1,2$  und  $n = 1,7$ . Als Beispiel ist in Abb. 1 b das der in Abb. 1 a dargestellten Titrationskurve entsprechende Diagramm wiedergegeben. Der daraus abzulesende Wert für den Anstieg  $n$  ergibt sich zu 1,68.

*Die Bestimmung der Zahl der bei der Komplexbildung mit  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen pro Metallion beanspruchten Elektrovalenzen (einfacher Fremdsalzeffekt)*

Um Hinweise auf die grundsätzliche Komplexformulierung der  $\text{POC}-\text{Ca}^{++}$ -Komplexe zu erhalten [unter den Bedingungen  $\text{pH} = 10,0$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ , Konzentration der freien  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen im Gleichgewicht:  $3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (zur Beschreibung der Meßmethodik vgl. Exper. Teil)] wurde versucht, die Anzahl der pro  $\text{Ca}^{++}$ -Ion vom  $\text{POC}$ -Molekül betätigten Elektrovalenzen zu bestimmen. Dazu wurde die Tatsache ausgenützt, daß entsprechend den Ergebnissen von *Huizenga*, *Grieger* und *Wall*<sup>15</sup> selbst die Alkalisalze von Polyacrylsäuren in wäßr. Lösung im allgem. nicht vollständig dissoziieren, was entsprechend auch für die analogen Polyelektrolyte des  $\text{POC}-\text{Na}$ -Typs zutreffen sollte. Infolgedessen tritt in einer Lösung, in der neben den zu komplexierenden  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen auch  $\text{Na}^+$ -Ionen enthalten sind, zusätzlich zum Fremdsalzeffekt infolge Veränderung der Aktivitätskoeffizienten auch ein „einfacher Fremdsalzeffekt“ in Form einer gewissen Konkurrenzreaktion ein. Mißt man daher die Lage des Komplexbildungsgleichgewichtes zwischen  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen und  $\text{POC}-\text{Na}$ -Salzen bei unterschiedlichen Konzentrationen zusätzlich zugegebener  $\text{Na}^+$ -Ionen, so kann tatsächlich ein entsprechender Einfluß der Alkaliionen beobachtet werden.

Schreibt man demnach allgemein die Komplexbildungsreaktion zwischen  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen und den Poly(hydroxycarboxylaten) entsprechend der oben genannten Formulierung b) als Reaktion zwischen  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{POPC}^{(n+m)-}$  bzw.  $\text{POPCNa}_n^{m-}$  (= Polyhydroxypolycarboxylat) an als



entsprechend der Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{\{[\text{CaPOPCNa}_{n-x}]^{(m+x-2)-}\} \{\text{Na}^+\}^x \cdot f_{\text{Kompl}} f_{\text{Na}^+}^x}{\{\text{Ca}^{++}\} \{\text{POPCNa}_n^{m-}\} \cdot f_{\text{Ca}^{++}} f_{\text{POPCNa}_n^{m-}}} = K_0 \quad (11)$$

bei der für sonst gleiche Bedingungen  $K_0$  eine echte thermodynamische Konstante darstellen müßte, dann gilt wieder unter Näherung des

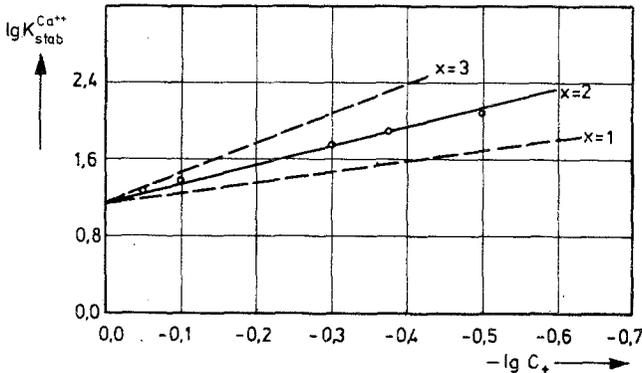


Abb. 2.  $\lg K_{\text{stab}} = f(C_+)$  für  $\text{POC-Ca}^{++}$ -Komplexe ( $T = 20^\circ\text{C}$ ; Fremdsalz:  $\text{NaCl}$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$ -Puffer  $\text{pH} = 10,0$ ;  $\text{POC}$ :  $\bar{P} = 120$ ;  $\text{COO}^-$ :  $\text{OH} = 2,5$ )

