



Jörg Kleimann (Autor)

**Gleichgewicht und Kinetik der Protonierung von  
Polyelektrolyten Theorie, Experimente und  
Simulationen**

Jörg Kleimann

---

Gleichgewicht und Kinetik  
der Protonierung von Polyelektrolyten  
Theorie, Experimente und Simulationen

---



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2897>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

## Kapitel 1

# Polyelektrolyte

Polyelektrolyte [41], [98] sind Makromoleküle, die über eine Vielzahl ionisierbarer Gruppen verfügen. Diese Gruppen können Säurefunktionen sein (gebundene Protonen) oder als deprotonierte Gruppen (ungeladen oder negativ geladen und im Reinstoff mit zum Beispiel Alkaliionen abgesättigt) vorliegen. In wäßriger Lösung sind Polyelektrolyte in polyvalente Ionen, den Polyionen<sup>1</sup>, die eine große Anzahl geladener Gruppen tragen, und in eine entsprechend große Zahl „kleiner“ Ionen wie Protonen und zum Beispiel Alkaliionen dissoziiert, die als Gegenionen das Polyion umgeben. Polyelektrolyte kombinieren die Eigenschaften von Elektrolyten mit denen der Polymere. Entsprechend groß ist ihre Bedeutung bei Prozessen sowohl in der Natur als auch in der industriellen Produktion (Abschnitt 1.1). Aus dem Blickwinkel der physikalischen Chemie ist insbesondere der Vergleich von Polyelektrolytlösungen mit anderen wäßrigen Lösungen interessant, die die Ionen von Oligosäuren und -basen enthalten. So ist zu diskutieren, welche physikalisch-chemischen Eigenschaften Lösungen von Polyionen zeigen, die in Lösungen von einfacheren Säuren und Basen nicht auftreten (Abschnitt 1.2).

### 1.1 Natürliche und synthetische Polyelektrolyte

Polyelektrolyte kommen in der Umwelt und in belebten Systemen vor, wo sie als multifunktionale Bindungspartner oder strukturbestimmende Elemente auftreten. Auch in der industriellen Produktion und in der Umwelttechnik spielen Polyelektrolyte eine große Rolle.

#### 1.1.1 Natürlich vorkommende Polyelektrolyte

**Bodenkomponenten** Tonminerale [95] und Huminsäuren [60], [83] sind Prototypen amorpher und organischer Bodeninhaltsstoffe, die in wäßrigen Systemen gelöst oder suspendiert werden und durch Bindung von Metallionen und Protonen die Bodenchemie bestimmen.

Tone sind als unverfestigte Sedimentgesteine Bestandteile aller Böden. Sie bestehen im wesentlichen aus Mineralpartikeln mit Durchmessern unter  $20\ \mu\text{m}$ ,

---

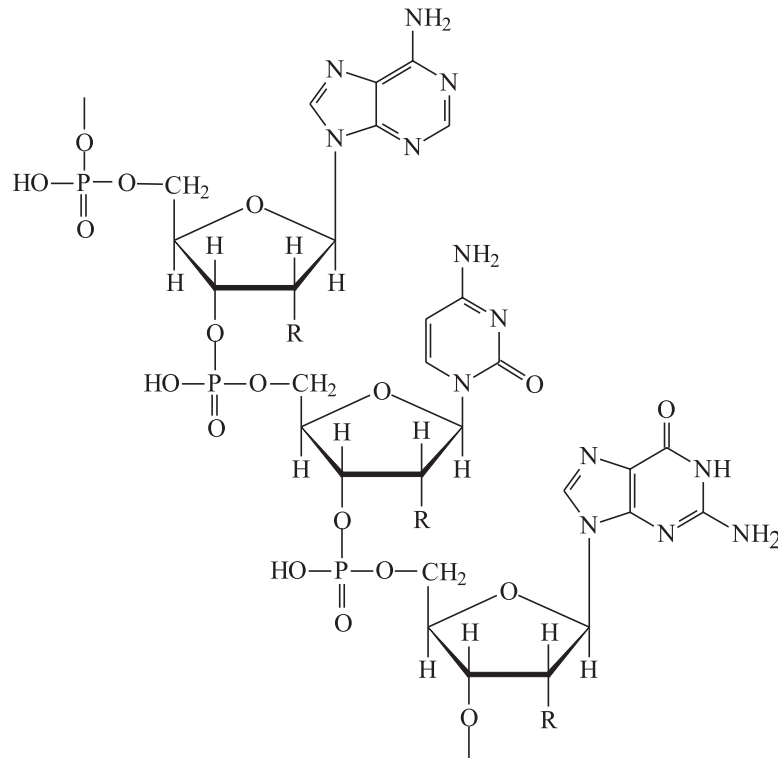
<sup>1</sup>Typische Polyionen tragen an jeder monomeren Einheit Elektrolyt-Funktionalitäten. Unter Makroionen werden oft Makromoleküle verstanden, die nur eine oder wenige Ladungen tragen. Treten ionische Gruppen seltener in Polymerketten auf, so daß beispielsweise nicht jede Wiederholungseinheit eine ionische Ladung trägt, spricht man von Ionomeren.

