

## **Hydrophile Polymergele mit reaktiven Gruppen, 4. Mitt.: Chelatharze mit schwefelhaltigen 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 IV: Chelating Resins with Sulfur Containing Anchor Groups Based on Sucrosemethacrylate Gels*

Chelating resins with thioglycolate anchor groups have been synthesized by reaction of sucrosemethacrylate gels with thioglycolic acid. The capacities of the gels were found to be extremely high for  $\text{Ag}^+$  (5,3 mmol/g) and  $\text{Hg}^{2+}$  (4,9 mmol/g). About 1 mmol  $\text{Hg}^{2+}$ /g could be recovered from the gel reversibly by treatment with hydrochloric acid. The removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from aqueous 3 M alkalichloride solutions was possible with capacities of 1 mmol/g.

Sucrosemethacrylate gels with primary aromatic amino groups were reacted with  $\text{CS}_2/\text{NH}_3$  to yield gels with dithiocarbamate groups. Gels with thiorea groups were prepared by reaction of the amino groups with  $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{HCl}$ . Diazotation of the amino groups, subsequent reaction with potassium xanthogenate and hydrolysis afforded gels with thiol groups. Thiol containing gels were synthesized also by reaction of the diazotised gels with  $\text{Na}_2\text{S}_2$  and subsequent reduction with  $\text{Na}_2\text{S}$ . Reaction of the diazotised gels with mercaptans yielded resins with thioether anchor groups. The capacities of the sulfur containing gels were found to be max. 4,1 mmol/g for  $\text{Hg}^{2+}$  and 5,9 mmol/g for  $\text{Ag}^+$ . About 35% of the bonded  $\text{Hg}^{2+}$  could be eluted reversibly with 3 N-HCl.

*(Keywords: Gels with chelating anchor groups; Gels with sulfur containing anchor groups; Ion exchange; Removal of heavy metals)*

### **Einleitung**

Die Synthese von Chelatharzen mit schwefelhaltigen Ankergruppen ist im Hinblick auf die selektive Abtrennung von Quecksilber und Edelmetallen aus Abwässern von besonderem Interesse. Mit den bisher bekannten trägergebundenen Thiolen<sup>1-4</sup>, Isothiuroniumsalzen<sup>5</sup>, Thio-

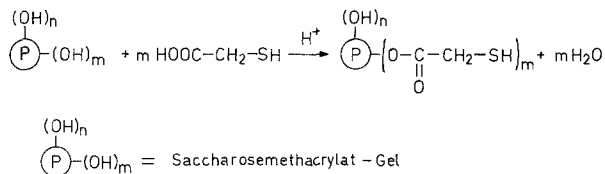
harnstoffen<sup>6</sup>, Xanthogenaten<sup>7</sup>, Dithiocarbamaten<sup>8, 9</sup> und Thioglykolaten<sup>10, 11</sup> auf Basis von Styrol/Divinylbenzol, Stärke, Cellulose und Hydroxyethylmethacrylat wurden nur Kapazitäten von max. 1—2 mmol Ag<sup>+</sup> bzw. Hg<sup>2+</sup>/g erreicht; über Austauschgeschwindigkeit und Regenerierbarkeit der beladenen Gele ist nichts bekannt. Wir haben nun eine Reihe von schwefelhaltigen Ankergruppen in hydrophile Gele auf Saccharosemethacrylat-Basis<sup>12</sup> eingeführt und die Kapazitäten und die Regenerierbarkeit dieser neuen Chelatharze untersucht.

### Ergebnisse und Diskussion

#### *Saccharosemethacrylat-Gele mit Thioglykolat-Ankergruppen*

Durch Veresterung der Hydroxylgruppen von Saccharosemethacrylat-Gele mit Thioglykolsäure in Gegenwart von Salzsäure als Katalysator erhält man Gele mit trägergebundenen Thioglykolsäureestergruppen (vgl. Formelschema 1).

