

ERNST BAYER

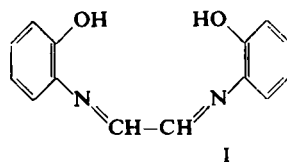
SYNTHESE MAKROMOLEKULARER KOMPLEXBILDNER
AUS AMINOPHENOLEN UND GLYOXAL *)

Aus dem Forschungs-Institut für Rebenzüchtung,
Abteilung Biochemie und Physiologie, Geilweilerhof über Landau (Pfalz)

(Eingegangen am 6. September 1957)

Die Synthese makromolekularer Schiffischer Basen aus Aminophenolen und Glyoxal wird beschrieben und deren Verwendung zur Bindung von Metallen studiert. Kupfer-, Uranyl-, Kobalt- und Nickelionen werden angelagert und lassen sich durch Säuren wieder eluieren. Ohne Zerstörung der komplexbildenden Funktion können Metallanlagerung und Regenerierung oftmals wiederholt werden. Wegen der selektiven, pH -abhängigen Bindung einiger Schwermetalle sind die makromolekularen Komplexbildner für Metalltrennungen und Metellanreicherungen geeignet.

Die Schiffische Base aus *o*-Amino-phenol und Glyoxal (I) bindet vorzugsweise Kupfer(II)-, Uranyl-, Kobalt- und Nickelionen unter Bildung stabiler Komplexverbindungen¹⁾. Die Stabilitäten dieser Metallkomplexe weisen eine starke pH -Abhängigkeit auf. So werden sie schon in schwach mineralsaurem Medium in das Metallkation und die Schiffische Base zerlegt, die somit wieder zu einer erneuten Metallbindung verfügbar wird. Diese reversible Metallbindung erinnert an Kationenaustauscher, denen der Komplexbildner Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] (I) in der Spezifität und Auswahl der zu bindenden Metalle überlegen ist. Denn im pH -Bereich von 2–6 werden Alkali-, Erdalkali- und eine ganze Reihe anderer Metallionen nicht gebunden. Die außerordentliche Selektivität der reversiblen Metallbindung veranlaßte die Synthese makromolekularer Komplexbildner mit der komplexbildenden Gruppierung des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils]. Solche Substanzen sollten für technische und analytische Metalltrennungen neue Möglichkeiten eröffnen.



Einen makromolekularen Komplexbildner mit der komplexbildenden Funktion des Salicylaldehyd-äthylendiimins haben R. KUHN und H. A. STAAB²⁾ aus 2,4-Dihydroxy-isophthalaldehyd und Äthylendiamin erhalten. Wegen der stabilen Bindung der Metalle an die Funktion des Salicylaldehyd-äthylendiimins bereitet eine Wiedergewinnung der Kationen ohne Zerstörung des Liganden jedoch Schwierigkeiten. So hat schon P. PFEIFFER^{3, 4)} darauf hingewiesen, daß sich die Komplexe des

*) Vorgetragen im Chemischen Kolloquium der Technischen Hochschule Karlsruhe am 13. 12. 1956, vgl. Angew. Chem. 69, 240 [1957].

¹⁾ E. BAYER, Chem. Ber. 90, 2325 [1957]. ²⁾ Chem. Ber. 87, 272 [1954].

³⁾ P. PFEIFFER, TH. HESSE, H. PFITZNER, W. SCHOLL und H. THIELERT, J. prakt. Chem. [N. F.] 149, 217 [1937].

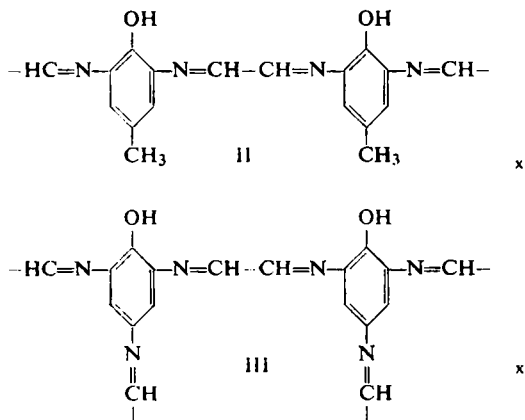
⁴⁾ P. PFEIFFER, E. BREITH, E. LÜBBE und T. TSUMAKI, Liebigs Ann. Chem. 503, 84 [1933].

Salicylaldehyd-äthylendiimins selbst durch verdünnte Mineralsäuren und sogar konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur nicht spalten lassen, während Einwirkung kochender, verdünnter Säuren zu einer irreversiblen Zerstörung der Schiffischen Base führt.