Aktivitätskoeffizienten-Quotienten durch 1, unter Vergleich mit der unter (5) gegebenen „Komplexstabilitätskonstanten“-Definition:

$$\lg K_{\text{stab}} = \lg K_0 - x \cdot \lg \{\text{Na}^+\} \quad (12)$$

Durch Auftragung der Logarithmen der für verschiedene  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen, aber unter sonst gleichen Bedingungen gemessenen „Komplexstabilitätskonstanten“ gegen den Ausdruck  $-\lg \{\text{Na}^+\}$  sollte man demnach Gerade erhalten, deren Anstieg den Wert  $x$ , also die Zahl der pro  $\text{Ca}^{++}$ -Ion vom Poly(hydroxycarboxylat) aus betätigten Elektrovalenzen, angibt. In Abb. 2 ist eine solche Meßreihe dargestellt; außerdem sind darin die entsprechenden theoretischen zu erwartenden Geraden für die Werte  $x = 1, 2$  und  $3$  eingezeichnet. (Die auf der Abszisse aufgetragenen Werte  $-\lg C_+$  entsprechen den Werten der Gesamt-Fremdsalz-Kation-Konzentration, enthalten also auch die Konzentrationsanteile, die aus dem zur Messung verwendeten Puffer stammen.)

Die oben gemachte Vereinfachung, den Aktivitätskoeffizienten-Quotienten gleich 1 zu setzen, ist nur dann zulässig, wenn nicht der genaue Wert dieses Quotienten wesentlich ist, sondern daß er sich im untersuchten Konzentrationsbereich nicht wesentlich mit der Ionenstärke ändert. Starke Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten-Quotienten

ten von der Ionenstärke würde bewirken, daß der Anstieg der Beziehung  $\lg K_{\text{stab}} = f(-\lg C_+)$  für Ionenstärken ungleich Null, nicht mehr identisch ist mit dem Wert  $x$ ; andererseits aber auch, daß die entsprechenden Meßpunkte stark von der „idealen Geraden“ abweichen. Dies trifft jedoch, wie aus Abb. 2 zu entnehmen, für den untersuchten Fall nicht zu.

Im untersuchten Konzentrationsbereich kann also nahezu vollständige Absättigung der beiden positiven Ladungen der  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen durch Elektrovalenzen von den polyelektrolytischen Poly(hydroxycarboxylaten) angenommen werden, die Beteiligung weiterer, möglicher Gegenionen (z. B. Chlorid) ist weitgehend ausgeschlossen.

*Die Komplexbildung mit  $\text{Ca}^{++}$  (Abhängigkeit der Komplexstabilität vom Zahlenverhältnis der Carboxylat : Hydroxyl-Gruppen der Polymeren)*

Bei der Messung der nach b) (S. 532) definierten Komplexstabilitäten der gut wasserlöslichen Komplexe von Poly(hydroxycarboxylaten) mit verschiedenen Metallionen, insbesondere  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen, für eine, hinsichtlich Herstellungsbedingungen, Polymerisationsgrad und Carboxylat : Hydroxyl-Verhältnis möglichst breit gestreute *POC*-Auswahl konnte deutliche Abhängigkeit der Komplexstabilitäten vom Carboxylat : Hydroxyl-Verhältnis, nicht aber vom Polymerisationsgrad der untersuchten Polymeren beobachtet werden. Dabei sind insbesondere zwei Effekte auffallend:

1. Die Stabilitäten der Komplexe von *POC* mit  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen durchlaufen in Abhängigkeit vom Carboxylat : Hydroxyl-Verhältnis mehr oder weniger stark ausgeprägte Maxima.

2. Der Abfall der Komplexstabilitäten nach Überschreiten dieser Maxima hängt stark von den Herstellungsbedingungen der untersuchten *POC* ab.

