

Anorganisch-chemisches Institut  
der Technischen Universität München

Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher  
Benzoylthioharnstofffunktionalisierter Polymere  
zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen  
aus Abwässern und Prozesslösungen

**Alexander Rether**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender : Univ.-Prof. Dr. J. Plank

Prüfer der Dissertation :

1. Univ.-Prof. Dr. M. Schuster
2. Univ.-Prof. (Komm.) Dr. W. Nitsch, em.

Die Dissertation wurde am 31.01.2002 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 20.02.2002 angenommen.

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1997 bis Dezember 2000 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Schuster am Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt an dieser Stelle **Herrn Prof. Dr. M. Schuster** für die interessante Themenstellung, die wissenschaftliche Betreuung, die optimalen Arbeitsbedingungen und das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

## **Dank**

Mein Dank gilt :

meinen derzeitigen und früheren Kollegen aus dem Arbeitskreis Frau K. Boch, Frau Dr. K. Sandor, Herrn F. Geistmann, Frau L. Lässig, Herrn A. Leopold, Herrn S. Ringmann, Herrn G. Risse, Herrn Dr. M. Sandor, Herrn S. Schlumberger, Herrn Dr. M. Schwarzer und Herrn Dr. Frank Vilsmeier für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die stete Diskussionsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Frau H. Froh für ihre Hilfe und Unterstützung bei der Bewältigung von administrativen und finanziellen Problemen.

Herrn Barth und den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Laboratoriums des Anorganischen Instituts danke ich für die Durchführung von Elementaranalysen und Hilfestellung bei der Quecksilberbestimmung mittels Kaltdampf-AAS.

allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Anorganischen Instituts und des Instituts für Makromolekulare Chemie, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

allen Studenten, die im Rahmen ihrer Praktika zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich meinen Eltern und meiner Freundin Julia für ihren Rückhalt und ihre stets liebevolle und großzügige Unterstützung, die mir bis heute zuteil wurde.

Diese Arbeit wurde unterstützt aus Mitteln des Bayerischen Forschungsverbands für Abfallforschung und Reststoffverwertung (BayFORREST) und der Europäischen Gemeinschaft im Rahmen des Projekts METASEP.

## Abkürzungsverzeichnis

AIBN	2,2-Azodiisobutyronitril
BPEI	Verzweigtes Polyethylenimin
DENBT	Dendritisches Benzoylthioharnstofffunktionalisiertes Polyamidoaminderivat
DEPBT	1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoylthioharnstoff
EDA	Ethylendiamin
EG	Europäische Gemeinschaft
ETOXZ	2-Ethyl-2-oxazolin
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochauflösende Flüssigkeitschromatographie
HPTLC	Hochauflösende Dünnschichtchromatographie
MA	Methylacrylat
MALDI-TOF	Matrix assisted laser desorption ionisation-time of flight-Massenspektrometrie
MOXZ	2-Methyl-2-oxazolin
PAMAM	Polyamidoamin
PHOC	Polyhydroxycarboxylat
PAAMPBDET	Poly[acrylamid-co-1-[4-(2-propenoxy)-benzoyl]-3,3-diethylthioharnstoff]
PEG	Polyethylenglykol
PEGBT	Benzoylthioharnstofffunktionalisiertes Polyethylenglykol
ppm	parts per million
PSU	Polymer-supported ultrafiltration
RT	Raumtemperatur
TEPA	Tetraethylenpentamin
THF	Tetrahydrofuran
TVO	Trinkwasserverordnung
WHO	Weltgesundheitsorganisation

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>SCHWERMETALLE IN DER UMWELT</b>	<b>4</b>
2.1	<i>KREISLAUF DER SCHWERMETALLE IN DER BIOSPHÄRE</i>	4
2.2	<i>PHYSIOLOGISCHE WIRKUNG VON SCHWERMETALLEN</i>	5
<b>3</b>	<b>VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON SCHWERMETALLIONEN AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN</b>	<b>9</b>
3.1	<i>FÄLLUNG VON SCHWERMETALLEN</i>	11
3.2	<i>FESTIONENAUSTAUSCH</i>	15
3.3	<i>FLÜSSIG-FLÜSSIG-REAKTIVEXTRAKTION IM HOHLFASERMODUL</i>	18
<b>4</b>	<b>GRUNDLAGEN DER MEMBRANFILTRATION</b>	<b>22</b>
4.1	<i>ALLGEMEINE ASPEKTE</i>	22
4.2	<i>GRUNDLAGEN DER ULTRAFILTRATION</i>	25
4.2.1	Prozessbeschreibung	25
4.2.2	Die Retention als Separationsparameter	28
4.2.3	Transport durch die Membran	30
<b>5</b>	<b>ULTRAFILTRATION WASSERLÖSLICHER POLYMERER METALL-CHELATE</b>	<b>33</b>
5.1	<i>PRINZIP DER POLYMERGESTÜTZTEN MEMBRANFILTRATION</i>	33
5.2	<i>BINDUNG VON METALLIONEN DURCH WASSERLÖSLICHE POLYMERE</i>	35
5.3	<i>AUSWAHL DES POLYMEREN REAGENS</i>	38
<b>6</b>	<b>ACYLTHIOHARNSTOFFE ALS SELEKTIVE KOMPLEXBILDNER</b>	<b>43</b>
6.1	<i>STRUKTUR UND SYNTHESE DER ACYLTHIOHARNSTOFFE</i>	43
6.2	<i>ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER ACYLTHIOHARNSTOFFE</i>	45
6.3	<i>KOMPLEXCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON DIALKYLACYLTHIOHARNSTOFFEN</i>	47
6.4	<i>SELEKTIVITÄT DER ACYLTHIOHARNSTOFFE</i>	49
6.5	<i>ANWENDUNGSBEREICHE VON ACYLTHIOHARNSTOFFLIGANDEN</i>	52
6.6	<i>POLYMERE MATERIALIEN MIT IMMOBILISIERTEN ACYLTHIOHARNSTOFF-FUNKTIONEN</i>	53
<b>7</b>	<b>KONZEPTE ZUR SYNTHESE WASSERLÖSLICHER POLYMEREN MIT ACYLTHIOHARNSTOFFFUNKTIONEN</b>	<b>57</b>

<b>8</b>	<b>WASSERLÖSLICHE ACYLTHIOHARNSTOFF-MODIFIZIERTE POLYMERE DURCH RADIKALISCHE POLYMERISATION</b>	<b>61</b>
8.1	<i>SYNTHESE POLYMERISIERBARER ACYLTHIOHARNSTOFFE</i>	61
8.2	<i>COPOLYMERISATION VON 1,1-DIETHYL-3-[4-(2-PROPENOXY)BENZOYL]-THIOHARNSTOFF MIT ACRYLAMID</i>	65
8.3	<i>BESTIMMUNG DES SORPTIONSVERHALTENS VON PAAMPBDET</i>	67
8.4	<i>ZUSAMMENFASSUNG</i>	71
<b>9</b>	<b>MODIFIZIERUNG VON WASSERLÖSLICHEN POLYMEREN TRÄGERMATERIALIEN</b>	<b>73</b>
9.1	<i>BENZOYLTHIOHARNSTOFF-MODIFIZIERTE POLYMERE AUF BASIS VON POLY-2-ALKYL-2-OXAZOLINEN</i>	74
9.1.1	Allgemeines	74
9.1.2	Endgruppenfunktionalisierung von Poly(2-methyl-2-oxazolin)	75
9.1.3	Weitere Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Polyoxazolin-systeme	77
9.1.4	Bestimmung des Sorptionsverhaltens von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)	79
9.1.5	Bestimmung des Sorptionsverhaltens von PEOXMOXEBT	81
9.1.6	Bestimmung der Beladungskapazitäten	83
9.1.7	Einfluss von Begleitstoffen auf die Sorption von PEOXMOXEBT	90
9.1.8	Zusammenfassung	97
9.2	<i>BENZOYLTHIOHARNSTOFF-MODIFIZIERTE POLYETHYLENGLYKOL-COPOLYMERE</i>	99
9.2.1	Darstellung geeigneter Polyethyenglykol-block-poly-ethylenimine und ihre Derivatisierung	99
9.2.2	Bestimmung des Sorptionsverhaltens von PEGBT	105
9.2.3	Bestimmung der Sorptionsisothermen von PEGBT	106
9.2.4	Zusammenfassung	109
9.3	<i>EINFÜHRUNG DER BENZOYLTHIOHARNSTOFFFUNKTIONEN IN DENDRITISCHE WASSERLÖSLICHE POLYMERE</i>	111
9.3.1	Bestimmung des Sorptionsverhaltens von DENBT	120
9.3.2	Bestimmung der Sorptionsisothermen von DENBT	123
9.3.3	Einfluss von Fremdsalzen auf die Schwermetallsorption durch DENBT	126
9.3.4	Einfluss komplexierender Begleitstoffe auf die Schwermetallsorption durch DENBT	127
9.3.5	Einfluss der Temperatur auf die Schwermetallsorption von DENBT	134
9.3.6	Zusammenfassung	135

<b>10</b>	<b>UNTERSUCHUNGEN AN REALPROBEN</b>	<b>138</b>
10.1	<i>KONZENTRIERUNG SCHWERMETALLHALTIGER REALLÖSUNGEN</i>	138
10.1.1	Entfernung von Zink aus einem Flugascheextrakt	139
10.1.2	Entfernung von Kupfer aus einem Galvanisierabwasser	141
10.1.3	Entfernung von Nickel aus einem Galvanisierabwasser	143
10.2	<i>DIAFILTRATION SCHWERMETALLBELASTETER REALLÖSUNGEN</i>	144
10.2.1	Entfernung von Nickelionen aus einer Entgratungslösung	146
10.2.2	Kontinuierliche Diafiltration eines kupferbelasteten Galvanisierabwassers	147
<b>11</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>152</b>
<b>12</b>	<b>ANHANG</b>	<b>160</b>
12.1	<i>SYNTHESEVORSCHRIFTEN</i>	160
12.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	161
12.1.2	Verwendete Geräte und Hilfsmittel zur Molmassen- und Strukturbestimmung	160
12.1.3	Synthese niedermolekularer Acylthioharnstoffe	161
12.1.4	Synthese verschiedener wasserlöslicher Polymere	167
12.2	<i>DURCHFÜHRUNG DER MEMBRANFILTRATIONSEXPERIMENTE</i>	180
12.2.1	Verwendetes Membranfiltrationssystem	180
12.2.2	Konditionierung der Membranen	180
12.2.3	Bestimmung der Metallretentionen	181
12.2.4	Behandlung von Realproben	182
12.3	<i>EINGESETZTE CHEMIKALIEN</i>	184
<b>13</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>186</b>

# 1 Einleitung

Seit Jahrtausenden nutzen Menschen Schwermetalle und ihre Verbindungen für vielfältige Zwecke wie z. B. für Schmuck, Waffen oder Wasserrohre. Bereits in der Antike wurden sie in Form von Erz abgebaut, wodurch sie in die Atmosphäre, Hydrosphäre und auch in die Pedosphäre gelangten. Mit Beginn der Industrialisierung stieg durch den erhöhten Bedarf an Schwermetallen einerseits und die Verfeuerung der schwermetallreichen Steinkohle andererseits die Emission dieser Spezies sprunghaft an. Mitte des 20. Jahrhunderts wurde jedoch die von Schwermetallen ausgehende, latente Vergiftungsgefahr der breiten Öffentlichkeit bewusst, als in Japan die durch Quecksilber ausgelöste Minamata-Krankheit und die durch Cadmium hervorgerufene itai-itai-Krankheit auftraten <sup>[1, 2]</sup>. Hinzu kamen Erkenntnisse über die karzinogenen, mutagenen und teratogenen Wirkungen einiger Schwermetalle. Dadurch wurde schließlich ein Umdenkprozess in Industrie und Politik ausgelöst. In der Folge wurden in Deutschland vom Gesetzgeber verschiedene allgemeine Bestimmungen und Richtlinien erlassen, die u. a. die Minimierung von Schwermetallemissionen über Abwässer zum Ziele haben. So sind beispielsweise durch die Abwasserverordnung des Wasserhaushaltsgesetzes die Behandlung und Einleitung industrieller Abwässer geregelt, während die Trinkwasserverordnung die maximal zulässigen Grenzwerte für Wasserinhaltsstoffe angibt <sup>[3, 4]</sup>.

Zusätzlich zu den Maßnahmen, die auf eine Minderung des Schwermetalleintrags in die Umwelt abzielen, werden industrielle Betriebe durch das 1996 in Kraft getretene Kreislaufwirtschaftsgesetz <sup>[5]</sup> verpflichtet, die Prozesswässer und Spülwässer im Kreislauf zu führen und vor ihrem erneuten Einsatz einem Regenerierungsschritt zu unterwerfen, in dem die störenden Schwermetallionen entfernt werden. Dies führt nicht nur zu Reduktion der anfallenden Abwasseremissionen und Kosteneinsparungen beim Frischwasserbezug, sondern hat eine Wertschöpfung durch die Wiederverwertung der gewonnenen Schwermetalle und anderer Wertstoffe zur Folge. Idealerweise befriedigt ein Verfahren zur Schwermetallentfernung beide Zielvorstellungen: Abwasserreinigung mit gleichzeitiger Rückgewinnung.

Bis heute mangelt es dennoch vielfach an technisch durchführbaren, kostengünstigen Methoden zur effektiven Entfernung und Rückgewinnung von Schwerme-

tationen aus komplex zusammengesetzten Lösungen, wie sie z. B. in galvanischen Betrieben anfallen. Vor allem die häufig in den Abwasser- bzw. Prozesslösungen vorhandenen Komplexbildner sowie große Salzfrachten erschweren die Schwermetallabtrennung mittels konventionellen Verfahren wie z. B. Neutralisationsfällung oder Ionenaustausch. Beispielsweise bereitet die Behandlung von kupferhaltigen Abwässern in Gegenwart von Ammoniumionen erhebliche Schwierigkeiten. Durch die zu erwartende Verschärfung der Richtlinien für maximal zulässige Schwermetallionenkonzentrationen <sup>[6]</sup> sind metallverarbeitende Betriebe zusätzlich gezwungen, nach alternativen Methoden Ausschau zu halten, die auch diesen höheren Anforderungen gerecht werden. Für eine effektive Rückgewinnung steht neben einer hohen Abreicherung der Metallionen sowohl die Selektivität gegenüber der abzutrennenden Spezies als auch die Wiederverwertbarkeit der metallbindenden Stoffe im Vordergrund. Hochselektive Verfahren gestatten die Gewinnung reiner Metallsalzlösungen, die z. B. elektrolytisch aufbereitet oder in die Kreisläufe der jeweiligen Produktionsprozesse rückgeführt werden können. Darüber hinaus soll die Verhältnismäßigkeit zwischen aufzuwendenden Kosten und erzielbarem Nutzen gegeben sein.

Einen bisher wenig beachteten, alternativen Ansatz der Schwermetallabtrennung stellt die polymergestützte Ultrafiltration dar. Sie beruht im wesentlichen auf der selektiven Bindung der Metallionen an hochmolekulare, wasserlösliche Polymere und der nachfolgenden Abtrennung der gebildeten makromolekularen Metallchelate mittels Ultrafiltration. Nichtgebundene Metallionen und andere niedermolekulare Wasserinhaltsstoffe werden hingegen nicht sorbiert und können den Membranfilter ungehindert passieren. Mit geeigneten wasserlöslichen Polymeren können unter optimalen Betriebsbedingungen bestimmte Metallspezies schnell, selektiv und nahezu quantitativ aus wässrigen Lösungen abgetrennt werden<sup>[7]</sup>. Der makromolekulare Komplexbildner selbst kann meist auf einfache Weise - in der Regel durch pH-Senkung - regeneriert werden. Durch Wahl entsprechender Verfahrensweisen ist es somit möglich, die im Retentat enthaltenen Schwermetallionen nach Wunsch relativ oder absolut anzureichern.

Polymergestützte Membranprozesse haben allerdings in der technischen Abwasserbehandlung bisher nur vereinzelt Bedeutung erlangt <sup>[8, 9]</sup>, obwohl Membrantrennprozesse wie die Mikro-, Ultrafiltration oder die Reversosmose in der Wasseraufbereitung oder zur Behandlung galvanischer Entfettungsbäder seit langem etabliert sind <sup>[10, 11]</sup>. Gründe hierfür sind vorrangig in den unzureichenden Eigenschaften

der bisher eingesetzten Polymermaterialien zu sehen. Der Forderung nach Hydrolyse- und Oxidationsstabilität, ausreichender Wasserlöslichkeit im gesamten pH-Bereich, geringer Toxizität sowie Selektivität gegenüber den abzutrennenden Schwermetallionen werden die bisher eingesetzten Materialien kaum gerecht. So bindet beispielsweise das häufig untersuchte Polyethylenimin in erheblichem Maße auch toxikologisch irrelevantes Eisen, wodurch die effektiv nutzbare Beladungskapazität erheblich herabgesetzt wird <sup>[12]</sup>.

Dieser Mangel an geeigneten wasserlöslichen Koordinationspolymeren begründet die Suche nach neuen, effektiveren Materialien. Vielversprechende Eigenschaften zeigt die Verbindungsklasse der Acylthioharnstoffe, die ihre Eignung zur selektiven Komplexierung von Schwermetallionen mehrfach bereits unter Beweis gestellt hat <sup>[13]</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurden nun verschiedene Benzoylthioharnstoff-Ligandsysteme in unterschiedliche wasserlösliche Polymere durch radikalische Polymerisation und polymeranaloge Derivatisierung integriert. Die hierbei erhaltenen Koordinationspolymere zeichnen sich durch ihre Hydrolyse- und Oxidationsstabilität sowie durch eine ausgeprägte Selektivität gegenüber den toxikologisch relevanten Schwermetallionen  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  aus. Selbst in Gegenwart niedermolekularer Komplexbildner oder aus realen Abwässern lassen sich diese Schwermetallionen selektiv abtrennen und anreichern. In einigen Fällen ist über die Wahl eines geeigneten pH-Werts eine Trennung der Schwermetallionen untereinander möglich. Ubiquitäre Metalle wie Alkali- und Erdalkalimetalle sowie das toxikologisch unbedenkliche Eisen oder Aluminium werden hingegen von den Benzoylthioharnstoff-modifizierten Polymeren nicht gebunden und können daher das Ultrafiltrationssystem ungehindert verlassen. In den überwiegenden Fällen können die metallbeladenen, polymeren Komplexbildner durch Absenken des pH-Werts wiedergewonnen werden.

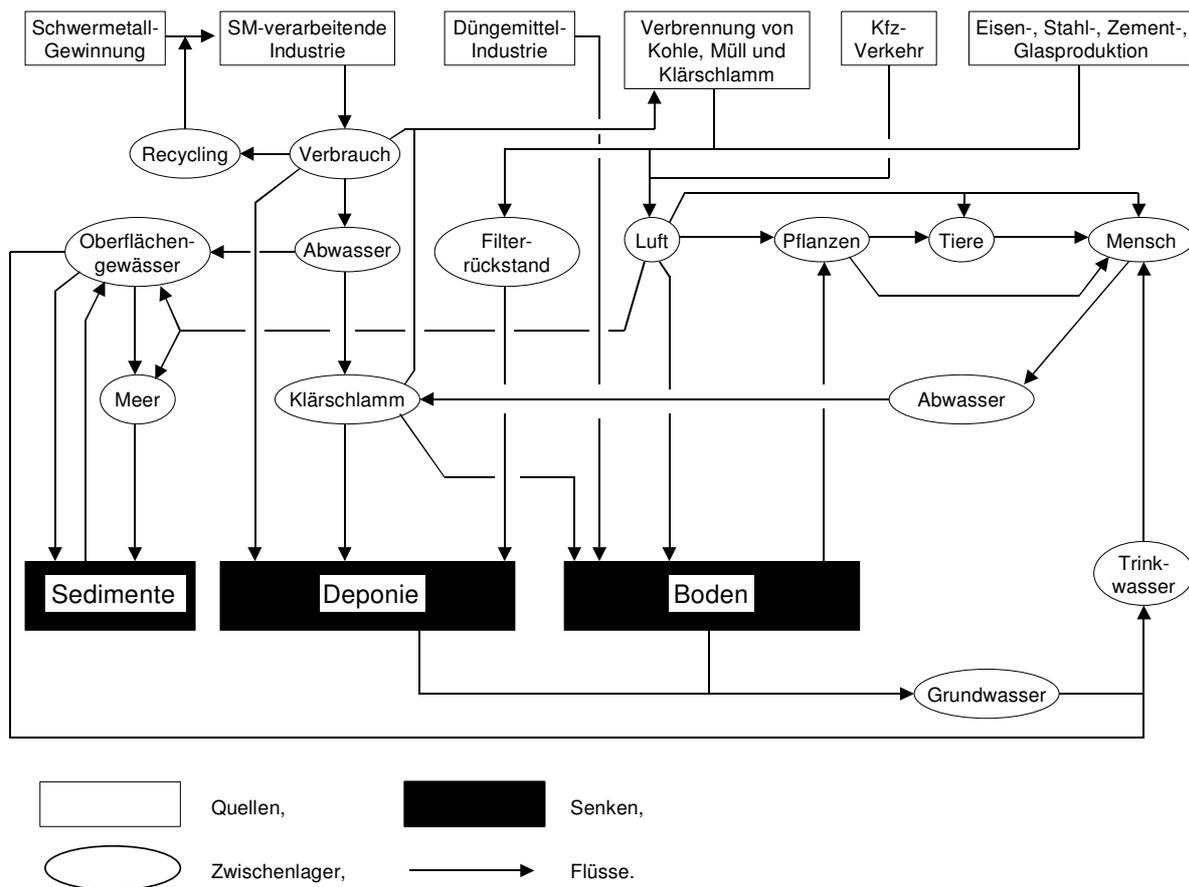
## 2 Schwermetalle in der Umwelt

### 2.1 *Kreislauf der Schwermetalle in der Biosphäre*

Als Schwermetalle bezeichnet man Metalle mit einer Dichte von mehr als  $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [14]. Wichtige Vertreter sind Blei, Cadmium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Von Natur aus kommen diese Elemente in den Gesteinen der Erdkruste vor und sind dort als Carbonate, Oxide, Silikate oder Sulfide fest eingebunden oder in Silikaten eingeschlossen. Die natürliche Konzentration der Schwermetalle in der Hydrosphäre, Atmosphäre und Pedosphäre ist mit Ausnahme von Eisen äußerst gering. Höhere Schwermetallkonzentrationen treten nur lokal in Lagerstätten sowie in der Nähe von Vulkanen auf [2].

Durch die Aktivität des Menschen haben die Schwermetallemissionen insbesondere mit dem Beginn des Industriezeitalters drastisch zugenommen. So wird beispielsweise 340 mal soviel Blei und 275 mal soviel Quecksilber durch den Menschen in die Umwelt eingebracht, als aus natürlichen Quellen dorthin gelangen würde [2]. Auf welchen Wegen dies geschieht, ist in Abb. 2-1 schematisch dargestellt.

Schwermetalle werden einerseits im Verlauf ihrer gezielten Gewinnung und Anwendung, zum anderen als unerwünschte Emissionen in die Umwelt eingebracht. Letztere stammen vor allem aus der Kohleverfeuerung, Stahlerzeugung, Zementproduktion und der Glasherstellung sowie aus der Müll- und Klärschlammverbrennung. Über die Luft gelangt ein Teil der emittierten Metalle in den Boden und von dieser Senke über die Pflanzen und die sich anschließende Nahrungskette in höhere Organismen. Sowohl Pflanzen als auch Tiere und Menschen können sie aber auch direkt aus Stäuben und Aerosolen aufnehmen. In aquatische Systeme gelangen Schwermetalle aus dem Abwasser von Industrie und Privathaushalten sowie durch die Deposition schwermetallbelasteter Staubpartikel.



**Abb. 2-1 :** Kreislauf der Schwermetalle in der Biosphäre [2].

Im Abwasser werden die Schwermetalle zu einem Großteil im Klärschlamm zurückgehalten. Der gelöste Teil wird schließlich von Sedimenten in Oberflächengewässern und Meeren sorbiert. Von dort aus können sie remobilisiert werden und über das Trinkwasser erneut in die Nahrungskette eintreten. Innerhalb der Nahrungskette erfolgt eine Akkumulierung der Metalle, da diese weder auf chemischem noch auf biologischem Wege abgebaut werden können. Durch diese Persistenz werden in Lebewesen nicht selten Konzentrationen erreicht, die je nach Organismus um ein Vielfaches höher sind als in Luft, Boden oder Wasser [2, 15].

