

220. Über selektive Reaktionen an Ionenaustauschern.

2. Mitteilung über Ionenaustauscher¹⁾

von H. Deuel, J. Solms, L. Anyas-Weisz und G. Huber.

(23. VII. 51.)

Ionenaustauscher werden häufig als Katalysatoren bei chemischen Reaktionen verwendet²⁾. Rohrzucker und Ester lassen sich an H-Tonen³⁾ und Kationenaustauschern in der H-Form⁴⁾ hydrolysieren. Zahlreiche Ester wurden mittels Kationenaustauschern synthetisiert⁵⁾. Ferner wurden Acetalbildungen⁶⁾, Verätherungen⁷⁾ und andere Reaktionen⁸⁾ von H-Ionenaustauschern katalysiert. — Reaktionen, die bevorzugt in alkalischem Milieu verlaufen, wie z. B. Aldolkondensationen, können an den Oberflächen von Anionenaustauschern erfolgen⁹⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll am Beispiel der Spaltung von Ester- und Glykosidbindungen die selektive Wirkung von Ionenaustauschern untersucht werden. Dabei wird vor allem die Grösse der Molekeln variiert.

Tabelle 1 zeigt, dass die glykosidischen Bindungen von Maltose an Kationenaustauschern (H-Form) in 10 Stunden bei 98° hydrolysiert werden; Glykogen ist unter gleichen Bedingungen stabil. Mit 0,5-n. Salzsäure als Katalysator, aber unter sonst gleichen Bedingungen, werden beide Saccharide in 10 Std. vollständig bis zu Glucose aufgespalten.

¹⁾ 1. Mitt. H. Deuel, J. Solms & L. Anyas-Weisz, *Helv.* **33**, 2171 (1950); vgl. auch L. Anyas-Weisz, J. Solms & H. Deuel, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* **42**, 91 (1951).

²⁾ S. Sussman, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1228 (1946); R. Kunin & R. J. Myers, *Ion Exchange Resins*, New York 1950, p. 137; F. Runge, *Z. angew. Ch.* **62**, 451 (1950).

³⁾ B. Tacke & H. Süchting, *Landw. Jahrbuch* **41**, 717 (1911); J. A. Hanley, *J. Agr. Sci.* **6**, 63 (1914); F. E. Rice & S. Osugi, *Soil Sci.* **5**, 333 (1918); F. W. Parker & O. C. Bryan, *Soil Sci.* **15**, 99 (1923); H. Pallmann, *Koll. Beih.* **30**, 334 (1930); A. N. Puri & A. N. Dua, *Soil Sci.* **46**, 113 (1938).

⁴⁾ G. G. Thomas & C. W. Davies, *Nature* **159**, 372 (1947); V. C. Haskell & L. P. Hammett, *Am. Soc.* **71**, 1284 (1949); E. Mariani, *Ann. chim. applicata* **39**, 283 (1949) und **40**, 1 (1950); G. Bodamer & R. Kunin, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1082 (1951); L. P. Hammett & S. Bernhard, *Symposium on Complex Ions and Polyelectrolytes*, Am. Chem. Soc., Ithaca, Juni 1951.

⁵⁾ S. Sussman, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1228 (1946); Anonym, *Chem. & Ind.* **61**, 381 (1947); C. L. Levesque & A. M. Craig, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 96 (1948); s. Ref. in R. Kunin & R. J. Myers, *Ion Exchange Resins*, New York 1950, p. 138.

⁶⁾ E. M. Osman, K. C. Hobbs & W. E. Walston, *Am. Soc.* **73**, 2726 (1951); S. Sussman, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1228 (1946).

⁷⁾ L. N. Leum, S. J. Macuga & S. I. Kreps, U. S. Patent 2480940 (1949); E. Runge, *Z. angew. Ch.* **62**, 88 (1950); P. Mastagli, G. Austerweil & E. Dubois, *C. r.* **232**, 1848 (1951).

⁸⁾ A. A. Dolnick & M. Potash, U. S. Pat. 2479559 (1949).

⁹⁾ H. M. Spurlin, U. S. Patent 2369083 (1945); A. Galat, *Am. Soc.* **70**, 3945 (1948); K. Meno, ref. in R. Kunin, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 104 (1951).