In Abb. 3 ist der Verlauf der dekadischen Logarithmen der Komplexstabilitätskonstanten von *POC*— $\text{Ca}^{++}$ -Komplexen in Abhängigkeit vom Carboxylat : Hydroxyl-Verhältnis der entsprechenden Poly(hydroxycarboxylat)-Komplexbildner dargestellt. Die beiden Kurven (Abb. 3) geben den Verlauf wieder für die extremen Produkttypen: Poly(hydroxycarboxylate) aus hochlöslichen, durch oxidative Polymerisation hergestellten *PAC* einerseits („*POC* aus oxidativen Lösungspolymerisaten“) und Poly(hydroxycarboxylate) aus einfachen „nichtoxidativen“ Acrolein-Homo- oder Acrolein-Acrylsäure-Copolymerisaten andererseits („*POC* aus Fällungspolymerisaten“).

Abb. 4 zeigt analog dazu den Verlauf der näherungsweise nach der Beziehung (10) unter Verwendung eines Parameters  $n = 1,4$  berechneten

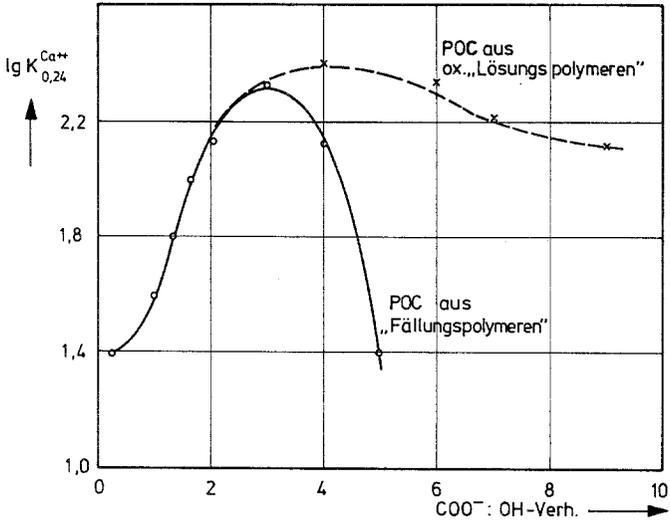


Abb. 3.  $\lg K$ -Werte für  $POC\text{-}Ca^{++}$ -Komplexe (für 20 °C, Ionenstärke 0,24;  $pH = 10,0$ )

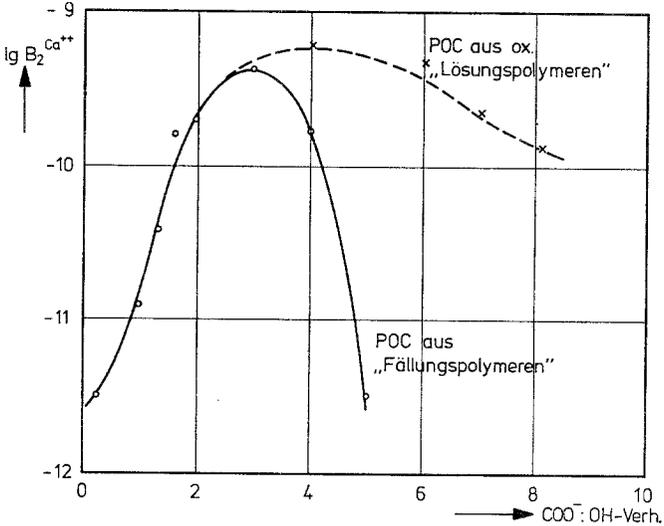


Abb. 4.  $\lg B_2$ -Werte für  $POC\text{-}Ca^{++}$ -Komplexe (für 20 °C, Ionenstärke 0,24; berechnet mit  $paK_s = 5,8$ )

$\lg B_2$ -Werte (vgl. auch Gustafson und Lirio<sup>8</sup>, sowie Gregor, Luttinger und Loeb<sup>16</sup>).

*Die Komplexbildung mit Fe<sup>+++</sup>, Mn<sup>++</sup> und Cu<sup>++</sup>*

Neben den Untersuchungen über die *POC*—Ca<sup>++</sup>-Komplexe wurden an einigen Vertretern der Poly(hydroxycarboxylate) auch Messungen der Stabilitäten von Komplexen mit Fe<sup>+++</sup>, Mn<sup>++</sup> und Cu<sup>++</sup> durchgeführt (zur Beschreibung der Meßmethoden vgl. Exper. Teil) (Tab. 2).