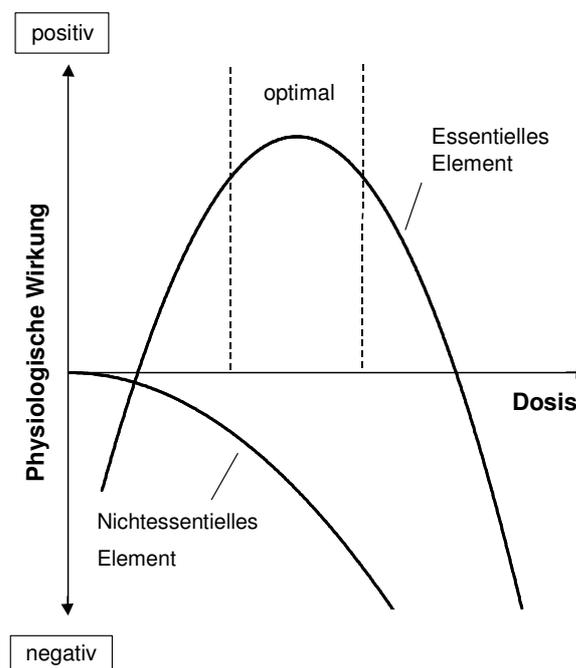
## 2.2 Physiologische Wirkung von Schwermetallen

Schwermetalle werden nach dem Grad der Beteiligung an biologischen Prozessen in essentielle und nichtessentielle eingeteilt. Essentielle Metalle sind für Organismen in bestimmten Konzentrationen lebensnotwendig. Sie sind an verschiedenen biochemischen Prozessen beteiligt und müssen daher mit der Nahrung aufgenommen werden. So ist beispielsweise das Spurenelement Kupfer im

nommen werden. So ist beispielsweise das Spurenelement Kupfer im Menschen und in Tieren u. a. für den Aufbau der roten Blutkörperchen und als Bestandteil verschiedener Oxidasen und Reduktasen unentbehrlich <sup>[16]</sup>. Nichtessentielle Schwermetalle können dagegen bereits in Spuren die physiologischen Abläufe in Lebewesen empfindlich stören und somit Gesundheitsschäden nach sich ziehen. Ein Vertreter dieser Klasse ist das Quecksilber, das wegen seiner ausgeprägten Thiophilie die biologische Aktivität schwefelhaltiger Enzyme unterbindet <sup>[17]</sup>.

Ob ein Schwermetall essentiell oder nichtessentiell ist, hängt auch vom jeweils betrachteten Organismus ab. So ist beispielsweise Nickel für Pflanzen toxisch, während es von Tieren in Spuren benötigt wird <sup>[2, 15]</sup>.

Zum anderen ist auch die Konzentration der Schwermetallionen für deren Wirkung auf das jeweilige Lebewesen entscheidend. In Abb. 2-2 ist die physiologische Wirkung von Schwermetallen als Funktion ihrer Konzentration in Lösung einer Körperflüssigkeit, z.B. Blut, schematisch dargestellt.



**Abb. 2-2 :** *Physiologische Wirkung von Schwermetallen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration* <sup>[15]</sup>.

Hierin wird deutlich, dass auch essentielle Elemente toxisch wirken können, sobald eine für das jeweilige Element charakteristische Konzentration überschritten

wird. Liegt andererseits das lebenswichtige Element in zu geringer Menge vor, werden physiologische Vorgänge behindert und in der Folge treten Mangelercheinungen auf <sup>[15]</sup>.

Die Toxizität von Schwermetallen wird allerdings nicht allein durch die Konzentration und die Art des Lebewesens bestimmt. Andere maßgebliche Faktoren sind die Löslichkeit der Metallionen bzw. die Metallverbindungen, das Redox- und Komplexierungsverhalten, der Aufnahmeweg und die lokale Verfügbarkeit. Nicht zu vergessen ist der lokal herrschende pH-Wert, der die genannten Eigenschaften beeinflussen kann <sup>[18]</sup>.

Um die Bevölkerung in der Bundesrepublik Deutschland vor den toxischen und teilweise auch kanzerogenen Konsequenzen durch Schwermetalle zu schützen, sind vom Gesetzgeber verschiedene Gesetze, Verordnungen und Vorschriften erlassen worden. So sind in der Trinkwasserverordnung (TVO) die Grenzwerte für Inhaltsstoffe im Trinkwasser festgelegt <sup>[4]</sup>. Die TVO orientiert sich hierbei an den Vorgaben der EG und Empfehlungen der WHO <sup>[19, 20]</sup>. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen Grenzwerte kann Tab. 2-1 entnommen werden.

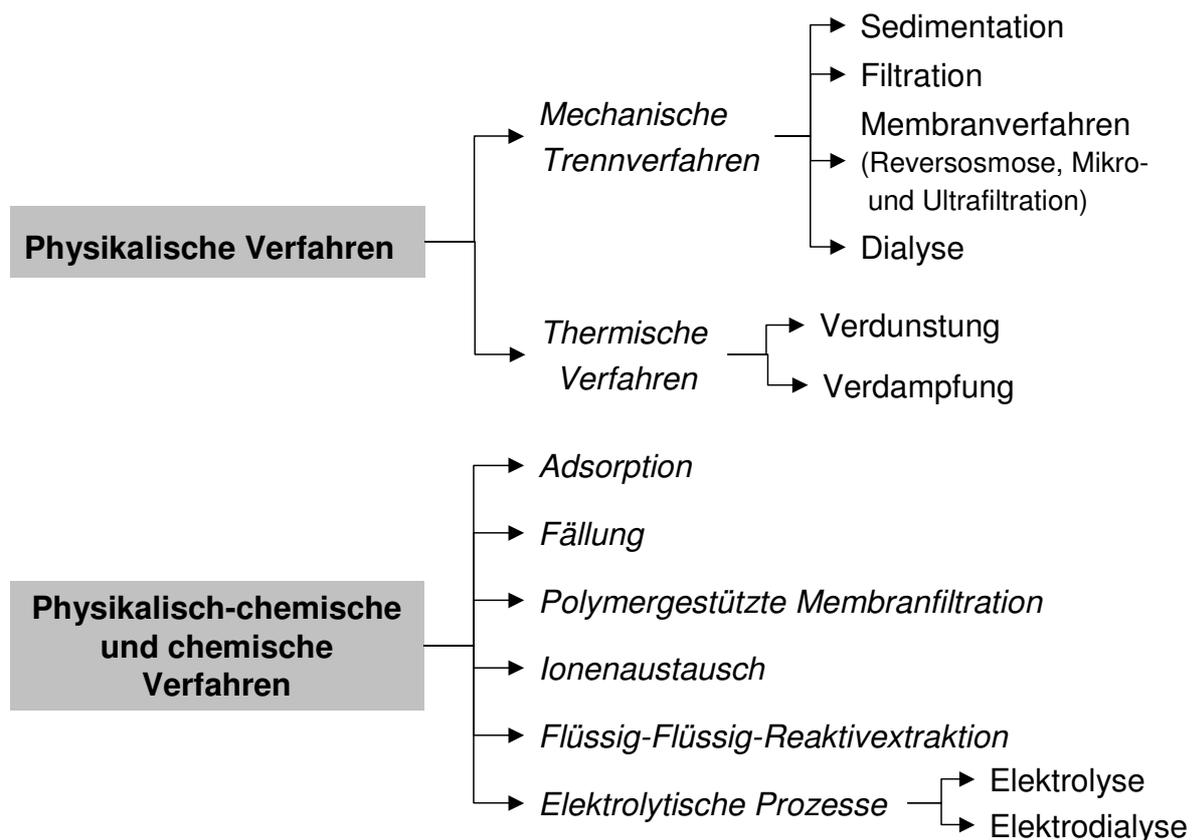
**Tab. 2-1 :** Empfehlungen der WHO, Richtzahlen und zulässige Höchstkonzentrationen für Trinkwasser gemäß EG-Richtlinie über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, sowie Grenzwerte der TVO in mg/l <sup>[4, 19-20]</sup>. (\* Richtwerte der TVO).

Metall	WHO	EG	TVO
Cu	1,0		3,0*
Zn	5,0	0,1	5,0*
		(5,0 nach 12 h in der Leitung)	
Ag	-	0,01	0,01
Cd	0,005	0,005	0,005
Hg	0,001	0,001	0,001
Ni	-	0,05	0,05
Pb	0,05	0,05	0,04

Für den Abwasserbereich gelten das Wasserhaushaltsgesetz sowie die daraus hervorgegangenen Abwasserverordnungen. In diesen sind die Grenzwerte für diverse Abwasserinhaltsstoffe sowie die Richtlinien für die Aufbereitung und Einleitung industrieller Abwässer branchenspezifisch festgelegt. Das oberste Ziel ist hier, neben der Reinhaltung der Natur, die Rückgewinnung von Wertstoffen wie Brauchwasser, Schwermetallen, etc.. Dieser Trend zur Nachhaltigkeit wurde durch das 1996 verabschiedete Kreislaufwirtschaftsgesetz noch verstärkt <sup>[21]</sup>.

### 3 Verfahren zur Abtrennung von Schwermetallionen aus wässrigen Lösungen

In der Abwasser- und Recyclingtechnik sind zur Behandlung schwermetallkontaminierter Prozesswässer und Spüllösungen bereits zahlreiche unterschiedliche Verfahren entwickelt worden. Die Darstellung in Abb. 3-1 bietet einen Überblick über etablierte physikalische, physikalisch-chemische und chemische Methoden. Die Wahl der Methode wird hierbei im Wesentlichen durch die Beschaffenheit der Speiselösung (Anwesenheit komplexierender Begleitstoffe, Tenside, Ionengehalt, Schwebstoffanteil, etc.), die im Prozess herrschenden fluiddynamischen Bedingungen und die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses bestimmt.



**Abb. 3-1 :** Übersicht über physikalische und physikalisch-chemische Verfahren zur Entfernung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen.

In dieser Arbeit wird auf die rein physikalischen Verfahren der Metallabtrennung sowie auf die Adsorption nicht näher eingegangen. Eine genaue Darstellung der Methoden und ihrer Anwendungsgebiete findet sich in [10].

Im Fall der Elektrolyse werden die Metallionen durch kathodische Reduktion elementar abgeschieden und wiedergewonnen. Sie findet insbesondere zur Rückgewinnung von Edelmetallen aus Spülbädern, verbrauchten Elektrolytlösungen oder konzentrierten Spüllösungen Anwendung. Zur Abtrennung unedler Metalle wie Nickel oder Zink ist allerdings das Recycling aus niedrig belasteten Abwässern in den überwiegenden Fällen unwirtschaftlich. Daneben können in komplex zusammengesetzten Lösungen zahlreiche Nebenreaktionen auftreten, die in ungünstigen Fällen (z. B. Chloridionen in Gegenwart organischer Verbindungen) zu einer Erhöhung der Toxizität der Lösungen führen. Die den elektrolytischen Prozessen zugeordnete Technik der Elektrodialyse stellt eine Kombination aus Dialyse und Elektrolyse dar. Während bei der Dialyse der Stofftransport durch das Konzentrationsgefälle auf beiden Seiten einer Membran bestimmt wird, ist es bei der Elektrodialyse die Ionenwanderung im elektrischen Feld. Dieses Verfahren wird in der metallverarbeitenden Industrie vor allem in Konzentrierungsprozessen zur Rückgewinnung von Prozesslösungen und Einzelstoffen sowie in Regenerationsprozessen zur Entfernung störender Ionen aus Prozessbädern eingesetzt.

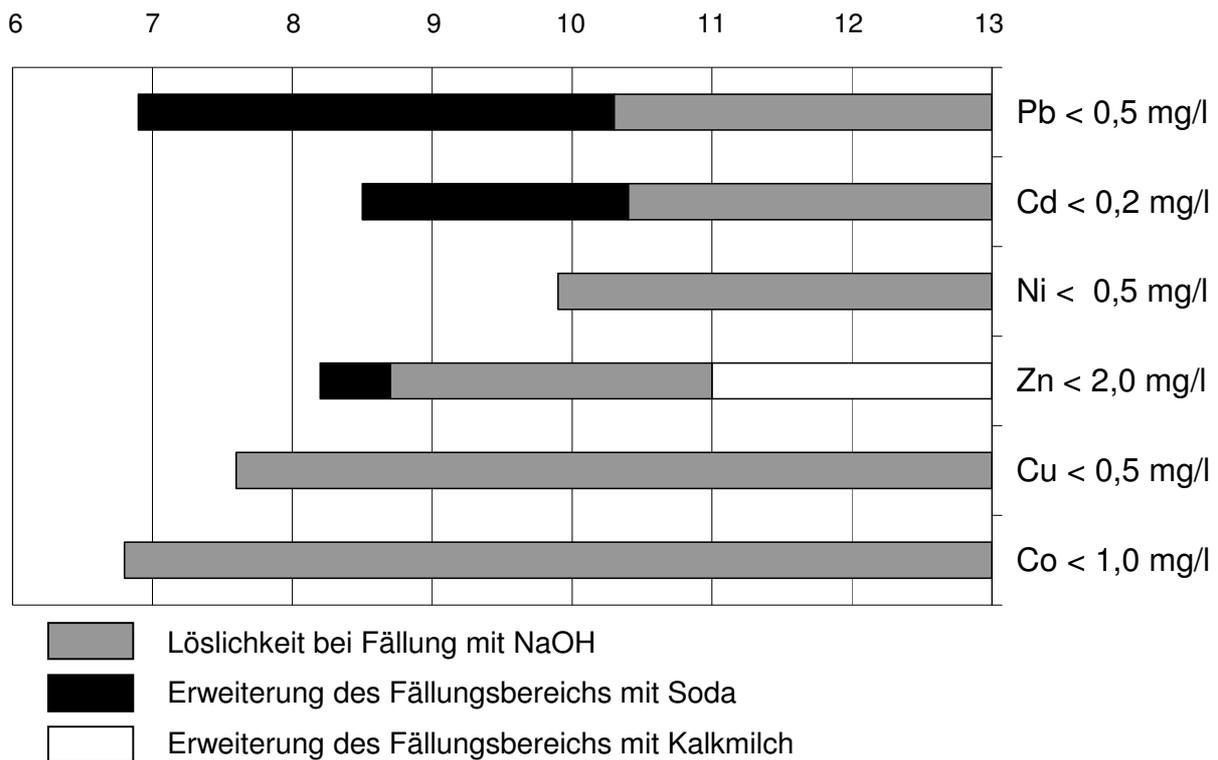
Unter den physikalisch-chemischen und chemischen Verfahren nehmen die Fällung, der Ionenaustausch, die Flüssig-Flüssig-Reaktivextraktion und die polymergestützte Membranfiltration eine besondere Stellung ein. Ihnen allen ist gemein, dass die Schwermetallionen durch eine chemische Reaktion in eine abtrennbare Verbindung überführt werden. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich allerdings in der Art des Reagens sowie in der technischen Durchführung des Trennprozesses, wie in den folgenden Kapiteln aufgezeigt wird.

### 3.1 Fällung von Schwermetallen

Die am weitesten verbreitete Methode der Schwermetallabscheidung stellt die Fällung dar. Sie beruht auf der Bildung sedimentationsfähiger oder filtrierbarer Niederschläge durch Zusatz geeigneter Fällungsmittel und findet vor allem zur Behandlung mittel- bis hochbelasteter Lösungen oder von Ionenaustauschregeneraten Anwendung. Die hierbei entstandenen Niederschläge werden anschließend über eine geeignete Sedimentationsvorrichtung, durch Filtration, Zentrifugieren oder Flotation abgetrennt<sup>[22]</sup>. Je nach Zusammensetzung der zu behandelnden Lösung können verschiedene Fällungsmittel zum Einsatz kommen.

Im einfachsten Fall werden die Metallionen durch Zusatz von Natronlauge, Calciumoxidhydrat oder Soda gefällt, die zur Neutralisation der zu behandelnden sauren Lösungen eingesetzt werden (Neutralisationsfällung). Die Präzipitation erfolgt dabei in den überwiegenden Fällen unter Bildung der entsprechenden Hydroxide, Carbonate oder Oxide bzw. Oxidhydrate. In einigen Fällen können aber auch andere schwerlösliche Metallsalze wie Phosphate oder Chromate oder sogar die Metalle selbst in elementarer Form entstehen. Die Zusammensetzung der Fällungsprodukte wird im einzelnen durch den Fällungs-pH-Wert bestimmt. So vermögen divalente Metallionen oft mehrere basische Salze verschiedener stöchiometrischer Zusammensetzung zu bilden, während dreiwertige Metalle bei ihrer Fällung dazu neigen, Anionen an die gebildeten Niederschläge zu adsorbieren<sup>[22]</sup>.

Die pH-Bereiche, die für die Fällung der zu entfernenden Elemente verwendet werden können, sind Abb. 3-2 zu entnehmen. Der individuelle Fällungs-pH-Wert eines Metallhydroxids hängt dabei von dessen Löslichkeitsprodukt ab. Durch die Verwendung von Soda lässt sich in einigen Fällen der pH-Bereich für eine Fällung aufgrund der Bildung der entsprechenden schwerlöslichen Carbonate erheblich senken. Schwierigkeiten bereitet unter Umständen die Fällung amphoterer Metallionen wie z. B.  $\text{Zn}^{2+}$ , welche leicht lösliche Hydroxokomplexe bilden können. Dieser Effekt lässt sich dennoch entweder durch die strikte Einhaltung des für die Ausfällung notwendigen pH-Werts oder durch die Verwendung von Kalkmilch als Fällungsmittel vermeiden.



**Abb. 3-2 :** Fällungs-pH-Bereiche der wichtigsten Metalle <sup>[22]</sup>.

Betrachtet man Abb. 3-2, so könnte man annehmen, dass bestimmte Schwermetallionen mittels Hydroxid-Fällung selektiv voneinander getrennt bzw. nicht gemeinsam gefällt werden können. So sollten beispielsweise Cadmiumionen bei der Fällung von Zink im Bereich von pH 9 in Lösung bleiben. Tatsächlich wird allerdings das Cadmium bereits in diesem pH-Bereich durch Mischkristallbildung und Adsorption an das gebildete Zinkhydroxid mitgefällt. Eine selektive Trennung der beiden Schwermetallionen ist deshalb auf diesem Wege unmöglich.

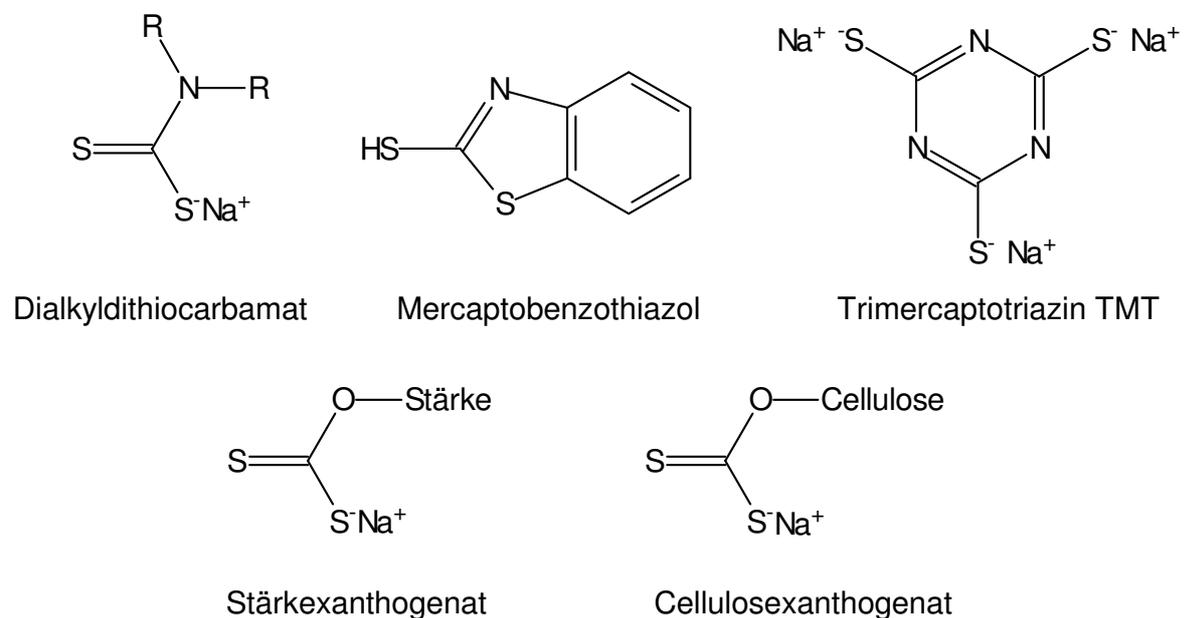
Weitere Nachteile entstehen häufig auch durch die feindisperse oder kolloidal gelöste Form der Hydroxid-Niederschläge. Durch elektrostatische Abstoßungskräfte sind diese gut stabilisiert und sedimentieren nur sehr langsam bzw. in einigen Fällen überhaupt nicht. Als Abhilfe werden in viele Fällen den Fällungslösungen Eisen- bzw. Aluminiumsalze als Koagulationsmittel und nichtionogene Polymere oder Polyelektrolyte als Flockungsmittel zugesetzt. Diese Hilfsstoffe neutralisieren die Oberflächenladungen und bilden durch Verbindung vieler kleinster Partikel größere sedimentationsfähige Molekülverbände <sup>[22]</sup>. Allerdings werden bei der Flockung die Hydroxid-Niederschläge mit organischen Stoffen verunreinigt und müssen teilweise deponiert werden. Man versucht deshalb ohne Flockungshilfsmittel auszukommen und eine

ausreichende Sedimentation durch lange Standzeiten zu erreichen. Mit niedrigbelasteten ( $< 50 \text{ mg/l}$ ) und fremdstofffreien Lösungen ist dieser Weg möglich, während bei höherkonzentrierten wässrigen Lösungen oder hohem Fremdsalzanteil sich häufig die Niederschläge wieder auflösen und so die gesetzlich geforderten Grenzwerte nicht eingehalten werden können <sup>[23]</sup>. Außerdem wird die Hydroxid-Fällung in wässrigen komplexbildnerhaltigen Lösungen, wie sie beispielsweise in Galvanisierbetrieben anfallen, stark gestört oder gar vollständig unterdrückt. In einigen Fällen gelingt es dennoch, die Schwermetallionen entweder durch Überalkalisierung der jeweiligen Lösung oder durch die Verwendung von Kalkmilch als Fällungsmittel aus den jeweiligen Komplexverbindungen zu verdrängen und auszufällen <sup>[24]</sup>.

Führt eine Neutralisationsfällung nicht zu den gewünschten Restkonzentrationen, so bietet es sich an, die Schwermetallionen in Form ihrer schwerlöslichen Sulfide zu fällen. Als Fällungsmittel werden hierzu vorwiegend Natrium- oder Calciumsulfid eingesetzt. Die Reaktion zwischen den Schwermetallionen und den Sulfidionen lässt sich dabei über den pH-Wert steuern. So bilden die Metallionen der Schwefelwasserstoffgruppe wie Cu, Pb, Cd die entsprechenden Sulfidsalze bereits im sauren Milieu, während die der Ammoniumsulfidgruppe (Mn, Ni oder Zn) erst im Neutralen bis Basischen ausfallen. Um die Emission hochgiftiger Schwefelwasserstoffdämpfe zu vermeiden, werden die Fällungen allerdings ausschließlich im neutralen bzw. basischen Milieu vorgenommen.

Da Schwermetallsulfide besonders häufig in Form feindisperser Niederschläge anfallen, werden in der Sulfidfällung kationische Flockungsmittel zugesetzt, um sedimentierfähige Partikel zu erhalten. Überschüssiges Sulfid muss zudem wegen seiner toxischen Wirkung aus der behandelten Lösung durch Oxidation mit Eisen(III)salzlösungen oder mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfernt werden <sup>[22]</sup>. Wird das Eisen(III)salz als Flockungsmittel zugesetzt, so erfolgen Koagulation und Sulfid-Entgiftung in einem Schritt. Eine Wiederverwertung von Schwermetallsulfiden ist im Allgemeinen nur durch Verhüttung möglich, wobei das Fällungsmittel verloren geht.

Ein deutlich verbessertes Sedimentationsverhalten gegenüber den einfachen Metallsulfiden zeigen die Fällungsprodukte von Polysulfid<sup>[25]</sup> und verschiedenen Organosulfiden. Die im Vergleich zu den bisherigen Fällungsmitteln unverhältnismäßig hohen Kosten für diese Verbindungen schränken ihre Anwendbarkeit erheblich ein. Sinnvoll ist ihr Einsatz nur zur Endbehandlung von Lösungen, deren Schwermetallgehalt schon so weit wie möglich reduziert wurde. Zu den einfachen Organosulfiden zählen u. a. Thiocarbonsäuren, Thioalkohole und Thioether. Eine Auswahl zeigt Abb. 3-3.



**Abb. 3-3 :** Auswahl an Organosulfiden, die als Fällungsmittel verwendet werden können.

In der industriellen Technik werden vor allem Mercaptobenzothiazol, das Trinitrium Salz des Trimercaptotriazins (Handelsbezeichnung: <sup>®</sup>TMT 15, <sup>®</sup>TMT 25, <sup>®</sup>Nalco 41-86) und Dimethyldithiocarbamat (Handelsbezeichnung: <sup>®</sup>Plexon 1105, <sup>®</sup>NALMET A1) eingesetzt<sup>[26-29]</sup>. Mit Letzterem lassen sich sogar Kupfer und die Metalle der Ammoniumsulfidgruppe in Anwesenheit von EDTA fällen<sup>[27]</sup>. Hierzu ist allerdings ein hoher Überschuss an Fällungsmittel notwendig, da das Dimethyldithiocarbamat unter Bildung von toxischem Schwefelkohlenstoff hydrolysiert. Die Fällungsprodukte der in Abb. 3-3 aufgeführten Organosulfide sind in Verbindung mit Eisen(III)salzen als Flockungsmittel gut sedimentier- und filtrierbar; andererseits lassen

sich weder das Fällungsmittel noch die daran gebundenen Metalle in einer Regenerierungsstufe wiederverwenden.