#### *Formelschema 1*



Zur Erzielung hoher Substitutionsgrade mußte bei dieser Reaktion die Thioglykolsäure zugleich als Reagens und als Reaktionsmedium eingesetzt werden; wegen der starken Quellung der Saccharosemethacrylat-Gele wird zweckmäßigerweise ein etwa 20facher Überschuß an

Tabelle 1. *Substitutionsgrade verschiedener Gele mit Thioglykolsäureestergruppen*

Einges. Menge SM-Gel (g)	ml Thioglykolsäure	ml DMF	Reaktionszeit (h)	Substitutionsgrad*
2	40	—	5	3,8
2	40	—	2	2,8
2	5	30	5	0,3
2	5	30	2	0,2

\* Berechnet aus dem Schwefelgehalt.

Thioglykolsäure eingesetzt (vgl. Tab. 1). Versuche zur Veresterung in *DMF* als Reaktionsmedium mit einem geringeren Überschuß an Thioglykolsäure führten nur zu Gelen mit geringerem Schwefelgehalt.

Die Kapazitäten der Thioglykolat-Gele wurden im batch-Verfahren mit ungepufferten 0,03 *M* Metallsalzlösungen für  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,

Tabelle 2. Kapazität der Thioglykolat-Gele

Metall	Kapazität (mmol/g)
$\text{Hg}^{2+}$	4,9
$\text{Ag}^+$	5,3
$\text{Cd}^{2+}$	2,4
$\text{Cu}^{2+}$	2,2
$\text{Pb}^{2+}$	2,6
$\text{Ca}^{2+}$	0,4

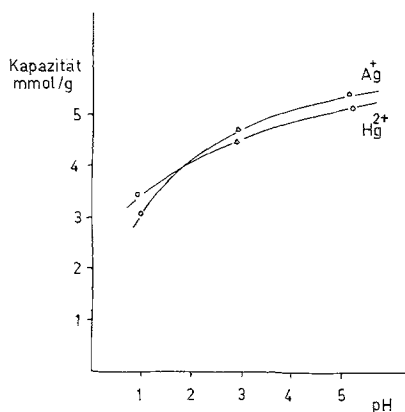


Abb. 1. *pH*-Abhängigkeit der Metallionenaufnahme

$\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  bestimmt. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, sind die Kapazitäten für  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  mit etwa 5 mmol/g extrem hoch, für  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  sind sie um etwa 50% geringer, während  $\text{Ca}^{2+}$  nur mehr in geringem Ausmaß gebunden wird. Die Thioglykolat-Gele besitzen somit eine Selektivität für Silber und Quecksilber.

Die Überprüfung der Aufnahme von Silber- und Quecksilberionen wurde auf den *pH*-Bereich von 1 bis 6 beschränkt, da im neutralen und alkalischen Gebiet die Lösungen dieser Metallionen nur unter Zusatz von starken Komplexbildungen stabil sind, die die Metallionenaufnahme beeinflussen. Abb. 1. zeigt, daß die Kapazitäten bei niedrigen

$pH$ -Werten abnehmen, jedoch ist auch bei  $pH$  1 noch ein relativ starkes Bindungsvermögen für Silber und Quecksilber gegeben.

Die hohen Kapazitäten für  $Hg^{2+}$  und  $Ag^+$  bleiben auch in großer Verdünnung erhalten: In Lösungen, die z. B. nur 95% der Metallsalzmenge enthielten, die der Endkapazität entspricht, konnte nach der Behandlung mit Thioglykolat-Gelen  $Ag^+$  und  $Hg^{2+}$  komplexometrisch nicht mehr nachgewiesen werden. Zur weiteren Charakterisierung der Harze wurde die Zeitabhängigkeit der Metallionenaufnahme für Silber