Tabelle 1.

Hydrolyse glykosidischer Bindungen an Kationenaustauschern.

Volumen der wässrigen Lösung: je 100 cm³.

Kationenaustauscher Amberlite IR-120 in der H-Form:

je 15,5 g (50 Milliäq. —SO₃⁻H⁺-Gruppen). Temperatur: 98°.

Zeit in Stunden	Maltose			Glykogen		
	Gehalt an glykosidischen Bindungen Milliäq.	Gehalt an Aldehydgruppen Milliäq.	Hydrolyse %	Gehalt an glykosidischen Bindungen Milliäq.	Gehalt an Aldehydgruppen Milliäq.	Hydrolyse %
0	9,31	9,31	0	9,28	0,031	0
10	0	18,62	100	9,28	0,032	0

Nach Tabelle 2 werden hochmolekulare Ester (Polyvinylacetat, Polygalakturonsäure-methylester) bedeutend langsamer von Kationenaustauschern in der H-Form hydrolysiert als verwandte niedermolekulare Ester (Äthylacetat, Galakturonsäuremethylester). Mit 0,5-n. Salzsäure als Katalysator, aber unter sonst gleichen Bedingungen, werden nieder- und hochmolekulare Ester in 10 Std. vollständig hydrolysiert.

Tabelle 2.

Verseifung von Esterbindungen an Kationenaustauschern.

Volumen der wässrigen Lösung: je 100 cm³.

Kationenaustauscher Amberlite IR-120 in der H-Form:

je 15,5 g (50 Milliäq. —SO₃⁻H⁺-Gruppen).

Zeit in Stunden	Temperatur °C	Gehalt an Estergruppen Milliäq.	Verseifung %	Gehalt an Estergruppen Milliäq.	Verseifung %
		Äthylacetat		Polyvinylacetat	
0	—	9,30	0	3,89	0
10	65	0	100	3,29	15,43
		Galakturonsäure-methylester		Polygalakturonsäure-methylester	
0	—	4,00	0	3,10	0
10	98	0	100	2,90	6,45

Nach Tabelle 3 werden hochmolekulare Ester (Polyvinylacetat, Polygalakturonsäure-methylester) bedeutend langsamer von Anionenaustauschern in der OH-Form verseift als verwandte niedermolekulare Ester (Äthylacetat, Galakturonsäure-methylester). In 0,1-n. Natronlauge (3facher Überschuss) werden dagegen hochmolekulare und niedermolekulare Ester annähernd gleich rasch verseift. Die homogene

Verseifung mit Natronlauge erfolgt bedeutend rascher als die mit Anionenaustauschern.

Tabelle 3.

Verseifung von Esterbindungen an Anionenaustauschern.

Volumen der wässrigen Lösung: je 100 cm³.

Anionenaustauscher Dowex 2 in der OH-Form: je 20 g (20, 50 Milliäq. — NR₃⁺OH⁻-Gruppen)

Temperatur: 20°.

Zeit in Stunden	Gehalt an Estergruppen Milliäq.	Verseifung %	Gehalt an Estergruppen Milliäq.	Verseifung %
	Äthylacetat		Polyvinylacetat	
0	2,52	0	2,62	0
7	0	100	1,30	49,6
	Galakturonsäure-methylester		Polygalakturonsäure-methylester	
0	2,68	0	2,70	0
15	0	100	2,69	0

Ferner zeigten Versuche an Mischungen (Maltose-Glykogen mit Kationenaustauschern in H-Form; Galakturonsäure-methylester-Polygalakturonsäure-methylester mit Anionenaustauschern in OH-Form) mit den beschriebenen Untersuchungen übereinstimmende Resultate; die niedermolekularen Verbindungen wurden bedeutend rascher gespalten.

Diskussion.