Tabelle 2. Komplexbildung von Fe<sup>+++</sup>, Mn<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup> mit *POC*

Metallion	Poly(hydroxy- carboxylat)		T, °C	pH	Ionen- stärke	lg K <sub>stab</sub>
	$\bar{P}$	COO <sup>-</sup> : OH-Verh.				
Fe <sup>+++</sup>	160	0,7	20	11,3	1,0	27,7
	80	1,8	20	11,6	1,0	29,1
	45	1,9	20	11,5	1,0	29,8
	80	4,9	20	11,5	1,0	29,0
Mn <sup>++</sup>	120	2,5	22—24	7,6	0,02	2,5
	120	2,5	22—24	8,9	0,03	3,4
	120	2,5	22—24	9,3	0,1	4,1
	120	2,5	22—24	9,4	0,1	4,5
	120	2,5	22—24	9,9	0,1	6,5
	120	2,5	22—24	10,2	0,1	6,8
Cu <sup>++</sup>	120	2,5	22—24	4,6	0,25	2,0
	120	2,5	22—24	7,5	0,1	2,7
	120	2,5	22—24	9,4	0,25	2,7 <sub>5</sub>

*Mößbauer-Effekt-Messungen an Fe<sup>+++</sup>—POC-Komplexen*

Um nähere Hinweise zur Struktur der Komplexe zwischen Fe<sup>+++</sup>-Ionen und den Poly(hydroxycarboxylaten) zu erhalten, wurden Mößbauer-Effekt-Messungen an einem Fe<sup>+++</sup>—*POC*-Komplex durchgeführt:

Eine wäbr. alkal. Lösung (pH = 11,6), die  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> Fe<sup>+++</sup> (auf etwa 66% mit <sup>57</sup>Fe angereichert) und  $2 \cdot 10^{-2}$  Mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> *POC*Na mit  $\bar{P} = 120$ , COO<sup>-</sup>: OH-Verh. = 2,5 enthielt, wurde in 6 mm Schichtdicke als Absorber verwendet. Als Strahlungsquelle diente <sup>57</sup>Co in Pt. Während der Messung wurde die Quelle auf Zimmertemp., der Absorber bei 80 °K gehalten.

Im Spektrum konnte ein Quadrupoldublett, eine Quadrupolaufspaltung von  $(6,62 \pm 0,06) \cdot 10^{-1}$  mm  $\cdot$  s<sup>-1</sup> und eine Isomerieverschiebung von  $(9,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$  mm  $\cdot$  s<sup>-1</sup> beobachtet werden; es läßt sich wie folgt interpretieren:

Entsprechend der Isomerieverschiebung für die Proben temperatur handelt es sich um einen Fe<sup>+++</sup>-Anlagerungskomplex; die Quadrupolaufspaltung deutet auf ein unsymmetrisches Ligandenfeld hinsichtlich Ligandenverteilung bzw. Art der Liganden hin.

Herrn Dr. G. Köhler danke ich für die Aufnahme der *ESR*-Spektren und Ausführung der Polarographiemessungen an den *POC*-Metallion-Komplexen; Herrn Dr. G. Gießelmann sei an dieser Stelle herzlich für die analytischen Untersuchungen zum Nachweis von Rest-Carbonyl-Gehalten in *Cannizzaro*-Umsetzungsprodukten gedankt.

## Experimenteller Teil

### *Ausgangsprodukte und Polymerisationsverfahren*

Als Ausgangsprodukte zur Herstellung der untersuchten Polymeren wurden techn. Acrolein (Degussa: 96,7% Acrolein; 2,97% Wasser, 0,3% Hydrochinon, Rest: HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO) nach Destillation unter Reinststickstoff bei Atmosphärendruck sowie technische Acrylsäure (BASF: enthaltend 0,05% Hydrochinon) nach Vakuumdestillation verwendet.

### *Herstellung der Poly(aldehydocarbonsäuren)*

*Einfache Copolymerisation von Acrolein und Acrylsäure.* Zur Herstellung der Poly(aldehydocarbonsäuren) wurden Acrolein und Acrylsäure in wäßr. oder auch benzol. Lösung copolymerisiert. Als Initiator für die Copolymerisation wurde in wäßrigem Medium das Redoxsystem KMnO<sub>4</sub>—Oxalsäure verwendet; aus benzol. Lösung Dibenzoylperoxid.