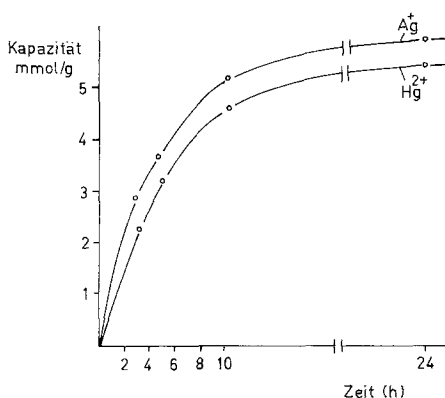


Abb. 2

Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Metallionenaufnahme

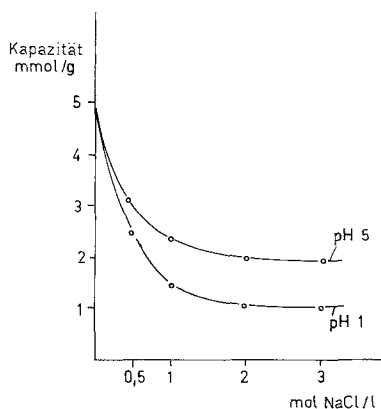


Abb. 3

Abb. 3. Kapazität für  $Hg^{2+}$  in Gegenwart von Alkalichlorid

und Quecksilber im batch-Verfahren ermittelt. Abb. 2 zeigt, daß bereits nach 1—2 Stunden mehr als 2 mmol Metallion/g Gel gebunden sind und nach 10 h Reaktionszeit etwa 96% der Endkapazität erreicht werden. Die Endkapazität wurde nach 24 h gemessen, eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit auf 48 h führte zu keiner meßbaren Erhöhung der Metallionenaufnahme.

Die Entfernung von Quecksilber aus Alkalichloridlösungen ist im Zusammenhang mit der Reinigung quecksilberhaltiger Abwässer, die bei der großtechnischen Alkalichloridelektrolyse anfallen, von Bedeutung. In diesen Lösungen liegt Quecksilber in Form der sehr stabilen Chlorokomplexe  $HgCl_3^-$  und  $HgCl_4^{2-}$  vor, deren Abtrennung sehr schwierig ist, denn die Kapazität von Chelatharzen für Quecksilber nimmt in Gegenwart von Alkalichlorid meist stark ab<sup>13</sup>. Wie Abb. 3 zeigt werden auch die Kapazitäten der Thioglykolat-Gele durch Alkalichlorid verringert, bei  $pH$  5 werden bereits in 0,5 M-NaCl-Lösung nur

mehr 60% der ursprünglichen Quecksilbermenge aufgenommen. Mit steigender Alkalichlorid-Konzentration nähert sich die Aufnahmefähigkeit einem Grenzwert, der umso niedriger liegt, je niedriger der *pH*-Wert der Lösung ist. Bei *pH* 1 werden aus 3 *M*-NaCl-Lösungen jedoch immer noch etwa 1 mmol Hg<sup>2+</sup>/g aufgenommen, während von bisher bekannten Chelatharzen unter diesen Bedingungen überhaupt kein Quecksilber mehr gebunden wird<sup>13</sup>.

Die Regenerierung der mit Cu<sup>2+</sup> und Pb<sup>2+</sup> beladenen Gele gelang mit 1 *N*-HCl, dagegen bereitete die Regenerierung von Quecksilber erhebliche Schwierigkeiten. Tab. 3 zeigt, daß weder mit Säuren noch mit 0,1 *N* Titriplex-III Lösung das gebundene Quecksilber quantitativ rückgewonnen werden kann.

Tabelle 3. *Regenerierung von Hg<sup>2+</sup>-beladenen Thioglykolat-Gele*

Hg <sup>2+</sup> -Beladung mg Hg	Eluierungsmittel	eluiertes Hg in mg	Regenerierungseffekt in %
270	2 <i>N</i> -CH <sub>3</sub> COOH	5,4	2,0
318,7	0,1 <i>N</i> -EDTA	26,5	8,3
289,8	1 <i>N</i> -HCl	46,9	16,2
280,0	3 <i>N</i> -HCl	85,7	30,6
298,5	6 <i>N</i> -HCl	177,3	59,6
294,4	10% HNO <sub>3</sub>	198,1	67,3
274,5	15% HNO <sub>3</sub>	162,3	59,1
307,9	20% HNO <sub>3</sub>	173,3	56,3
297,5	3 <i>N</i> -NaCl/ <i>pH</i> 1	62,5	21

