

Die Verteilung von Glukose bei Ionenaustauschern auf Harzbasis in Äthylalkohol-Wassergemischen

HEINZ RÜCKERT und OLOF SAMUELSON

Institut für Technische Chemie, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden

Die Sorption von Glukose an Ionenaustauscher aus Äthylalkohol-Wasserlösungen wurde für Kationenaustauscher und Anionenaustauscher studiert. Die vom Austauscher aufgenommene Glukosemenge ist sowohl von der Ionenform als auch der Alkoholkonzentration abhängig. Eine gewisse Parallelität zwischen der Verteilung von Äthylalkohol und Wasser und der Glukosesorption wurde festgestellt dahingehend, dass eine hohe Wasserkonzentration in der Austauscherphase eine hohe Glukosesorption begünstigt. Der direkte Salzeffekt der Ionen auf die Glukosemoleküle kann jedoch nicht vernachlässigt werden.

In einer früheren Arbeit¹ wurde gezeigt, dass Ionenaustauscher zur Sorption von Zuckerarten befähigt sind, wenn man als Lösungsmittel Äthylalkohol-Wassergemische verwendet. Die vom Austauscher aufgenommene Zuckermenge kann sehr beträchtlich sein. So werden z.B. von einem Kationenaustauscher in K^+ -Form etwa 200 mg Glukose pro Gramm Austauscher aus 73 mol %iger Alkohollösung bei einer Gleichgewichtskonzentration von 10 g Glukose pro Liter aufgenommen. Diese ungleichmässige Verteilung ist in hohem Grade von der Kapazität des Austauschers und der Art der Gegenionen abhängig. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Ionen direkt oder indirekt für die Zuckersorption verantwortlich sind. In der vorliegenden Arbeit wurden die Versuche mit Glukose auf andere Alkoholkonzentrationen ausgedehnt, um die Ursachen der Glukoseverteilung näher zu studieren.

EXPERIMENTELLER TEIL

Bezüglich der verwendeten Austauscherharze und des Arbeitsganges für die Bestimmung der Alkoholsorption sei auf eine Arbeit über die Verteilung von Wasser und Äthylalkohol bei Ionenaustauschern auf Harzbasis verwiesen². Hier werden im folgenden nur die fehlenden und geänderten Bestimmungsmethoden, bedingt durch die Gegenwart der Glukose, behandelt. In der früheren Arbeit über die Zuckersorption wurde die vom Austauscher aufgenommene Zuckermenge durch die Konzentrationsänderung der Aussenlösung bestimmt. Bei den hier beschriebenen Versuchen sollte aber neben der Glukose

auch gleichzeitig der Alkohol in der Innenlösung bestimmt werden, was sich nur dann durchführen lässt, wenn sowohl die Aussenlösung als auch die Innenlösung für sich auf ihre Zusammensetzung analysiert werden. Aus diesem Grunde wurden die beiden Phasen durch Zentrifugieren von einander abgetrennt.

Bestimmung des Äthylalkohols in der Austauschphase. Da bei der Alkoholbestimmung durch Oxydation mit schwefelsaurer Bichromatlösung auch Glukose oxydiert wird, musste der Alkohol durch Destillation von der Glukose getrennt werden. Zu diesem Zwecke wurde nach der Extraktion des Austauschharzes mit Wasser 50 ml von dieser Lösung destilliert und das Destillat in einem 100 ml Messkolben aufgefangen. Die Destillationsapparatur wurde im Hinblick auf die geringen Alkoholmengen so klein wie möglich gehalten und bestand aus Normalschliffteilen. Bei allen Versuchen wurden 30 ml Destillat gesammelt, der Messkolben bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und der Alkohol darin bestimmt.

Bestimmung der Glukose in der Austauschphase. Nach der Extraktion des Austauschers mit Wasser wurde die Glukose mit dem Anthronreagenz ³ colorimetrisch bestimmt.

Bestimmung der Glukose in der Aussenlösung. Eine gewogene Menge der Aussenlösung entsprechend 25–60 mg Glukose wurde auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand in 20 ml destilliertem Wasser gelöst. Davon gelangten 10 ml zur Glukosebestimmung nach Schoorl ⁴. Bei der hier verwendeten modifizierten Methode hat es sich als vorteilhaft erwiesen, zur jodometrischen Titration des Kupferüberschusses eine erheblich grössere Menge an Kaliumjodid zu nehmen, als die CCA-Methode vorschreibt. Der Endpunkt der Titration konnte wesentlich leichter erfasst werden, wenn für jede Titration etwa 10 g Kaliumjodid zugesetzt wurden ⁵. Das Eindampfen der alkoholischen Glukoselösung war aus dem Grunde erforderlich, weil der Alkohol den Siedepunkt bei der Reduktion herabsetzte und somit die empirischen Umrechnungsfaktoren ungültig wurden. Ein separater Versuch zeigte, dass sich die Glukose durch das Eindampfen nicht zersetzte.