*Oxidative Polymerisation.* Die „oxidativen Polymerisate“ wurden nach einer modifizierten Form des Verfahrens von Rink<sup>17</sup> hergestellt (an Stelle der Verwendung zusätzlicher Katalysatoren wurde mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> allein gearbeitet bzw. die Monomeren wurden in eine entspr. Vorlage verdünnten Wasserstoffperoxids über einen längeren Zeitraum hinweg dosiert). Durch die Modifizierung des Herstellungsverfahrens für die Poly(aldehydocarbonsäuren) konnten der gesamte Reaktionsverlauf und die Reaktionstemp. besser kontrolliert werden. Dadurch entstehen weniger Abbauprodukte der primär gebildeten Oligomeren bzw. der Polymeren<sup>18</sup>. (Vermeidung jeglichen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Überschusses im Verlauf der gesamten Reaktion, beispielsweise durch gleichmäßige, gleichzeitige Eindosierung immer konstanter Mengenverhältnisse Monomerer : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung in einen Reaktor brachten demgegenüber keine wesentlich einheitlicheren Produkte bzw. keine wesentlich bessere Ausbeute mehr.) Die allgemeinen Versuchsbedingungen sind charakterisiert durch die folgenden Angaben:

Acrylsäure im Monomeregemisch: 0—50 Mol%.

Molverhältnis Acrolein : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (insges.): 1,0—1,5.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration in der Vorlage zu Reaktionsbeginn: 5—20 Gew%.

Reaktionstemperatur (eingestellt): 60—90 °C.

Zudosierungsdauer des Monomeren, bzw. Monomeregemisches: 4 bis 6 Stdn.

### *Herstellung der Poly(hydroxycarboxylate)*

Die nach einem der oben beschriebenen Polymerisationsverfahren hergestellten Poly(aldehydocarbonsäuren) wurden im Falle von Fällungspolymerisationen vom Reaktionsmedium durch Abnutschen und anschließendes, oftmaliges Waschen abgetrennt, im Falle von Lösungspolymerisaten durch

Abdestillieren des Lösungsmittels und nichtumgesetzter Restmonomere im Vak. in fester Form dargestellt. Zur Gewinnung der Produkte nach „oxidativer“ Polymerisation wurde vor dem vollständigen Abdestillieren des Lösungsmittels (Wasser) zur Zerstörung noch vorhandenen Rest-Peroxids mehrmals mit katalyt. Mengen (etwa 1% der vorhandenen Reaktionsmischung)  $\text{MnO}_2$  oder Aktivkohle eingeengt.

Die festen Roh-Poly(aldehydocarbonsäuren) wurden bei 60 °C im Wasserstrahlvak. über  $\text{CaCl}_2$  vorgetrocknet und anschließend noch zur Entfernung von Restmonomeren einer Behandlung (3 Stdn.) bei 80 °C und 0,1 mm Hg unterworfen.

Zur *Cannizzaro*-Reaktion wurden wäßr. Lösungen bzw. Suspensionen dieser Produkte durch Zutropfen 5–45proz. wäßr. NaOH innerhalb von 2–4 Stdn. unter starker Rührung und Rückflußkühlung im Wasserstrahlvak. bei max. 30–40 °C neutralisiert. Diese Salzlösungen wurden schließlich entspr. den Vers. 1–3 (S. 528/529) durch weiteres vorsichtiges Zudosieren wäßr. NaOH bei Atmosphärendruck der *Cannizzaro*-Reaktion unterworfen. Während des gesamten Reaktionsverlaufes erfolgte ständige elektrometrische pH-Kontrolle bzw. graphische Darstellung des zeitlichen pH-Verlaufs durch automat. Aufzeichnung der Meßwerte (pH, *T*).