wobei die blättchenförmigen silikatischen Tonminerale vorherrschen. Diese Polyelektrolyte rufen die typischen Eigenschaften der Tone hervor, wie Wasserbindevermögen, Quellung und hohe Absorptionskapazität, die auch im Hinblick auf den Verbleib von Schadstoffen im Boden von Bedeutung sind. Die Bausteine der silikatischen Tonminerale sind  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und Metall-Sauerstoff-Oktaeder. Die Tetraeder sind über gemeinsame Sauerstoffatome zu Schichten verknüpft, so daß ein Netzwerk aus Sechsringen entsteht. Diese Tetraederschicht ist an eine Oktaederschicht ankondensiert, in der über kantenverknüpfte Oktaeder auch die Sauerstoffatome der Tetraederschicht enthalten sind. Alle weiteren Sauerstoffatome in dieser Schicht, die nicht auch der Tetraederschicht angehören, sind durch Protonen abgesättigt. Bei den Tonmineralen handelt es sich also um oxidische Schichten, die Protonen binden und als Polyelektrolyte mit planarer Symmetrie beschrieben werden können.

Huminsäuren spielen wegen ihrer Menge und Reaktivität eine herausragende Rolle in der Bodenchemie. Sie entstehen durch mikrobielle Veränderungen der belebten Phase des Bodens. Als protonierbare funktionelle Gruppen enthalten sie Carboxygruppen, phenolische Hydroxygruppen, Aminogruppen und heterocyclische Stickstoffgruppen. Eine chemische Struktur kann nicht angegeben werden; es handelt sich um uneinheitliche Naturstoffe, die je nach geographischer Lage in unterschiedlicher Zusammensetzung gefunden werden. Die Huminsäuren sind Polyelektrolyte, die sich durch hohe chemische Heterogenität der reaktiven Gruppen auszeichnen.

**Nucleinsäuren** Die derzeit prominentesten Polyelektrolyte sind die Nucleinsäuren. Als DNA enthalten sie Desoxy-D-Ribose- und als RNA D-Ribose-Bausteine, die die Nucleobasen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin (DNA) oder Uracil (RNA) tragen und über Phosphatgruppen verknüpft den Polynucleotidstrang bilden (Abbildung 1.1). Der Polyelektrolytcharakter wird im wesentlichen durch die Phosphodiester-Brücken bestimmt. Die DNA besteht aus zwei Polynucleotidsträngen, die über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basen zusammengehalten werden und die die Zucker-Phosphat-Rückgrate nach außen kehren. Ohne den polymeren Charakter der Nucleinsäuren wäre eine Speicherung von Information auf chemischem Wege nicht möglich, ohne den Polyelektrolytcharakter wären die Makromoleküle nicht in Wasser löslich. Der Protonierungsgrad der DNA beeinflußt die Nettoladung des Doppelstranges und somit die Temperatur des Schmelzens der DNA (Trennung der Doppelhelix in Einzelstränge). Insbesondere der DNA-Doppelstrang, aber auch die in der Regel als einzelne Polyelektrolytketten auftretende RNA, werden in der Polyelektrolytforschung oft als stäbchenförmige Moleküle mit Zylindersymmetrie beschrieben.

