

## **Hydrophile Polymergele mit reaktiven Gruppen, 5. Mitt.: Chelatharze mit phosphorhaltigen Ankergruppen auf Basis von Saccharosemethacrylaten**

**Heinrich Gruber\* und Norbert Gamsjäger**

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

(Eingegangen 30. Januar 1984. Angenommen 12. April 1984)

### *Hydrophilic Reactive Polymer Gels, Part V: Chelating Resins with Phosphorus Containing Anchor Groups Based on Sucrosemethacrylate Gels*

Phosphorus containing chelating resins were synthesized by reaction of sucrosemethacrylate gels with various dialkylester halides of phosphoric acid and thiophosphoric acid. The sorption capacities of the hydrophilic gels were found to be max. 3.7 mmol/g and equilibrium was achieved within 5 minutes. The recycle of adsorption and elution was found to be satisfactory for  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  whereas only 50% of the bonded  $Hg^{2+}$  could be recovered reversibly.

(*Keywords: Chelating resins; Gels with phosphorus containing anchor groups; Removal of heavy metals*)

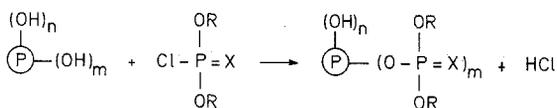
### **Einleitung**

Polymere mit phosphorhaltigen funktionellen Gruppen haben als schwach saure Kationenaustauscher<sup>1</sup> und im Zusammenhang mit der Anreicherung und Trennung von Schwermetallen aus Abwässern<sup>2</sup> Interesse gefunden. In der Literatur sind bisher lineare und vernetzte Polymere mit Alkyl- bzw. Arylderivaten der Phosphorsäure auf Basis von Polystyrol<sup>3</sup>, Polyvinylalkohol<sup>4</sup>, Polyacrylsäure<sup>5</sup> und Cellulose<sup>6</sup> beschrieben. Die Produkte mit hydrophober Matrix zeigen allerdings unzureichende Austauschgeschwindigkeiten, die mit hydrophiler Matrix weisen nur geringe Kapazitäten auf. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über Chelatharze<sup>7–10</sup> haben wir daher eine Reihe von verschiedenen substituierten Phosphorsäureester-Gruppen kovalent an hydrophile Gele auf Basis von Saccharosemethacrylaten<sup>7</sup> gebunden und bezüglich Kapazität, Selektivität und Austauschgeschwindigkeit untersucht.

### Ergebnisse und Diskussion

Hydrophile Saccharosemethacrylat-Gele<sup>7</sup> bieten eine einfache Möglichkeit zur Einführung von phosphorhaltigen Ankergruppen. Analog der Synthese von niedermolekularen Phosphorsäuretrialkylestern bzw. -thioestern erhält man durch Umsetzung der Saccharosemethacrylat-Gele mit Phosphorsäureesterchloriden bzw. -thioesterchloriden trägergebundene Phosphorsäureester (vgl. Schema 1).

Schema 1



- |     |       |  |
|-----|-------|--|
| 1 a | X = O | R = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                               |
| b   |       | R = -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                               |
| c   |       | R = -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                               |
| d   |       | R = -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> Cl                         |
| e   |       | R = -CH-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub><br> <br>CH <sub>3</sub> |
| f   | X = S | R = -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                               |

Bei einem fünffach molaren Überschuß an Phosphorsäureesterchlorid bezogen auf einen Saccharosemethacrylat-Baustein wurden Saccharosemethacrylat-Gele mit Substitutionsgraden von 1,9 bis 2,8 und Quellfaktoren von 1,1 bis 2,1 erhalten (vgl. Tabelle 1).

Die Kapazitäten der Gele **1 a—f** für Schwermetallionen wurden im „batch“-Verfahren in 0,1 *m* ungepufferten Metallsalzlösungen bestimmt. Das mit Thiophosphorsäureester-Gruppen substituierte Gel **1 f** zeigt für alle untersuchten Metallionen die höchsten Kapazitäten, insbesondere für Quecksilber-Ionen (vgl. Tabelle 2). Nach etwa fünf Minuten Reaktionszeit waren die Endkapazitäten erreicht (vgl. Abb. 1). Längere Reaktionszeiten brachten praktisch keine Steigerung mehr, so daß die Gele auch für den Einsatz im Säulenbetrieb geeignet sind. Die Regenerierung der mit Kupfer- oder Zinkionen beladenen Gele gelingt mit verdünnten Säuren, beispielsweise mit 1 *m* Salzsäure. Auch nach fünf Belade-Eluierungszyklen waren noch über 90% der ursprünglichen Kapazitäten verfügbar (vgl. Abb. 2). Dagegen waren bei den mit Quecksilber beladenen Gelen nach fünf Zyklen nur mehr 30—50% der ursprünglichen Kapazität verfügbar.