Es ist anzunehmen, daß ein Teil des Quecksilbers kovalente Bindungen mit den Thioglykolat-Gruppen eingeht und daher irreversibel am Gel gebunden bleibt<sup>14</sup>. Mit 10%iger HNO<sub>3</sub> konnten fast 70% der aufgenommenen Quecksilbermenge wiedergewonnen werden, jedoch nimmt die Kapazität der Gele durch die Säurebehandlung stark ab; bei erneuter Beladung werden nur mehr 2,5 mmol Hg<sup>2+</sup>/g Gel gebunden (gegenüber 4,9 mmol/g bei der ersten Beladung), nach drei Regenerierungszyklen lag die Kapazität bei etwa 1 mmol/g (vgl. Abb. 4.). Mit 3 *N*-HCl und mit 3 *M*-NaCl-Lösung bei *pH* 1 konnten bis zu 20% der ursprünglich aufgenommenen Quecksilbermenge wiedergewonnen werden. Dieser Regenerierungseffekt bleibt über mehr als 5 Zyklen nahezu konstant, sodaß die beladenen Gele nach dieser Methode zumindest teilweise regenerierbar sind.

Für die Rückgewinnung von Silber konnten Cl-haltige Eluierungsmittel wegen der Bildung von unlöslichem Silberchlorid nicht ver-

wendet werden. Regenerierungsversuche mit Ammoniak brachten keinen Erfolg. Während verdünnte Ammoniak-Lösungen offenbar zu schwach waren, um das Silber in Lösung zu bringen, führten größere  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen zur Zerstörung der Gele.

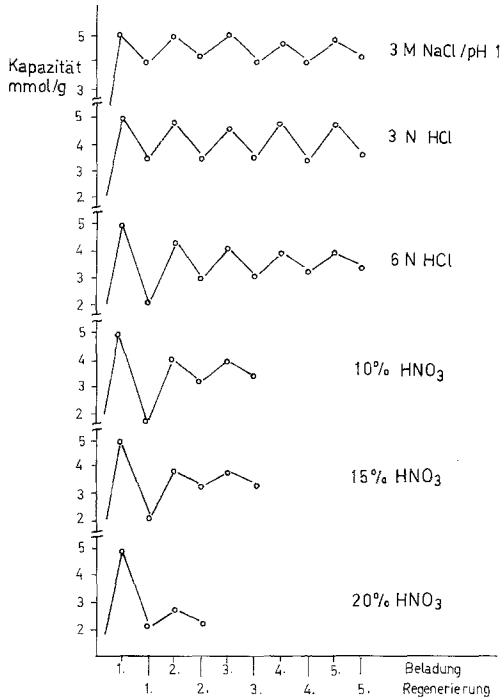


Abb. 4. Regenerierung der mit  $\text{Hg}^{2+}$  beladenen Thioglykolat-Gele

*Saccharosemethacrylat-Gele mit Dithiocarbamat-, Thioharnstoff-, Thiol- und Thioether-Gruppen*

Analog der bekannten Reaktion niedermolekularer Amine<sup>15</sup> wurden die von uns kürzlich beschriebenen Aminophenyl-Gele<sup>16</sup> mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Ammoniak zu Gelen mit einem Substitutionsgrad von 0,4 an Dithiocarbamat-Ankergruppen (I) umgesetzt (vgl. Formelschema 2 und Tab. 4). Die Einführung von Thioharnstoffgruppen gelang durch Umsetzung von Aminophenyl-Gele mit Ammoniumrhodanid und Salzsäure (vgl. Formelschema 2), wobei Gele mit max. 13,2% Schwefel (vgl. Tab. 4) erhalten wurden, was mehr ist,

als einer vollständigen Substitution aller Aminogruppen entspricht. In welcher Form der restliche Schwefel vorliegt, konnte nicht geklärt werden.

