

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Grundlagen der Chromatographie	7
2.1 Chromatographische Kenngrößen	8
2.2 Chromatographische Trennleistung	10
2.2.1 Klassische Theorie	10
2.2.2 Kinetische Theorie	11
2.3 Ionenchromatographie	12
2.3.1 Mechanismen in der Ionenchromatographie	12
2.3.2 Apparativer Aufbau	14
2.4 Retentionsmodell für die Kationenchromatographie	17
3 Stationäre Phasen für die Kationenchromatographie	21
3.1 Trägermaterialien für die Kationenchromatographie	22
3.1.1 Silicagel	22
3.1.2 Organische Polymerharze	23
3.2 Funktionelle Gruppen in der Kationenchromatographie	26
3.2.1 Sulfonsäuren	28
3.2.2 Carbonsäuren	29
3.2.3 Phosphonsäuren	31
3.2.4 Kronenether	31
3.3 Kommerzielle Materialien zur Trennung von Alkali- und Erdalkalimetallionen - Stand der Technik	32
3.4 Einfluss der mobilen Phase und der Temperatur in der Kationenchromatographie	38
3.4.1 Eluenten für die Kationenchromatographie	38
3.4.2 Temperatureffekte in der Kationenchromatographie	40
4 Polymerisationsverfahren zur Darstellung von Ionenaustauschern	43
4.1 Grundlagen der radikalischen Polymerisation	43
4.1.1 Copolymerisation	44
4.2 Emulsionspolymerisation zur Darstellung organischer Trägermaterialien	46
5 Darstellung polymerbeschichteter Ionenaustauscher	51
5.1 Synthese des Polybutadienmaleinsäureanhydrids	52

5.1.1	Stand nach der Diplomarbeit	53
5.1.2	Weiterführende Untersuchungen der Copolymersynthese	55
5.2	Darstellung von Ionenaustauschern durch Coating des Trägermaterials	59
5.3	Chromatographische Eigenschaften	59
5.4	Betrachtungen zum Retentionsmechanismus des PBDMA-Kationenaustauschers . .	63
5.5	Zusammenfassung und Ausblick	71
6	Synthese oberflächenfunktionalisierter Ionenaustauscher durch Graften von Vinylcarbonsäuren	73
6.1	Graften von Vinylcarbonsäuren	75
6.2	Anwendung des Retentionsmodells	79
6.3	Zusammenfassung und Ausblick	79
7	Die EVO-Methode	83
7.1	Die EVO-Methode zur Darstellung von stark basischen Anionenaustauschern und stark sauren Kationenaustauschern	83
7.2	Mögliche Ionomere für die EVO-Methode zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher	86
8	Synthese und Charakterisierung neuer Styrolderivate zum Einsatz in der Kationenchromatographie	89
8.1	Synthese der Monocarbonsäuren	89
8.1.1	Synthese der Vinylbenzoësäure	89
8.1.2	Synthese der Vinylphenylessigsäure	90
8.2	Synthese der Dicarbonsäuren	91
8.2.1	Synthese der Vinylbenzylasparaginsäure	92
8.2.2	Synthese der Vinylbenzylbernsteinsäure	93
8.2.3	Synthese der Vinylphthalsäure	94
8.2.4	Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure	96
8.3	Synthese der <i>p</i> -Vinylbenzylphosphonsäure	102
8.4	Zusammenfassung und Ausblick der Synthese	102
8.5	Acidität der synthetisierten Säuren	107
8.5.1	Vinylbenzoësäure	109
8.5.2	Vinylphenylessigsäure	110
8.5.3	Vinylphenylbernsteinsäure	110
8.5.4	Vinylphthalsäure	111
8.5.5	Vinylbenzylphosphonsäure	111
8.5.6	Zusammenfassung Säurekonstanten	112
8.6	Kinetische Untersuchungen des Homopolymerisationsverhaltens der synthetisierten Styrolderivate	113

8.7 Thermogravimetrische Analyse der Styrolcarbonsäuren	128
9 Synthese und Charakterisierung oberflächenfunktionalisierter Kationenaustauscher durch Graften von Styrolderivaten	131
9.1 Kernresonanz- und Infrarotspektroskopie der synthetisierten Ionenaustauscher	133
9.2 Übertragung der EVOIII-Methode auf Kationenaustauscher mit Monofunktionalität	136
9.3 Synthese von Kationenaustauschern aus Styrolcarbonsäuren in Abhängigkeit von Ionomer- und Radikalstarterkonzentration	138
9.4 Ionenchromatographische Charakterisierung von Kationenaustauschern in Abhängigkeit der Austauscherstruktur	146
9.4.1 Vinylbenzoësäure	146
9.4.2 Vinylphenylessigsäure	151
9.4.3 Vinylphenylbernsteinsäure	157
9.4.4 Vinylphthalsäure	163
9.4.5 Vergleich von Ionenaustauschern in Abhängigkeit von der Austauscherstruktur	168
9.5 Darstellung bifunktioneller Austauscher	174
9.6 Suppressierte Messungen an Kationenaustauschern mit Dicarbonsäurefunktionalität .	179
10 Experimenteller Teil	185
10.1 Eingesetzte Chemikalien und verwendete Reinigungs- und Trocknungsverfahren	185
10.2 Synthese des Copolymers Polybutadienmaleinsäureanhydrid	189
10.2.1 Darstellung des Copolymers	189
10.2.2 Programmierung des Dosinos	195
10.2.3 Bestimmung der Molekulargewichtes der Copolymer	197
10.3 Darstellung der gecoateten Ionenaustauscher	197
10.3.1 Belegung des Trägermaterials	197
10.3.2 Packen der Trägermaterialien	198
10.4 Darstellung der oberflächenfunktionalisierten Ionenaustauscher	198
10.4.1 Durchführung der Graftpolymerisation	198
10.4.2 Packen der Trägermaterialien	198
10.5 Kapazitätsbestimmung	199
10.5.1 Bestimmung der Kapazität durch Verdrängungsverfahren mit online-Detektion	199
10.5.2 Bestimmung der Kapazität mit Hilfe der Elementaranalyse	200
10.5.3 Bestimmung des Schwefelgehaltes mittels ICP-AES	200
10.6 Synthese der Monocarbonsäuren	202
10.6.1 Synthese der Vinylbenzoësäure	202
10.6.2 Synthese der Vinylphenylessigsäure, AR02	204
10.7 Synthese der Styroldicarbonsäuren	206
10.7.1 Synthese von Vinylbenzylasparaginsäure AR07	206

Inhaltsverzeichnis

10.7.2 Synthese von Vinylbenzylbernsteinsäure AR06	209
10.7.3 Synthese der Vinylphthalsäure	211
10.7.4 Synthese der Vinylphenylbernsteinsäure	213
10.8 Synthese von Vinylbenzylphosphonsäure AR05	217
10.8.1 Darstellung von Vinylbenzylphosphonat AR25	217
10.8.2 Darstellung von Vinylbenzylphosphonsäure AR05	218
10.9 Ionenchromatographie	219
11 Zusammenfassung und Ausblick	221