Die polymeren Fällungsmittel Cellulose- und Stärkexanthogenat, die bereits Ende der siebziger Jahre umfassenden Untersuchungen unterzogen wurden<sup>[30]</sup>, konnten sich in der Praxis nicht durchsetzen. Sie lassen zwar gegenüber den niedermolekularen Fällungsmitteln verbesserte Flockungseigenschaften erwarten, sind aber wegen der hohen Kosten und des raschen Zerfalls dieser Substanzen für den technischen Einsatz ungeeignet. 1996 brachte die Firma <sup>®</sup>Etus Inc. mit <sup>®</sup>Thio-Red ein polymeres Fällungsmittel auf Thiocarbonatbasis auf den Markt. Dieses Reagenz bildet mit nahezu allen abwassertechnisch relevanten Metallionen über den gesamten pH-Bereich schwerlösliche Niederschläge<sup>[31]</sup>. Auf diese Weise lässt sich in jedem Fall eine hohe Abreicherung der Schwermetallionen erzielen, jedoch ist eine selektive Abtrennung einzelner Metallionen bzw. einer Gruppe von Metallen nicht möglich. Die gebildeten Präzipitate sind zudem so stabil, dass sie deponiert werden müssen.

Wie das letzte Beispiel zeigt, ist die Suche nach geeigneten Fällungsmitteln noch nicht abgeschlossen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den gewünschten Merkmalen Selektivität und Wiederverwertbarkeit des Fällungsreagenz. In diesem Zusammenhang wurde bereits mehrfach auf die günstigen chemischen und toxikologischen Eigenschaften von Acylthioharnstoffen sowie auf ihre Eignung als hochselektive Komplexbildner und Fällungsmittel hingewiesen (siehe dazu Kap. 6 sowie [32]).

### **3.2 Festionenaustausch**

Unter dem Begriff Ionenaustausch werden allgemein feste, unlösliche Stoffe (Festionenaustausch) oder flüssige Lösungen (Flüssigionenaustausch, siehe Kap. 3.3) zusammengefasst, die in der Lage sind, positive oder negativ geladene Ionen aus einer wässrigen Elektrolytlösung unter Abgabe äquivalenter Mengen anderer Ionen aufzunehmen. Entsprechend der elektrischen Ladung der am Austausch beteiligten Ionen spricht man von Kationen- bzw. Anionenaustausch. Ionenaustauscher, die mit beiden Ionenarten wechselwirken können, werden auch als amphoter bezeichnet.

Festionenaustauschersysteme können zunächst nach ihrer äußeren Form klassifiziert werden. Für Austauschersäulen hat sich die sphärische Form aufgrund der hohen Packungsdichte und der mechanischen Stabilität als günstig erwiesen. Für analytische Anwendungen werden aber auch Ionenaustauscherpapiere verwendet. Des Weiteren unterscheiden sich Ionenaustauscher in den Grundgerüsten sowie in den ionenaktiven Gruppen. Als Trägermatrices sind sowohl anorganische Materialien wie z. B. Zeolithe als auch organische Stoffe wie z. B. Polystyrol- oder Polyacrylatharze bekannt, die natürlichen Ursprungs sind oder künstlich hergestellt werden. An diesen sind unterschiedliche funktionelle Gruppen, die für die Bindungseigenschaften verantwortlich sind, verankert. Kationenaustauscher enthalten für gewöhnlich immobilisierte Carbonsäure-, Phosphorsäure- oder Sulfonsäuregruppen, während Anionenaustauscher meist Amin- bzw. Ammoniumfunktionen besitzen <sup>[22, 33]</sup>.

Weitere Parameter, die für die Auswahl eines Ionenaustauschers maßgeblich sind, sind die thermische und mechanische Stabilität, die chemische Resistenz (gegen Säuren, Alkalien, Redoxprozesse und radioaktive Strahlung), die Beladungskapazität sowie die Porosität und das Quellverhalten. Die beiden letztgenannten Aspekte werden durch physikalisch-chemische Eigenschaften der Trägermatrix und deren Vernetzungsgrad bestimmt. Schwach vernetzte Träger sind sehr porös und erlauben eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen gelösten Stoffen innerhalb und außerhalb der Partikel. Die ausgeprägte Quellung in Wasser verringert andererseits die Dichte der Austauschplätze und als Konsequenz die Beladungskapazität. Stärker vernetzte Harze nehmen im Vergleich weniger Wasser auf, besitzen eine höhere Austauschkapazität und mechanische Belastbarkeit. Die geringere Porosität erfordert jedoch angesichts des hohen Diffusionswiderstands innerhalb der Teilchen eine längere Einstellzeit des Verteilungsgleichgewichts. Um eine hohe Abreicherung zu erzielen, wären daher hohe Schüttvolumina notwendig <sup>[22, 34]</sup>.

Industriell wird der größte Teil der synthetisch hergestellten Ionenaustauscher für die Wasseraufbereitung verwendet. So spielen sie eine große Rolle bei der Wasserenthärtung, Wasserentsalzung bzw. Herstellung von ultrareinem Wasser oder Dekontamination von Wasser in der Atomindustrie. Die Recyclingtechnik verwendet Ionenaustauscher zur Regeneration und Standzeitverlängerung von Aktivbädern und Spülwässern <sup>[22]</sup>. In der Abwasserbehandlung werden sie für wässrige Lösungen mit Schwermetallkonzentrationen bis zu 600 mg/l eingesetzt <sup>[35]</sup>. Je nach Applikation können hierbei die an das Material gestellten Anforderungen variieren. Oftmals

reicht die Verwendung herkömmlicher, kostengünstiger Ionenaustauscher mit Sulfon- oder Carbonsäuregruppen bzw. Ammoniumfunktionen als Festionen völlig aus. Die Selektivität dieser Austauschersysteme ist allerdings so gering, dass meist auch unbedenkliche Metalle (z. B. Ca, Mg, Fe) entfernt werden. Lösungen mit hohen Elektrolytgehalten erschöpfen die Austauschkapazitäten deshalb sehr schnell. In einigen Fällen verlaufen zudem die Komplexbildungen nur teilweise reversibel, so dass auch hier langfristig eine Deponierung der verbrauchten Austauscher unvermeidlich ist. Aus diesem Grunde sind zahlreiche Ionenaustauschermaterialien mit selektiv bindenden funktionellen Gruppen entwickelt und deren Bindungseigenschaften ausgiebig untersucht worden <sup>[1, 36, 37]</sup>.

Für die Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern der metallverarbeitenden Industrie sind nun mittlerweile viele unterschiedliche Ionenaustauschersysteme im Chemikalienhandel erhältlich. Stellvertretend ist in Tab. 3-1 eine Auswahl der von der Fa. Bayer angebotenen Lewatit®-Harze aufgeführt.

**Tab. 3-1 :** Übersicht über die von Bayer angebotenen Lewatit®-Harze zur Schwermetallentfernung <sup>[38]</sup>.

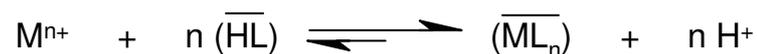
Produktbezeichnung	Ionenaktive Einheit
MPC 62 bzw. 64	Tertiäres bzw. quartäres Amin
TP 207 bzw. 208	Iminodiessigsäure
TP 214	Thioharnstoff
SPC 112 bzw. K 1462	Sulfonsäure
OC 1069	7-Alkyl-8-hydroxychinolin
TP 260	Aminomethylphosphonsäure
OC 1026	Di-2-ethyl-hexylphosphat
SIR 272	Di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure
SIR 302	Di(2,4,4-trimethylpentyl)thiophosphinsäure

Nachteilig wirkt sich allerdings bei Nutzung von Ionenaustauscherharzen die diffusionsbedingte, langsame Einstellung des Sorptionsgleichgewichts aus. Um eine ausreichende Metallanreicherung bis unterhalb der vom Gesetzgeber geforderten Grenzwertwerte zu erzielen, sind ausreichend lange Kontaktzeiten zwischen Lösung

und Harz erforderlich. Diese lassen sich wiederum durch Absenken des Abwasserdurchsatzes, große Schüttungen oder Serienschaltung einiger Austauschersäulen erreichen. In den beiden letztgenannten Fällen müssen allerdings die auftretenden Druckverluste ausgeglichen werden, um einen gleichbleibend hohen Volumenstrom zu erhalten. Zudem können Kanalbildungen innerhalb der Partikelschüttung die Austauschkapazität mindern.

### 3.3 Flüssig-Flüssig-Reaktivextraktion im Hohlfasermodule

Die in den 60er Jahren entwickelte Flüssig-Flüssig-Reaktivextraktion - auch Flüssigmembranpermeation <sup>[39]</sup> oder Flüssigionenaustausch genannt - stellt heute das wohl bedeutendste Verfahren der Hydrometallurgie dar. Sie wird großtechnisch zur Gewinnung und Reinigung zahlreicher Metalle verwendet. Auch in der Elementspurenanalytik findet sie bisweilen zur Matrixabtrennung sowie zur Analytanreicherung Anwendung. Das Prinzip beruht im wesentlichen auf der Reaktion eines in einer organischen, hydrophoben Solventphase gelösten Komplexbildners mit Metallionen aus einer wässrigen Speiselösung. Die in Abb. 3-4 dargestellte Reaktion zwischen Komplexbildner und Metallionen findet dabei an der Phasegrenze statt.

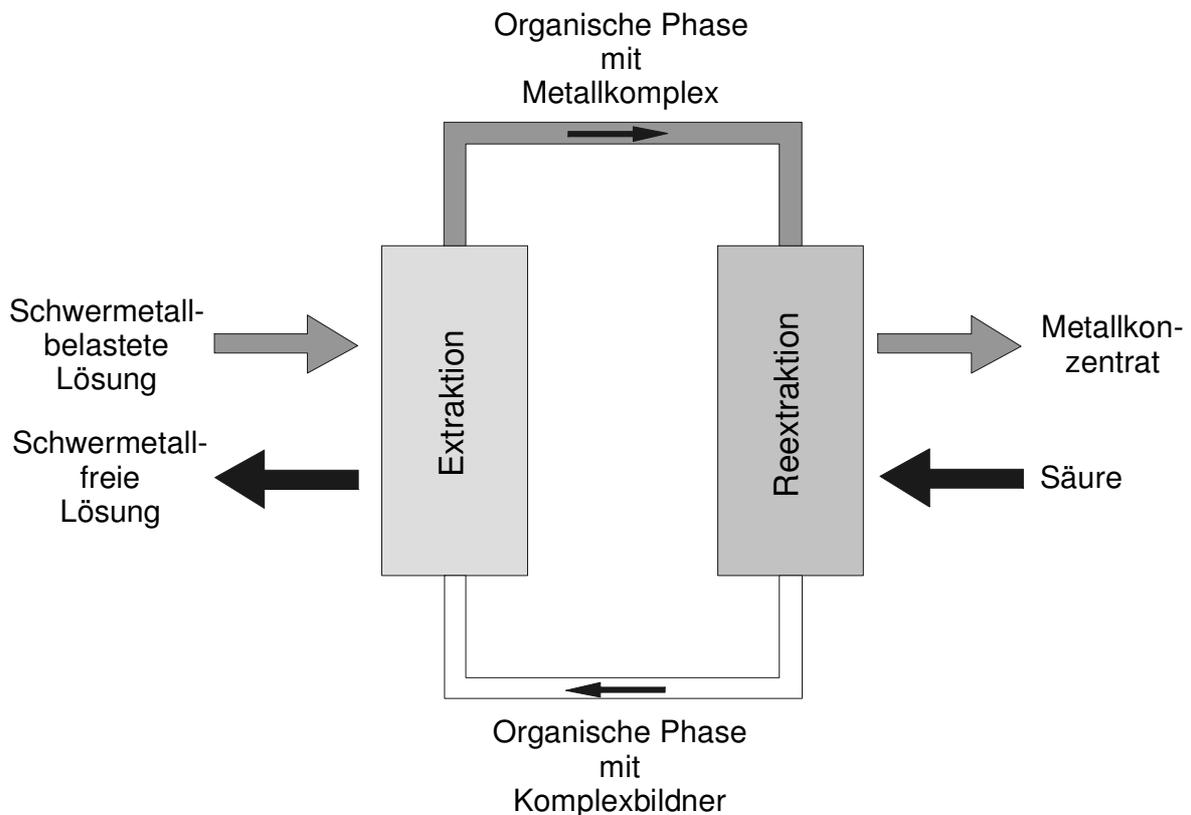


**Abb. 3-4** : Reaktionsschema der Flüssig-Flüssig-Reaktivextraktion von Metallionen; die in der organischen Phase gelösten Spezies sind mit einem Querbalken gekennzeichnet.

In den meisten Fällen handelt es sich bei dem Komplexbildner um eine schwache organische Säure, die in Wasser weitgehend unlöslich ist. Über den pH-Wert kann die Lage des Gleichgewichts eingestellt und somit die Reaktion gesteuert werden. Bei geeigneter Wahl des Extraktionsmittels können Metallionen hierbei selektiv voneinander getrennt werden. Das im Prozess eingesetzte Lösemittel sollte einen großen Dichteunterschied zu Wasser aufweisen, darin unlöslich sein und nicht zur Emulsionsbildung neigen. Darüber hinaus muss es säureresistent und aus Sicherheitsgründen schwer entflammbar sein.

Bei der Reextraktion, dem sog. Strippen, wird die mit den Metallkomplexen beladene organische Phase mit einer verdünnten wässrigen Säure in Kontakt gebracht, wobei das Extraktionsmittel regeneriert und zurückgeführt werden kann. Aus der hierbei anfallenden sauren Lösung werden die Metallionen ausgefällt oder elektrolytisch abgeschieden.

Im Allgemeinen werden in einer Extraktionsanlage die Extraktion und die Reextraktion, wie in Abb. 3-5 abgebildet, miteinander kombiniert. Die organische Phase wird also im Kreislauf geführt.

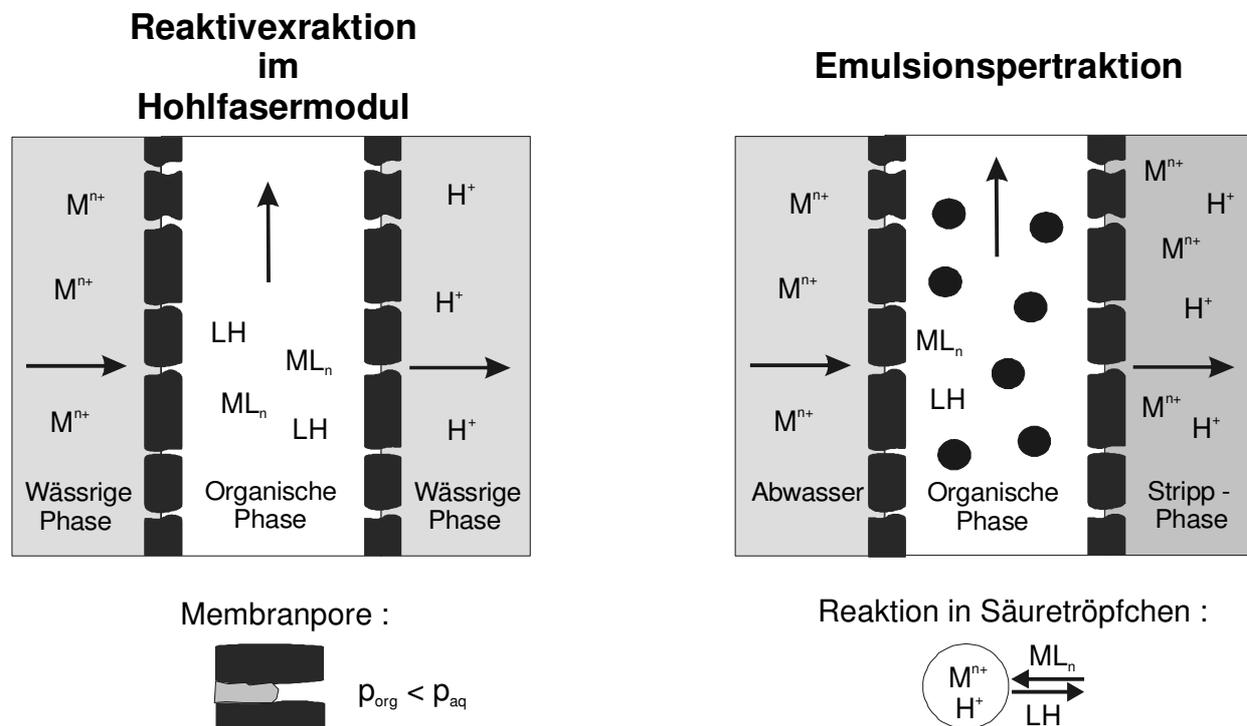


**Abb. 3-5 :** Verfahrensschema für eine kreislaufgeführte Flüssig-Flüssig-Reaktivextraktion.

Die Idee, die Flüssig-Flüssig-Reaktivextraktion auch zur Aufbereitung schwermetallbelasteter Prozess- und Spüllösungen einzusetzen, scheiterte jedoch bislang daran, dass die in Konzentrationen von einigen mg/l bis mehreren hundert mg/l vorliegenden Schwermetallionen mit konventionellen Extraktionsapparaten (Mixer/Settler-Apparaten oder Gegenstromkolonnen) nicht wirtschaftlich aufkonzentriert werden können. Erschwerend kommt hinzu, dass die zum Erzielen hoher Extraktionsraten notwendige Dispergierung einer Phase zu einem partiellen Austrag der or-

ganischen Phase sowie des Komplexbildners führt und eine Nachbehandlung des kontaminierten Wassers erforderlich macht.

Einen Ausweg bietet die Hohlfasertechnik. Hohlfasermodule sind im einfachsten Fall druckbeständige Hohlzylinder, in denen Bündel von etwa 100.000 Hohlfasern (mit Durchmessern von 50 - 200  $\mu\text{m}$ ) an beiden Enden fest eingefasst sind. Die organische und wässrige Phase werden in diesen Modulen weitgehend unabhängig geführt. Die Phasengrenze liegt in den Mikroporen der Fasern weitgehend immobilisiert (siehe Abb. 3-6) vor.



**Abb. 3-6 :** Prinzip der Reaktivextraktion im Hohlfasermodule und der Emulsionspertraktion<sup>[40-43]</sup>.

Die Stabilisierung der Phasengrenzfläche erfolgt hierbei mittels statischer Druckunterschiede und der unterschiedlichen Benetzbarkeit des Membranmaterials. Ein Dispergieren der beiden Phasen sowie ein Fluten, wie sie bei Gegenstromkolonnen auftreten können, wird auf diese Weise verhindert<sup>[40]</sup>. In Folge der dichten Faserpackung besitzen Hohlfasermodule eine hohe spezifische Fläche, die eine hohe Extraktionsleistung begünstigt. Im Vergleich zu den konventionellen Extraktionstechniken können hier zudem Systeme mit extrem geringer Grenzflächenspannung eingesetzt werden, die ansonsten die Bildung schwer trennbarer Emulsionen bewirken.

Die Eignung der Hohlfasertechnik zur Aufbereitung schwermetallkontaminierter Abwässer wurde durch Untersuchungen am Lehrstuhl für technische Chemie I der TU München bestätigt <sup>[41, 42]</sup>. Hierzu wurde eine kontinuierlich geführte Extraktions-Reextraktionsanlage mit zwei Hohlfasermodulen entsprechend Abb. 3-5 verwendet. Die hierbei erhaltenen Testergebnisse zeigen, dass mit Di(ethylhexyl)phosphorsäure als Komplexbildner sowohl die vom Gesetzgeber geforderten Einleitgrenzwerte (siehe Tab. 3-1) als auch Anreicherungen bis zu einem Faktor von 1000 erzielt werden können.

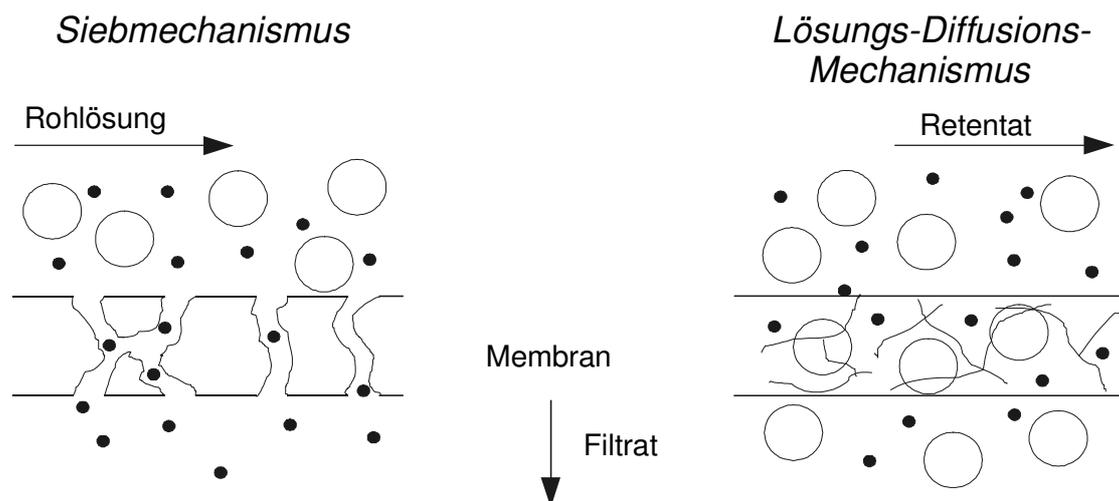
Eine Variante zu der eben vorgestellten Reaktivextraktion mit Hohlfasermodulen stellt die „Emulsionspertraktion“ dar <sup>[43]</sup>. In diesem Verfahren wird die Reextraktion parallel zur Extraktion im gleichen Modul durchgeführt. Dazu wird, wie in Abb. 3-6 dargestellt, die wässrige Striplösung in die organische Phase emulgiert. Innerhalb der Flüssigkeitströpfchen reichern sich auf diese Weise die extrahierten Metallionen an. Die Tröpfchen koagulieren und werden anschließend von der organischen Solventphase mittels hydrophober Membran getrennt.

Probleme bereiten jedoch beiden Verfahren Lösungen mit hohem Schwebstoffanteil, die vorfiltriert werden müssen, um ein Verstopfen der Faserporen zu vermeiden.

## 4 Grundlagen der Membranfiltration

### 4.1 Allgemeine Aspekte

Membrantrennverfahren finden heute breite Anwendung zur Reinigung und Aufkonzentrierung chemisch oder biotechnologisch erzeugter Produkte in der industriellen Praxis. Unter dem Begriff der Membrantrennung werden hierbei Prozesse verstanden, in denen semipermeable, selektiv wirkende Membranen Mehrstoffgemische in membrandurchlässige (Permeat bzw. Filtrat) und membranundurchlässige Komponenten (Retentat) trennen <sup>[44]</sup>. Für den Transport durch die Membran werden zwei unterschiedliche Mechanismen diskutiert <sup>[45]</sup>, die in der folgenden Abbildung schematisch wiedergegeben sind.



**Abb. 4-1** : Mechanismen der Stofftrennung mit Membranen <sup>[45]</sup>.

Nach dem Siebmechanismus werden die Bestandteile der Lösung nach der Porengröße der eingesetzten Membran voneinander getrennt. Stoffe, die kleiner als die Porendurchmesser sind, durchdringen also die Membran, während größere Moleküle zurückgehalten werden. Betrachtet man den Transport durch die Membran im Lösungs-Diffusionsmechanismus, so resultiert die Trennung aus den unterschiedlichen Permeabilitäten, die sich wiederum aus den unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten in einer dichten Membran ergeben.

Die einzelnen Membranverfahren unterscheiden sich nach dem Aggregatzustand des Ausgangsgemischs, der Art und Triebkraft des Stofftransports, den Eigenschaften der Membran (Aggregatzustand, Permeabilität, Selektivität) und ihren Anwendungsbereichen. Eine Auswahl industriell bedeutender Membranverfahren zeigt Tab. 4-1.

**Tab. 4-1 :** Übersicht über wichtige Membrantrennverfahren und ihre Anwendungen <sup>[1, 46]</sup>.

Membrantechnik	Membrantyp	Triebkraft	Transportart	Anwendungsbereiche
Mikro-, Ultra- und Nanofiltration	Porenmembran, Porenweite von 1 nm - 10 µm	Druckdifferenz von 0,1 - 10 bar	Siebeffekt	Steril- und Klärfiltration, Reinigung makromolekularer Lösungen
Hyperfiltration (Revers- oder Umkehros-mose)	Porenmembran Porenweite von 1 - 10 nm	Druckdifferenz von 20 - 100 bar	Diffusion	Entsalzung, Entfernung niedermolekularer Bestandteile aus Lösungen
Dialyse	Porenmembran, Porenweite von 0,1 - 10 µm	Komponenten-Konzentrationsdifferenz	Diffusion gelöster Komponenten	Entsalzung u. Entfernung niedermolekularer Bestandteile aus makromolekularen Lösungen
Elektrodialyse	ionenselektive Membran, Ionenaustauschmembran	Potentialdifferenz eines gerichteten elektr. Felds	Ionenaustausch, -diffusion	Entsalzung ionischer Lösungen
Gas- und Dampfpermeation	Lösungs-/ Diffusionsmembran	Partialdruckdifferenz des Permeanden	Komponentendiffusion	Trennung von Gasmischungen
Flüssigmembranpermeation	Lösungs-/ Diffusions - Flüssigmembran mit Carrierzusatz	Konzentrationsdifferenz des Permeanden	Komponentendiffusion	

Von der verfahrenstechnischen Realisierung besitzen die hier aufgeführten Verfahren gegenüber klassischen Trennprozessen wie der Rektifikation einige Vorteile. Zum einen sind sie schnell und mit einem vergleichsweise geringen apparativen Aufwand durchführbar. Auch in Fällen, in denen die abzutrennende Spezies in geringer Konzentration vorliegt, arbeiten sie effizient und ökonomisch. Zum anderen laufen die meisten Membranprozesse bei Umgebungstemperatur ab. Energie- und kostenintensive Arbeitsschritte zur Phasenumwandlung entfallen daher, was vor allem für temperaturempfindlich Produkte wie z. B. Proteine oder Enzyme von Vorteil ist [44-45, 47].