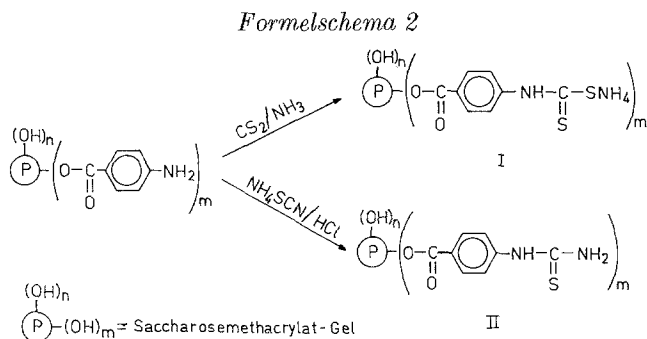


Tabelle 4. Schwefelgehalte, Substitutionsgrade und Kapazitäten von Saccharosemethacrylat-Gelen mit schwefelhaltigen Ankergruppen

Gel	S-Gehalt Gew. %	Substitutions- grad	Kapazität in mmol/g	
			Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>
I	3,26	0,4	4,1	4,0
II	13,24	*	3,2	5,9
III	9,94	1,2	—	—
IV	7,02	0,8	2,4	2,3
V (aus III)	6,45	1,2	2,9	2,0
V (aus IV)	4,20	0,8	2,0	1,9
VII a	5,01	1,0	2,1	1,9
VII b	5,07	1,1	1,2	1,0
VII c	6,11	1,3	2,1	1,8
IX	6,7	1,4	2,9	2,2

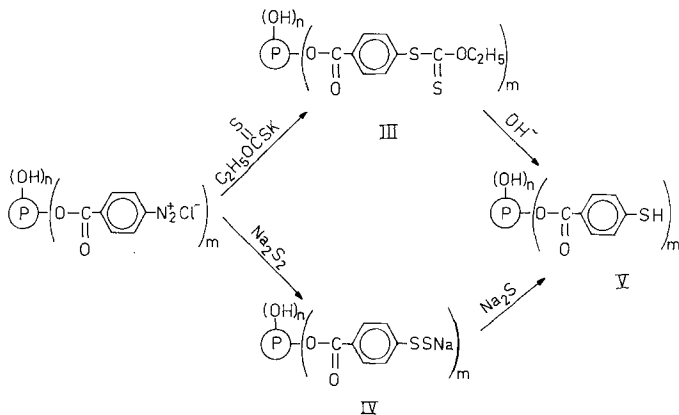
\* S-Gehalt bei vollständiger Substitution wäre 7,5% (vgl. Text).

Thiol-Gruppen konnten sowohl durch Reaktion der diazotierten Aminophenyl-Gele mit Kaliumxanthogenat und anschließende alkalisches Verseifung der Xanthogensäureester-Gruppen (III) eingeführt werden, als auch durch Umsetzung der Diazonium-Gele mit Natriumdisulfid und anschließende Reduktion der Disulfidgruppen mit Natriumsulfid (vgl. Formelschema 3). Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, wurden bei der Herstellung von III bzw. IV Substitutionsgrade von 1,2 bzw. 0,8

erreicht. Die Hydrolyse von III verlief ebenso wie die Reduktion von IV quantitativ.

Die Umsetzung der Diazonium-Gele mit Thioglykol (VI a), Thiophenol (VI b) und Thioglykolsäure (VI c) führte zu Gelen mit Thioether-

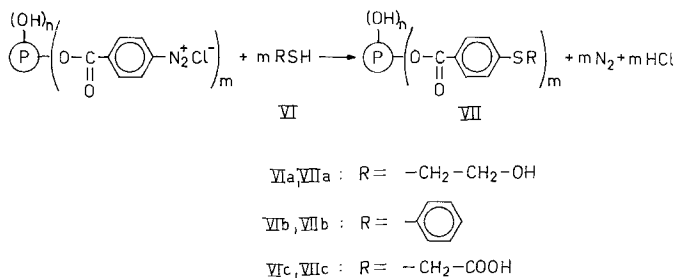
Formelschema 3



Gruppen (vgl. Formelschema 4), wobei Substitutionsgrade bis 1,4 erreicht werden konnten (vgl. Tabelle 4). Der bei der Reaktion der Diazonium-Gele mit Thioglykolsäure intermediär gebildete Diazothioether VIII (vgl. Formelschema 5) wurde analog der an niedermolekularen Diazothioethern bekannten Reaktion<sup>17</sup> in der Kälte mit Acetanhydrid/Pyridin behandelt, wobei unter Ringschluß IX erhalten wurde.