Die Selektivität der vorliegenden Reaktionen beruht auf der Tatsache, dass die wirksamen Gruppen bei Ionenaustauschern in einem relativ engmaschigen, begrenzt zugänglichen, dreidimensionalen Netzwerk angeordnet sind. Es ist bekannt, dass hochmolekulare Verbindungen im Gegensatz zu niedermolekularen nicht in das Netzwerk von Ionenaustauschern eindringen können¹⁾. Daher ist verständlich, dass kleine Molekeln leichter als grosse durch Ionenaustauscher Umsetzungen erleiden. Man hat auch beobachtet, dass bei Erhöhung der Molekelgrösse oder bei stärkerer Vernetzung des Austauschers die hydrolytische Spaltung erschwert wird²⁾. — Neben den morphologischen Faktoren muss auch die Aufladung von Austauscher und reagierender Molekel berücksichtigt werden.

Die saure katalytische Hydrolyse an Kationenaustauschern (H-Form) erfolgt bei niedermolekularen Verbindungen relativ rasch. Die Reaktion dürfte hier vor allem in den Austauscherpartikeln stattfinden. Beider Hydrolyse niedermolekularer Ester werden

¹⁾ H. Deuel, J. Solms & L. Anyas-Weisz, *Helv.* **33**, 2171 (1950).

²⁾ C. L. Levesque & A. M. Craig, *Ind. Eng. Chem.* **40**, 96 (1948); V. C. Haskell & L. P. Hammett, *Am. Soc.* **71**, 1284 (1949); G. Bodamer & R. Kunin, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1082 (1951); L. P. Hammett & S. Bernhard, Symposium on Complex Ions and Polyelectrolytes, Am. Chem. Soc., Ithaca, Juni 1951.

die gebildeten Anionen, die gleichsinnig zum Austauscher aufgeladen sind, durch elektrostatische Abstossung zum Austauschernetz hinaus geworfen. — Die Spaltung hochmolekularer Verbindungen ist nur gering; sie muss auf die Wirksamkeit der wenigen sauren Gruppen an den äusseren Oberflächen des Austauschers zurückgeführt werden. Das ungeladene Polyvinylacetat (der Ester einer niedermolekularen Säure und eines hochmolekularen Alkohols) wird leichter hydrolysiert als der negativ aufgeladene Polygalakturonsäure-methylester (der Ester einer hochmolekularen Säure und eines niedermolekularen Alkohols). Die letztere Verbindung wird vom gleichsinnig aufgeladenen Kationenaustauscher elektrostatisch abgestossen.

Bei der basischen Verseifung an Anionenaustauschern (OH-Form) handelt es sich um eine stöchiometrische Reaktion. Ester niedermolekularer Säuren werden mehr oder weniger rasch verseift. Beim ungeladenen Polyvinylacetat entstehen bei der Spaltung niedermolekulare, negativ geladene Bruchstücke (Essigsäureanionen), die jedoch nicht an den basischen Gruppen der äusseren Oberflächen fixiert bleiben, sondern unter Austausch gegen Hydroxylionen der gleichen Austauscherpartikel in das Innere des Netzwerkes wandern können. — Polygalakturonsäure-methylester besitzt eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber Anionenaustauschern. Bei einer Spaltung müssten hier aus morphologischen Gründen auf Austauscher und Makroanion entgegengesetzte freie Ladungen in bedeutender Entfernung auftreten.

Die beschriebenen Reaktionen mit Ionenaustauschern können mit spezifischen, enzymatischen Prozessen verglichen werden, bei denen wohl auch morphologische Faktoren von Bedeutung sind. So wirkt z. B. ein Kationenaustauscher in der H-Form auf ein Gemisch von Maltose und Glykogen wie Maltase, nicht jedoch wie Amylase. Es lassen sich also mit Hilfe von Ionenaustauschern selektive Reaktionen einzelner Bestandteile von Gemischen durchführen. Dazu dürften Perkolationsverfahren besonders brauchbar sein.

Experimenteller Teil.