Wegen sterischer Hinderung können in organischen Metallkomplexen mit der komplexbildenden Funktion des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils] keine kovalenten Bindungen von den phenolischen Sauerstoffatomen zu den Metallatomen auftreten¹⁾. Die Komplexe sind weniger stabil als die Metallverbindungen des Salicylaldehyd-äthylendiimins und können deshalb durch verdünnte Mineralsäuren zerlegt werden.

Aus Aminophenolen mit zwei oder mehr Aminogruppen je Molekül und Glyoxal werden nun makromolekulare Schiffische Basen mit der komplexbildenden Gruppierung von Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil] erhalten. Als Aminophenolkomponenten sind 2.4.6-Triamino-phenol und 2.6-Diamino-*p*-kresol geeignet. Beide Aminophenole sind aus den entsprechenden Nitroverbindungen, der Pikrinsäure bzw. dem 2.6-Dinitro-*p*-kresol, durch katalytische Hydrierung mit Platinoxid nach ADAMS-SHRINER leicht zugänglich.

Zur Darstellung der Poly-Schiffischen Basen wird 1 Mol. Glyoxal mit je 1 Mol. 2.6-Diamino-*p*-kresol bzw. 0.75 Mol. 2.4.6-Triamino-phenol kondensiert. Da die Aminophenole leicht oxydiert werden, bildet man das freie Aminophenol aus den methanolischen Lösungen des Hydrochlorides durch Zugabe von Natronlauge erst unmittelbar vor dem Glyoxalzusatz. Die ausfallenden braunschwarzen, amorphen, spröden und feinkörnigen Substanzen sind nach der analytischen Zusammensetzung und der Metallbindung kettenförmig (Poly-glyoxal-diamino-*p*-kresol (II)) oder verzweigt aufgebaut (Poly-glyoxal-triaminophenol (III)).



Selbst unter strengstem Luftsauerstoffausschluß konnten lediglich braunschwarze Kondensate erhalten werden, so daß man auf Grund der über die ganze polymere Kette fortlaufenden Konjugation eine tiefe Eigenfärbung annehmen muß.

Molekulargewichtsbestimmungen und weitere Reinigungsoperationen lassen sich nicht durchführen, da die Poly-Schiffischen Basen in allen geprüften Lösungsmitteln

unlöslich sind. Für die Durchführung von Metallanlagerungen ist diese Schwerlöslichkeit jedoch eine erwünschte Eigenschaft.

Die beschriebenen, feinkörnigen makromolekularen Komplexbildner eignen sich sehr gut zu Metalltrennungen in Suspension („batch“-Verfahren). Für Trennungen im Säulenfiltrationsverfahren wären hingegen körnige Produkte erwünscht. Durch Vernetzung mit überschüssigem Glyoxal lassen sich nun besonders grobkörnige Produkte erhalten. Wie im Versuchsteil beschrieben ist, wird hierzu Triaminophenol mit einem fünf- bis zehnfachen molaren Überschuß an Glyoxal in wäßriger Lösung umgesetzt.

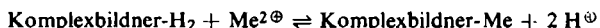
Mit Glyoxal vernetzte Poly-Schiffsche Basen unterscheiden sich von den bei Anwendung äquivalenter Anteile Aminophenol und Glyoxal hergestellten makromolekularen Schiffschen Basen durch eine wesentlich größere Quellung und durch größere Stabilität gegenüber der Einwirkung von Säuren.

In der Reihe der Metallbindungsaffinität treten zwischen den kettenförmigen, verzweigten und vernetzten makromolekularen Komplexbildnern keine Unterschiede auf. Denn in all diesen Substanzen ist die gleiche komplexbildende Funktion vorhanden. Unterschiede treten allerdings in der Quantität der angelagerten Metallionen auf. So ist z. B. die nach den Angaben im Versuchsteil bestimmte Metallbeladungskapazität für Kobalt bei den kettenförmigen und verzweigten Poly-Schiffschen Basen sehr gering.

METALLBINDUNG

Die spezifische Bindung von Schwermetallen an die beschriebenen makromolekularen Komplexbildner zeigt, daß diese die metallbindenden Gruppen des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils] enthalten. So werden Alkali- und Erdalkaliionen im p_H -Gebiet von 0–7 nicht gebunden. Bei Gegenwart von Erdalkaliionen, z. B. Barium und Magnesium, sowie von Zinkionen wird sogar eine erhöhte Aufnahme von Kupferionen festgestellt.