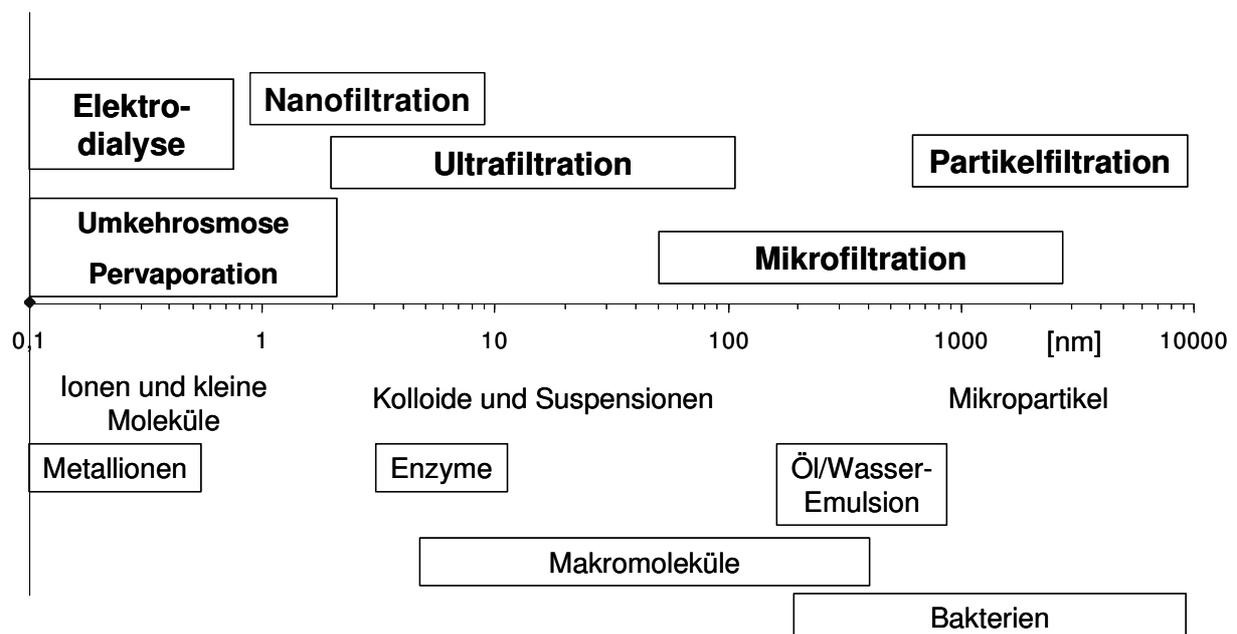
Unabhängig vom gewählten Verfahren können Membrantrennungen auf zwei grundlegend verschiedenen Arten durchgeführt werden. Im Diafiltrationsprozess werden gelöste Komponenten, die von der Membran nur in geringem Maße zurückgehalten werden, durch schrittweise oder ständige Zugabe von Lösungsmittel in das Permeat ausgewaschen. Damit werden Lösungsbestandteile, die von der Membran zurückgehalten werden, von solchen getrennt, die die Membran durchdringen. Es handelt sich also hierbei um eine Reinigung der von der Membran zurückgehaltenen oder der permeierenden Komponente. Im Konzentrierungsbetrieb werden indes die in der Lösung enthaltenen höhermolekularen Komponenten aufkonzentriert, ohne niedermolekularer Begleitstoffe vollständig zu entfernen. Das Retentat ist also hier das Produkt. Kennzeichnend für diese Betriebsweise sind neben einer ausreichend hohen Retention der nicht permeierenden Stoffe ein möglichst hoher Permeatfluss [48].

Die in der vorliegenden Arbeit angestrebte Abtrennung von Metallionen durch die polymergestützte Ultrafiltration ist somit bei kontinuierlicher Verfahrensführung als Diafiltrationsprozess zu betrachten. Die im Batchbetrieb auftretenden Bedingungen entsprechen hingegen denen des Konzentrierungsverfahrens.

## 4.2 Grundlagen der Ultrafiltration

### 4.2.1 Prozessbeschreibung

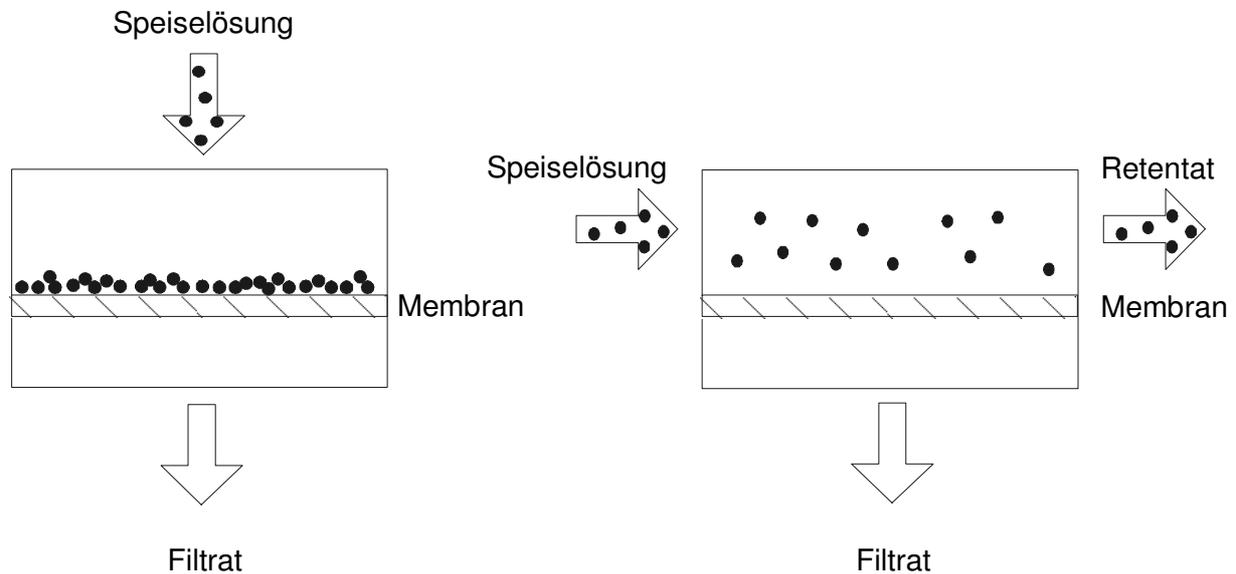
Die Nano-, Mikro- und Ultrafiltration gehören neben der Reversosmose zu den typischen druckgetriebenen Membranprozessen. In diesen Verfahren werden gelöste (Makro-) Moleküle wie auch suspendierte oder emulgierte Teilchen von niedermolekularen Lösungsbestandteilen abgetrennt. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der Größe der zu trennenden Partikel, der verwendeten Membranen und der angewendeten Arbeitsdrücke <sup>[46 - 48]</sup>. Die Abgrenzung der einzelnen Verfahren erfolgt jedoch nicht streng, wie aus Abb. 4-2 ersichtlich ist. Die Abbildung enthält zudem eine Zusammenstellung, welche Verfahren für die einzelnen Substanzen in Abhängigkeit von der Partikelgröße in Frage kommen.



**Abb. 4-2 :** Trennbereiche von Membranprozessen <sup>[45]</sup>.

Die Membranfiltration kann grundsätzlich auf zwei unterschiedliche Weisen betrieben werden. Im Sinne der traditionellen Filtration (dead-end-Filtration) wird der Membranfilter senkrecht zur Strömungsrichtung eingebaut. Diese Verfahrensweise bietet den Vorteil, dass beim Aufbereiten von Lösungen kein behandlungsbedürftiges Restvolumen verbleibt. Von Nachteil kann die Bildung eines Filterkuchens auf dem

Filter sein, der je nach Stärke und Kompressibilität einen zusätzlichen Widerstand erzeugt und die Filtrationsgeschwindigkeit erheblich herabsetzt. Daher empfiehlt sich der Einsatz dieser Methode nur bei niedrigem Feststoffgehalt <sup>[47]</sup>.



**Abb. 4-3 :** Schematische Darstellung der Durchföhrung der dead-end-Filtration (links) und der Querstromfiltration (rechts) <sup>[47]</sup>.

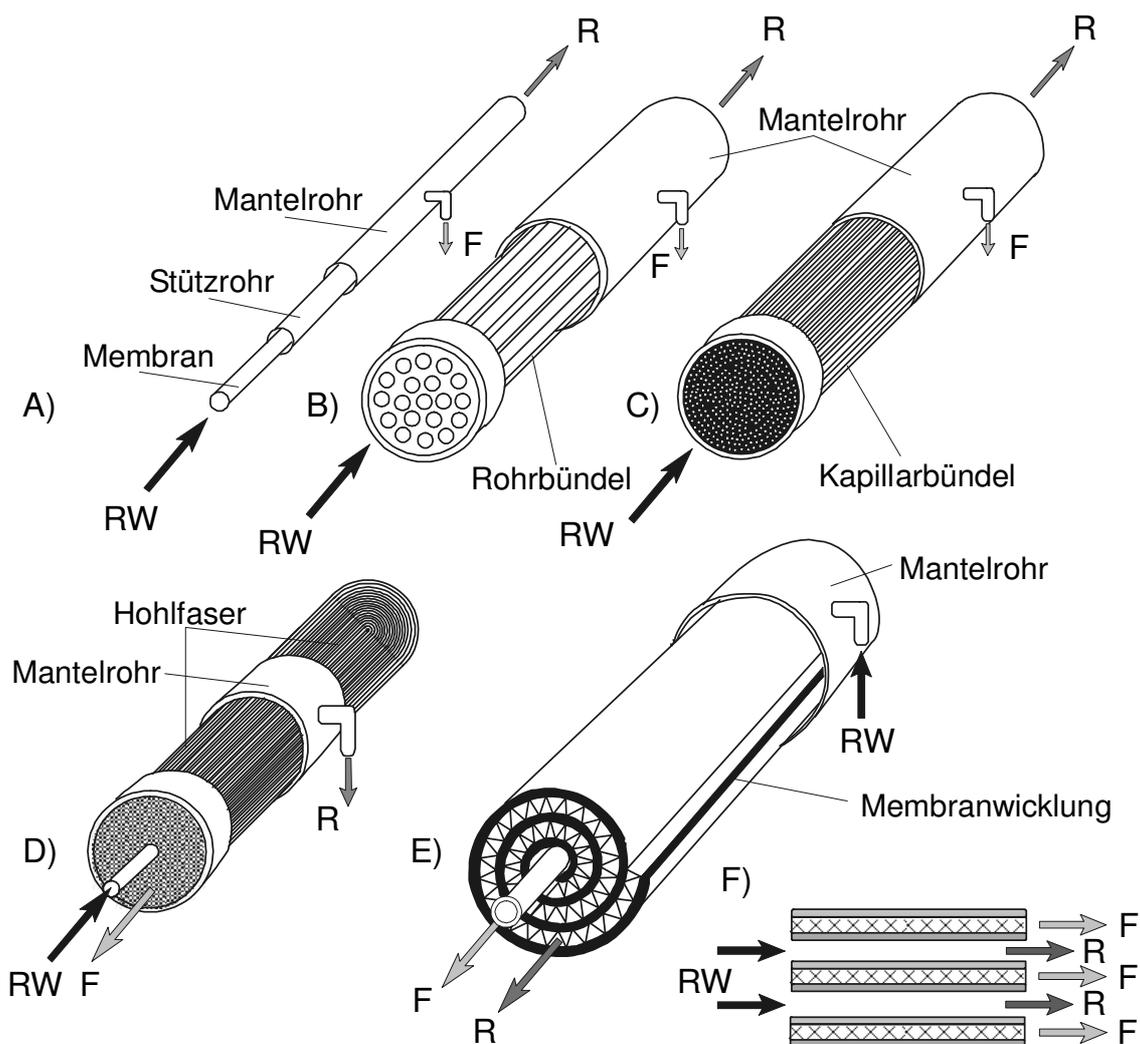
Demgegenüber ist bei der Behandlung von L6sungen mit h6herem Feststoffanteil die tangentielle oder Querstromfiltration („crossflow“-Filtration) vorzuziehen. Hierbei wird die Rohl6sung mit turbulenter Str6mung parallel über eine Membran geföhrt. Die auf diese Weise erzielte Reduzierung der Filterkuchenbildung erm6glicht h6here Filtrationsgeschwindigkeiten und erlaubt die Anwendung des Diafiltrationsbetriebs <sup>[47]</sup>.

Im Gegensatz zur Mikrofiltration wird in der Ultrafiltration das Filtermedium meist tangential von der Rohl6sung angestr6mt. Das Permeat verl6sst hierbei die Membran senkrecht zur Str6mungsrichtung <sup>[47]</sup>.

Da das jeweilige Substrat in erster Linie aufgrund des Gr6Benverh6ltnisses von Poren zu Substrat zurückerhalten werden soll, genügen für die Ultra- und Mikrofiltration im Gegensatz zur Umkehrosmose por6se Membranen. Im Handel sind eine Vielzahl von Membranmaterialien erh6ltlich, die nahezu allen in der Praxis auftretenden Anforderungen gerecht werden. Neben anorganischen Materialien (Keramik, Pd, Graphit, Glas,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , etc.) existieren eine Reihe von Membranen auf Basis organi-

scher Polymere, die wiederum in celluloseische und vollsynthetische (z. B. Polysulfon, PVC, Polypropylen) Vertreter untergliedert werden können [4, 49]. Von der Querschnittsstruktur her kann eine Membran symmetrisch oder asymmetrisch aufgebaut sein. Symmetrische Membranen sind gleichförmig über ihre gesamte Dicke strukturiert. Die asymmetrischen Membranen, die vor allem in der Ultrafiltration Verwendung finden, besitzen zwei unterschiedlich dichte bzw. poröse Seiten, d. h. Ober- und Unterseite haben differierende Porenradien. Hierbei ist die dichtere von beiden die aktivere Schicht und übt im wesentlichen den Transportwiderstand aus [47].

Filtermembranen werden als Schläuche, Kapillaren, Hohlfasern und flache Folien gefertigt. Diese werden je nach Membranform in unterschiedliche Modulen fixiert. Abb. 4-4 zeigt die gebräuchlichsten Modultypen [50].



**Abb. 4-4 :** Schematische Darstellung unterschiedlicher Membranmodule; A : Rohrmodul; B : Rohrbündelmodul; C : Kapillarmodul; D : Hohlfasermodul; E : Wickelmodul; F : Plattenmodul (RW ≡ Rohrwasserzuführung; R ≡ Retentat; P ≡ Permeat) [22].

#### 4.2.2 Die Retention als Separationsparameter

Als wesentliches Kriterium zur Charakterisierung von Membranen wird ihre Trennfähigkeit bzgl. einer Komponente  $i$  durch den Retentionskoeffizienten  $R_i$  beschrieben <sup>[46]</sup> :

$$R_i = \left( 1 - \frac{c_{f,i}}{c_{r,i}} \right) \cdot 100 (\%) \quad (5-1)$$

Hierbei ist  $R_i$  das Rückhaltevermögen bei einem bestimmten hydrostatischen Druck und einer definierten Konzentration der zurückzuhaltenden Komponente in der Speiselösung (Feed)  $c_{f,i}$  und  $c_{r,i}$  entsprechen den Konzentrationen im Filtrat und Retentat.

Vielfach wird das Trennverhalten von UF-Membranen auch durch die Ausschlussgrenze („cut-off“) beschrieben. Als cut-off wird ein Molmassenwert bezeichnet, der ein Rückhaltevermögen der entsprechenden Membran von 0,9 entspricht. Als Substanzstandards werden hierbei globuläre, unflexible Proteine herangezogen. In der Praxis kann die Auswahl einer Membran jedoch meist nicht allein auf Basis dieser Kenngröße getroffen werden, da die Bestimmungsmethoden des cut-offs von Hersteller zu Hersteller variieren <sup>[47, 48]</sup> und synthetische Polymere in Lösung eine wesentlich größere strukturelle Flexibilität als die Standardproteine aufweisen <sup>[51]</sup>.

Die Rückhaltefähigkeit von Polymeren ist jedoch nicht nur von den Eigenschaften der ausgewählten Membran, sondern auch von der Größe der abzutrennenden Partikel abhängig. Abgesehen vom Molekulargewicht wird die Größe von Makromolekülen sowohl durch das Lösungsmittel als auch von Lösungsbestandteilen wie Salzen beeinflusst. So wird beispielsweise Polyethylenglykol in Wasser besser zurückgehalten als in niederen aliphatischen Alkoholen, während Polyvinylpyrrolidon sich in den gleichen Solventien gerade entgegengesetzt verhält. Die Größe des solvatisierten Polymers ist hier entscheidend für dessen Rückhaltefähigkeit. Salze hingegen führen bei Polyelektrolyten wie z.B. Polyacrylat (PAA) zu einer Konformationswandel und dadurch zu einer Retentionsänderung. So wird PAA oder Polyhydroxycarboxylat (PHOC) in Gegenwart von Natriumchlorid schlechter zurückgehalten als in

reinem Wasser. Die Natriumionen vermindern hierbei durch elektrostatische Abschirmung die gegenseitige Abstoßung der Carboxylat-Gruppen im Polymer, was eine Verknäuelung der Makromoleküle zur Folge hat. Den gegenteiligen Effekt, also eine erhöhte Retention, wird indessen bei PHOC und PAA durch die Komplexbildung von Schwermetallionen erzielt. In diesem Fall werden die Polymergerüste durch die Bindung des Metallions zwischen zwei Carboxylat-Funktionen regelrecht „aufgeweitet“<sup>[51, 52]</sup>.

Auch der pH-Wert kann auf die Struktur von Polymeren und damit auf die Retentionseigenschaften Einfluss nehmen. In Polyethylenimin-Molekülen lässt sich bei niedrigen pH-Werten infolge der Coulomb-Abstoßung der vorhandenen Ammoniumgruppen eine weitgehend lineare Struktur des Polymergerüsts nachweisen. Die Permeation der Polymerstränge durch die Membran wird dadurch erschwert. In pH-neutralen Lösungen nimmt das Polymer bevorzugt eine kugelförmige Gestalt an, wodurch dieses leichter die Membran durchdringen kann<sup>[53]</sup>.

Ähnliche Konformationseffekte sind auch bei Amylose beobachtet worden. In diesem Fall erschwert die Anwesenheit von Iod, das die Bildung eines helicalen Polymerkomplexes bewirkt, das Durchdringen der Membranmatrix erheblich<sup>[54]</sup>.

Nachteilig wirkt sich ebenso die Deformation von Polymeren, vor allem durch hohe Konzentrationen und hohe Drücken bedingt, auf die Rückhaltefähigkeit der Makromoleküle aus. Die „Quetschung“ der Polymerstränge erleichtert die Permeation durch die Membran und führt auf dieser Weise zu einem auffallend hohen Verlust an Polymermaterial<sup>[55]</sup>.

### 4.2.3 Transport durch die Membran

Der Transport des Lösungsmittels durch eine Membran unter einem Druckgradienten lässt sich allgemein mit der Filtergleichung für poröse Medien beschreiben. Demzufolge gilt nach Hagen-Poiseuille für die Volumenstromdichte  $J_V$  [46, 47].

$$J_V = \frac{dV}{Fdt} = \frac{r^2 \varepsilon \Delta p}{8\eta d} \quad (5-2)$$

mit

$J_V$	Volumenfluss ( $\text{ms}^{-1}$ )	$\varepsilon$	Anteil der freien Porenfläche
$t$	Zeit (s)		
$F$	Membranfläche ( $\text{m}^2$ )	$\eta$	Viskosität der Lösung (Pa s)
$V$	Volumen ( $\text{m}^3$ )	$d$	Membrandicke (m)
$r$	Porenradius (m)	$\Delta p$	über die Membran wirkende Druckdifferenz (Pa)

Im Falle der Ultrafiltration lässt sich mit dieser Gleichung der konvektive Stofftransport durch die Pore näherungsweise beschreiben. Jedoch treten in makromolekularen Lösungen stets Konzentrationsunterschiede in der der Membranoberfläche anschließenden Diffusionsgrenzschicht auf, die zusätzlich osmotische Druckdifferenzen und Diffusionsströme der gelösten Stoffe bewirken.

In erster Näherung werden diese als Konzentrationspolarisierung bezeichneten Effekte durch Gleichung 5-3 berücksichtigt <sup>[46]</sup>:

$$J_V = \sum_n L_{Vn} \frac{\Delta p - \Delta \pi}{d} + \frac{r^2 \varepsilon \Delta p}{8 \eta d \tau} \quad (5-3)$$

mit

$J_V$	Volumenfluss ( $\text{ms}^{-1}$ )	$\varepsilon$	Anteil der freien Porenfläche
$L_{Vn}$	phänomenologischen Koeffizienten der Komponente n	$\eta$	Viskosität der Lösung (Pa s)
$\Delta \pi$	osmotischen Druck (Pa)	$d$	Membrandicke (m)
$\tau$	Krümmungsfaktor	$\Delta p$	über die Membran wirkende Druckdifferenz (Pa)
$r$	Porenradius (m)		

In Volumenfluss/Druck-Diagrammen äußert sich dieser Effekt in der Abweichung von der Linearität. Der Volumenfluss erreicht asymptotisch einen Grenzwert, der auch durch Anwendung höherer Drücke nicht überschritten werden kann. In diesem Plateaubereich limitiert ausschließlich der Stofftransport in der bereits erwähnten Grenzschicht den Permeatfluss.

Das qualitative Erscheinungsbild der Konzentrationspolarisierung tritt bei jedem Ultrafiltrationsexperiment auf, wenn statt dem reinen Lösungsmittel eine Lösung von Makromolekülen verwendet wird. Die Auswirkungen dieses Effekts lässt sich jedoch in der Praxis erheblich reduzieren, indem die zu filtrierende Lösung gemäß dem crossflow-Prinzip parallel zur Membranoberfläche mit hoher Geschwindigkeit angeströmt wird.

Im Unterschied zur Konzentrationspolarisierung werden beim sog. Membranfouling Lösungsbestandteile an der Membran adsorbiert. Die Größe dieses Effekts wird hierbei durch die Wechselwirkung des Membranmaterials mit den abzutrennenden Komponenten bestimmt. Möglichkeiten der Einflussnahme durch Änderung der fluiddynamischen Verhältnisse sind daher nur eingeschränkt gegeben.