#### *Messung der Umsätze bei der Cannizzaro-Reaktion*

Die Bestimmung der Umsätze bei der *Cannizzaro*-Reaktion (Vers. 1–3) erfolgte durch period. Probenahme während des Umsatzes von Poly(aldehydocarboxylaten) mit Alkali in wäßr. Medium und sofortige Rücktitration des vorhandenen Alkaliüberschusses mit 0,1*n*-HCl. Die im Lauf der Reaktion aus einer Bürette zudosierte Alkalimenge wurde dementsprechend laufend festgehalten. Gleichzeitig mit der Alkaliüberschußbestimmung wurden weitere Proben entnommen, die nach Neutralisation im Vak. bei 140 °C über  $\text{CaCl}_2$  eingedampft und getrocknet wurden, um gravimetrisch die Ausbeute zu bestimmen. Damit war beim Vergleich mit der stöchiometrisch aus der eingesetzten Menge Poly(aldehydocarbonsäure) (unter Berücksichtigung des bei der Probenneutralisation gebildeten NaCl-Anteils) zu erwartenden Salz-Gesamtmenge eine zusätzliche Kontrolle (besonders auch Reste von noch vorhandenen Monomeren) möglich. Die Carboxylgehalte der entstandenen Produkte in Grd-Mol%, d. h. Anzahl der entsprechenden funktionellen Gruppen pro 100 Monomereinheiten, das sind:

Acrolein-, Acrylsäure- bzw. Allylalkoholeinheiten, also  $\text{C}_2$ -Einheiten in der Kette, wurden aus dem Alkaliverbrauch unter Berücksichtigung der Äquivalentgewichtsänderung mit fortschreitender *Cannizzaro*-Reaktion berechnet. Die proz. Angaben über die „*Cannizzaro*-Umsätze“ waren damit in Relation zu den theoretisch bei vollständigem „*Cannizzaro*-Umsatz“ zu erwartenden Werten berechenbar.

#### *Messung der Komplex-Stabilitätskonstanten*

*POC*— $\text{Ca}^{++}$ -Komplexe. Gegen einen Farbstandard, hergestellt aus 1 ml 0,15proz. alkohol. Eriochromschwarz-*T*-Lösung, 10 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$ — $\text{NH}_4\text{OH}$ -Puffer (pH = 10,0), dest. Wasser, 15 ml  $10^{-3}m$ - $\text{CaCl}_2$ -Lösung, mit dest. Wasser aufgefüllt auf 50 ml, wurden analog zubereitete, aber je 10 ml 0,1*n*- bzw. 0,01*n*-*POC*Na-Lösungen enthaltende Proben verglichen bzw. mit  $10^{-3}m$ - $\text{CaCl}_2$ -Lösung auf Farbgleichheit titriert. Damit konnte aus den Daten über die Gesamt-Ausgangskonzentrationen an *POC*<sup>-</sup>,  $\text{Ca}^{++}$ , sowie der

gemessenen Konzentration an — im Gleichgewicht freien —  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen eine Komplex-, Stabilitätskonstante“ gemäß

$$\frac{\{[\text{CaPODC}]\}}{\{\text{Ca}^{++}\} \{\text{PODC}^{--}\}} = K_{\text{stab}}^{\text{Ca}^{++}}$$

errechnet werden. Die Bestimmungsmethode wurde an Hand von Bestimmungen an Na-Citrat und Äthylendiamintetraessigsäure-Na-Salz bzw. den darüber in der Literatur<sup>19</sup> angegebenen Werten unter Berücksichtigung der Ionenstärken, für die die Meßergebnisse angeführt sind, überprüft.

*POC—Fe<sup>+++</sup>-Komplexe.* Eine Reihe alkalischer (pH um 11,5) Testlösungen steigenden Fe<sup>+++</sup>-Gehaltes ( $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $4 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup>) in Konzentrationsintervallen von  $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $4 \cdot 10^{-4}$  Mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> und definierter Gesamtkonzentration an Komplexbildnern (etwa  $4 \cdot 10^{-3}$  val  $\cdot$  l<sup>-1</sup>) wurden 24 Stdn. bei 20 °C im Thermostaten gehalten und dann daraus die erste trübe bzw. letzte klare Probe ausgewählt. Durch elektrometrische pH-Messung an diesen beiden Proben in Verbindung mit dem bekannten Löslichkeitsprodukt des Fe<sup>III</sup>-Hydroxids konnte unter Berücksichtigung von Übersättigungserscheinungen bzw. Abweichungen in der Niederschlagszusammensetzung vom „idealen Fe(OH)<sub>3</sub>“ durch Eichung der Methode an Komplexbildnern mit bekannten Stabilitätskonstanten ihrer Fe<sup>+++</sup>-Komplexe<sup>20</sup> die Konzentration an freien Fe<sup>+++</sup>-Ionen im Komplexeleichgewicht ermittelt werden. Zusammen mit den damit berechneten Konzentrationen des Fe—POC-Komplexes bzw. der freien POC<sup>-</sup>-Ionen wurde daraus eine Größe gemäß der Definition:

$$\frac{\{[\text{FePOC}]^{++}\}}{\{\text{Fe}^{+++}\} \{\text{POC}^{-}\}} = K_{\text{stab}}^{\text{Fe}^{+++}}$$

als Maß für die Komplexstabilität bestimmt. Diese „Stabilitätskonstante“ ist jedoch nur als formale, auf die Meßmethodik bezogene Größe zu verstehen, da vorläufig über die exakte Struktur der POC—Fe-Komplexe noch nichts ausgesagt werden kann. Daher ist auch die Formulierung  $[\text{FePOC}]^{++}$  nur so aufzufassen, daß nach den bisherigen Beobachtungen unter den oben beschriebenen Bedingungen pro Fe<sup>+++</sup>-Ion nur ein POC-Äquivalent gebunden wird.

Halbquantitative polarographische Vergleichsmessungen (Halbstufenpotentiale) an analogen POC—Fe-Komplexlösungen erbrachten im wesentlichen Übereinstimmung mit den nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Meßwerten.

*POC—Mn<sup>++</sup>-Komplexe.* An schwach bis stark alkalischen (pH = 7,6 bis 10,2) wäfr. Mn<sup>++</sup>—POC-Lösungen bei Mn<sup>++</sup>-Gesamtkonzentrationen von  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup> bzw. POC<sup>-</sup>-Gesamtkonzentrationen von  $10^{-2}$  val  $\cdot$  l<sup>-1</sup> wurde mit Hilfe der Elektronenspinresonanzspektroskopie die Konzentration an, im Komplexbildungsgleichgewicht freien, paramagnetischen Mn<sup>++</sup>-Ionen gemessen. Im Unterschied zum freien Mn<sup>++</sup>-Ion, dessen Signal auf Grund seiner sechs Hyperfeinstrukturlinien deutlich identifizierbar ist, zeigt der Mn—POC-Komplex nur eine einzige breite Linie. Die Überlagerung der beiden Signale ist rechnerisch gut in ihre Einzelkomponenten auflösbar; durch zweifache Integration und Vergleich mit Eichspektren von Mn<sup>++</sup>-Standardlösungen konnten die Einzelkonzentrationen an freien Mn<sup>++</sup>-Ionen und auch die des Mn—POC-Komplexes ermittelt werden. Die entsprechende Komplex-Stabilitätskonstante wurde damit nach der Beziehung

$$\frac{\{[\text{MnPODC}]\}}{\{\text{Mn}^{++}\} \{\text{PODC}^{--}\}} = K_{\text{stab}}^{\text{Mn}^{++}}$$

berechnet. (Für die Formulierung der „Stabilitätskonstanten“-Definitions-Gleichung gilt wieder sinngemäß das Gleiche, wie bereits bei der Bestimmung der Stabilität der Fe—POC-Komplexe Gesagte.)

*POC—Cu<sup>++</sup>-Komplexe.* An schwach sauren bis alkal. (pH = 4,6 bis 9,4) Probelösungen mit den Gesamtkonzentrationen an Cu<sup>++</sup>-Ionen von  $5 \cdot 10^{-3}$  bis  $10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bzw. an POC- von  $5 \cdot 10^{-2} \text{ val} \cdot \text{l}^{-1}$  wurde durch Elektronenspinresonanz-Spektroskopie die Konzentration der im Komplexeleichgewicht freien Cu<sup>++</sup>-Ionen bestimmt. Diese zeigen im ESR-Spektrum eine einzige, relativ scharfe Linie und unterscheiden sich dadurch eindeutig von den Signalen der Cu—POC-Komplexe. Das Signal des im Komplex eingebauten Kupfers ist wegen zu großer Linienverbreiterung unter den gleichen Bedingungen wie freies Cu<sup>++</sup>-Ion im ESR-Spektrum praktisch nicht erkennbar. Aus diesen Daten wurde gemäß der Beziehung

