

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Grundlagen der Chromatographie</b>  | <b>7</b>  |
| 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        |
| <b>3</b> | <b>Stationäre Phasen für die Kationenchromatographie</b>                                       | <b>21</b> |
| 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        |
| <b>4</b> | <b>Polymerisationsverfahren zur Darstellung von Ionenaustauschern</b>                          | <b>43</b> |
| 4.1      | Grundlagen der radikalischen Polymerisation  | 43        |
| 4.1.1    | Copolymerisation   | 44        |
| 4.2      | Emulsionspolymerisation zur Darstellung organischer Trägermaterialien                          | 46        |
| <b>5</b> | <b>Darstellung polymerbeschichteter Ionenaustauscher</b>                                       | <b>51</b> |
| 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        |
| <b>6</b> | <b>Synthese oberflächenfunktionalisierter Ionenaustauscher durch Graften von Vinylcarbonsäuren</b>                      | <b>73</b> |
| 6.1      | Graften von Vinylcarbonsäuren . . . . .   | 75        |
| 6.2      | Anwendung des Retentionsmodells . . . . .   | 79        |
| 6.3      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .  | 79        |
| <b>7</b> | <b>Die EVO-Methode</b>  | <b>83</b> |
| 7.1      | Die EVO-Methode zur Darstellung von stark basischen Anionenaustauschern und stark sauren Kationenaustauschern . . . . . | 83        |
| 7.2      | Mögliche Iomere für die EVO-Methode zur Darstellung schwach saurer Kationenaustauscher . . . . .                        | 86        |
| <b>8</b> | <b>Synthese und Charakterisierung neuer Styrolerivate zum Einsatz in der Kationenchromatographie</b>                    | <b>89</b> |
| 8.1      | Synthese der Monocarbonsäuren . . . . .   | 89        |
| 8.1.1    | Synthese der Vinylbenzoesäure . . . . .   | 89        |
| 8.1.2    | Synthese der Vinylphenylelessigsäure . . . . .  | 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    | Vinylbenzoesäure . . . . .  | 109       |
| 8.5.2    | Vinylphenylelessigsäure . . . . .   | 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 Styrolerivate . . . . .                 | 113       |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 8.7       | Thermogravimetrische Analyse der Styrolcarbonsäuren . . . . .   | 128        |
| <b>9</b>  | <b>Synthese und Charakterisierung oberflächenfunktionalisierter Kationenaustauscher durch Graften von Styrolderivaten</b>       | <b>131</b> |
| 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     | Vinylbenzoesäure . . . . .  | 146        |
| 9.4.2     | Vinylphenylelessigsäure . . . . .   | 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        |
| <b>10</b> | <b>Experimenteller Teil</b>   | <b>185</b> |
| 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 Molekulargewichte der Copolymere . . . . .   | 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 Vinylbenzoesäure . . . . .   | 202        |
| 10.6.2    | Synthese der Vinylphenylelessigsäure, <b>AR02</b> . . . . .   | 204        |
| 10.7      | Synthese der Styroldicarbonsäuren . . . . .   | 206        |
| 10.7.1    | Synthese von Vinylbenzylasparaginsäure <b>AR07</b> . . . . .  | 206        |

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