Einstellung des Gleichgewichtes. Die Einstellung des Gleichgewichtes für die Glukose-sorption war sowohl von der Äthylalkoholkonzentration als auch von der Ionenform des Austauschers abhängig. Separate Untersuchungen haben ergeben, dass sich beim Lithiumion das Gleichgewicht bei allen Alkoholkonzentrationen schon innerhalb 50–100 Std. eingestellt hatte und ebenso für den Anionenaustauscher in den untersuchten Ionenformen. Beim Kaliumion hingegen wurde das Gleichgewicht bei 73 Mol % Äthylalkohol nach etwa 200 Std. erreicht. Alle Glukosesorptionsversuche liefen zur Sicherheit 500–1 000 Std.

RESULTATE UND DISKUSSION

Die Resultate der Glukoseverteilung bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen sind in Tabelle 1 für den Kationenaustauscher und in Tabelle 2 für den Anionenaustauscher zusammengestellt. Für jede Alkoholkonzentration der Aussenlösung (x) sind die entsprechenden Werte für die Alkoholkonzentrationen der Innenlösung (x_r) angegeben. In die Berechnung des Molenbruches (x_r) wurden nur Alkohol, Wasser und Glukose einbezogen. Die Änderung von x_r mit der Glukosekonzentration lag innerhalb des experimentellen Fehlers. Daher ist für x_r nur jeweils der Mittelwert angegeben. Für jede Alkoholkonzentration wurde die Glukoseverteilung für mindestens zwei verschiedene Glukosekonzentrationen bestimmt. Die Glukosekonzentrationen der Aussen- und Innenlösung sind ebenfalls durch den Molenbruch (x_G bzw. $x_{G,r}$) ausgedrückt. Da der Molenbruch nur ein relatives Mass darstellt, eignet sich dieser sehr gut dafür, die Konzentration der Innenlösung unabhängig von der Quellung des Austauschers auszudrücken. Vom praktischen Standpunkt aus kann es jedoch von grösserem Interesse sein, ein absolutes Mass für die vom Austauscher aufgenommenen Glukosemengen zu haben. Daher sind auch die Werte für die pro Äquivalent Austauscher absorbierte Anzahl Mol Glukose tabelliert.

Tabelle 1. Glukoseverteilung bei dem Kationenaustauscher Dowex 50.

Austauscher	x	x_r	x_G	x_{G_r}	$\frac{\text{Mol Glukose}}{\text{Äq. Austauscher}}$	K^*
Dowex 50 Li ⁺	0,00	0,00	0,00103	0,000323	0,0038	0,31
			0,00254	0,000796	0,0094	
	0,32	0,15	0,00099	0,00091	0,0077	0,89
			0,00243	0,00216	0,0184	
	0,55	0,22	0,00095	0,00254	0,0172	2,67
			0,00237	0,00631	0,0424	
0,73	0,32	0,00171	0,0115	0,059	7,2	
		0,00307	0,0235	0,121		
0,84	0,51	0,00077	0,0124	0,045	16,1	
		0,00191	0,0310	0,110		
0,90	0,68	0,00072	0,0176	0,052	23,7	
		0,00171	0,0398	0,115		
Dowex 50 Na ⁺	0,00	0,00	0,00102	0,00044	0,0047	0,42
			0,00256	0,00107	0,0116	
	0,33	0,12	0,00098	0,00182	0,0133	1,85
			0,00240	0,00440	0,0319	
	0,56	0,18	0,00089	0,0060	0,0323	6,8
			0,00224	0,0152	0,0803	
0,73	0,24	0,00093	0,0262	0,091	28,2	
		0,00248	0,0529	0,189		
0,84	0,34	0,00050	0,0489	0,117	98	
		0,00129	0,0783	0,196		
Dowex 50 K ⁺	0,00	0,00	0,00102	0,00065	0,0059	0,64
			0,00254	0,00161	0,0147	
	0,32	0,13	0,00097	0,00329	0,0178	3,3
			0,00236	0,00780	0,0427	
	0,55	0,19	0,00083	0,0115	0,045	13,9
			0,00214	0,0260	0,101	
0,73	0,25	0,00081	0,0434	0,115	54	
		0,00226	0,0839	0,223		
Dowex 50 X1 Li ⁺	0,73	0,57	0,00059	0,0018	0,033	3,4
			0,00118	0,0039	0,069	
			0,00230	0,0079	0,132	
			0,00288	0,0109	0,172	
Dowex 50 X1 K ⁺	0,73	0,34	0,00064	0,0229	0,094	36
			0,00119	0,0435	0,146	
			0,00140	0,0510	0,169	