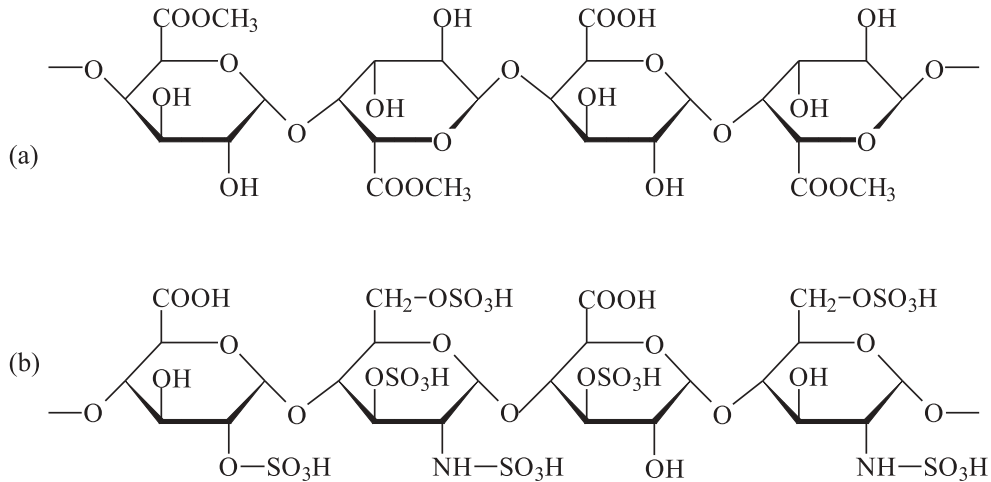
**Zuckerpolyelektrolyte** Während in Pflanzen die Stoffgruppe der Pektine mit Carboxygruppen als ionisierbare Gruppen für die Struktur von Zellen eine große

Abbildung 1.1: **Nucleinsäuren**

Die Nucleinsäuren DNA und RNA bestehen aus über protonierbare Phosphordiesterbrücken verknüpfte Einheiten von Desoxy-D-Ribose ( $R=H$ ) und D-Ribose ( $R=OH$ ), an die die Nucleobasen gebunden sind.

Rolle spielt, kommen im menschlichen und tierischen Bindegewebe Zuckerpolyelektrolyte (Abbildung 1.2) vor, die als Polysulfate vorliegen.

Pektine [128] sind hochmolekulare Pflanzeninhaltsstoffe, die in Früchten, Wurzeln und Blättern vorkommen. Sie bestehen im wesentlichen aus Ketten von 1,4- $\alpha$ -glycosidisch verbundenen Galacturonsäure-Einheiten, deren Säuregruppen partiell mit Methanol verestert vorliegen. Diese Polyelektrolyte kommen hauptsächlich im Zellsaft gelöst, als Calciumpektat in den Zellwänden und als mit Calcium-, Magnesium- und Phosphationen vernetztes Protopektin in der primären Zellmembran vor. Pektine übernehmen in der Natur die Funktion von Gerüst- und Kittsubstanzen, die den Zusammenhalt der Zellen im Gewebeverband gewährleisten. In der industriellen Anwendung macht man sich die Eigenschaft der Pektine zu Nutze, Gele zu bilden. Bei niedrig veresterten Pektinen wird die Gelbildung bei Anwesenheit von Calciumionen erreicht. Hochveresterte Pektine liefern in saurer Lösung nach Zugabe von Zucker klare, feste Gelees. So finden Pektine als Gelierpulver, Verdickungsmittel und Schutzkolloide in der Lebensmittel-, Pharma- und

Abbildung 1.2: **Zuckerpolyelektrolyte**

(a) Pektin und (b) Heparin gehören zu der Gruppe der Zuckerpolyelektrolyte und tragen als ionisierbare Gruppen Carboxyfunktionen und Sulfatgruppen.

Kosmetikindustrie Verwendung.

Proteoglykane [129] bilden die Grundsubstanz des Bindegewebes, die enthaltenen Polyanionen binden Wasser und Kationen und bilden so das extrazelluläre Medium. Diese Polyelektrolyte bestimmen die viskoelastischen Eigenschaften von Gelenknorpel und Knochen und anderen Strukturen, die mechanischer Belastung ausgesetzt sind. Die Glycosaminoglycane bestehen aus sich wiederholenden Disaccharideinheiten, die Carboxygruppen und Sulfatgruppen tragen. Als wichtige Vertreter dieser Stoffgruppe sind Hyaluronsäure, Chondroitinsulfat, Keratansulfat, Heparansulfat und Heparin zu nennen. Heparansulfat entspricht dem Heparin, enthält aber weniger an Stickstoff und Sauerstoff gebundene Sulfatgruppen und mehr N-Acetylgruppen.