Für die meisten praktischen Anwendungen kann der erste Term in Gleichung 5-3 vernachlässigt werden. Unter Berücksichtigung der Diffusion durch die mit Lösungsmittel gefüllten Membranporen berechnet sich der Strom der Stoffkomponenten einer verdünnten Lösung durch eine Membran mit hohem Rückhaltevermögen nach Gleichung 5-4.

$$J_V = \frac{r^2 \epsilon c_S^M \Delta p}{8 \eta \tau d} - D_s^M \frac{\Delta c_S^M}{d} \quad (5-4)$$

mit

$J_V$	Volumenfluss ( $\text{ms}^{-1}$ )	$\epsilon$	Anteil der freien Porenfläche
$c_S^M$	Konzentrationen der gelösten Stoffe ( $\text{mol/m}^3$ )	$\eta$	Viskosität der Lösung ( $\text{Pa s}$ )
$D_s^M$	Diffusionskoeffizient ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$d$	Membrandicke (m)
$r$	Porenradius (m)	$\Delta p$	über die Membran wirkende Druckdifferenz (Pa)

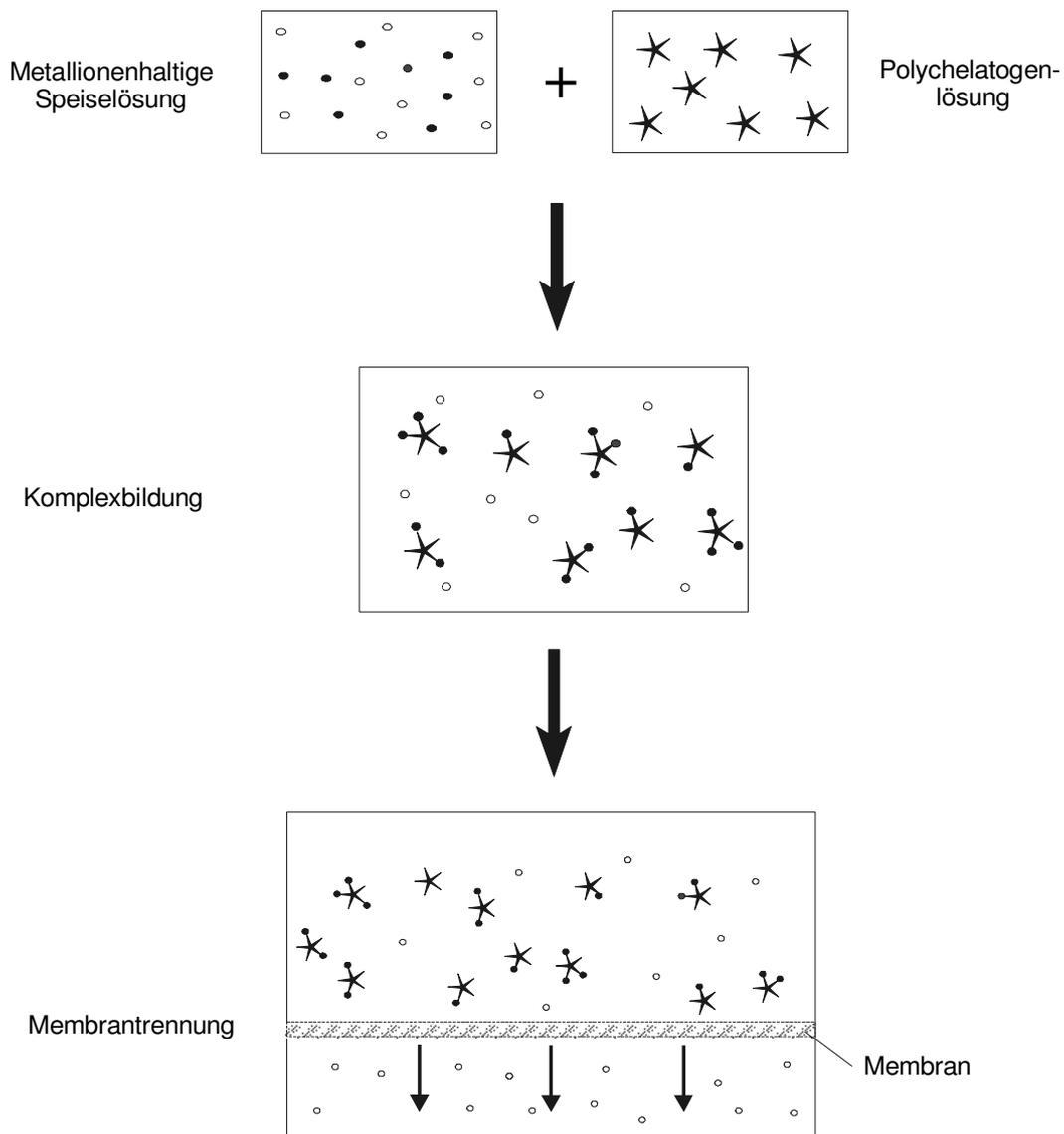
Einen nicht zu unterschätzenden Faktor stellt in den obigen Gleichungen die Viskosität der zu filtrierenden Lösung dar. Sie wird neben der Viskosität des Lösungsmittels vor allem durch die Konzentration, Konformationen und die Molekülgröße der gelösten Makromoleküle bestimmt. Grundsätzlich gilt : Je größer die Moleküle, desto größer die Viskosität.

## 5 Ultrafiltration wasserlöslicher polymerer Metallchelate

### 5.1 Prinzip der polymergestützten Membranfiltration

Die Ultrafiltration hat als Trennverfahren mittlerweile in vielen Industriebereichen ihren festen Platz gefunden. So wird sie beispielsweise bei der Behandlung von Elektrotauchlacken, Ölemulsionen oder Milchprodukten eingesetzt. Aber auch in anderen Branchen wie in der Lebensmittelindustrie, der Medizin oder der Prozesstechnik nimmt die Nutzung bedingt durch die günstige Kostenentwicklung in der Produktion derartiger Membransysteme ständig zu. In der Behandlung von Kommunalabwässern beschränkt sich der Einsatz jedoch auf die Abtrennung organischer bzw. biologischer, makromolekularer Partikel <sup>[47]</sup>. Die Eliminierung kleinerer Teilchen wie Metallionen aus wässrigen Systemen ist hingegen aufgrund der großen Porendurchmesser ohne Hilfsstoffe nicht möglich.

In diesem Bereich findet bislang vor allem die Reversosmose, insbesondere bei der Gewinnung von Reinstwasser und der Meerwasserentsalzung, bislang die breiteste Anwendung. Hohe Druckdifferenzen bis zu 10 MPa und die damit verbundenen Belastungen der Filtermittel schränken jedoch den Einsatz im Langzeitbetrieb häufig ein. Ebenso weisen die eingesetzten Systeme eine geringe Toleranz gegenüber Lösungen mit höherem Schwebstoffanteil sowie keine Selektivität hinsichtlich abwassertechnisch relevanten Metallionen auf. In solchen Fällen bietet sich die erstmals von Michaels 1968 <sup>[56]</sup> vorgeschlagene polymergestützte Membranfiltration (engl. polymer-supported ultrafiltration (PSU) <sup>[51]</sup>) an. Der in Abb. 5-1 schematisch dargestellte Prozess, der in der Literatur auch als „Liquid-Phase polymer-based retention“ (LPR) <sup>[57]</sup>, „Polyelectrolyte enhanced ultrafiltration“ (PEUF) <sup>[58]</sup>, „Polymer-based colloid enhanced ultrafiltration“ (CEUF) <sup>[59]</sup>, „Complexation Formation and ultrafiltration“ (COUF) <sup>[60]</sup> oder auch „Polymerfiltration (PF)“ <sup>[61]</sup> bezeichnet wird, kann prinzipiell in zwei separat zu behandelnde Schritte getrennt werden: die Bindung der Metallionen durch die komplexbildenden Gruppen und die Abtrennung der gebildeten Polymerchelate mittels Membranfiltration <sup>[51]</sup>.



**Abb. 5-1** : Schematische Darstellung des Prinzips der polymergestützten Ultrafiltration <sup>[51]</sup>.

Durch die Membranfiltration können also die an die makromolekularen Komplexbildner fixierten Metallionen von niedermolekularen organischen sowie anorganischen Lösungsbestandteilen abgetrennt werden. Gerade hier liegt der entscheidende Vorteil dieser Methode. Denn wie bei der direkten Komplexfällung oder der Solventextraktion mit freien Liganden sollte eine ungehinderte Komplexbildung stattfinden, jedoch ohne die Nachteile dieser Verfahren, wie Phasenseparationsprobleme und umweltbelastende Ligand- bzw. Lösungsmittelverluste. Transportlimitierende Einflüsse, wie sie bei unlöslichen Ionenaustauscherharzen infolge des Phasenübergangs am Ort der Komplexbildung auftreten können, sollten bei wasserlöslichen Polymeren nicht auftreten. Ebenso sollte die höhere strukturelle Flexibilität der Polymere in Lösung die Verfügbarkeit der komplexbildenden Gruppe verbessern.

Welche Art von Membranfiltration für die Separation der Polymere von niedermolekularen anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen eingesetzt werden, wird vor allem von der Größe der Makromoleküle bestimmt. Für Polymere mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1 und 100 kD genügt für gewöhnlich die Ultrafiltration. Sind die Polymere größer als 100 kD oder kleiner als 1 kD, so können auch die Mikrofiltration bzw. Nanofiltration zum Einsatz kommen. Um einen Verlust an Polymermaterial zu vermeiden, wählt man normalerweise eine Membran mit einem cut-off aus, der um einige Größenordnungen kleiner ist als die mittlere Molmasse des polymeren Reagens.

## **5.2 Bindung von Metallionen durch wasserlösliche Polymere**

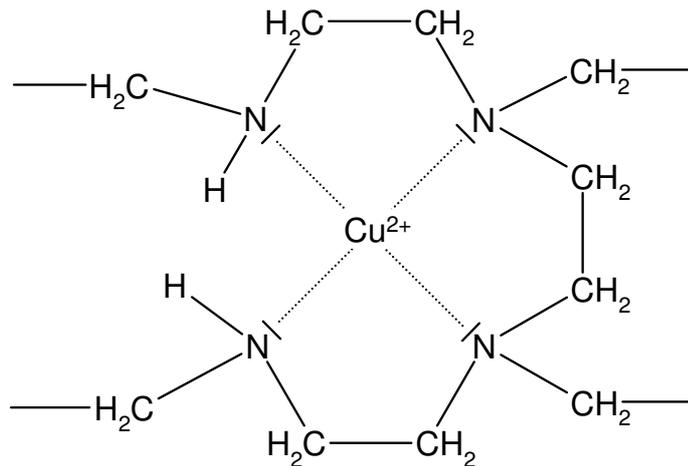
Die Bildung von Polymer-Metallkomplexen ist eine Folge der Reaktion von Metallionen mit makromolekularen Liganden. Die Wechselwirkung zwischen Polymeren und Metallionen kann prinzipiell auf folgende Art und Weise erfolgen :

### *a) Elektrostatische Bindung*

Entgegengesetzt geladene Ionen werden von sog. Polyelektrolyten, Polymeren mit hoher Ladungsdichte, über Ionenpaarbildung gebunden. Dieses Phänomen wird auch als Gegenionen Kondensation bezeichnet. Die Stärke der ionischen Bindung wird im wesentlichen durch die Größe und Ladung des Gegenions bestimmt. Deshalb können an Polysäuren wie z. B. Polyacrylsäure relativ labil gebundene Protonen oder einfach geladene Kationen wie  $\text{Na}^+$  leicht durch mehrfach geladene Metallionen verdrängen. Durch große Überschüsse von  $\text{H}^+$  oder  $\text{Na}^+$  lässt sich die Reaktion anschließend wieder umkehren. Das Ausmaß der Gegenionen Kondensation wird aber ebenso durch die Anzahl der Ladungsträger im Polymer entscheidend beeinflusst <sup>[62, 63]</sup>.

b) *Komplexchemische Bindung :*

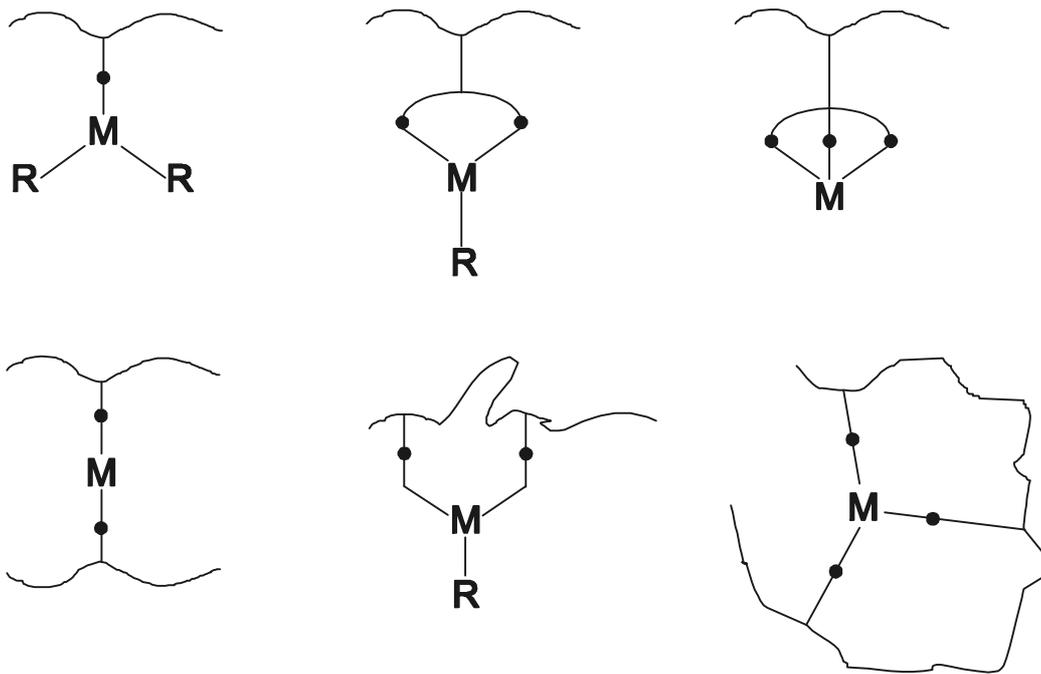
Bei dieser Art der Wechselwirkung werden die Metallionen koordinativ über eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung an die im Polymer enthaltenen funktionellen Gruppen gebunden. Ein Beispiel hierfür ist die Komplexierung von  $\text{Cu}^{2+}$  durch die Aminogruppen von verzweigtem Polyethylenimin (siehe Abb. 5-2).



**Abb. 5-2 :** *Idealisierte Struktur des Cu(II)-Komplexes mit verzweigtem Polyethylenimin* <sup>[12]</sup>.

Eine klare Unterscheidung zwischen diesen beiden Bindungstypen ist nicht immer möglich. So erfolgt die Bindung von Schwermetallionen an Polyelektrolyten sowohl komplexchemisch als auch durch Coulomb-Wechselwirkung <sup>[64]</sup>.

In ihren komplexchemischen Eigenschaften heben sich polymere Ligandensysteme jedoch deutlich von analogen niedermolekularen Komplexbildnern ab. Aufgrund der hohen Dichte an komplexaktiven Gruppen im Molekül werden die Metallionen nicht nur unter Bildung von 1:1-Komplexen gebunden, sondern häufig chelatisiert. Daher werden polymere Komplexbildner als Polychelatogene bezeichnet. Die Bindung der Metallionen kann prinzipiell intramolekular oder auch intermolekular durch zwei Polymerstränge erfolgen. Die Beteiligung von mehr als zwei Polymermolekülen an der Komplexierung in Lösung ist aufgrund des sterischen Einflusses des Polymerrückgrats eher unwahrscheinlich. Verschiedene Beispiele für mögliche Bindungskonformationen gibt Abb. 5-3 wieder <sup>[64, 65]</sup>.



**Abb. 5-3 :** *Mögliche Konformationen von Polymer/Metall-Komplexen (R steht hierbei für Lösungsmittelmoleküle oder Anionen, die die unbesetzten Koordinationsstellen einnehmen)* <sup>[65]</sup>.

In Polymerkomplexen werden aufgrund der eingeschränkten räumlichen Flexibilität in den meisten Fällen maximal 4 Koordinationsstellen durch polymerfixierte Komplexeinheiten besetzt. Vakante Bindungsstellen werden nicht selten von Lösungsmittelmolekülen oder anderen in der Lösung enthaltenen niedermolekularen Substanzen wie z.B. Halogenidionen eingenommen. Sie können aufgrund der sterischen Abschirmung des Polymerrückgrats aber auch unbesetzt bleiben. Auf diese Weise können Koordinationsstrukturen auftreten, die mit dem gleichen Metallion bei niedermolekularen komplexbildenden Substanzen nicht möglich sind <sup>[64, 65]</sup>.

Wasserlösliche Polymerkomplexe, in denen mehr als 4 Koordinationsstellen durch polymerfixierte Liganden besetzt sind, können in Templatsynthesen durch Verwendung von Metallkomplexen als Monomerbausteine oder auch als Polymerisationsinitiatoren in Polymere integriert werden. So wurde beispielsweise Bipyridyl- und Terpyridylchelate auf diese Weise in Polyoxazoline eingeführt. <sup>[66, 67]</sup>.

Einen erheblichen Einfluss auf die Komplexierungswirkung übt neben der Konformation des Makromoleküls dessen Feinstruktur aus. Untersuchungen über die Metallionenbindung durch polymergebundene Iminodiessigsäuren <sup>[65]</sup> und Polyvinylpyridinen <sup>[68]</sup> zufolge werden Metallionen umso schlechter gebunden, je kürzer der

Abstand zwischen den funktionellen Gruppen ist. Der Grund hierfür liegt in der gegenseitigen sterischen Behinderung benachbarter funktioneller Gruppen. In der Folge sinkt die Komplexaktivität derartiger Polychelatogene drastisch.

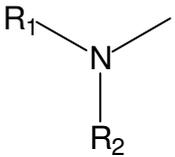
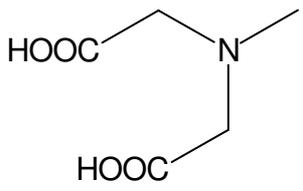
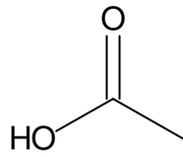
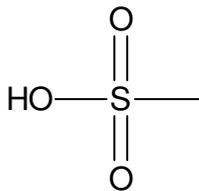
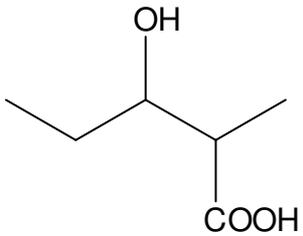
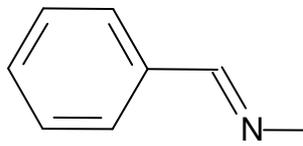
Die Koordination der Metallionen muss weder in analog zusammengesetzten Polymermolekülen noch entlang eines Polymerstrangs einheitlich verlaufen. Je nach Lösungsmittel, Metallion und lokaler Verfügbarkeit der Komplexeinheit werden eine Vielzahl verschiedener Koordinationsstrukturen gebildet. Aus diesem Grunde ist es bisher nicht möglich gewesen, den detaillierten Ablauf der Komplexbildungsreaktionen im Makromolekül aufzuklären <sup>[64, 65]</sup>.

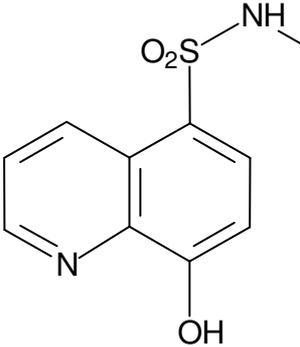
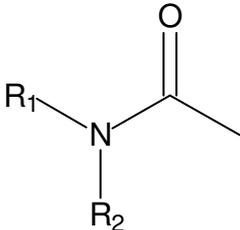
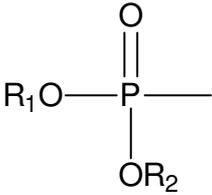
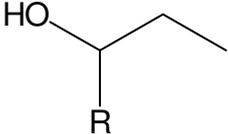
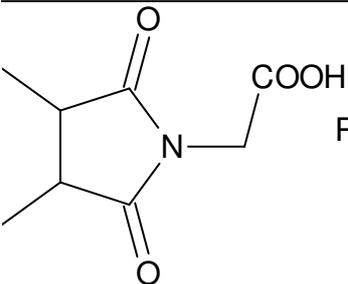
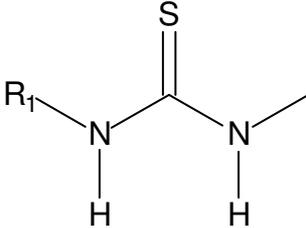
Die Stabilität der Makromolekül/Metall-Komplexe wird also neben der Wechselwirkung Ligand/Metallion im Wesentlichen durch die Feinstruktur und die in Lösung vorhandenen Konformationsstrukturen der Polymermolekülen geprägt.

### **5.3 Auswahl des polymeren Reagens**

Optimale Bedingungen für die Membranfiltration vorausgesetzt, entscheidet allein die vorgelagerte chemische Reaktion zwischen Polychelatogen und Metallion über die Effektivität des Gesamtprozesses. Eine Auswahl bisher eingesetzter Polymere sowie der an diesen immobilisierten Liganden zeigt Tab. 5-1.

**Tab. 5-1 :** Auswahl von bisher eingesetzten Polymeren zur Metallioneneliminierung mittels polymergestützter Membranfiltration.

Komplexaktive Gruppe	Basispolymer	Untersuchte Metalle	Lit.
	Polyethylenimin	Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Actinoide	[69], [70], [71], [72], [73], [74]
	Polyvinylamin	Ni, Cu	[75]
	Polyallylamin	Ni, Cu, Zn, Cd, UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	[76]
	Stärke	Ni, Cu	[77]
	Chitosan	Cu, Co, Ni, Zn	[78]
	PAMAM-Dendrimer	Cu	[79]
	Polyethylenimin	Ni, Cu, Zn, Cd, Ag, Pd, Actinoide	[69 - 71], [73]
	Polyvinylamin	Fe, Ni, Cu, Hg	[75]
	Polyacrylsäure	Cu, Ni, Zn, Ca, Fe, Mn	[80], [81]
	Polystyrolsulfonsäure	Ca, Fe	[80]
	Poly( $\alpha$ -hydroxyacrylsäure)	Ni, Cu	[82]
	Polyethylenimin	Fe	[83]

	Polyethylenimin	Actinoide, Pd	[84], [85]
EDTA	Polyethylenglykol	Cu, Ni	[86]
	Polyvinylpyrrolidon	Cu, Zn, Co, Ni, Cd, Pb	[87]
	Polyethylenimin	Zn, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Hg	[88]
	Polyvinylalkohol	Th, UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	[90]
	Poly[1-(2-hydroxyaziridine)]	Co, Ni, Cu, Sr	[91]
	Poly(N-maleylglycin)	Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Sr, Pb, Cu	[92]
	Polyethylenimin, versch. Copolymere	Cu, Cd, Pt, Hg, Au	[69], [70], [93], [94], [95]

Komplexaktive Polymere sollten für technische Anwendungen folgende Bedingungen erfüllen <sup>[51, 56, 69]</sup>:

1. Das Trägerpolymer bzw. Chelatogen sollte sehr gut wasserlöslich und kostengünstig sein.
2. Das Polymer bzw. der an das Polymerrückgrat verankerte Komplexbildner sollte die gewünschte Spezies selektiv und hinreichend stabil binden.
3. Um Verluste durch den Filtrationsprozess zu vermeiden, sollte der Molmassenbereich des Polymers eng verteilt sein und weit oberhalb der Ausschlussgrenzen der genutzten Membranmaterialien liegen.
4. Das Rückgrat sollte eine hohe Scherstabilität aufweisen.
5. Sowohl das Polymer als auch die komplexchemisch aktive Gruppe bzw. etwaige Zerfalls- oder Abbauprodukte sollten eine geringe Toxizität aufweisen und langfristig biologisch abbaubar sein.
6. Der Funktionalisierungsgrad sollte sich in einfacher Weise durch Variation der Synthesebedingungen verändern lassen.
7. Das Polymer muss sowohl in sauren als auch alkalischen Lösungen redox- und hydrolysestabil sein.
8. Der Vorgang der Komplexbildung muss reversibel sein, um eine Regenerierung des Polymermaterials und die Rückgewinnung konzentrierter Metallsalzlösungen zu ermöglichen.
9. Das Polymer sollte eine möglichst hohe Beladungskapazität besitzen und somit eine hohe Anreicherung der gewünschten Metallspezies erlauben.

Die in Tab. 5-1 aufgeführten Polymere erfüllen einen Teil dieser Anforderungen. Im Handel erhältliche Polymere wie z. B. Polyethylenimin oder Polyacrylsäure oder auch Polymere wie Polyvinylamin <sup>[75]</sup>, die sich aus kostengünstigen Edukten darstellen lassen, besitzen häufig hohe Beladungskapazitäten <sup>[74, 75]</sup> und können auf chemischem oder elektrochemischem Wege vollständig regeneriert werden <sup>[96]</sup>. Der praktische Einsatz dieser Materialien ist jedoch durch ihre hohe Toxizität und die geringe Löslichkeit im stark sauren Milieu stark eingeschränkt <sup>[64]</sup>. Zudem üben Fremd-

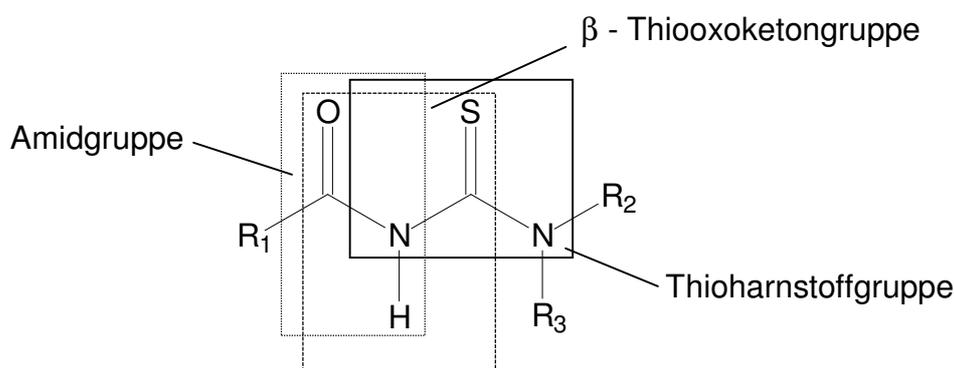
elektrolyte wie Alkali- und Erdalkalisalze oder niedermolekulare Komplexbildner wie Citrat einen großen Einfluss auf die Retention und die Bindungsaffinität der Polymere gegenüber den Metallionen aus <sup>[97]</sup>. Ein häufig vernachlässigter Faktor, der die wirtschaftlich sinnvolle Anwendung dieser Materialien im Wesentlichen bestimmt, ist die Selektivität bzw. die Möglichkeit der Selektivitätssteuerung gegenüber den abzutrennenden Metallionen. Sie ist bei vielen bisher eingesetzten Polymermaterialien nur schwach ausgeprägt bzw. gar nicht vorhanden<sup>[51]</sup>. Dieser Nachteil ließe sich durch den Einsatz komplexchemisch inaktiver Basispolymere umgehen, an die geeignete Ligandgruppen gebunden werden. Eine Verbindungsklasse mit vielversprechenden Eigenschaften sind Acylthioharnstoffe, die ihre Eignung zur selektiven Komplexierung von Schwermetallen bereits mehrfach unter Beweis gestellt haben <sup>[98]</sup>. Die Suche nach einem geeigneten Träger bereitet allerdings einige Schwierigkeiten, da nahezu alle funktionellen Gruppen, die Polymeren die Löslichkeit in Wasser verleihen, auch komplexchemisch aktiv sind. Dennoch lassen sich wasserlösliche Träger - beispielweise Polyethylenglykol <sup>[51]</sup> - finden, die mit Metallionen nur wenig stabile Komplexe bilden. Nach geringfügiger Modifizierung können Acylthioharnstoffliganden in diese Systeme integriert werden.