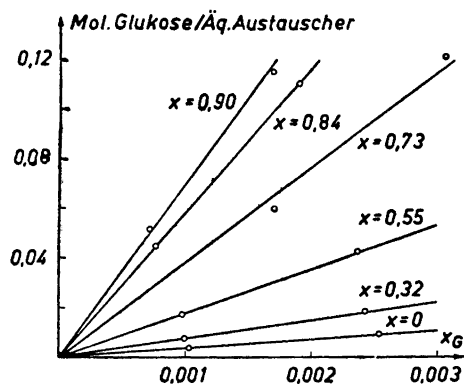
Tabelle 2. Glukoseverteilung bei dem Anionenaustauscher Dowex 2.

Austauscher	x	x_r	x_G	x_{G_r}	$\frac{\text{Mol Glukose}}{\text{Äq. Austauscher}}$	K^*
Dowex 2 ClO_4^-	0,00	0,00	0,00100	0,00042	0,0024	0,42
			0,00256	0,00110	0,0061	
Dowex 2 Cl^-	0,73	0,53	0,00127	0,00140	0,0076	1,1
			0,00186	0,00202	0,0109	
			0,00306	0,00342	0,0185	
			0,00353	0,00426	0,0228	
Dowex 2 Cl^-	0,00	0,00	0,00101	0,00059	0,0078	0,57
			0,00258	0,00145	0,0198	
Dowex 2 Cl^-	0,73	0,44	0,00112	0,00091	0,056	8,2
			0,00262	0,0219	0,143	
Dowex 2 SO_4^{2-}	0,00	0,00	0,00100	0,00073	0,0110	0,73
			0,00256	0,00188	0,0276	
Dowex 2 SO_4^{2-}	0,73	0,35	0,00086	0,0279	0,181	32,4
			0,00131	0,0384	0,252	
			0,00232	0,0571	0,361	
			0,00283	0,0628	0,406	
Dowex 2 X1 ClO_4^-	0,73	0,43	0,00137	0,00173	0,0052	1,3
			0,00195	0,00265	0,0080	
			0,00263	0,00312	0,0110	
			0,00326	0,00426	0,0134	
Dowex 2 X1 SO_4^{2-}	0,73	0,25	0,00050	0,0270	0,189	54,0
			0,00080	0,0397	0,273	
			0,00116	0,0501	0,349	
			0,00150	0,0609	0,425	
					40,6	

In Abb. 1 sind die von dem normal vernetzten Kationenaustauscher Dowex 50 in Li^+ -Form aufgenommenen Glukosemengen gegen die Glukosekonzentration der Aussenlösung aufgetragen. Die einzelnen Geraden entsprechen verschiedenen Alkoholkonzentrationen der Aussenlösung. Man sieht, wie die Glukosesorption mit der Alkoholkonzentration kräftig ansteigt. Aus 90 mol %igem Äthylalkohol nimmt dieser Austauscher ungefähr das 20-fache an Glukose auf als aus wässriger Lösung. Zum Vergleich sind die entsprechenden Kurven für die K^+ -Form desselben Austauschers in Abb. 2 wiedergegeben. Auch hier findet man eine mit der Alkoholkonzentration steigende Glukosesorption, die bei allen Alkoholkonzentrationen grösser ist als für Lithium. Bei niedriger Alkoholkonzentration ist die aufgenommene Glukosemenge der Glukosekonzentration der Aussenlösung proportional, bei höheren Alkoholkonzentrationen sind die Kurven gebogen.