**Proteine** In Proteinen [117] sind Aminosäuren über Peptidbindungen zu Polymerketten verknüpft. Als protonierbare und deprotonierbare Gruppen sind nicht nur die terminalen Carboxy- (C-Terminus) und Aminogruppen (N-Terminus) zu berücksichtigen. Auch die Seitenketten mancher natürlicher Aminosäuren (wie Lysin, Arginin, Histidin, Asparaginsäure und Glutaminsäure) enthalten als saure oder basische Gruppen Carboxy- und Aminogruppen, die den Polyelektrolytcharakter der Proteine ausmachen. Die Berechnung des isoelektrischen Punktes pI auf der Grundlage der Aminosäuresequenz wird bereits seit einigen Jahren als Internetservice (*ExPASy Molecular Biology Server*) angeboten. Die angewendeten Modelle [96], [124] berücksichtigen bislang weder den Einfluß von Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen noch den unterschiedlicher Konformationen

auf die Protonierung. Der Protonierungszustand ist für die Sekundär- und Tertiärstruktur der Proteine von Bedeutung. Viele Proteine können nur in einem gewissen pH-Fenster ihre Funktion erfüllen und büßen unter anderen Bedingungen ihre Aktivität ein (Denaturierung).

### 1.1.2 Synthetisch hergestellte Polyelektrolyte

Abbildung 1.3 gibt einen Überblick über einige in Industrie und Technik gebräuchliche Polyelektrolyte, die im folgenden beschrieben werden.

**Polyphosphate** Die kettenförmigen Polyphosphate werden in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt (sogenannte *Builder*). Als Ammoniumpolyphosphate dienen sie als Düngemittel. Durch ihren Polyelektrolytcharakter eignen sich Polyphosphate als Ionenaustauscher. Natrium- und Kaliumpolyphosphate finden in der Lebensmittelindustrie Verwendung und Calciumpolyphosphate in der Trinkwasseraufbereitung. Sie verhindern, daß höherwertige Ionen wie Calcium-, Magnesium-, Zink- und Eisenionen in Anwesenheit von Anionen, die mit ihnen schwerlösliche Salze bilden, ausfallen. Diese Eigenschaft der kettenförmigen Polyphosphate zeigt sich bereits bei Konzentrationen, die weit unter der stöchiometrischen Komplexierung liegen (*threshold effect*).

**Polycarboxylate** Poly(acrylsäuren) sind Polycarboxylate mit sehr einfacher kettenförmiger Struktur. Durch Copolymerisation mit bi- und polyfunktionalen Monomeren oder durch partielle Vernetzung mit mehrwertigen Ionen können vernetzte Polyelektrolyte synthetisiert werden, die als Verdickungsmittel und sogenannte *super slurper* (hohe Wasserabsorptionskapazität) eingesetzt werden. Wegen der hohen Viskosität von wäßrigen Poly(acrylsäure)-Lösungen finden sie auch in Latices und in Kosmetika Verwendung. Andere Poly(carbonsäuren) wie die Poly(methacrylsäure) und Sokalan (ein Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure) werden als Waschmittelzusatzstoffe [86] und zur Wasseraufbereitung eingesetzt. Dabei macht man sich die Eigenschaft dieser Polymere zu Nutze, Calciumionen und andere Kationen zu komplexieren. Die Polyelektrolyte finden außerdem als Flockungsmittel, Dispergierhilfsmittel und Bindemittel in der Technik und in der Umweltchemie [115] breite Anwendung. Als Flockungsmittel und Filterhilfsmittel binden Poly(carboxylate) mehrwertige Ionen (wie zum Beispiel  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ), wobei wasserunlösliche Komplexe entstehen, die ausfallen und sich zudem gut abfiltrieren lassen. Flockungsmittel finden beim Klären von Flüssigkeiten, Eindicken und Entwässern von Schlamm und bei der Gewinnung von Kaolin und Erzen durch Flotation Verwendung.