## 6 Acylthioharnstoffe als selektive Komplexbildner

Ausschlaggebend für den Erfolg eines polymergestützten Metallextraktionsverfahrens ist die richtige Wahl des komplexierenden Agens. Seine komplexaktiven Einheiten sollten, wie bereits erläutert, in der Lage sein, die Targetionen selektiv und möglichst quantitativ aus komplex zusammengesetzten Lösungen zu entfernen. Eine Substanzklasse, die durch ihre positiven komplexchemischen Eigenschaften besticht, sind die N-Acylthioharnstoffe. Wesentliche strukturelle und komplexchemische Aspekte dieser Verbindungsklasse werden im folgenden Kapitel beschrieben.

### 6.1 Struktur und Synthese der Acylthioharnstoffe

Die Substanzklasse der Acylthioharnstoffe ist mehr als 100 Jahre bekannt. Bereits 1873 wurden Acetylthioharnstoff durch M. Nencki und im gleichen Jahr Benzoylthioharnstoff durch W. H. Pike als erste Vertreter dargestellt <sup>[99, 100]</sup>. 1896 folgte die Synthese von N-Benzoyl-N',N'-diethylthioharnstoff als ersten N,N-disubstituierten Acylthioharnstoff durch A. E. Dixon <sup>[101]</sup>. Ihre komplexchemischen Eigenschaften, die sich im wesentlichen auf die drei in Abb. 6-1 dargestellten Strukturelemente - nämlich Amid-, Thiooxoketon- und Thioharnstofffunktion - zurückführen lassen, wurden jedoch erst seit den 60er Jahren ausführlicher untersucht <sup>[102]</sup>.

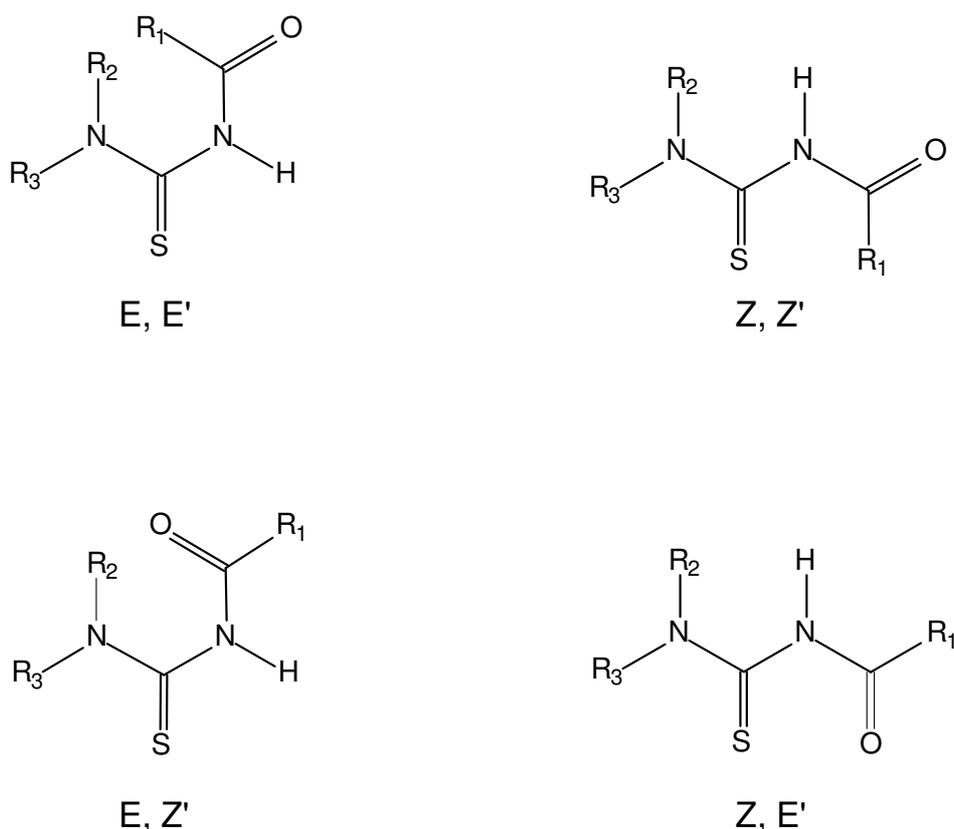


**Abb. 6-1** : Strukturelle Einheiten der Acylthioharnstoffe <sup>[102]</sup>.

Komplexchemisch und strukturell sind die Acylthioharnstoffe eng mit den 1, 3-Diketonen verwandt und gehören wie diese zur Gruppe der 1, 3-Dichalkogen-

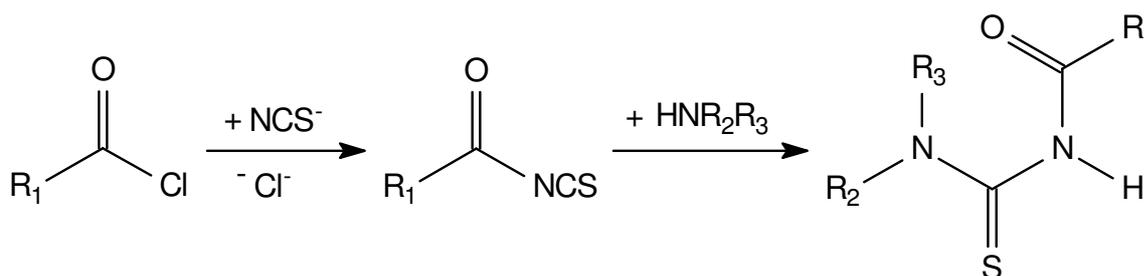
liganden. Im Gegensatz zu diesen bilden die N,N-Dialkyl-N'-acylthioharnstoffe keine Enol- und Thioenolformen, sondern liegen ausschließlich in der NH-tautomeren Form vor <sup>[103]</sup>.

In Abb. 6-2 sind die vier möglichen Konstitutionsisomere der N-Acylthioharnstoffe dargestellt, die sich durch Rotationen um die CS-NH- bzw. NH-CO- Bindung ineinander überführen lassen. Wie spektroskopische Untersuchungen ergeben haben, liegt das Ligandmolekül aufgrund der sterisch günstigen Anordnung der Acylgruppe und der CSNR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>-Gruppe in Lösung bevorzugt in der E, Z'-Form vor. Bei den am terminalen Stickstoffatom monosubstituierten Acylthioharnstoffen wird diese Anordnung zusätzlich durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert <sup>[104]</sup>. Die zur Chelatisierung von Metallionen erforderliche Z, Z'-Konformation ist jedoch infolge der Abstoßung der nichtbindenden Elektronenpaare beider Chalkogenatome energetisch sehr ungünstig und wird erst, wie in Kap. 6.3 erläutert, im Verlaufe des Komplexbildungsvorgangs von den Ligandmolekülen eingenommen.



**Abb. 6-2 :** Mögliche Konformere der Acylthioharnstoffe in Lösung <sup>[104]</sup>.

Die Darstellung der substituierten Acylthioharnstoffe gelingt durch die Addition primärer oder sekundärer Amine an Acylisothiocyanate, die durch die Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit Thiocyanatsalzen (meist KSCN oder NaSCN) in wasserfreiem Aceton oder Toluol zugänglich sind (vgl. Abb. 6-3). Die Reaktionsprodukte fallen hierbei nahezu quantitativ als gut kristallisierende Feststoffe hoher Reinheit an <sup>[103]</sup>.

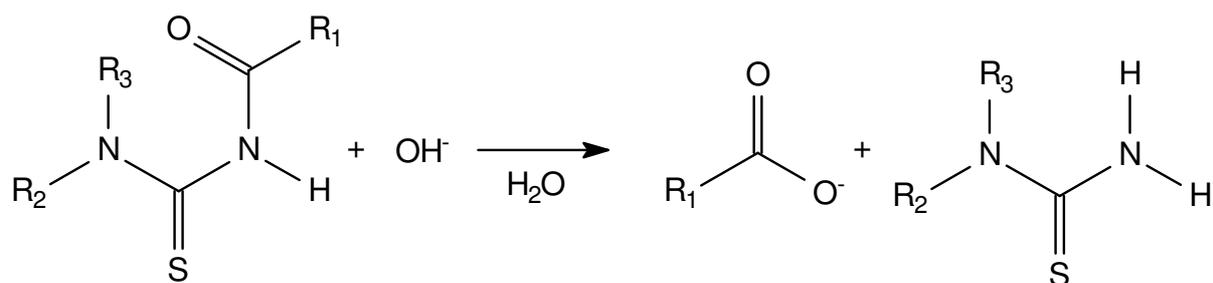


**Abb. 6-3 :** Darstellung der substituierten Acylthioharnstoffe <sup>[98]</sup>.

Durch Variation der Edukte lassen sich die Eigenschaften der Chelatbildner hinsichtlich ihres Komplexbildungs- und Löslichkeitsverhaltens gezielt beeinflussen und den jeweiligen Problemstellungen anpassen.

## 6.2 Allgemeine Eigenschaften der Acylthioharnstoffe

Acylthioharnstoffe sind im Vergleich zu anderen schwefelhaltigen Komplexbildnern gegenüber Luftsauerstoff und nichtoxidierenden Säuren unterschiedlicher Konzentration außergewöhnlich beständig. Erst bei längerem Kochen in konzentrierter Salzsäure tritt eine hydrolytische Abspaltung des Acylrestes unter Bildung der entsprechenden Thioharnstoffe auf. In Gegenwart hochkonzentrierter oxidierender Säuren erfolgt indessen rasche Zersetzung unter starker Gasentwicklung. Im stark basischen Milieu ( $\text{pH} > 10$ ) hydrolysieren Acylthioharnstoffe in Anwesenheit von Übergangsmetallen unter Abspaltung des Acylrestes (siehe Abb. 6-1) <sup>[103]</sup>.



**Abb. 6-4 :** Hydrolyse von Acylthioharnstoffen in basischen Milieu <sup>[98]</sup>.

Die Löslichkeit der meisten Acylthioharnstoffe und ihrer Chelate in Wasser ist gering. Sie wird durch das jeweilige Substitutionsmuster am terminalen Stickstoffatom und am Carbonylkohlenstoff bestimmt. Für N,N-Dialkyl-N'-benzoylthioharnstoffe beispielsweise liegt sie im Bereich von 10 mg/l (für R<sub>2</sub> / R<sub>3</sub> = n-Butyl bzw. n-Hexyl) bis 500 mg/l (für R<sub>2</sub> / R<sub>3</sub> = Ethyl) <sup>[98]</sup>. In alkalischen Medien wird die Solvatation durch die Deprotonierung der Imideinheit begünstigt (z. B. 118 g/l in 1N NaOH <sup>[105]</sup>). Die Hydrophilie der Acylthioharnstoffe lässt sich jedoch durch die Einführung von Hydroxylgruppen oder der Sulfonsäuregruppe beträchtlich steigern. Jedoch ist mit der gewonnenen Löslichkeit ein größerer Syntheseaufwand und vor allem ein Stabilitätsverlust der gebildeten Chelate verbunden <sup>[106]</sup>.

In polaren organischen Lösungsmitteln sowie in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol lösen sich Acylthioharnstoffe außerordentlich gut (z. B. in Toluol durchschnittlich 1 mol/l). In aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie z. B. n-Dekan sind sie jedoch erwartungsgemäß weniger löslich (< 0,2 mol/l in Aliphatverschnitten) <sup>[98]</sup>.

Neben der für Schwefelliganden außergewöhnlichen Redoxstabilität weisen Acylthioharnstoffe günstige toxikologische Daten (Tab. 6-1) auf, die den industriellen Einsatz wie z. B. bei der Entgiftung schwermetallhaltiger Prozesslösungen ermöglichen.

**Tab. 6-1 :** Toxikologische Daten von N-Benzoyl-N',N'-diethylthioharnstoff <sup>[13]</sup>.

LD <sub>50</sub>	5250 mg/kg (Ratte, oral)
LC <sub>50</sub>	88 mg/l (Zebrafärbli)
CSB	1,9 mg
BSB	0,28 mg (43 d)

### 6.3 Komplexchemische Eigenschaften von Dialkylacylthioharnstoffen

Auf den ersten Blick lassen weder die komplexchemisch wenig geeignete E, Z'-Konformation noch die hohen  $pK_s$ -Werte (siehe Kap. 6.4) eine ausgeprägte Tendenz zur Komplexbildung von Metallionen erwarten. Dennoch bilden Acylthioharnstoffe mit einer Reihe von Metallionen stabile bidental koordinierte Neutralchelate des Typs  $ML_n$  [13, 107]. Die unerwartet hohe Tendenz zur Chelatisierung lässt sich auf die in Abb. 6-5 gezeigte mesomere Ladungsverteilung zurückführen.

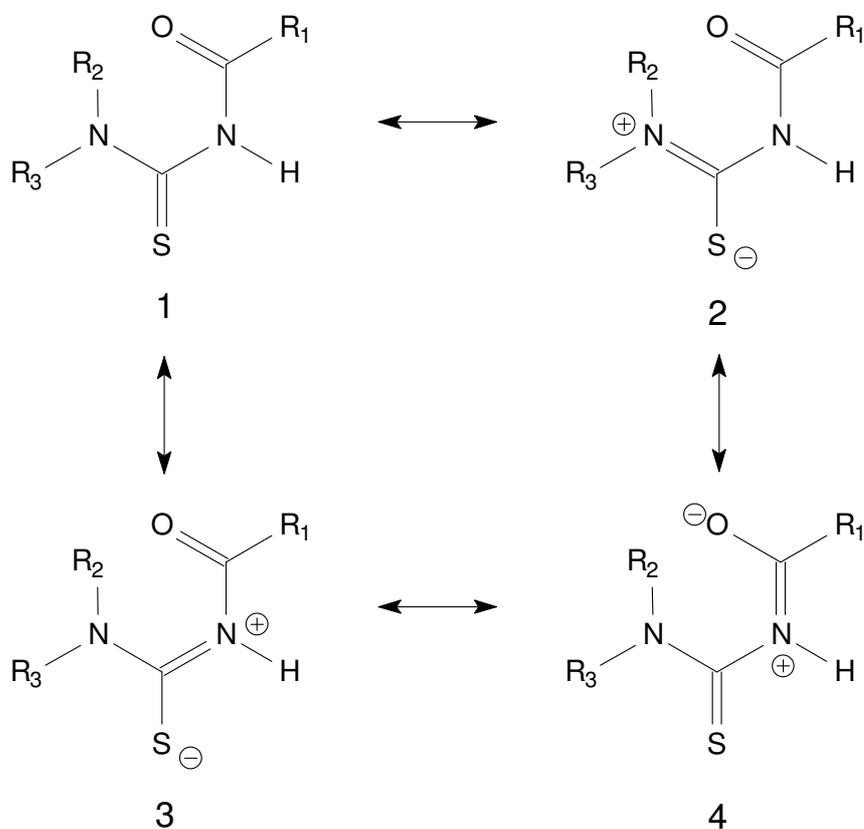
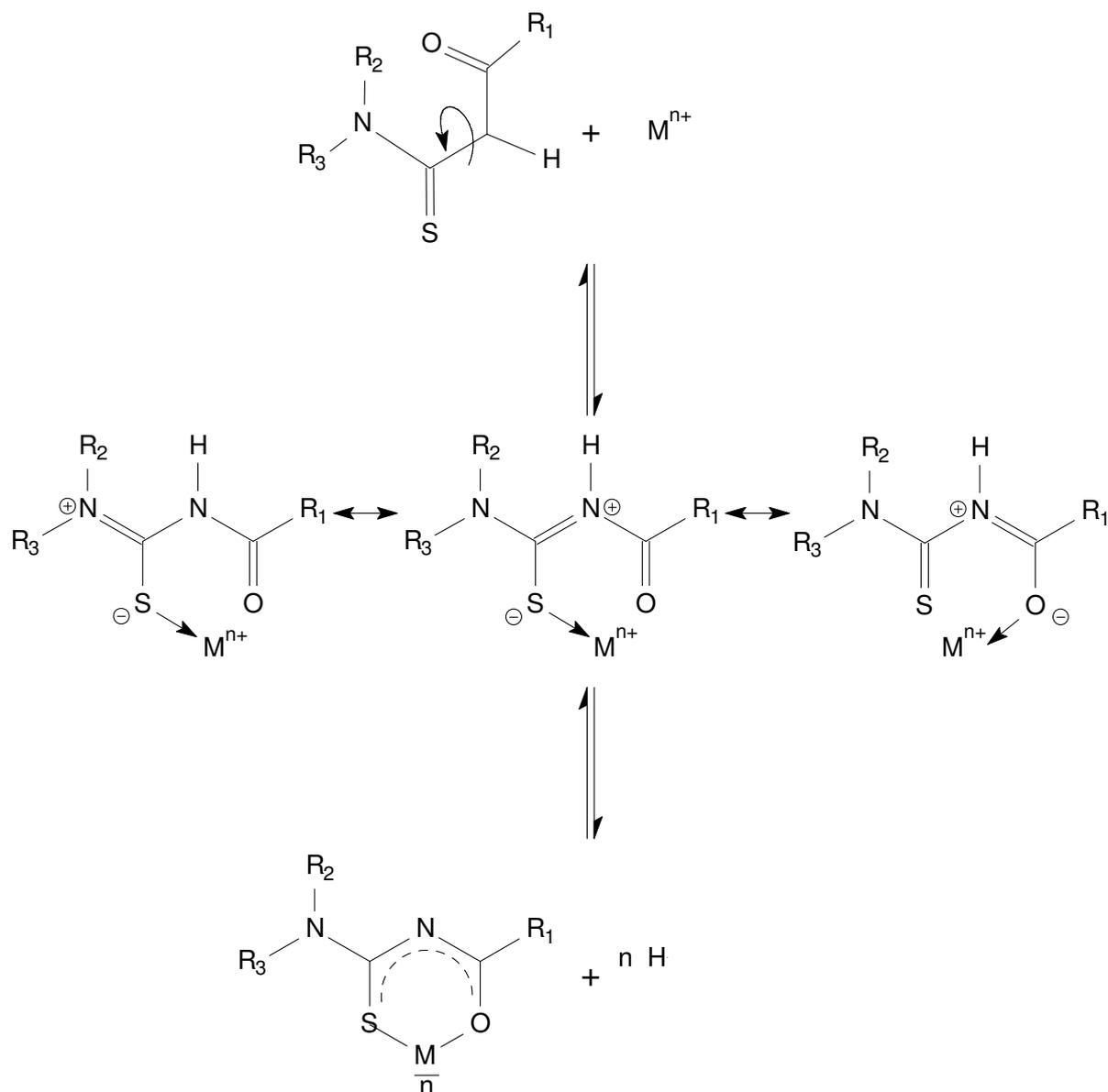


Abb. 6-5 : Resonanzstrukturen in der E,Z'-Konformation von N-Acylthioharnstoffen.

In den abgebildeten Grenzstrukturen sind die höchsten Elektronendichten in Folge des +M-Effekts der beiden Stickstoffatome an beiden Chalkogenatomen lokalisiert. Resonanzstruktur 2 spielt hierbei nur bei kleinen  $R_1$ - und  $R_2$ -Resten eine Rolle. Aufgrund der polarisierenden Wirkung des sich annähernden Metallions werden die Resonanzstrukturen mit erhöhter Ladungsdichte am Schwefel stabilisiert. In Folge

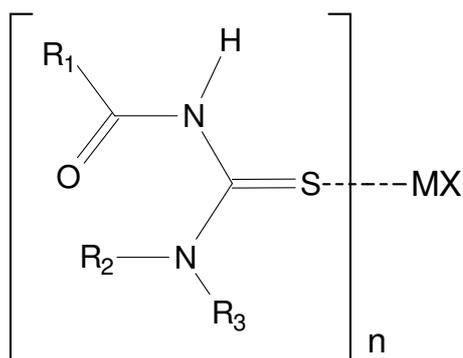
dieser Wechselwirkung rotieren die Liganden von der in Lösung bevorzugten E, Z'-Form in die chelatophile Z, Z'-Form und bilden unter Deprotonierung bidental koordinierte Neutralkomplexe. Die Koordination der Ligandmoleküle erfolgt dabei unter Ausbildung eines energetisch begünstigten, sechsgliedrigen Rings (siehe Abb. 7-6).



**Abb. 6-6** : Bildung von Neutralchelaten mit *N,N*-Dialky-*N'*-benzoylthioharnstoffen <sup>[13]</sup>.

Die Chelatisierung der Metallionen ist reversibel. Durch die Konzentration der Protonen in der Lösung kann also auf die Lage des Gleichgewichts Einfluss genommen werden.

Stark thiophile Metalle wie Au(I) <sup>[108]</sup> oder Ag(I) <sup>[109]</sup> werden hingegen zunächst nur über das Schwefelatom gebunden, wie in Abb. 6-7 dargestellt. Die resultierenden Komplexe sind daher einfach geladen, sofern nicht die entsprechenden Gegenionen wie Halogenide die Valenzen des Metallions sättigen. Im Allgemeinen lassen sich diese Komplexe mit Hilfe von Basen in die entsprechenden Neutralchelate überführen <sup>[110]</sup>.

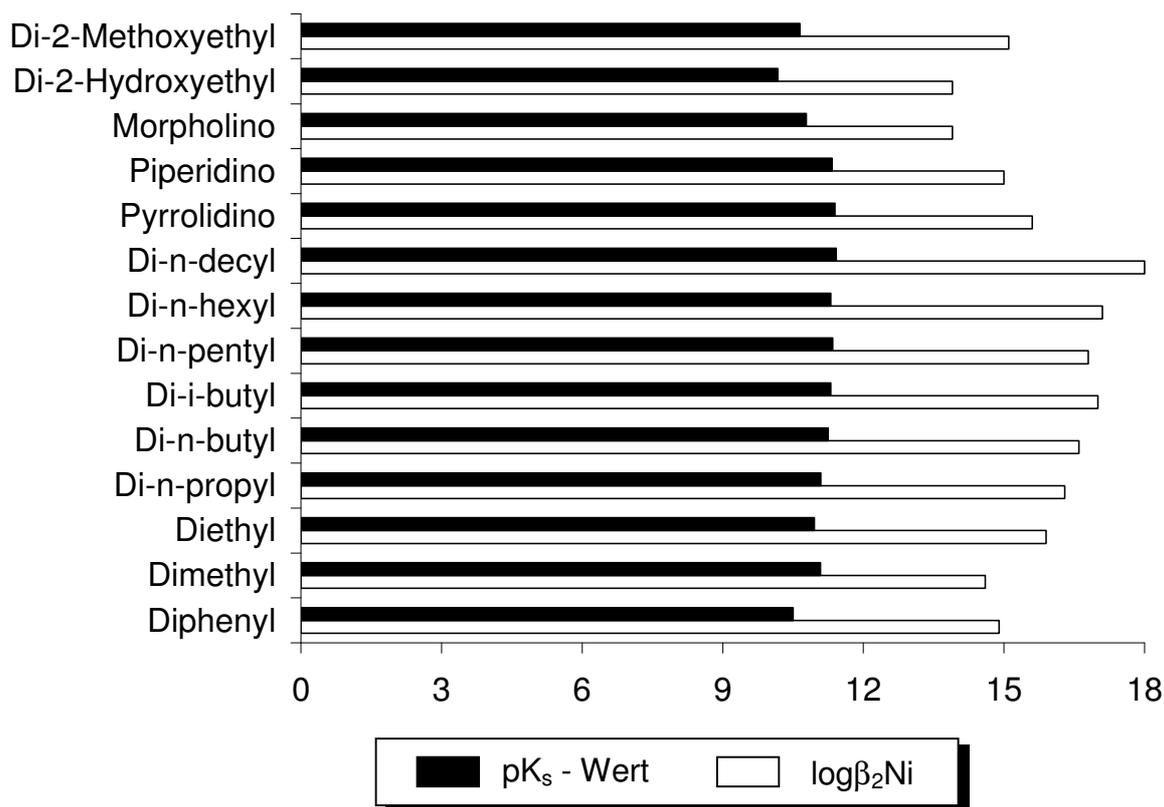


**Abb. 6-7 :** Neutrale Acylthioharnstoffkomplexe mit thiophilen Metallionen ( $X = Cl, Br$  oder  $I$ ) <sup>[109, 110]</sup>.