Für die Stabilität der Metallbindung an die makromolekularen Schiffschen Basen gilt die gleiche Reihe der Komplexbildungsaffinität, welche bei den Komplexen des Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anils] festgestellt wurde¹⁾. Am stärksten wird Kupfer gebunden, dann folgen Uran(VI), Nickel(II) und Kobalt. Da diese vier Metalle besonders fest verankert werden, lassen sie sich mit den makromolekularen Komplexbildnern von Begleitmetallen im Suspensions- oder im Säulenfiltrationsverfahren leicht abtrennen. Die an anderer Stelle⁵⁾ eingehend beschriebenen, mittels der makromolekularen Schiffschen Basen durchgeführten Trennungen von Schwermetallen gehen auf die unterschiedliche Stabilität der komplexen Bindung zurück. Je stabiler ein Komplex ist, desto leichter verläuft nach untenstehender Gleichung die Reaktion von links nach rechts:



Bei stabilen Komplexen werden hohe Säurekonzentrationen benötigt, um das Gleichgewicht nach links zu verschieben, d. h. das Metall abzulösen. Weniger stabile Schwermetallkomplexe werden schon durch geringere Säuremengen zerlegt. Umge-

⁵⁾ E. BAYER, Angew. Chem., im Druck.

kehrt tritt bei entsprechend kleinem p_H eine Komplexbildung nicht mehr ein. Da obiges Gleichgewicht reversibel ist, lassen sich die makromolekularen Komplexbildner, gleich Ionenaustauschern, oftmals für Metallanlagerung und Wiederabspaltung verwenden. Im Versuchsteil ist die Darstellung der Kupfer-, Uran-, Nickel- und Kobaltkomplexe, sowie die Regenerierung und Wiederabspaltung dieser Metalle beschrieben. Die maximale Beladungskapazität, d. h. die Menge Metall in g, die 100 g Poly-Schiffsche Base maximal binden können, wird durch Suspension der Produkte in Metallsalzlösung und mehrstündiges Schütteln bestimmt. Je nach der Darstellungsweise des makromolekularen Gerüsts schwankt die Aufnahmefähigkeit für Metalle. Maximal können 30 g Uran bzw. 8 g Kupfer von 100 g Poly-glyoxal-triaminophenol gebunden werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *2,6-Diamino-p-kresol-dihydrochlorid*: 99 g 2,6-Dinitro-*p*-kresol (0.5 Mol) werden in 1500 ccm Methanol gelöst und mit 400 mg Pt nach ADAMS-SHRINER hydriert. Nach der Aufnahme von ca. 110 l Wasserstoff (3 Tage) werden sogleich nach dem Öffnen der Hydrierbirne 120 ccm konz. Salzsäure zugefügt und i. Vak. zur Trockne gedampft. Das auf diesem Weg erhaltene Dihydrochlorid hat sich als genügend rein für die Kondensation erwiesen.

$C_7H_{10}ON_2 \cdot 2 HCl$ (211.1) Ber. C 39.80 H 5.73 N 13.27 Cl 33.62

Gef. C 40.12 H 5.42 N 13.55 Cl 33.05

2. *Kondensation von 2,6-Diamino-p-kresol und Glyoxal zu makromolekularen Komplexbildnern*: 21.1 g (0.1 Mol) 2,6-Diamino-*p*-kresol-dihydrochlorid werden in 500 ccm 50-proz. Methanol gelöst und zur Freisetzung des Diamino-*p*-kresols mit 0.1 *n* NaOH auf p_H 7.5 titriert, wozu ca. 200 ccm 0.1 *n* NaOH benötigt werden. Ohne das oxydationsempfindliche Diamino-*p*-kresol zu isolieren, wird die erhaltene Lösung sofort in einen 1-l-Rundkolben gebracht, durch den Reinststickstoff (Knappsack A. G.) geleitet wird. In einem Schuß werden 10 ccm 40-proz. wäßrige Glyoxallösung hinzugefügt und unter Reinststickstoff 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das braunschwarze *Poly-glyoxal-diamino-p-kresol* abgesaugt und über Diphosphorpentoxyd i. Vak. getrocknet.

$(C_9H_8ON_2 \cdot 1.5 H_2O)_x$ (187.2)_x Ber. C 57.78 H 5.92 N 14.96 Gef. C 57.32 H 5.66 N 15.41

Die Kondensationsprodukte sind in allen geprüften Lösungsmitteln unlöslich, so daß keine Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden konnten.