Die Kapazitäten der schwefelhaltigen Gele wurden  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Ag}^+$  im batch-Verfahren gemessen und liegen meist bei 2 mmol/g, nur bei

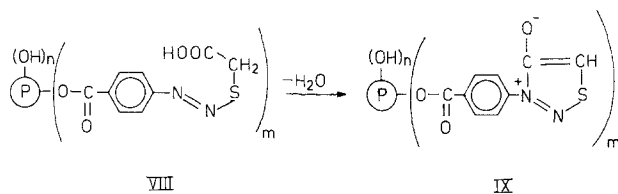
Formelschema 4





VII b wurden trotz eines Substitutionsgrades von 1,1 nur Werte um 1 mmol/g gefunden. Ein Vergleich der Quellbarkeit von VII a, VII b und VII c in Wasser zeigte, daß VII b — bedingt durch die Phenylthioether-Gruppen — deutlich hydrophoben Charakter aufweist, wodurch die niedrigen Kapazitäten erklärt werden können. Die höchsten Kapa-

Formelschema 5



zitäten wurden bei I mit 4 mmol  $\text{Ag}^+$  bzw.  $\text{Hg}^{2+}$ /g und bei II mit 5,9 mmol  $\text{Ag}^+$ /g gefunden. II ist selektiv für Silber: Die Kapazität für Quecksilber beträgt bei diesem Gel nur 3,2 mmol/g, für Kupfer, Blei und Cadmium liegen die Kapazitäten um 1,3 mmol/g während Calcium überhaupt nicht aufgenommen wird.

Tabelle 5. Regenerierung der mit  $\text{Hg}^{2+}$  beladenen Gele

Gel	Regenerierungs- mittel	% rückgewonnenes Quecksilber
I	3 N-HCl	35
II	3 M-NaCl/pH 1	18
IV	3 N-HCl	20
V (aus III)	3 M-NaCl/pH 1	25
V (aus IV)	3 N-HCl	13
VII a	3 M-NaCl/pH 1	37
VII b	3 M-NaCl/pH 1	8
VII c	3 M-NaCl/pH 1	27
IX	3 M-NaCl/pH 1	32

Die Regenerierung der mit Quecksilber beladenen Gele bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Mit 3 N-HCl bzw. 3 M-NaCl-Lösung mit pH 1 konnten maximal 30—35% des aufgenommenen Quecksilbers wiedergewonnen werden (vgl. Tab. 5, I und VII a). Diese Kapazität bleibt ohne weitere Einbußen auch nach mehreren Beladungs- und Regenerierungszyklen erhalten. Das restliche Quecksilber bleibt

irreversibel an den Gelen gebunden. Es ist anzunehmen, daß bei der Beladung ein Teil des Quecksilbers kovalent gebunden wird<sup>14</sup> und ohne Zerstörung der Gele nicht mehr rückgewonnen werden kann. Keinen Erfolg brachten Regenerierungsversuche der mit Silber beladenen Gele. Salzsäure und NaCl-Lösungen konnten wegen der Bildung von unlöslichem Silberchlorid nicht verwendet werden, verdünnte Salpetersäure und auch Ammoniak zerstörten die Gele.

### Experimenteller Teil

Thioglykolsäure (Merck) wurde ohne Reinigung eingesetzt, *DMF* wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol gereinigt. Die Herstellung der Saccharosemethacrylat-Gele, Einführung von primären aromatischen Aminogruppen und die Diazotierung wurden bereits in Teil 1<sup>12</sup> und 2<sup>16</sup> beschrieben.