**Polyamine** Im Gegensatz zu den Polycarboxylaten enthalten Polyamine basische Gruppen. Man kann grob zwischen Polymeren unterscheiden, bei denen

Stickstoffatome Verknüpfungspunkte in der Polymerkette sind, und anderen, die stickstoffhaltige Gruppen als seitenständige Substituenten tragen. Wichtige Vertreter der Polyamine sind Poly(vinylimin), Poly(vinylamin) und Poly(vinylpyridin). Polyamine können als Polybasen mit Polysäuren unlösliche Komplexe bilden (Polyelektrolyttitration), in denen die Stöchiometrie streng gewahrt wird. In der Galvanotechnik finden polyquarternäre Ammoniumverbindungen [67] Verwendung, wo sie ein gleichmäßiges Abscheiden von Metall auf den Werkstücken gewährleisten. An Ecken und Kanten, an denen infolge hoher Stromdichten bevorzugt Metall abgeschieden würde, werden diese kationischen Polyelektrolyte vermehrt gebunden und hemmen so die Abscheidung von Metall. Vernetzte Styrol-Divinylbenzol-Copolymere mit Aminofunktionen als Seitenketten dienen als Anionenaustauscher. Poly(aminocarbonsäuren) enthalten sowohl Amino- als auch Carboxygruppen und sind daher Polyampholyte.

**Weitere Substanzklassen** Neben den bereits erwähnten Polyelektrolyten haben organische Polymere mit Schwefel- und Phosphorfunktionen wie die Poly(vinylsulfonsäure), Poly(vinylschwefelsäure) und Poly(vinylphosphonsäure) gewisse industrielle Bedeutung. Poly(vinylsulfonsäuren) werden als anionische Polyelektrolyte häufig in Copolymere integriert, um eine verbesserte Dispergierbarkeit von Formulierungen zu erreichen. Als Ionenaustauscherharze kommen vernetzte Styrol-Divinyl-Copolymere zum Einsatz, die durch Behandlung mit Schwefeltrioxid zu stark sauren Kationenaustauschern umgesetzt werden. Polyamide oder -peptide mit identischen Monomereinheiten, wie zum Beispiel Poly(asparaginsäure), können als Komplexbildner fungieren und werden wie die Polycarboxylate mit Erfolg in Waschmitteln gegen Grauschleier eingesetzt (Komplexierung von Calciumionen).