3. *Bestimmung der Metallbeladungskapazität von Poly-glyoxal-diamino-p-kresol*: An Poly-glyoxal-diaminokresol werden bei Suspension in Metallacetatlösungen bei Raumtemperatur im p_H -Bereich von 1.5–7.0 Kupfer- und Uranylonen gebunden. Als *Beladungskapazität* wird die von 100 g Kondensationsprodukt aufgenommene Menge Metall in g definiert.

a) *Beladungskapazität für Kupfer*: 20 mg Poly-glyoxal-diaminokresol werden in 4 ccm Kupferacetatlösung mit einem Kupfergehalt von 1 mg Cu/ccm suspendiert und 12 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit wird abzentrifugiert und in der klaren Lösung der Kupfergehalt kolorimetrisch bei 618 m μ als Kupfertetramminkomplex nach K. DIETRICH und K. SCHMITT⁶⁾ bestimmt. Es verbleiben 1.56 mg Cu in der Lösung, während 2.44 mg an

⁶⁾ Z. analyt. Chem. **106**, 23, 80 [1936].

das Kondensationsprodukt gebunden werden. Dies entspricht einer Beladungskapazität von 12.2 g Cu je 100 g. Theoretisch sollte eine Beladungskapazität von 19.3 g Cu je 100 g erwartet werden.

b) *Beladungskapazität für Uran*: 20 mg Poly-glyoxal-diaminokresol werden in 15 ccm Uranylacetatlösung mit einem Urangehalt von 1 mg U/ccm suspendiert und 12 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit wird von dem Kondensationsprodukt abzentrifugiert und der Urangehalt der Lösung kolorimetrisch als Peroxokomplex nach O. HACKL⁷⁾ oder als Glyoxal-bis-[2-hydroxy-anil]-uranyl⁸⁾ bestimmt.

Es werden 1.28 mg U aufgenommen, entspr. einer Beladungskapazität von 6.4 g U je 100 g Poly-glyoxal-diaminokresol. Theoretisch sollte eine Beladungskapazität von 72.1 g U je 100 g Kondensationsprodukt erwartet werden.

c) *Beladungskapazität für Nickel*: Nach der in a) wiedergegebenen Weise werden 20 mg Poly-glyoxal-diaminokresol mit 4 ccm Nickelacetatlösung (1 mg Ni/ccm) behandelt und der verbliebene Nickelgehalt in der zentrifugierten Lösung kolorimetrisch als Nickel-diacetyldioxim-Komplex nach W. M. MURRAY und S. E. A. ASHLEY⁹⁾ ermittelt. Die mit dem Kondensationsprodukt im batch-Verfahren behandelte Lösung weist noch den ursprünglichen Ni-Gehalt von 1 mg/ccm auf. Die Beladungskapazität ist 0. Unter diesen Bedingungen wird kein Nickel aufgenommen.

Das gleiche Ergebnis wird für andere Schwermetalle, Erdalkali- und Alkaliionen erhalten. Poly-glyoxal-diaminokresol ist unter den hier gewählten Bedingungen spezifisch für die Uran- und Kupferbindung.

Die Beladungskapazitäten schwanken, je nach Kondensationsprodukt, zwischen 3–13 g Cu je 100 g und 5–10 g U je 100 g. Die Anlagerung von Uran ist, entsprechend der geringeren Stabilität der komplexen Bindung dieses Metalles, quantitativ wesentlich kleiner, obgleich nach dem höheren Atomgewicht größere Beladungskapazitäten erwartet werden sollten.

4. *Aktivierung der Metallbindung und Erhöhung der Metallbeladungskapazität durch Bariumsalze*: 50 mg eines Kondensationsproduktes aus Glyoxal und Diamino-*p*-kresol, welches eine Beladungskapazität von 4.1 g Cu je 100 g makromolekularen Komplexbildner aufweist, werden in 10 ccm einer 10-proz. Bariumchloridlösung mit einem Gesamtgehalt von 10 mg Cu (als Kupferacetat) suspendiert und 12 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nachdem abzentrifugiert wurde, wird kolorimetrisch der Kupfergehalt ermittelt. Insgesamt werden 3 mg Cu gebunden. Das entspricht einer Beladungskapazität von 6 g je 100 g Kondensationsprodukt. Die Anwesenheit von Bariumchlorid bewirkt eine Erhöhung der Metallbindung um 50%.