Tabelle 1. *Substitutionsgrade und Quellfaktoren der Saccharosemethacrylat-Gele mit Phosphorsäureester-Ankergruppen*

Gel	Substitutionsgrad <sup>a</sup>	Quellfaktor <sup>b</sup>
<b>1 a</b>	2,45	1,8
<b>1 b</b>	2,5	2,0
<b>1 c</b>	2,4	1,7
<b>1 d</b>	2,8	1,1
<b>1 e</b>	2,2	1,2
<b>1 f</b>	1,9	2,1

<sup>a</sup> Entspricht der Anzahl der Phosphorsäureester-Gruppen pro Saccharosemethacrylat-Baustein, berechnet aus dem Phosphorgehalt der Gele.

<sup>b</sup> Volumenquellung in Wasser nach Heitz<sup>15</sup>.

Tabelle 2. *Kapazitäten der Gele 1 a—1 f in mmol/g*

Gel	Zn <sup>2+</sup> pH 6,5	Zn <sup>2+</sup> pH 3,5	Cu <sup>2+</sup> pH 6,5	Hg <sup>2+</sup> pH 6,5
<b>1 a</b>	1,76	1,15	2,20	2,13
<b>1 b</b>	1,33	0,84	1,85	1,79
<b>1 c</b>	0,18	0	0,19	0,28
<b>1 d</b>	0,92	0,53	1,0	0,98
<b>1 e</b>	1,13	0,66	1,21	1,56
<b>1 f</b>	1,79	1,0	2,47	3,73

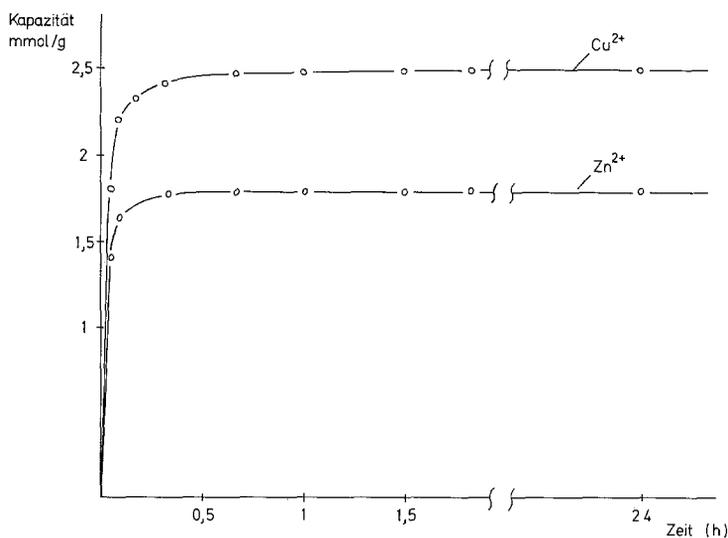


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Metallionenaufnahme

Diese starke Kapazitätsabnahme wird durch kovalente Bindung des Quecksilbers an die Ankergruppen erklärt. Dadurch bleibt ein Teil des Quecksilbers irreversibel am Gel gebunden.