Als Kationenaustauscher wurde Amberlite IR-120 verwendet. Je 100 cm³ Austauscher wurden mit 100 cm³ 4,0-n. HCl perkoliert und mit destilliertem Wasser bis zur Cl⁻-Freiheit ausgewaschen. Der Austauscher wurde lufttrocken durch Siebe fraktioniert und die Fraktion von 0,5—1,0 mm Korndurchmesser für die Untersuchungen verwendet. Zur Bestimmung der Austauschkapazität wurden je 2 g Austauscher mit 25 cm³ 5,0-n. CaCl₂-Lösung versetzt; die freigesetzte Säure wurde gegen Bromthymolblau titriert. Es wurden 64,6 cm³ 0,1-n. NaOH verbraucht, entsprechend einer Austauschkapazität von 323 Milliäq. pro 100 g lufttrockener Substanz. — Als Anionenaustauscher wurde Dowex 2¹⁾ verwendet. Je 100 cm³ Austauscher wurden zur Regeneration mit 200 cm³ 1,0-n. NaOH perkoliert und mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Der

¹⁾ Wir danken der Firma *Hydro-Chemie AG.*, Zürich, bestens für die Überlassung des Anionenaustauschers Dowex 2.

Austauscher wurde in wässriger Aufschlämmung durch Siebe fraktioniert. Für die Untersuchungen wurde eine Fraktion von 0,5–1,0 mm Korndurchmesser verwendet. Zur Bestimmung der Austauschkapazität wurden je 2 g Austauscher mit 25 cm³ 4,0-n. Na₂SO₄-Lösung versetzt; die freigesetzte Base wurde gegen Bromthymolblau titriert. Es wurden 20,5 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ verbraucht, entsprechend einer Austauschkapazität von 102,5 Milliäq. pro 100 g lufttrockener Substanz.

Die Versuche wurden unter den in den Tabellen angegebenen Bedingungen ausgeführt. Für die sauren Katalysen wurden die Mischungen am Rückfluss gerührt. Es wurden stets Parallelversuche mit Wasser und 0,5-n. HCl ausgeführt. Die Werte in den Tabellen wurden durch Abzug der Werte der Hydrolyse in Wasser, die stets nur gering waren, korrigiert. Für die basischen Verseifungen wurden die Mischungen bei Zimmertemperatur geschüttelt.

Der Gehalt des Glykogens, der Maltose und ihrer Hydrolyseprodukte an Aldehydgruppen wurde jodometrisch¹⁾ bestimmt. Der Gesamtgehalt an Hexose wurde nach 8stündiger Hydrolyse mit 1,0-n. HCl bei 98° und nachfolgender Bestimmung der Aldehydgruppen ermittelt. — Der Estergehalt der Lösungen von Polyvinylacetat²⁾ und Äthylacetat wurde durch Verseifung mit dem 3fachen Überschuss an 0,1-n. NaOH am Rückfluss bestimmt. Der Estergehalt der Lösungen von Polygalakturonsäure-methylester³⁾ und Galakturonsäure-methylester⁴⁾ wurde durch Verseifung mit dem 3fachen Überschuss an 0,1-n. Natronlauge bei Zimmertemperatur während 2 Std. festgestellt.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus dem *Weinbaufonds des Eidg. Volkswirtschaftsdepartementes* ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

Zusammenfassung.

Ionenaustauscher eignen sich zur Ausführung selektiver Reaktionen. Während niedermolekulare Verbindungen, wie Maltose, Galakturonsäure-methylester und Äthylacetat, durch Kationenaustauscher in der H-Form katalytisch hydrolysiert werden, werden verwandte hochmolekulare Verbindungen, wie Glykogen, Polygalakturonsäure-methylester und Polyvinylacetat, nicht oder bedeutend schwächer angegriffen. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei der stöchiometrischen basischen Verseifung von Estern an Ionenaustauschern in der OH-Form. Die Spezifität dieser Reaktionen beruht vor allem auf dem Verhältnis zwischen der Grösse der reaktionsfähigen Molekel und der Maschenweite des Austauschers.

Agrikulturchemisches Institut der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁾ R. Willstätter & G. Schudel, B. **51**, 780 (1918).

²⁾ Es wurde Polyvinylalkohol 44/100 mit einem Acetylgehalt von 7,6% verwendet. Wir danken der Firma *Lonza AG.*, Basel, bestens für die Überlassung des Präparates.

³⁾ Polygalakturonsäure-methylester mit einem Methoxylgehalt von 11,8% wurde in freundlicher Weise von der Firma *Unipektin AG.*, Zürich, zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ Der Galakturonsäure-methylester wurde im hiesigen Laboratorium von Herrn dipl. sc. nat. H. Altermatt hergestellt.