Über die Abhängigkeit der Glukosesorption sowohl von der Alkoholkonzentration als auch von der Ionenform des Austauschers gibt am besten der Verteilungskoeffizient K^* Auskunft. Der Verteilungskoeffizient ist durch die

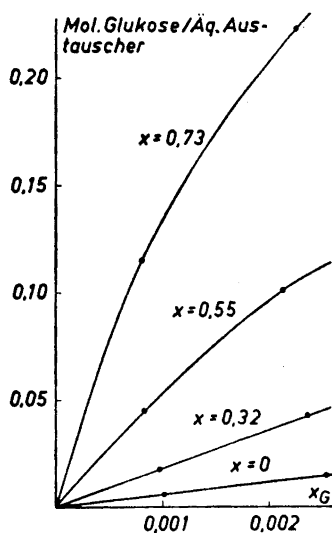
Abb. 1. Aufgenommene Glukosemenge in Mol Glukose/Äq. Austauscher als Funktion des Molenbruches für Glukose der Aussenlösung x_G bei verschiedenen Äthylalkoholkonzentrationen für Dowex 50 Li⁺. Die Äthylalkoholkonzentration der Aussenlösung ist durch den Molenbruch x ausgedrückt.



Gleichung $K^* = x_G/x_G$ definiert. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches ($x_G = 0 - 0,0025$) sind in den Fällen, wo die Sorption niedrig ist, die K^* -Werte von der Glukosekonzentration unabhängig. Bei hoher Sorption nehmen die K^* -Werte mit der Glukosekonzentration ab. Für die Versuchsreihen, bei denen K^* innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlers konstant ist, sind in den Tabellen die Mittelwerte für K^* angegeben, anderenfalls für jede Glukosekonzentration der entsprechende K^* -Wert.

Wie man aus den Tabellen ersieht, steigen die K^* -Werte mit der Alkoholkonzentration. Die Gegenionen lassen sich bezüglich ihres Einflusses auf den Verteilungskoeffizienten bei allen Alkoholkonzentrationen und jedem Austauscher in folgende Reihe für steigendes K^* einordnen: $Li^+ < Na^+ < K^+$ bzw. $ClO_4^- < Cl^- < SO_4^{2-}$. Es wurde versucht, K^* als Funktion der Alkoholkonzentration der Aussenlösung durch die empirische Gleichung

Abb. 2. Aufgenommene Glukosemenge in Mol Glukose/Äq. Austauscher als Funktion des Molenbruches für Glukose der Aussenlösung x_G bei verschiedenen Äthylalkoholkonzentrationen für Dowex 50 K⁺. Die Äthylalkoholkonzentration der Aussenlösung ist durch den Molenbruch x ausgedrückt.



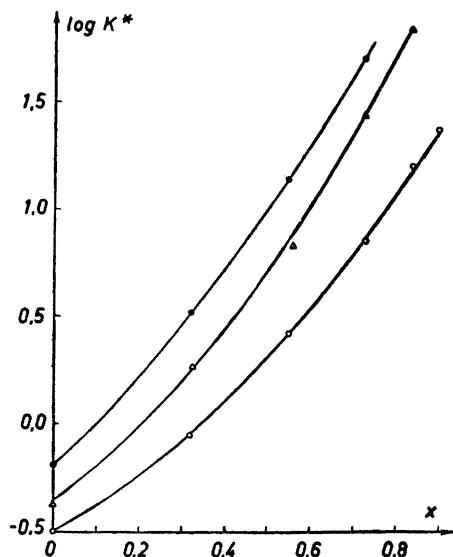


Abb. 3. $\log K^*$ als Funktion des Molenbruches für Äthylalkohol der Aussenlösung x für Dowex 50 in verschiedenen Ionenformen.

Ionenform: \circ Li^+ , \triangle Na^+ , \bullet K^+ .

$$\log K^* = \log K^*_{\text{w}} + ax + bx^2$$

auszudrücken. In dieser Gleichung sind a und b empirische Konstante und K^*_{w} bedeutet die Verteilungskonstante in wässriger Lösung. In Tabelle 3 sind die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Konstanten für den normal vernetzten Kationenaustauscher in Li^+ -, Na^+ - und K^+ -Form zusammengestellt. Da, wie schon erwähnt, K^* auch von der Glukosekonzentration abhängig sein kann, wurden die Berechnungen für eine Glukosekonzentration der Aussenlösung von $x_{\text{G}} = 0,001$ durchgeführt. Abb. 3 zeigt den empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen $\log K^*$ und x entsprechend obiger Gleichung mit den Konstanten aus Tabelle 3. Zum Vergleich sind auch in demselben Diagramm die experimentellen Punkte eingezeichnet.