#### 6.4 Selektivität der Acylthioharnstoffe

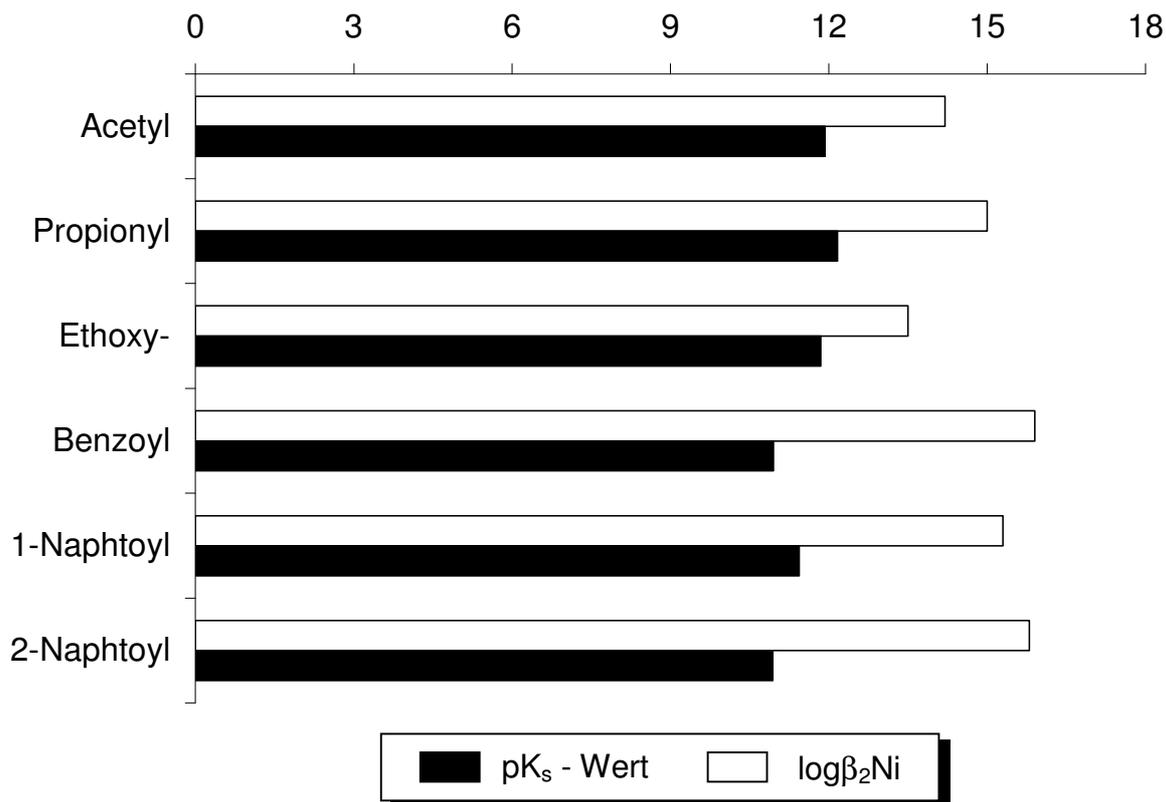
Acylthioharnstoffe bilden mit einer Reihe von Metallionen der „class b“ oder des Übergangstyps (Klassifizierung nach Ahrlund, Chatt und Davies <sup>[111]</sup>) stabile Neutralchelate des Typs  $ML_n$ . Ubiquitäre Metallionen wie Alkali- und Erdalkalimetallionen sowie Fe (II/III) oder Al(III) werden von ihnen nicht gebunden.

Für das Komplexierungsverhalten der Acylthioharnstoffe spielen die Acidität der NH-Bindung sowie die Stabilität der Metallkomplexe eine wesentliche Rolle. Diese Größen werden für ein gegebenes Metall/Ligand-System durch die Substituenten am terminalen Stickstoff sowie den Acylsubstituenten beeinflusst. Diesen Sachverhalt verdeutlichen Abb. 6-8 und Abb. 6-9, in denen die  $pK_s$ -Werte der freien Liganden sowie die Bruttostabilitätskonstanten der entsprechenden Nickelchelate unterschiedlich substituierter Acylthioharnstoffe dargestellt sind.



**Abb. 6-8 :** Einfluss unterschiedlicher Substituenten am terminalen Stickstoffatom auf die  $pK_s$ -Werte und die Bruttostabilitätskonstanten der Nickelchelate von  $N,N$ -Dialkyl- $N'$ -benzoylthioharnstoffen; aufgenommen in Dioxan/Wasser (3:1) <sup>[104]</sup>.

Nach Abb. 6-8 lassen die Substituenten  $R_2$  und  $R_3$  am terminalen Stickstoffatom weitreichende Feinabstufungen der Säurestärke der Komplexbildner zu. Alkylsubstituenten erniedrigen mit zunehmender Kettenlänge (+ I-Effekt) die Polarität der NH-Bindung und damit deren Acidität. Kettenverzweigungen und Ringschlüsse haben keinen nennenswerten Einfluss auf die  $pK_s$ -Werte. Im Unterschied dazu erhöhen aromatische Reste aufgrund ihres elektronenziehenden Charakters (-I-Effekt und überlagernde mesomere Effekte) die Säurestärke. In gleicher Weise wirkt sich die Einführung einer elektronenziehenden Hydroxygruppe (-I-Effekt) aus, deren Umwandlung in eine Methoxygruppe diesen Effekt jedoch weitgehend kompensiert. Im Vergleich zu den Säurekonstanten verhalten sich die Stabilitätskonstanten der Nickelchelate gegenläufig. So bilden Acylthioharnstoffe mit langkettigen Alkylsubstituenten Metallchelate mit besonders hoher Stabilität.



**Abb. 6-9 :** Einfluss unterschiedlicher Acylsubstituenten auf die  $pK_s$ -Werte und die Bruttostabilitätskonstanten der Nickelchelate von *N,N*-Diethyl-*N'*-acylthioharnstoffen, aufgenommen in Dioxan/Wasser (3:1) <sup>[104]</sup>.

Auch durch Veränderungen des Acylsubstituenten sind Abstufungen in der Säurestärke der Liganden und damit in der Stabilität der gebildeten Komplexe möglich. So besitzen aromatisch substituierte Acylthioharnstoffe die höchsten Säurestärken und bilden die stabilsten Metallkomplexe, wofür wahrscheinlich mesomere Effekte verantwortlich sind <sup>[104]</sup>.

Da es sich bei der Zunahme der Acidität der freien Acylthioharnstoffe und der Stabilität der gebildeten Komplexe mit der Variation der Alkylsubstituenten um gegenläufige Effekte handelt, sind thermodynamische „a priori“-Aussagen über das komplexchemische Verhalten eines Metall/Ligandensystems auf Basis dieser Größen häufig unzuverlässig und bedürfen im Einzelfall immer einer differenzierten Betrachtung.

Die für unterschiedliche Metalle resultierenden Komplexbildungsbereiche mit *N*-Benzoyl-*N',N'*-diethylthioharnstoff (BDET) zeigt Abb. 6-10. Aus dieser wird offensichtlich, dass neben den Platingruppenmetallen sowie Gold und Silber das in der Abwassertechnik vielfach relevante Kupfer bereits im stark sauren pH-Bereich abge-

trennt werden kann, während Metalle wie Nickel und Kobalt erst im deutlich schwächer sauren Bereich komplexiert werden. Hier deutet sich bereits die Möglichkeit einer selektiven Abtrennung und Rückgewinnung des Wertmetalls Kupfer aus metallhaltigen Abwässern und Prozesslösungen an.

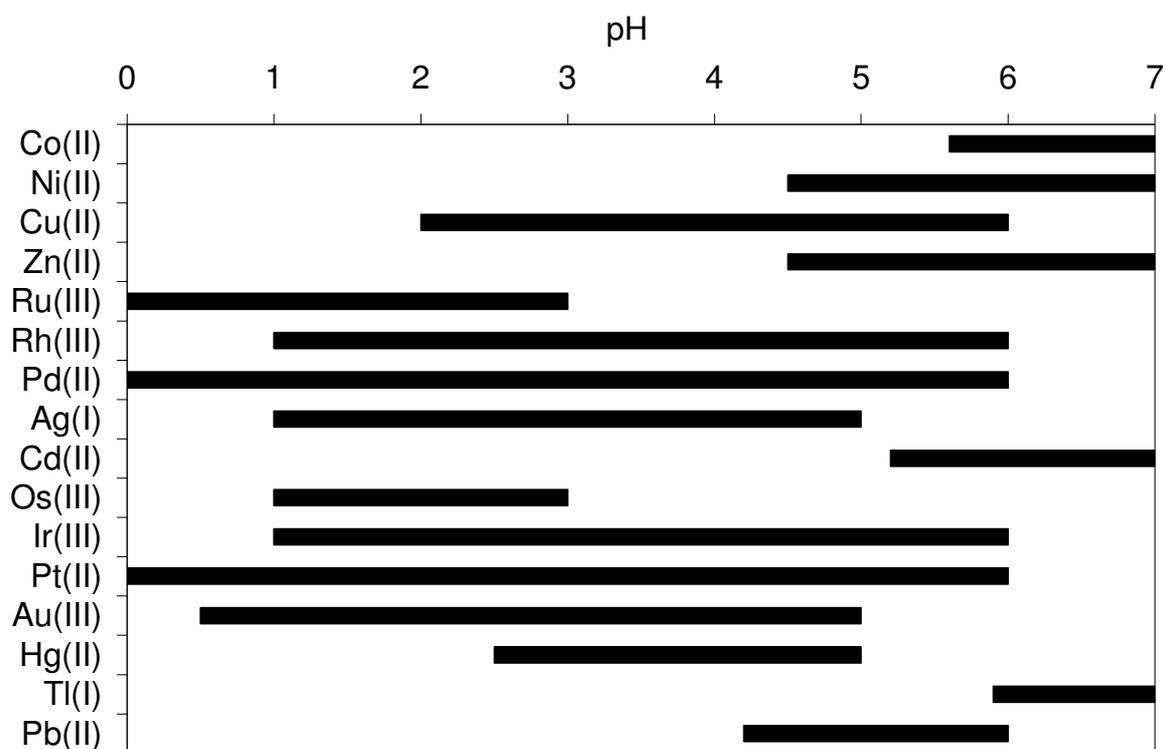


Abb. 6-10 : Komplexbildungsbereiche von *N*-Benzoyl-*N'*,*N'*-diethylthioharnstoff<sup>[98]</sup>.

## 6.5 Anwendungsbereiche von Acylthioharnstoffliganden

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits ausführlich erläutert, besitzen *N*-Acylthioharnstoffe eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften, die ideale Voraussetzungen für viele analytische und industrielle Anwendungen darstellen.

So werden Acylthioharnstoffe in Folge ihrer hohen Selektivität und ihrer Löslichkeitseigenschaften sowohl als Fällungs- als auch als Extraktionsreagenzien eingesetzt<sup>[98, 112-116]</sup>. Durch die quantitative Komplexierung werden toxische Schwermetallionen wie  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bis in den Extremspurenbereich aus Abwässern entfernt. Selbst in Gegenwart konkurrierender Ligandsysteme

wie Citrat oder Ammoniak werden die vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Einleitgrenzwerte erreicht <sup>[32, 117, 118]</sup> bzw. unterschritten.

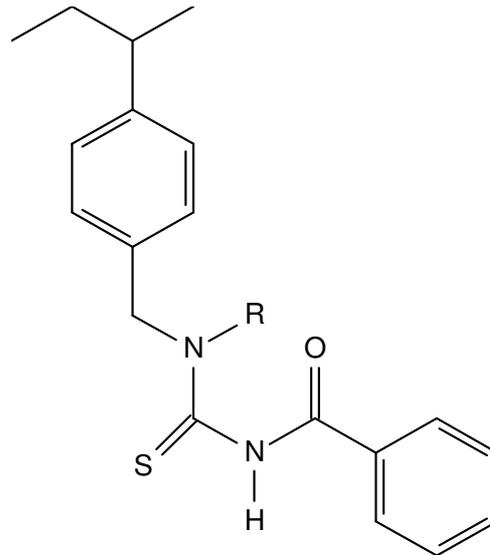
Auch Platingruppenmetalle sowie Gold und Silber werden quantitativ durch diese Substanzen gebunden. Dieser Effekt wird beispielsweise bei Verfahren zur quantitativen Palladiumbestimmung im Ultraspurenbereich ausgenutzt, um das Metall selektiv anzureichern und störende Matrixbestandteile abzutrennen <sup>[119, 120]</sup>.

Darüber hinaus eignen sich N-Acyl-N',N'-dialkylthioharnstoffe hervorragend zur chromatographischen Trennung einzelner Schwermetallionen <sup>[121-126]</sup>. Lumineszierende Vertreter dieser Substanzklasse erlauben den selektiven Nachweis und die Quantifizierung von Schwermetallionen mittels HPTLC, HPLC oder Fluoreszenzspektrometrie <sup>[127-130]</sup>.

## **6.6 Polymere Materialien mit immobilisierten Acylthioharnstoff-funktionen**

Acylthioharnstoffliganden wurden bereits mit Erfolg in diverse wasserunlösliche organische sowie in anorganische Polymermatrices eingeführt. Diese Austauscherharze sind für spezielle Trennprozesse einsetzbar und besitzen gegenüber der Reaktivextraktion den Vorteil, dass keine organischen Substanzen an die Prozesslösung abgegeben werden.

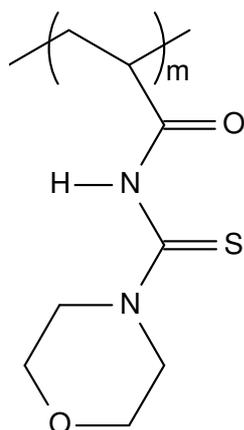
Erste Arbeiten auf diesem Gebiet führten Mühl et al. durch <sup>[98]</sup>. Als Ausgangsmaterial verwendeten sie makroporöse Polystyrolharze, in die nach erfolgter Aminierung die Benzoylthioharnstofffunktionen durch Umsetzung mit Benzoylisothiocyanat eingebaut wurden.



**Abb. 6-11:** Struktur der in Polystyrol verankerten Benzoylthioharnstoffliganden<sup>[98, 131]</sup>.

Die Austauschermaterialien besitzen eine hohe Affinität gegenüber  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen und ermöglichen eine quantitative Abreicherung dieses toxischen Metalls aus Abwässern der Chloralkalielektrolyse. Für die Bindung anderer Übergangsmetalle sind diese Sorbentien jedoch nur wenig geeignet. Der Grund hierfür liegt in der relativ starren Fixierung der Chelatsysteme sowie in dem großen Abstand zwischen den Komplexeinheiten, der die Ausbildung von Neutralchelaten für zweiwertige Metallionen wie z.B.  $\text{Ni}^{2+}$  unmöglich macht. Gleiche Erfahrungen machte auch Szczepaniak, der ähnlich modifizierte Polystyrolharze herstellte<sup>[131]</sup>. Dennoch eigneten sich diese zur Bindung und Anreicherung von Platingruppenmetallen.

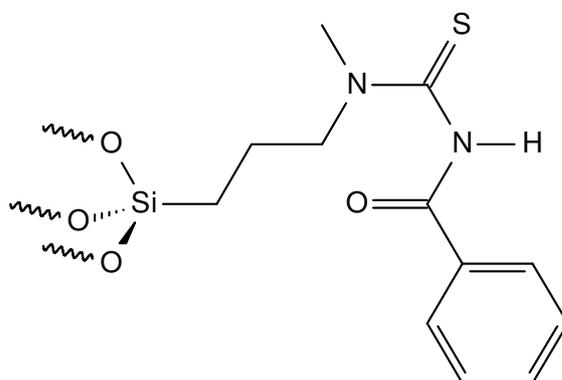
J. Hartung fügte in verschiedene aminhaltige Anionenaustauscher und in mit Ethylendiamin funktionalisiertes PVC-Harz Acylthioharnstoffeinheiten ein<sup>[132]</sup>. Die hierbei gewonnenen Materialien binden die Metalle Quecksilber und Silber selbst im unteren pH-Bereich und bei hohen Fremdsalzkonzentrationen. Allerdings besitzen diese außer für  $\text{Hg}^{2+}$  geringe Beladungskapazitäten. In einer weiteren Synthese überführte er Polyacrylsäurechlorid durch Reaktion mit Kaliumthiocyanat und nachfolgender Addition von Morpholin in den Polyacrylthioharnstoff (siehe Abb. 6-12). Dieses Sorbensmaterial kann jedoch ausschließlich  $\text{Ag}^+$  binden<sup>[132]</sup>.



**Abb. 6-12** : Struktur des von Hartung hergestelltem Polyacrylthioharnstoff-Derivats <sup>[132]</sup>.

Neben organischen Polymerharzen wurden auch silikatische Materialien als Träger eingesetzt. Schopenhauer-Gehrmann <sup>[133]</sup> und Euler <sup>[134]</sup> stellten inhomogenes Polysiloxan her, das über beide Alkylgruppen fixierte N-Benzoyl-N',N'-dipropylthioharnstoffliganden enthielt. Wie im Falle der Polystyrolharze werden in Folge der starren Anbindung des Ligandsystems lediglich thiophile Elemente wie  $\text{Hg}^{2+}$  und Platingruppenmetalle gebunden.

Wesentlich bessere Eigenschaften weist das von Vilsmeier <sup>[1]</sup> entwickelte Benzoylthioharnstoff-modifizierte Ormosil auf. Das makroporöse, kugelförmige Polysiloxanmaterial wird durch einen kontrollierten Sol-Gel-Prozess und eine anschließende Reaktion mit Benzoylisothiocyanat erhalten. Es besitzt eine hohe mechanische Stabilität und eine enge Korngrößenverteilung, wodurch es sich für die Anwendung in Ionenaustauschersäulen hervorragend eignet.



**Abb. 6-13** : Struktur des in den Ormosilen immobilisierten Benzoylthioharnstoffliganden <sup>[1]</sup>.

Die Flexibilität des immobilisierten N-Benzoyl-N'methyl-N'-propylthioharnstoffs (siehe Abb. 6-13) sowie die hohe lokale Dichte dieser Komplexeinheiten gestatten die Bindung von Metallionen wie z.B.  $\text{Ni}^{2+}$  unter Bildung von Neutralchelaten. Selbst in Gegenwart niedermolekularer Komplexbildner wie Citrat wird die Chelatisierungseffizienz nicht sonderlich geschwächt.

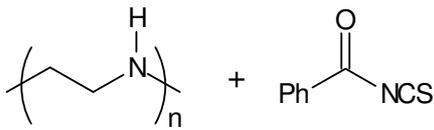
## 7 Konzepte zur Synthese wasserlöslicher Polymeren mit Acylthioharnstofffunktionen

Grundsätzlich erlaubt es jedes der bisher bekannten Polymerisationsverfahren, Metallionen koordinierende Ligandsysteme in wasserlösliche Polymerarchitekturen einzubauen <sup>[51, 135-137]</sup>. Dabei sollten solche Koordinationspolymere einerseits auf kostengünstigen, im Handel erhältlichen oder einfach zugänglichen Edukten basieren. Andererseits sollte die Isolierung der Produkte in guten Ausbeuten und ohne störende Nebenprodukte möglich sein. Für die Einführung der Acylthioharnstoffgruppe in Polymere bietet sich die von Dixon <sup>[101]</sup> erstmals beschriebene Route an, die eine große Variabilität der Acyl- und Alkylsubstituenten zulässt. Auf Basis dieser Synthese kommen prinzipiell folgende Wege zur Herstellung von Acylthioharnstoffmodifizierten Polymeren in Betracht :

1. Polymeranaloge Reaktion von Polycarbonsäuren (z. B. Polyacrylsäure, Polymaleinsäure), die zunächst in die entsprechenden Acylisothiocyanate überführt werden, mit primären oder sekundären Aminen.
2. Polymeranaloge Funktionalisierung von Polymeren mit primären oder sekundären Aminogruppen, z.B. Polyethylenimin oder Polyallylamin durch Umsetzung mit Acylisothiocyanaten.
3. Polykondensation / Polyaddition von Acylthioharnstoffen mit Hydroxyl- bzw. Amino-funktionalisierten Resten wie z. B. N,N-Bis(hydroxyethyl)-N'-benzoylthioharnstoff mit Diolen und Diaminen zu Polyestern, Polyamiden oder Polyurethanen.
4. Radikalische, kationische oder anionische Copolymerisation von Acylthioharnstoffderivaten mit polymerisierbaren Resten mit geeigneten Comonomeren.

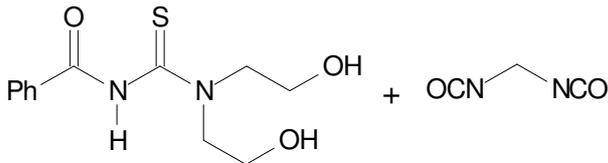
## 1. Polymeranaloge Reaktion

Bsp.:



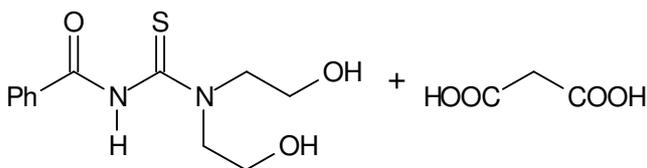
## 2. Polyaddition

Bsp.:



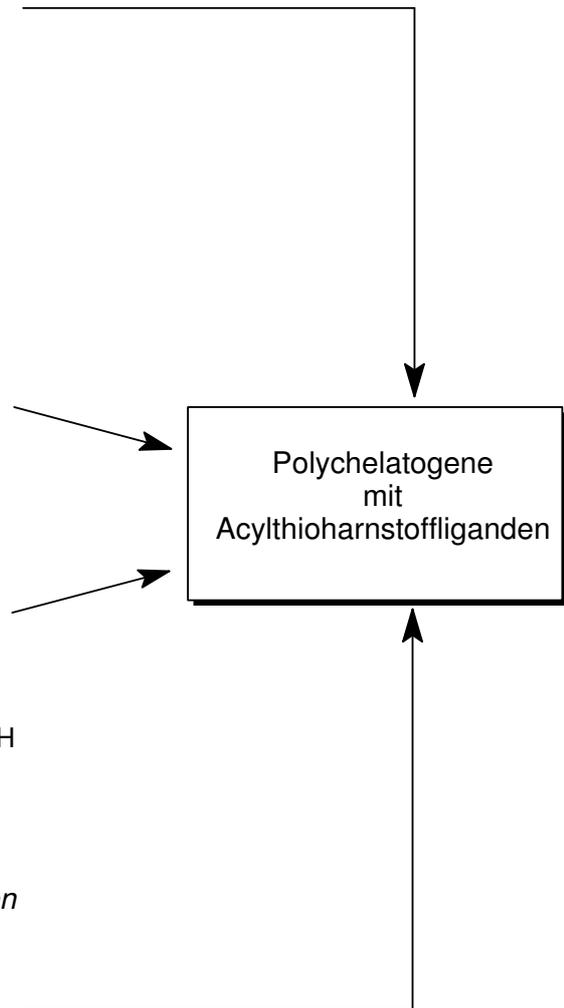
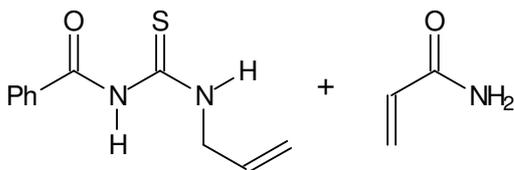
## 3. Polykondensation

Bsp.:



## 4. Radikalische oder ionische Polymerisationen

Bsp.:



**Abb. 7-1 :** Wege zur Synthese von Polychelatogenen mit Acylthioharnstoffliganden.

Die am einfachsten zu realisierende Variante stellt hier wohl die polymeranaloge Derivatisierung kommerziell erhältlicher bzw. leicht zugänglicher Polymere dar. Als besonderer Vorteil dieser Methode ist der mögliche Verzicht auf zeitraubende Trennungen der funktionalisierten Polymere von Oligomeren und nicht umgesetzten Monomerbausteinen aus der Synthese anzusehen. Ebenso entfallen die experimentell aufwendigen Bestimmungen von Molekulargewichtsverteilungen. Im Verlauf der Derivatisierung gebildete Nebenprodukte (z. B. Amidgruppen und S<sub>N</sub>-Reaktion am Benzoylisothiocyanat) können andererseits nicht entfernt werden. Als Basispolymere

bieten sich einerseits Polycarbonsäuren wie z. B. Polyacrylsäure an, die zunächst über die Säurechloride in die jeweiligen Acylisothiocyanate und schließlich durch Addition von primären oder sekundären Aminen in die entsprechenden Acylthioharnstoffe überführt werden. Untersuchungen von Hartmann zufolge ist jedoch der von Polyacrylsäure abgeleitete polymere Acylthioharnstoff Poly[1-acryloyl-3-morpholinthioharnstoff] in Wasser unlöslich <sup>[132]</sup>. Eine partielle Funktionalisierung ist zudem synthetisch schwer zu realisieren. Ferner werden die in dieser Arbeit untersuchten Schwermetalle durch das von Hartung hergestellte Material nicht gebunden. Ebenso können Polymere mit primären bzw. sekundären Aminofunktionen wie z. B. Polyethylenimin mit Acylisothiocyanaten funktionalisiert werden. Eigene Untersuchungen mit dem ausgezeichnet wasserlöslichen, verzweigten Polyethylenimin BPEI zeigen allerdings, dass bereits mit niedrigem Funktionalisierungsgrad die Hydrophilie der Polymere rapide abnimmt. Die Einführung sulfonierter Acylthioharnstoffgruppen ist durch die Unlöslichkeit von BPEI bei den für die Synthese benötigten tiefen Temperaturen ( $< -40\text{ °C}$ ) unmöglich. Dennoch können mit Hilfe der polymeranalogen Reaktion polymere wasserlösliche Acylthioharnstoffe dargestellt werden, wenn statt der bereits erwähnten Homopolymere wasserlösliche Copolymere als Trägermatrices verwendet werden, die einen ausreichenden Anteil an Benzoylgruppen bzw. an primären oder sekundären Aminfunktionen enthalten.