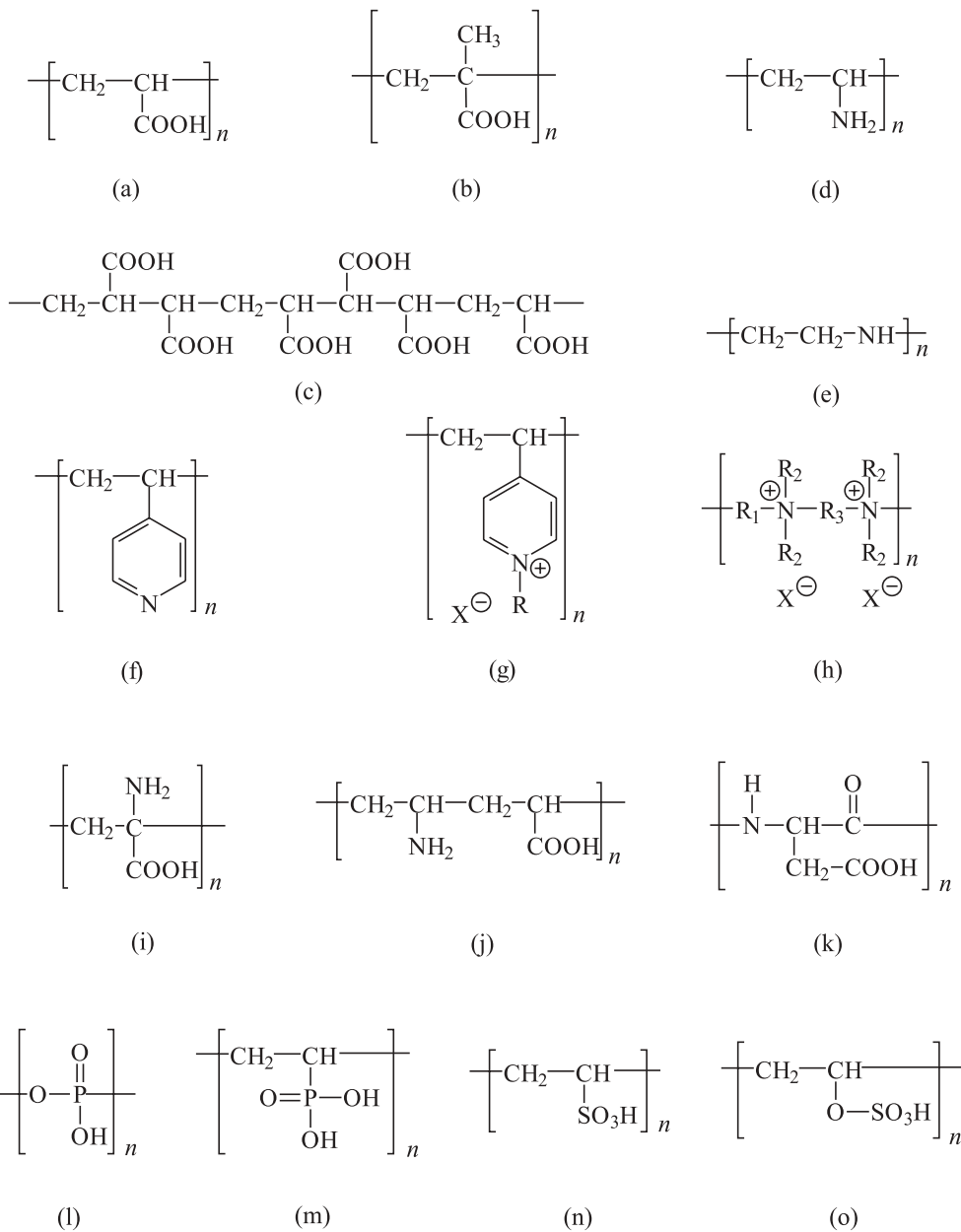


Abbildung 1.3: Synthetische Polyelektrolyte

(a) Poly(acrylsäure), (b) Poly(methacrylsäure), (c) Sokalan, (d) Poly(vinylamin), (e) Poly(vinylimin), (f) Poly(4-vinylpyridin), (g) quaternisiertes Poly(4-vinylpyridin), (h) polyquatärnäre Ammoniumverbindung, (i) Poly( $\alpha$ -aminoacrylsäure), (j) Poly(vinyl-amino-co-acrylsäure), (k) Poly(asparaginsäure), (l) *catena*-Polyphosphat, (m) Poly(vinylphosphonsäure), (n) Poly(vinylsulfonsäure), (o) Poly(vinylschwefelsäure).