5. *Wiedergewinnung des gebundenen Kupfers und Urans von Polyglyoxal-diamino-*p*-kresol*: Zur Wiedergewinnung der gebundenen Metalle werden die Kupfer bzw. Uran enthaltenden makromolekularen Komplexbildner in verdünnten Mineralsäuren suspendiert und geschüttelt.

a) *Abspaltung von Kupfer*: 200 mg eines Kondensationsproduktes, welches 6.2 mg Cu^{II} gebunden enthält, werden in 15 ccm Salzsäure vom p_H 1.5–1.8 suspendiert und 12 Stdn. geschüttelt. Nach der kolorimetrischen Kupferbestimmung werden in dieser Zeit 3.5 mg, entspr. 56.4 % Kupfer, abgespalten. Nach Abzentrifugieren und Waschen mit dest. Wasser wird erneut in 15 ccm Salzsäure vom p_H 1.5–1.8 suspendiert, wobei wiederum 1.8 mg Cu abgespalten werden. Das restliche, gebundene Kupfer wird durch eine dritte Behandlung mit verd. Salzsäure von p_H 1.5–1.8 wiedergewonnen.

7) Z. analyt. Chem. 119, 321 [1940].

8) E. BAYER und H. MÖLLINGER, Z. analyt. Chem., im Druck.

9) Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 2 [1938].

An Stelle dieser 3maligen Behandlung mit kleinen Volumina Salzsäure kann das Kupfer auch zu 98% durch einmaliges Suspendieren in 100 ccm Salzsäure (p_H 1.5 - 1.8) eluiert werden.

b) *Abspaltung von Uran*: 100 mg Poly-glyoxal-diamino-*p*-kresol, welches 4.05 mg Uran enthält, wird 12 Stdn. mit 100 ccm Salzsäure vom p_H 1.65--2.2 geschüttelt. In dieser Zeit werden 3.9 mg Uran (96.3%) an die Lösung abgegeben.

6. *Cyclische Verwendung von Poly-glyoxal-diamino-*p*-kresol*: 1 g Poly-glyoxal-diamino-kresol wird mit 100 ccm Kupferacetatlösung 12 Stdn. geschüttelt, abzentrifugiert, 2 mal mit 50 ccm dest. Wasser gewaschen und nach erneutem Abzentrifugieren zur Wiederabspaltung der 30 mg gebundenen Kupfers in 300 ccm Salzsäure vom p_H 1.6 suspendiert und 12 Stdn. geschüttelt. Das Kupfer wird zu 95% abgespalten. Der regenerierte makromolekulare Komplexbildner wird abzentrifugiert und das Kondensationsprodukt 3--4 mal mit je 50 ccm dest. Wasser gewaschen.

Diese Operationen werden aufeinanderfolgend 20 mal wiederholt. Während dieser Vorgänge verliert das Kondensationsprodukt nicht seine Affinität zur Metallbindung. Die nach 3a) für das Ausgangsprodukt zu 4.1 g je 100 g bestimmte Kupferbeladungskapazität bleibt nach diesen 20 Cyclen mit 4.0 g konstant.

7. *2.4.6-Triamino-phenol-trihydrochlorid*: 47 g *Pikrinsäure* (0.2 Mol) werden in einem 1-l-Hydriergefäß mit 500 ccm 2 *n* HCl und 100 ccm dest. Wasser versetzt, 150 mg Platinoxid nach ADAMS-SHRINER zugegeben und unter mechanischem Schütteln hydriert. Die anfänglich noch ungelöste *Pikrinsäure* geht mit fortschreitender Wasserstoffabsorption in Lösung. Nachdem ca. 27 l *Wasserstoff* aufgenommen worden sind (etwa 3 Tage), ist die Hydrierung beendet. Von dem Katalysator wird abgenutscht, die klare braune Lösung mit 10 g Tierkohle versetzt und erneut filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. auf 30--50 ccm eingengt und vom ausgefallenen *Triaminophenol-trihydrochlorid* abgesaugt. Ausb. 37 g. Aus dem Filtrat lassen sich durch weiteres Eindampfen noch 9 g gewinnen. Gesamtausb. 93% d. Th. Zur Analyse wird bei 50°/2 Torr über Diphosphorpentoxid getrocknet.