$$\frac{\{[\text{CuPODC}]\}}{\{\text{Cu}^{++}\} \{\text{PODC}^{--}\}} = K_{\text{stab}}^{\text{Cu}^{++}}$$

eine entsprechende Komplex-„Stabilitätskonstante“ errechnet. (Auch hier treffen die bei der Beschreibung der Komplexstabilitätskonstantenbestimmung der Fe—POC-Komplexe diskutierten Einschränkungen bezüglich der Komplexstruktur zu.)

### Literatur

- <sup>1</sup> R. C. Schulz, E. Müller und W. Kern, Naturwiss. **45**, 440 (1958).
- <sup>2</sup> R. C. Schulz, Kunststoffe-Plast. **6**, 132 (1959).
- <sup>3</sup> R. C. Schulz, J. Kovacs und W. Kern, Makromol. Chem. **67**, 187 (1963).
- <sup>4</sup> R. C. Schulz, Angew. Chemie **76**, 357 (1964).
- <sup>5</sup> P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1518 (1939).
- <sup>6</sup> I. V. Andreeva, P. F. Andreev, L. T. Danilov und E. M. Rogozina, Radiokhimya **6**, 1, 86 (1964).
- <sup>7</sup> B. J. Felber, E. M. Hodnett und N. Purdie, J. Physic. Chem. **72**, 2496 (1968).
- <sup>8</sup> R. L. Gustafson und J. A. Livio, J. Phys. Chem. **72**, 1502 (1968); M. Mandel und J. C. Leyte, J. Polym. Sci. A **2**, 2883 (1964); A. M. Kotliar und H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3692 (1955); F. T. Wall und S. J. Gill, J. Phys. Chem. **58**, 1128 (1954).
- <sup>9</sup> H. Staudinger und E. Urech, Helv. Chim. Acta **12**, 1127 (1929); A. Ikegami und N. Imai, J. Polym. Sci. **56**, 133 (1962); T. I. Rabek, in: Polyelektrolyte — Allgemeine Einführung, S. 50. Berlin: Akademie-Verlag, 1967.
- <sup>10</sup> H. P. Gregor, L. B. Luttinger und E. M. Loebel, J. Phys. Chem. **59**, 34 (1955).
- <sup>11</sup> R. C. Schulz, Kunststoffe **47**, (6), 303 (1957).
- <sup>12</sup> E. Trommsdorff, Inaug. Diss. Freiburg i. Br. (1931).
- <sup>13</sup> J. Bjerrum, in: Metal-Ammine Formation in Aqueous Solution (P. Haase, Hrsg.). Kopenhagen: 1941.
- <sup>14</sup> A. Katchalsky und J. Gillis, Rec. Trav. Chim. **68**, 879 (1949).

<sup>15</sup> *J. P. Huizenga, P. F. Grieger und F. T. Wall*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2636, 4228 (1950).

<sup>16</sup> *H. P. Gregor, L. B. Luttinger und E. M. Loeb*, J. Phys. Chem. **59**, 990 (1955).

<sup>17</sup> *K.-H. Rink*, Deutsche Patentschrift 1 071 339 (1960).

<sup>18</sup> *R. C. Schulz, I. Löflund und W. Kern*, Makromol. Chem. **28**, 58 (1958).

<sup>19</sup> *Gmelins Handbuch Anorg. Chemie*, Teil B, Lieferung 3, S. 1402; *G. Schwarzenbach, R. Gut und R. Anderegg*, Helv. Chim. Acta **37**, 937 (1954).

<sup>20</sup> *G. Schwarzenbach und J. Heller*, Helv. Chim. Acta **34**, 576 (1951); *L. R. Skochdopole und S. Chaberek*, J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 222 (1959); *J. Vandegaer, S. Chaberek, und A. E. Frost*, J. Inorg. Nucl. Chem. **11**, 210 (1959); *R. L. Pecsok und J. Sandera*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1489 (1955).