#### 1. Herstellung der Thioglykolat-Gele

*Variante A:* 2 g Saccharosemethacrylat-Gel wurden in 40 ml Thioglykolsäure suspendiert und das Gemisch nach Zusatz von 5 Tropfen konz. Salzsäure unter Rühren 5 h auf 80—85 °C erhitzt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Gel je 1 h mit 100 ml Wasser, Methanol und Aceton gerührt und im Vakuum bei 50 °C getrocknet. Ausb. 2,1 g Gel, S-Gehalt: 14,6%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 3,8.

*Variante B:* 2 g Saccharosemethacrylat-Gel wurden in 30 ml wasserfreiem *DMF* suspendiert und nach Zugabe von 5 ml Thioglykolsäure und 5 Tropfen konz. Salzsäure unter Rühren 5 h auf 80—85 °C erhitzt. Das Gel wurde wie unter Variante A beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 2,0 g Gel, S-Gehalt: 1,8%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 0,3.

#### 2. Einführung von Dithiocarbamat-Gruppen in SM-Gele

2 g Amino-Gel (2,7 mmol NH<sub>2</sub>-Gruppen/g) wurden bei 0—5 °C 8 h mit 8,2 g CS<sub>2</sub> und 9 ml 24%iger Ammoniaklösung gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert, je 1 h mit Wasser, Methanol und Aceton gerührt und im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Ausb. 1,9 g Gel, S-Gehalt: 3,26%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 0,4.

#### 3. Einführung von Thioharnstoff-Gruppen in SM-Gele

2 g Amino-Gel wurden in 20 ml Wasser und 9 ml konz. HCl suspendiert und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von 8,5 g NH<sub>4</sub>SCN zugetropft und danach noch 8 h bei 80 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei 1. Ausb. 1,9 g Gel, S-Gehalt: 13,24%.

#### 4. Einführung von Thiol-Gruppen in SM-Gele

##### 4.1 Herstellung des trägergebundenen Xanthogensäureesters

2 g Amino-Gel wurden in 50 ml 1 N Salzsäure suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Danach wurden langsam 8 ml 5%ige NaNO<sub>2</sub>-Lösung zugetropft und das Ende der Diazotierung mit KI-Stärkepapier überprüft. Nach einstündigem Rühren bei 0—5 °C wurde das diazotierte Gel rasch abfiltriert und in eine auf 60 °C erwärmte Lösung von 17,3 g Kaliumxanthogenat in 50 ml Ethanol

eingetragen. Nach 5 h Rühren bei 60 °C wurde das Gel wie unter 1. aufgearbeitet. Ausb. 2,1 Gel, S-Gehalt: 9,94%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 1,2.

#### 4.2 Verseifung des trägergeb. Xanthogensäureesters

Der nach 3.1. erhaltene Xanthogensäureester wurde in 50 ml etwa 0,1 M ethanolischer Kalilauge 12 h bei 50 °C gerührt und wie unter 1. aufgearbeitet. Ausb. 1,8 g Gel, S-Gehalt: 6,45%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 1,2.

#### 4.3. Umsetzung der Diazonium-Gele mit $\text{Na}_2\text{S}_2$

25,6 g (0,11 mol)  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 3,4 g (0,11 mol) Schwefel wurden in 30 ml siedendem Wasser unter Rühren gelöst. Nach Zugabe von 3,95 g NaOH in 10 ml Wasser wurde die Lösung auf 0—5 °C abgekühlt und 2 g diazotiertes Amino-Gel zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0—5 °C wurde noch weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wie bei 1. aufgearbeitet. Ausb. 2 g Gel, S-Gehalt 7,02%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 0,8.

#### 4.4. Reduktion des Disulfides

Das aus 3.3. erhaltene trägergeb. Disulfid wurde in einer Lösung von 5 g  $\text{Na}_2\text{S}$  in 50 ml Ethanol suspendiert und 5 h bei 50 °C gerührt. Ausb. 1,9 g Gel, S-Gehalt 4,2%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 0,8.

### 5. Einführung von Thioether-Gruppen in SM-Gele

Jeweils 2 g Aminogel wurden diazotiert und 2 h bei 0—5 °C, sowie weitere 10 h bei Raumtemperatur mit 20fach molarem Überschuß an Thioglykol (VI a), Thiophenol (VI b) und Thioglykolsäure (VI c) gerührt und wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet.