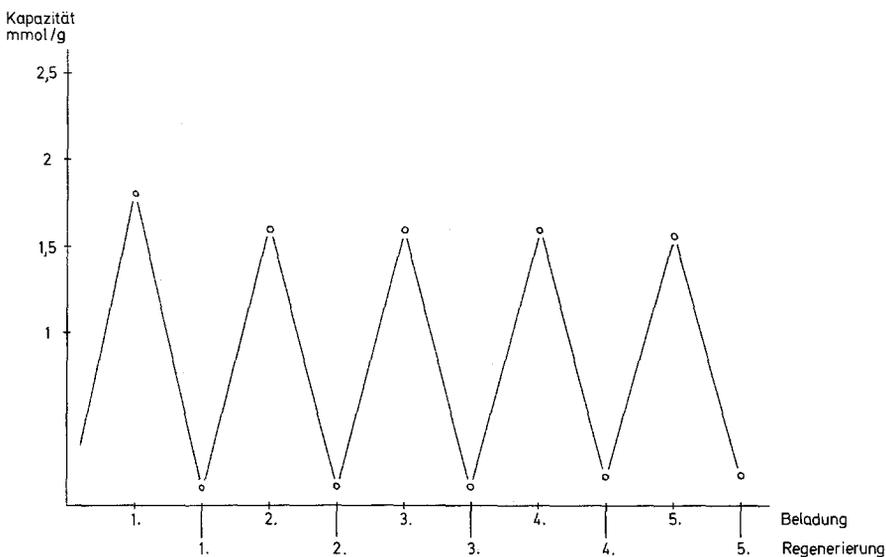


Abb. 2. Regenerierung des mit Zn<sup>2+</sup> beladenen Gels 1a

### Experimenteller Teil

Saccharosemethacrylat-Gele<sup>7</sup> und Phosphorsäureesterchloride<sup>11–13</sup> und -thioesterchloride<sup>14</sup> wurden nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt. Pyridin wurde durch Destillation über KOH gereinigt.

#### *Synthese der trägergebundenen Phosphorsäureester*

Jeweils 5 g Saccharosemethacrylat-Gel wurden in 100 ml Pyridin ca. 30 min lang vorgequollen und anschließend die fünffach molare Menge Phosphorsäureesterchlorid (bezogen auf einen Saccharosemethacrylat-Baustein) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 6 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurden die braun gefärbten Gele abfiltriert und je 1 h mit Methanol, Wasser und Aceton gerührt. Anschließend wurden die Gele bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

- Gel 1a: Ausbeute 7,3 g, P-Gehalt 9,76%, Substitutionsgrad 2,4.  
 Gel 1b: Ausbeute 7,1 g, P-Gehalt 8,3%, Substitutionsgrad 2,5.  
 Gel 1c: Ausbeute 8,44 g, P-Gehalt 7,40%, Substitutionsgrad 2,4.  
 Gel 1d: Ausbeute 8,6 g, P-Gehalt 8,56%, Substitutionsgrad 2,8.  
 Gel 1e: Ausbeute 6,75 g, P-Gehalt 6,46%, Substitutionsgrad 2,2.  
 Gel 1f: Ausbeute 5,2 g, P-Gehalt 7,96%, Substitutionsgrad 1,9.

**Literatur**

- <sup>1</sup> *Heitner-Wirguin C., Kandler J.*, J. Nucl. Chem. **33**, 3119 (1971).
- <sup>2</sup> *Warshawsky A.*, Angew. Makromol. Chem. **109/110**, 171 (1982).
- <sup>3</sup> *Furukawa J., Kobayashi E., Wakui T.*, Polymer Journal **12**, 293 (1980).
- <sup>4</sup> *Bayer E., Grathwohl P., Geckeler K.*, Angew. Makromol. Chem. **113**, 141 (1983).
- <sup>5</sup> *Bogoczek R., Surowiec J.*, J. appl. Pol. Sci. **26**, 4161 (1981).
- <sup>6</sup> *Rogowin Z., Galbraich L.*, Die chemische Behandlung und Modifizierung von Cellulose, S. 73. Stuttgart: G. Thieme. 1983.
- <sup>7</sup> 1. Mitt., Monatsh. Chem. **112**, 273 (1981).
- <sup>8</sup> 2. Mitt., Monatsh. Chem. **112**, 445 (1981).
- <sup>9</sup> 3. Mitt., Monatsh. Chem. **112**, 587 (1981).
- <sup>10</sup> 4. Mitt., Monatsh. Chem. **112**, 747 (1981).
- <sup>11</sup> *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, Band XII/2, S. 289. 1969.
- <sup>12</sup> *Fiszer B., Michalski J.*, Roczniki Chem. **26**, 688 (1952); C.A. **49**, 2306 c (1955).
- <sup>13</sup> *Cook H. G., McCombie H., Saunders B. C.*, J. Chem. Soc. **1945**, 873.
- <sup>14</sup> *Houben-Weyl*, Methoden der organischen Chemie, Band XII/2, S. 608. 1969.
- <sup>15</sup> *Heitz W., Platt K. L.*, Makromol. Chem. **127**, 113 (1969).