In der Praxis wird man im allgemeinen daran interessiert sein, die pro Austauschereinheit aufgenommenen Glukosemengen berechnen zu können. Da diese auch von der Quellung des Austauschers abhängen, eignet sich obige empirische Gleichung nicht unmittelbar für so eine Berechnung. Die Quellung des Austauschers in Alkohol-Wassergemischen wurde in einer früheren Arbeit² behandelt, aus der die Summe der pro Äquivalent Austauscher aufgenommenen Mole Wasser und Alkohol zu entnehmen ist. Wenn zu der Innenlösung auch

Tabelle 3. Konstanten der Gleichung $\log K^* = \log K^*_{\text{w}} + ax + bx^2$.

Austauscher	$\log K^*_{\text{w}}$	a	b
Dowex 50 Li^+	-0,501	1,08	1,09
Na^+	-0,356	1,42	1,45
K^+	-0,196	1,91	0,96

die sorbierte Glukose hinzukommt, zeigte es sich, dass diese Summe innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlers unverändert blieb. Man kann also für die Glukosesorption mit hinreichender Genauigkeit die gleichen Quellungswerte wie für das System Äthylalkohol-Wasser verwenden. Mit Hilfe der K^* - und Quellungswerte lassen sich dann auch für jede Alkoholkonzentration die pro Austauschereinheit aufgenommenen Glukosemengen berechnen.

Bei hohen Alkoholkonzentrationen ($x = 0,84$ und $x = 0,90$) wurde für die K^+ -Form das Gleichgewicht noch nicht nach 2 000 Std. erreicht und dasselbe ergab sich für die Na^+ -Form bei $x = 0,90$. Diese Versuche sind daher auch nicht in den Tabellen verzeichnet. Die lange Dauer für die Einstellung des Gleichgewichtes bei hohen Alkoholkonzentrationen kann in der Schrumpfung des Austauschers seine Erklärung finden. Wenn der Austauscher mit zunehmendem Alkoholgehalt schrumpft, kann bei einer bestimmten Alkoholkonzentration die Maschenweite des Harzskelettes so eng werden, dass die im Verhältnis zu Alkohol und Wasser grossen Glukosemoleküle nur mehr schwer in den Austauscher eindringen können. Dieser beginnende Sperreffekt für Glukosemoleküle tritt für die K^+ -Form bei einer Alkoholkonzentration in der Aussenlösung zwischen $x = 0,73$ und $x = 0,84$ ein. Untersuchungen über die Quellung in Äthylalkohol-Wassergemischen² zeigten, dass das Volumen der Na^+ -Form bei $x = 0,9$ kleiner ist als das der K^+ -Form bei $x = 0,73$. Der Sperreffekt ist also für die Na^+ -Form bei etwa $x = 0,9$ zu erwarten, während die Li^+ -Form auf Grund der grösseren Quellung bei allen Alkoholkonzentrationen zur ungehinderten Glukosesorption befähigt sein müsste.

Die ungleichmässige Verteilung von Alkohol und Wasser wurde qualitativ durch einen Aussalzeffekt bzw. Einsalzeffekt erklärt². Die Verhältnisse bei der Glukoseverteilung werden dadurch noch komplizierter, weil hier nicht nur die Ionen sondern auch die Alkoholkonzentration die Verteilung beeinflussen. Man könnte sich als Grenzfall denken, dass die Ionen auf die Glukosemoleküle gar nicht einwirken und dass die Glukosesorption eine direkte Folge der ungleichmässigen Verteilung von Wasser und Alkohol zwischen der Aussen- und Innenlösung wäre. Da die Alkoholkonzentration in der Austauscherphase meistens kleiner ist als in der Aussenlösung und die Löslichkeit der Glukose mit steigender Alkoholkonzentration abnimmt, könnte man die Glukosesorption qualitativ als eine Verteilung zwischen zwei Phasen mit verschiedenen Lösungsmitteln erklären, d.h., die Glukose dringt vorzugsweise in die Phase mit dem besseren Lösungsmittel ein, also in die wasserreichere Innenlösung.