$C_6H_9ON_3 \cdot 3 HCl$ (248.5) Ber. C 28.99 H 4.87 N 16.91 Cl 42.80
Gef. C 29.36 H 4.58 N 17.05 Cl 42.15

8. *Kondensation von 2.4.6-Triamino-phenol mit Glyoxal (1:1.5 Mol)*: 24.8 g 2.4.6-Triaminophenol-trihydrochlorid (0.1 Mol), in 1500 ccm Methanol gelöst, werden mit 30 ccm 10 *n* NaOH versetzt. Während der Zugabe der Natronlauge und der nun folgenden Kondensation wird Reinststickstoff durch die Lösung geleitet, um eine Oxydation des überaus sauerstoffempfindlichen Triaminophenols zu vermeiden. Zur Lösung des Triaminophenols werden 22 g (0.15 Mol) 40-proz. wäßrige Glyoxallösung gegeben und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach 2 stdg. Stehenlassen im Kühlschrank wird das feinkörnige, schwarze Produkt abfiltriert und über Diphosphorpentoxid i. Vak. getrocknet. Das Kondensationsprodukt *Poly-glyoxal-triaminophenol* ist in allen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich. Säuren von $p_H < 1$ und Alkalien von $p_H > 12$ lösen unter Zerstörung des makromolekularen Komplexbildners. Pyridin und Eisessig bewirken bei Raumtemperatur keine Veränderung.

$(C_9H_6ON_3 \cdot 2H_2O)_x$ (208.2)_x Ber. C 51.92 H 4.84 N 20.19 Gef. C 51.30 H 5.10 N 19.78

Die analytische Zusammensetzung des Kondensationsproduktes zeigt einen Wassergehalt an. Dies ist bei makromolekularen Verbindungen nicht ungewöhnlich.

Die *Metallbeladungskapazitäten des Polyglyoxal-triaminophenols* werden nach den Angaben in 3. bestimmt:

Kupfer: 9.1; Uran: 10.4; Nickel: 0.91.

Die vorher geschilderten Metallabsaltungen lassen sich nach den gleichen Vorschriften auch mit Poly-glyoxal-triaminophenol an Stelle von Poly-glyoxal-diamino-kresol durchführen.

Auf Grund der bei Poly-glyoxal-triaminophenol gemessenen, geringen Bindungsfähigkeit für Nickelionen, welche bei Kondensationsprodukten aus Diamino-*p*-kresol und Glyoxal nicht festgestellt werden konnte, lassen sich zusätzlich noch Trennungen des Nickels von anderen Schwermetallen durchführen.

9. *Kondensation von 2.4.6-Triamino-phenol und Glyoxal bei Glyoxalüberschuß:* 62.0 g 2.4.6-Triamino-phenol-trihydrochlorid werden in 1300 ccm Wasser unter Stickstoffatmosphäre in einem 2-l-Rundkolben gelöst. Danach werden 250 ccm 1 *n* NaOH zugegeben. Nach Zugabe von 550 ccm 40-proz. wäßriger Glyoxallösung (10 molarer Überschuß gegenüber Ansatz in 8.) wird unter Einleiten von Reinstickstoff 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit fällt das schwarze Kondensationsprodukt in einer gelartigen, hochviskosen Form aus. Die heiße Lösung wird in einer hochtourigen Zentrifuge (7500 U/Min.) abgeschleudert, der Rückstand 4 mal mit je 1 l dest. Wasser gewaschen. Das abzentrifugierte zähe Gel wird durch Absaugen auf einer Nutsche ($r = 20$ cm) von Wasser weitgehend befreit und mehrere Tage bei 2 Torr über mehrmals gewechselten Natriumhydroxydplättchen getrocknet. Ausb. 81 g trockenes, gekörntes Kondensationsprodukt. Der nach dieser Vorschrift dargestellte makromolekulare Komplexbildner eignet sich zur Beschickung von Säulen, da er in Korngrößen von 1–10 mm Durchmesser anfällt. Da bei der Kondensationsreaktion neben der Ausbildung einer polymeren Schiffchen Base außerdem noch Vernetzung durch Glyoxal eintritt, wird das Kondensationsprodukt *Poly-triaminophenol-glyoxal* (abgekürzt Poly-TAPG) benannt.

Metallbeladungskapazitäten: Kupfer: 6.25; Uran: 27.50; Nickel: 3.90; Kobalt: 4.00.

Die Beladungskapazität für Kobalt wird analog der für Nickel in Abschnitt 3c) gegebenen Vorschrift bestimmt. Kobalt wird hierbei spektralphotometrisch als 8-Hydroxychinolin-Komplex bestimmt¹⁰⁾.

¹⁰⁾ TH. MOELLER, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **15**, 346 [1943].