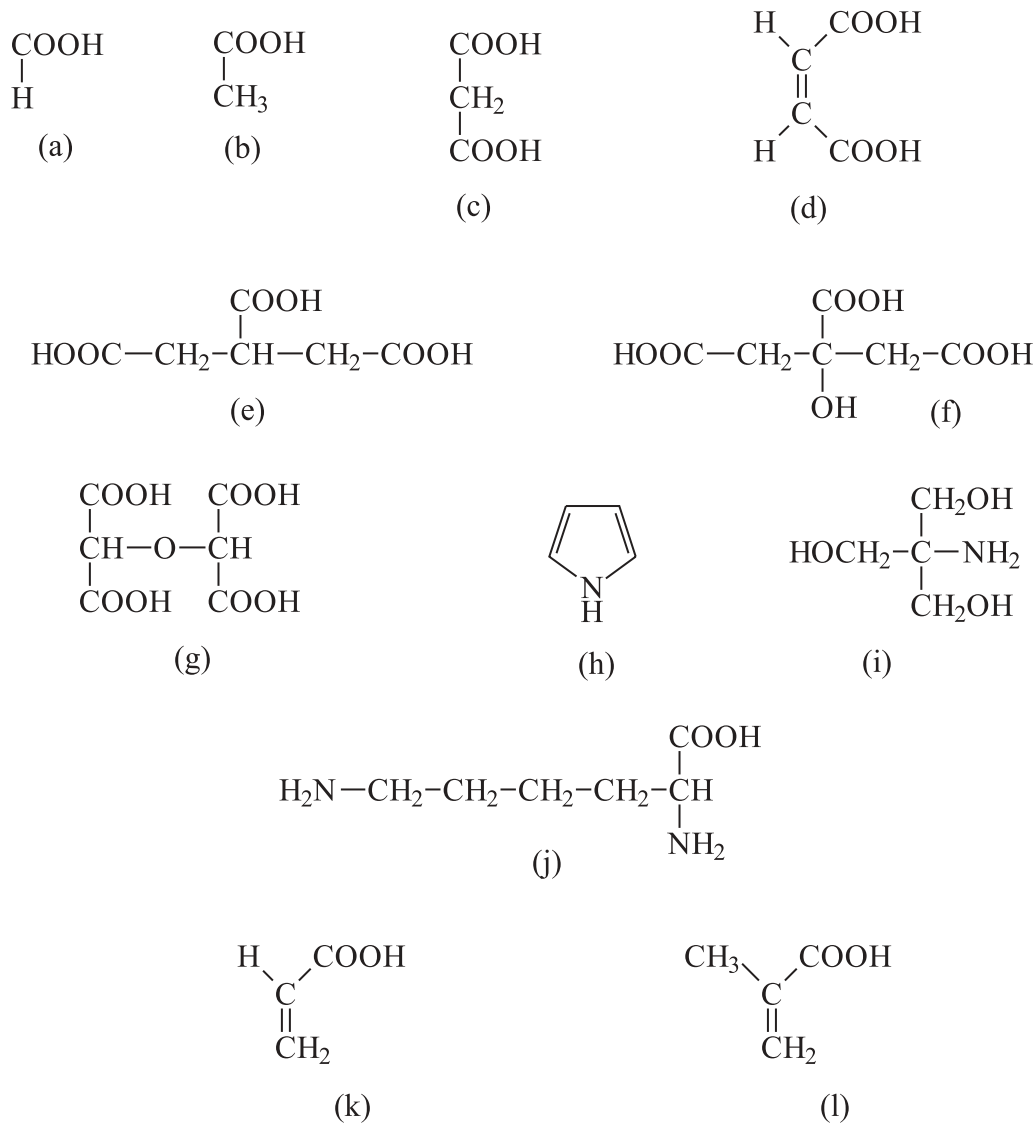


## 1.2 „Kleine“ Ionen und Polyionen

Unabhängig von ihrer Bedeutung in Natur, Umwelt und Technik sind Polyionen hinsichtlich der Theorie der schwachen Elektrolyte interessant.

Die Elektrochemie „kleiner“ Ionen, wie zum Beispiel Alkaliionen, Halogenidionen oder auch Anionen und Kationen niedermolekularer organischer Säuren und Basen ist durch ihre (annähernd) sphärische Symmetrie und geringe Ausdehnung (Punktladungen) bestimmt und gut bekannt [22]. Die chemischen Gleichgewichte der Protonierung solcher schwachen Säuren und Basen und der Metallkomplexierung mit diesen Liganden sind gut verstanden [77], [79]. In vielen Fällen ist auch die chemische Kinetik solcher Reaktionen untersucht worden [30], [32], [33], [38], [131].

Polyelektrolyte unterscheiden sich in ihrem Reaktionsverhalten in vielfacher Hinsicht von kleinen Ionen. Zur Beschreibung ihrer elektrochemischen Eigenschaften ist die Annahme von Punktladungen im allgemeinen eine schlechte Näherung. Vielmehr können ausgedehnte Kugeln, Zylinder oder Ellipsoide als Modelle für die Erklärung experimentell beobachteter Polyelektrolyteigenschaften herangezogen werden [97]. Ihre ausgedehnte Struktur und die große Anzahl funktioneller Gruppen befähigen Polyionen zur Komplexierung auch von solchen Ionen oder Molekülen, die von chemisch verwandten kleinen Ionen nicht komplexiert werden können. Die oft hohe elektrische Ladung der Polyionen beeinflusst auch die Aktivität der Gegenionen. Die Bindung von Ionen, die in Lösungen einfacher Säuren und Basen als inert betrachtet werden können, wird bei Polyelektrolyten zu einem wichtigen Phänomen (Gegenionen Kondensation [58], [59]). Polyionen zeichnen sich im Vergleich zu kleinen Ionen durch andere Symmetrieeigenschaften, höhere maximale Ladung und zusätzlich durch die Bedeutung von Struktur und Strukturänderungen aus. Die mittlere Konformation von Polyionen kann vom Grad ihrer Protonierung (oder allgemein von der Belegung mit Bindungspartnern) abhängen, so daß chemische Gleichgewichte und Strukturänderungen gekoppelt sind.

Abbildung 1.4: **Einfache Säuren und Basen**

Einige für Messungen oder Diskussionen in dieser Arbeit wichtige Säuren und Basen mit wenigen ionisierbaren Gruppen finden sich auch als Struktureinheiten in synthetischen Polyelektrolyten wieder. (a) Ameisensäure, (b) Essigsäure, (c) Malonsäure, (d) Maleinsäure, (e) Tricarballylsäure, (f) Zitronensäure, (g) Ditartronsäure, (h) Imidazol, (i) Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, (j) Lysin, (k) Acrylsäure, (l) Methacrylsäure.