Umsetzung mit VI a: 8,4 g VI a in 50 ml 0,05 M-NaOH. Ausb. 2 g Gel, S-Gehalt 5,0%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 1,0.

Umsetzung mit VI b: 11,9 g VI b in 50 ml 0,05 M-NaOH. Ausb. 2 g Gel, S-Gehalt 5,1%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 1,1.

Umsetzung mit VI c: 9,9 g VI c in 50 ml Wasser. Ausb. 2 g Gel, S-Gehalt 6,11%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 1,3.

### 6. Herstellung von IX (Ringschlußreaktion)

Nach Umsetzung des diazotierten Amino-Gels mit Thioglykolsäure (vgl. 4.) 0—5 °C wurde das Gel rasch abfiltriert und in ein eisgekühltes Gemisch von 75 ml Acetanhydrid und 25 ml wasserfreiem Pyridin eingetragen und 4 h bei 0—5 °C gerührt. Ausb. 2 g Gel, S-Gehalt: 6,68%, N-Gehalt: 5,5%, das entspricht einem Substitutionsgrad von 1,4.

### 7. Kapazitätsmessungen

Sämtliche Kapazitätsmessungen wurden im batch-Verfahren durchgeführt. 0,2—0,5 g Gel wurden mit 20 ml 0,1 M Metallsalzlösung versetzt und 24 h gerührt. Nach Abfiltrieren des beladenen Gels wurden die Restlösungen komplexometrisch bzw. durch Fällungstiteration ( $\text{Ag}^+$ ) analysiert. Bei den Regenerierungsversuchen wurden jeweils 50 ml Eluierungsmittel verwendet.

## Literatur

- <sup>1</sup> *Frechet, J. M., De Smet, M., Farrall, M. J.*, Polymer **20**, 675 (1979).
- <sup>2</sup> *Phillips, R., Fritz, J.*, Anal. Chem. **50**, 1504 (1978).
- <sup>3</sup> *Benes, M., Stamberg, J., Tichy, M., Cikrt, M.*, Angew. Makromol. Chem. **44**, 67 (1975).
- <sup>4</sup> *Benes, M., Stamberg, J., Ocenasek, M., Matejka, Z.*, Polymer reprints.
- <sup>5</sup> *Dykstra, T. K., Smith, D. A.*, Makromol. Chem. **134**, 209 (1970).
- <sup>6</sup> *Corte, H., Heller, H., Lange, M., Netz, O.*, Ger. Offen. 2 429 944. 3—44 (1974).
- <sup>7</sup> *Wing, R. E., Jasberg, B. K., Navickis, L. L.*, Stärke **30**, 163 (1978).
- <sup>8</sup> *Imai, S., Muroi, M., Hamaguchi, A., Matsuhita, R., Koyama, M.*, Anal. chim. acta **113**, 139 (1980).
- <sup>9</sup> *Hiratani, K., Matsumoto, Y., Nakagawa, T.*, J. appl. Pol. sci. **22**, 1787 (1978).
- <sup>10</sup> *Moyers, E., Fritz, J.*, Anal. Chem. **48**, 1117 (1976).
- <sup>11</sup> *Phillips, R., Fritz, J.*, Anal. Chem. **50**, 1504 (1978).
- <sup>12</sup> 1. Mitt., Mh. Chem., **112**, 273 (1981).
- <sup>13</sup> *Manecke, G., Schlegel, R.*, Makromol. Chem. **179**, 19 (1978).
- <sup>14</sup> 3. Mitt., Mh. Chem., **112**, 587 (1981).
- <sup>15</sup> *Dains, F. B., Brewster, R. Q., Olander, C. P.*, Org. Synth. Coll. Vol. I, 447 (1951).
- <sup>16</sup> 2. Mitt., Mh. Chem., **112**, 445 (1981).
- <sup>17</sup> *Houben-Weyl*: Methoden der organischen Chemie, Band X/3, S. 568. 1965.