Auf Grund von Löslichkeitsbestimmungen für Glukose in Alkohol-Wassergemischen und der Verteilung von Alkohol und Wasser kann eine theoretische Glukoseverteilung berechnet werden. Hierbei wird also angenommen, dass die direkte Einwirkung der Ionen auf die Glukosemoleküle vernachlässigt werden kann. Ein Vergleich dieser berechneten Verteilung mit der experimentell gefundenen zeigte, dass eine solche Approximation unzulässig ist. Bedeutende Abweichungen ergaben sich und zwar in der Richtung, dass man bei niedriger Alkoholkonzentration einen deutlichen Aussalzeffekt für Glukose erhält und bei höherer Alkoholkonzentration statt dessen einen Einsalzeffekt. Der Aussalzeffekt im niedrigen Konzentrationsbereich kann übrigens direkt aus den Tabellen entnommen werden. Die Tatsache, dass in wässriger Lösung Glukose ausgesalzt wird, ist schon früher bekannt⁶.

Tabelle 4. Vergleich des Verteilungskoeffizienten für Glukose K^* mit der Alkoholkonzentration der Innenlösung x_r .

Austauscher	x_r	K^* bei $x = 0,73$ und $x_G = 0,001$
Dowex 50 Li ⁺	0,32	7,2
Na ⁺	0,24	27,5
K ⁺	0,25	50,8
Dowex 50 X1 Li ⁺	0,57	3,4
K ⁺	0,34	36,3
Dowex 2 ClO ₄ ⁻	0,53	1,1
Cl ⁻	0,44	8,2
SO ₄ ²⁻	0,35	31,2
Dowex 2 X1 ClO ₄ ⁻	0,43	1,3
SO ₄ ²⁻	0,25	46,3

Ohne irgend welche anderen theoretischen Berechnungen heranziehen zu müssen, kann man mit dem hier gesammelten experimentellen Material zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen den Ionen und Glukosemolekülen nicht vernachlässigt werden kann. In Tabelle 4 sind die K^* -Werte für die untersuchten Austauscher bei einer konstanten Zusammensetzung der Aussenlösung [$x = 0,73$ und $x_G = 0,001$] zusammengestellt. Die Alkoholkonzentration der Innenlösung x_r ist dann für jeden Austauscher verschieden und ebenfalls in der Tabelle verzeichnet. Es soll nun die Alkoholkonzentration der Innenlösung mit K^* verglichen werden. Beim normal vernetzten Anionenaustauscher Dowex 2 findet man eine Parallelität zwischen dem Verteilungskoeffizienten und der Alkoholkonzentration. Wie erwartet steigt die Glukosesorption, wenn die Alkoholkonzentration der Innenlösung abnimmt, d.h. wenn das Lösungsmittel in der Harzphase für Glukose besser wird. Dasselbe ergibt sich für den schwach vernetzten Anionenaustauscher Dowex 2 X1. Vergleicht man diesen bei gleichem Gegenion mit dem normal vernetzten Anionenaustauscher, so nimmt hier auch die Glukosesorption mit fallendem Alkoholgehalt der Innenlösung zu. Für den Kationenaustauscher findet man ebenfalls eine gewisse Parallelität aber auch das Gegenteil. Die Alkoholkonzentration der Na⁺-Form des normal vernetzten Kationenaustauschers ist z.B. niedriger als die der K⁺-Form. Trotzdem wird von der Na⁺-Form viel weniger Glukose aufgenommen als von der K⁺-Form. Überhaupt lässt sich eine allgemeine Parallelität zwischen der Alkohol-Wasserverteilung und der Glukosesorption nicht aufstellen. Wenn diese Parallelität vorhanden wäre, müssten alle in Tabelle 4 angeführten Alkoholkonzentrationen die gleiche Reihenfolge für die entsprechenden Verteilungskonstanten geben, was aber nicht zutrifft. Dies zeigt deutlich, dass die Verschiedenheit der Alkoholkonzentration der Innen- und Aussenlösung eine zufriedenstellende Erklärung für die Glukosesorption nicht gibt, sondern dass man ebenfalls auf den Salzeffekt Rücksicht nehmen muss, der auf die Glukosemoleküle ausgeübt wird.

Wir danken dem *Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat* für die Bereitstellung von Mitteln.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Rückert, H. und Samuelson, O. *Svensk Kem. Tidskr.* **66** (1954) 337.
2. Rückert, H. und Samuelson, O. *Acta Chem. Scand.* **11** (1957) 303.
3. Scott, T. A., Jr. und Melvin, E. H. *Anal. Chem.* **25** (1953) 1656.
4. *Svenska Pappers- och Cellulosäingenjörsföreningens tekniska meddelanden*, CCA 11 (1942).
5. Du Rietz, C. *Diss.* Tekniska Högskolan, Stockholm, 1938.
6. Wheaton, R. M. und Bauman, W. C. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **57** (1953) 159.

Eingegangen am 6. November 1956.