Einen weiteren grundsätzlichen Zugang zu Acylthioharnstofffunktionalisierten Polymeren stellt die Polyaddition von Hydroxy-funktionalisierten Acylthioharnstoffen unter Verwendung von 2,4-Toluoldiisocyanat oder Diaminen als Verkettungsbausteine dar. Durch sukzessiven Austausch der weiteren Diolkomponenten durch Dihydroxy-substituierte Liganden lassen sich unterschiedliche Derivatisierungsgrade in sehr feiner Abstufung realisieren. Die stark exothermen Reaktionen sind jedoch nur schwer zu kontrollieren. Die gebildeten Produkte besitzen nicht die geforderte Löslichkeit in Wasser und sind in Folge der Inflexibilität der in das Polymerrückgrat eingebauten Liganden nicht zur Metallkomplexierung geeignet <sup>[138]</sup>.

Ähnliche Probleme stellen sich auch bei Polymersynthesen auf Basis der Polykondensation. Als Beispiel für die Kondensation von Dicarbonsäuren mit Diaminen bzw. Diolen sei die Reaktion von Malonsäure mit N,N-Bis(hydroxyethyl)-N'-benzoylthioharnstoff erwähnt. Zum einen erfordert das Erzielen hoher Molekulargewichte bei der Polykondensation drastische Bedingungen, die den empfindlichen

Produkten abträglich sein können. Weiterhin unterliegen die erhaltenen Polyamide bzw. -ester im basischen bzw. stark sauren Milieu in erheblichem Maß der Hydrolyse.

Eine sehr vielversprechende Route ergibt sich hingegen aus der Copolymerisation von Acylthioharnstoffen mit polymerisierbaren Resten wie z. B. N-Allyl-N'-benzoylthioharnstoff mit geeigneten Comonomeren wie z. B. dem wenig komplexaktiven Acrylamid. Die Reaktion wird hierbei radikalisch geführt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Möglichkeit einer gezielten Beeinflussung der Materialeigenschaften. So können durch Variation der Comonomere und der Monomerverhältnisse die Löslichkeitseigenschaften des Polymers sowie der Funktionalisierungsgrad gezielt beeinflusst werden. Ebenso können Molekulargewichtsverteilungen durch unterschiedliche Mengen an Polymerisationsstarter oder über die Temperatur den Anforderungen in weiten Grenzen angepasst werden. Getrennte Syntheseschritte für die einzelnen Comonomere erlauben es zudem, hochreine Monomerkomponenten in der Polymerisation einzusetzen. Diese Vorteile werden jedoch mit einem erhöhten Aufwand bei der Charakterisierung der Rohprodukte erkauft. Ferner treten bei den „klassischen“ radikalischen Polymerisationen im Allgemeinen Kettenübertragungsreaktionen auf, die eine breite Molekulargewichtsverteilung zur Folge haben und eine vorher definierte Funktionalisierung der Polymere verhindern.

Prinzipiell können Acylthioharnstoffliganden auch über kationische Polyreaktionen in wasserlösliche Polymere eingebaut werden. Die aktive Spezies sind hierbei Kationen, die die Fähigkeit zur Polyreaktion nur durch Abbruchsreaktionen oder Übertragungsreaktionen verlieren. Die wachsenden Makroionen werden deshalb auch als „lebend“ bezeichnet. Die für diese Reaktionen benötigten Monomere sind Olefinverbindungen mit elektronenreichen Substituenten sowie acyclisch und cyclische Verbindungen mit Heteroatomen <sup>[139]</sup>. Die Vorteile dieser lebenden Methoden liegen in der gezielten Steuerung der Molekülgröße sowie in der im Vergleich zur radikalischen Polymerisation engen Molekulargewichtsverteilung der makromolekularen Produkte. Die Herstellung monomerer Acylthioharnstoffbausteine für die kationische Polyreaktion ist allerdings mit einem erheblichen Syntheseaufwand verbunden. Doch lassen sich geeignet substituierte Acylthioharnstoffe als Terminierungs- oder Initiatorreagenzien verwenden und somit in die Polymerstruktur einbauen. Anionisch geführte Polyreaktionen mit Acylthioharnstoffmonomeren scheitern hingegen bereits an den Säure-Base-Reaktionen zwischen den Initiatormolekülen bzw. Makroionen und den Acylthioharnstoffen unter Bildung der stabilen, konjugierten Acylthioharnstoffbasen.

## 8 Wasserlösliche Acylthioharnstoff-modifizierte Polymere durch radikalische Polymerisation

Selektiv wirkende Funktionalitäten wie die Acylthioharnstoffgruppen lassen sich, wie in Kapitel 8 bereits erwähnt, auf unterschiedlichen Syntheserouten in wasserlösliche Polymere einführen. Eine der dort beschriebenen, erfolgversprechenden Syntheserouten stellt die radikalische Polymerisation von Acylthioharnstoffen mit olefinischen Substituentenmustern mit geeigneten, schwach komplexierenden Comonomeren wie z. B. 1-Vinylpyrrolidin-2-on dar. Im folgenden wird nun auf die Darstellung der Acylthioharnstoffbausteine näher eingegangen.

### 8.1 Synthese polymerisierbarer Acylthioharnstoffe

Auf Basis der von Dixon beschriebenen Synthese (vgl. Kapitel 7) können grundsätzlich zahlreiche unterschiedliche polymerisierbare Substituenten in Acylthioharnstoffliganden eingeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich alkylierte Benzoylthioharnstoffe als Vorstufen hergestellt, da diese im Vergleich zu Acylthioharnstoffen mit aliphatischen Acylresten mit den untersuchten Schwermetallionen stabilere Chelate bilden.

Ein in der Darstellung wasserlöslicher Polymere vielfach eingesetztes Monomer ist Acrylamid, das nicht nur eine ausgezeichnete Polymerisierbarkeit besitzt, sondern auch mit elektrophilen Stoffen reagiert. So addiert es unter anderem an Benzoylisocyanat unter Bildung des entsprechenden, gut polymerisierbaren Diacylharnstoffs<sup>[140]</sup>.

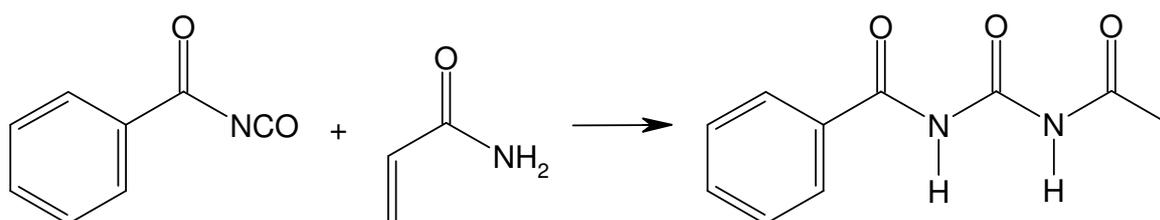
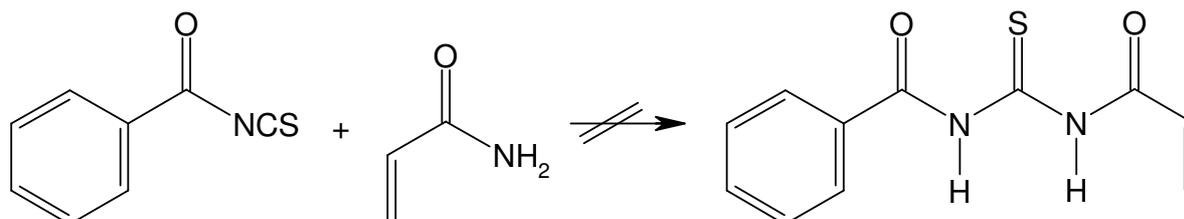


Abb. 8-1 : Darstellung von N-Acryloyl-N'-benzoylharnstoff<sup>[140]</sup>.

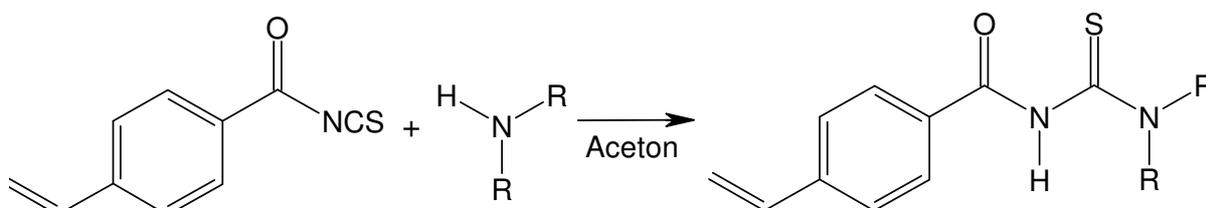
Demzufolge sollte auch die Umsetzung von Acrylamid mit Benzoylisothiocyanat gemäß Abb. 8-2 gelingen. Die anschließende Polymerisation des hierbei gewonnenen Acylthioharnstoffderivats mit Acrylamid sollte zu Produkten führen, die mit den toxikologisch bedenklichen Schwermetallionen wasserlösliche polymere Chelate bilden und als solche per Ultrafiltration abgetrennt werden können.



**Abb. 8-2 :** Umsetzung von Benzoylisothiocyanat mit Acrylamid.

Weder in den Lösungsmitteln Aceton, Tetrahydrofuran noch in 1,4-Dioxan findet jedoch in der Siedehitze eine Addition des Acrylamids an das Isothiocyanat statt. Offensichtlich reicht die Nucleophilie des Amidstickstoffatoms in der über mesomere Effekte stabilisierten Amidgruppe für die Umsetzung nicht aus. In  $^1\text{H-NMR}$  und  $^{13}\text{C}$ -Spektren des Reaktionsprodukts sind deshalb lediglich die Edukte nachzuweisen.

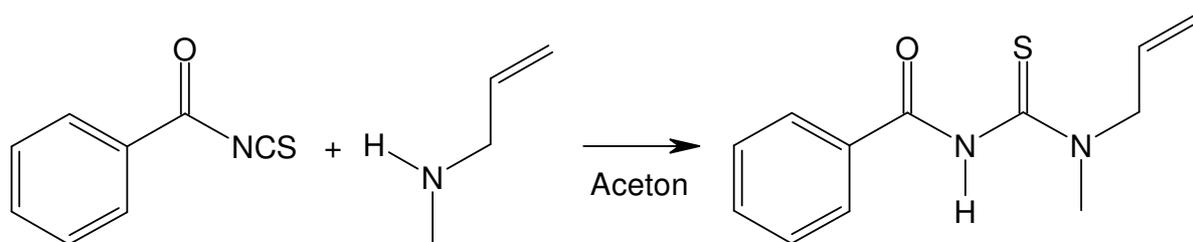
Als vielversprechende Alternative bietet sich an, den polymerisierbaren Vinyl-Substituenten über den Benzoylrest einzuführen. Das hierfür benötigte 4-Vinylbenzoesäureisothiocyanat wird aus der entsprechenden Carbonsäure erhalten, die wiederum nach einer von E. Osawa et al. <sup>[141]</sup> beschriebenen vierstufigen Synthese aus 2-Phenylethylbromid gewonnen wird (vgl. Abb. 8-3).



**Abb. 8-3 :** Reaktion von 4-Vinylbenzoylisothiocyanat mit Diethylamin (mir  $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

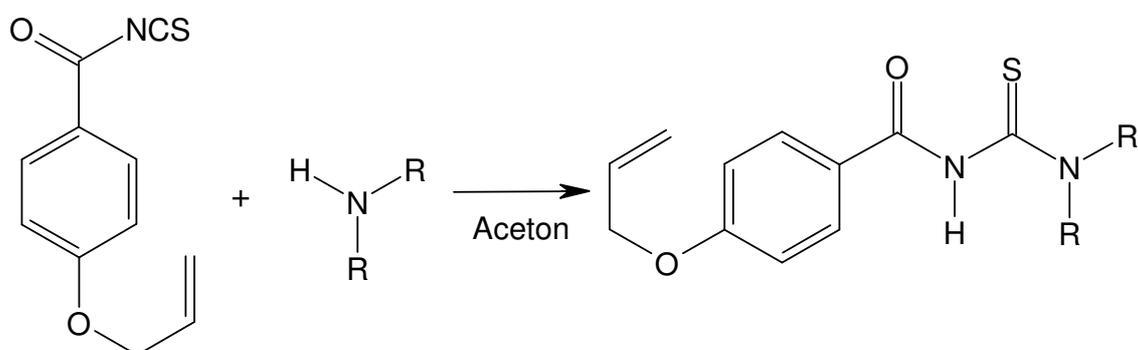
Anschließend wurde versucht, diesen Benzoylthioharnstoffliganden mit Acrylamid unter Verwendung von AIBN als Radikalstarter in Dimethylformamid zu polymerisieren. Zu Beginn der Reaktion färbte sich die klare Lösung dunkelrot. Vermutlich wurden in diesem Stadium bereits die für den Kettenaufbau notwendigen Radikale durch die Acylthioharnstoffmoleküle abgefangen und somit die radikalische Polyreaktion unterbrochen. Statt der erhofften Produkte wurden daher lediglich die Edukte sowie kleine Mengen an Polyacrylamid isoliert und mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Zum gleichen Ergebnis führte die radikalische Substanzpolymerisation des gleichen Liganden mit N-Vinylpyrrolidon.

Ähnliche Beobachtungen wurden für 1-Benzoyl-3-methyl-3-(2-propenyl)thioharnstoff gemacht, das durch Reaktion von Benzoylisothiocyanat mit Allylmethylamin gemäß Abb. 8-4 in hoher Ausbeute erhalten wird.



**Abb. 8-4 :** Reaktion von Benzoylisothiocyanat mit Allylmethylamin.

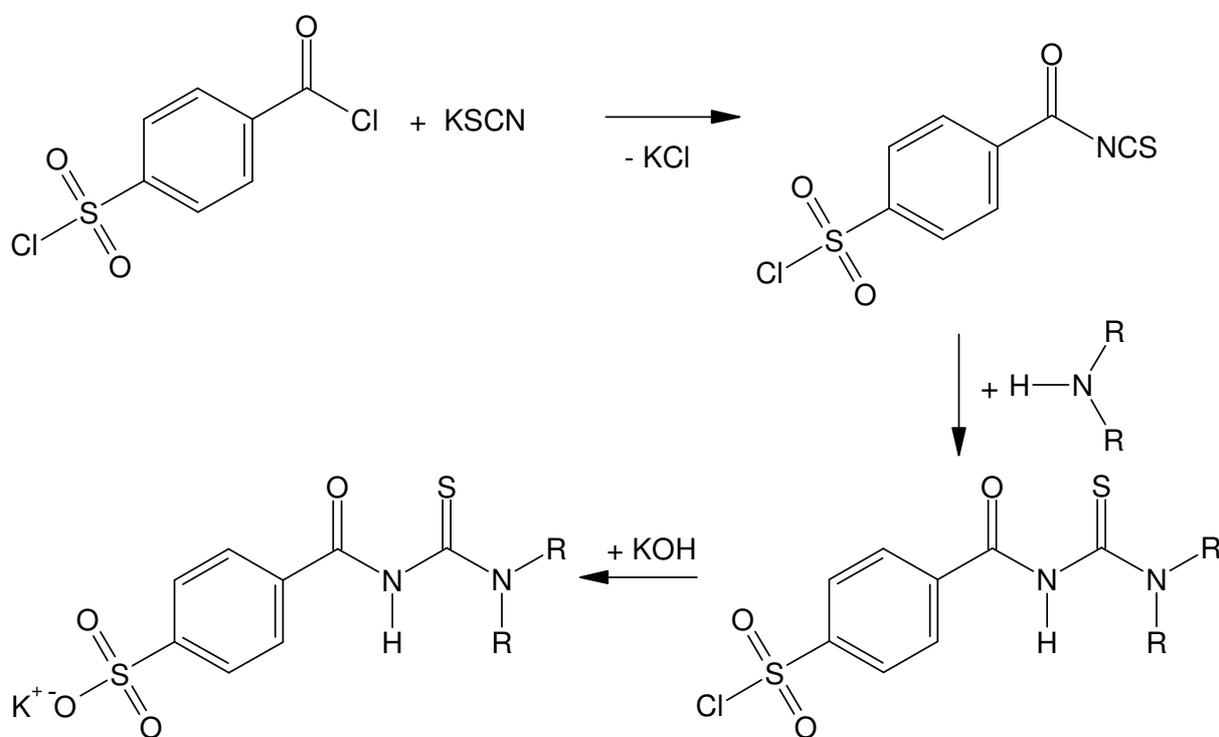
Wahlweise kann der Allyl-Substituent über eine Etherbrücke an den Benzoylrest eingeführt werden. Der Ligand wurde nach dem in Abb. 8-5 dargestellten Schema in guten Ausbeuten erhalten und ließ sich in ein Polyacrylamidrückgrat einbauen (siehe Kap. 8.2).



**Abb. 8-5 :** Darstellung von 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoyl]thioharnstoff (mir  $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

Wie das vorangegangene Beispiel zeigt, können hydrophobe N-Benzoylthioharnstoffe mit geeigneten wasserlöslichen Comonomeren zu den entsprechenden wasserlöslichen Polychelatogenen umgesetzt werden. Der Anteil an Komplexbildner lässt sich jedoch nicht beliebig erhöhen, da ab einem bestimmten Funktionalisierungsgrad das Comonomer nicht mehr in der Lage ist, das Polymer in Wasser zu halten. Es bietet sich daher an, die Wasserlöslichkeit der Acylthioharnstoffbausteine ihrerseits zu verbessern und diese anschließend mit sich selbst zu polymerisieren.

Eine erhebliche Steigerung der Hydrophilie wird beispielsweise durch Einführung einer Sulfonatgruppe in den aromatischen Kern eines Benzoylthioharnstoffsystems erreicht <sup>[142]</sup>. Dazu wird 4-Chlorcarbonylbzolsulfonsäurechlorid, das sich aus 4-Carboxylbzolsulfonat und Phosphorpentachlorid herstellen lässt, zunächst mit Kaliumthiocyanat bei einer Temperatur von - 40 °C in Aceton umgesetzt, wobei selektiv das korrespondierende Acylisothiocyanat entsteht. Dieses reagiert unter den gleichen Bedingungen mit der Aminkomponente zum entsprechenden Benzoylthioharnstoffintermediat, das schließlich zum gewünschten Sulfonat hydrolysiert wird.

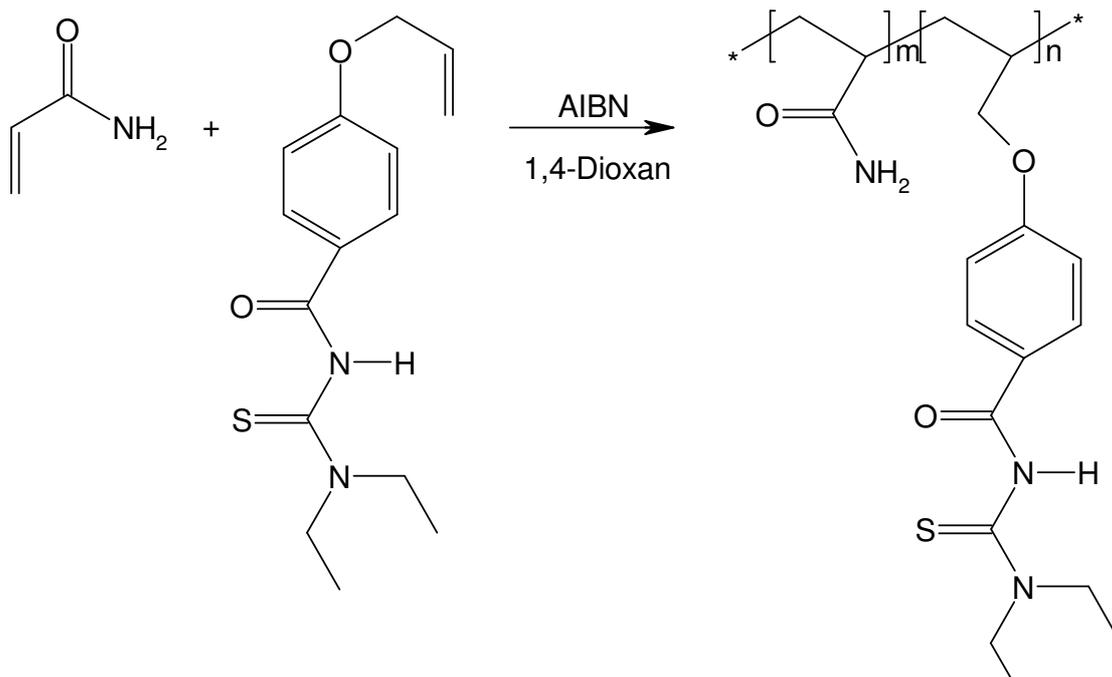


**Abb. 8-6 :** Darstellung sulfonierter Benzoylthioharnstoffe nach Dietze et al <sup>[142]</sup>.

Nach dem oben wiedergegebenen Syntheschema wurde Kalium-4-[di(2-propenyl)amino-thiocarbonyl-amino-carbonyl]benzolsulfonat, dessen nicht wasserlösliches Pendant bereits von Mattusch et al. <sup>[143]</sup> anodisch polymerisiert werden konnte, hergestellt. Allerdings ließ sich das ausgezeichnet wasserlösliche Monomer selbst trotz Variation der Temperatur und der Initiatormenge nicht polymerisieren. Auch die alternativ verfolgte Polyreaktion des Nickel(II)chelats, die durch die räumliche Nähe der Allylsubstituenten in der cis-Konfiguration des Komplexes begünstigt sein sollte, blieb erfolglos.

## **8.2 Copolymerisation von 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoyl]-thioharnstoff mit Acrylamid**

Die Copolymerisation von 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoyl]thioharnstoff (DEPBT) mit Acrylamid, das selbst kaum chelatisierende Polymere bildet <sup>[144]</sup>, wurde in klassischer Weise mit 2,2-Azodiisobutyronitril als Initiator in 1,4-Dioxan durchgeführt. Bei einem stöchiometrischen Eduktverhältnis von 1:6 für DEPBT und Acrylamid wurde ein Polymermaterial erhalten, das sehr gut wasserlöslich ist und die gewünschten Metallionen bindet. Im Gegensatz zu den beiden häufig verwendeten Polymeren Polyacrylsäure und Polyethylenimin fällt Poly[acrylamid-co-1-[4-(2-propenoxy)benzoyl-3,3-diethylthioharnstoff] (PAAMPBDET) auch in stark sauren pH-Bereich nicht aus. Allerdings sind gemäß den Signalverhältnissen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und den Elementaranalysenergebnissen lediglich 2,7 mol % ( $\approx 10,08$  Gew.-%) der Polymergruppen chelatbildende DEPBT-Einheiten. Die Ligandkonzentration lag daher bei 0,31 mmol/g. Dieser Wert ließ sich auch nicht durch die Wahl einer anderen Eduktrelation oder durch Variation der Temperaturbedingungen steigern.



**Abb. 8-7 :** Copolymerisation von *N, N*-Diethyl-*N'*-4-(2-propenoxy)benzoylthioharnstoff mit Acrylamid.

Die erhaltenen makromolekularen Produkte wurden zunächst über Ultrafiltrationsmembranen aus Polysulfon mit einer nominellen Ausschlussgrenze von 10 kD gereinigt.

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichts  $M_n$  des Copolymers erfolgte viskosimetrisch. Hierzu wurden die intrinsischen Viskositäten wässriger PAAMPB-DET-Lösungen in Abhängigkeit von der Polymerkonzentration bei 30 °C bestimmt. Die Extrapolation der linearen Auftragung der Viskositätswerte gegen die Konzentration lieferte die Grenzviskositätszahl  $[\eta] = 20,501 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ . Die Daten der linearen Regression sind in Tab. 8-1 aufgeführt.

**Tab. 8-1 :** Daten der linearen Regression zur Bestimmung der Grenzviskositätszahl  $[\eta]$ .

Polymer :	Achsenabschnitt :	Steigung :	Bestimmtheitsmaß $R^2$
PAAMPBDET	20,501 ml/g	4081,605 (ml/g) <sup>2</sup>	0,9994

Aus der Grenzviskositätszahl lässt sich wiederum nach der Staudinger-Mark-Houwink-Gleichung die zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  des Polymers PAAMPBDET berechnen. Mit den von G. S. Misra et al. <sup>[145]</sup> veröffentlichten Mark-Houwink-Konstanten für Polyacrylamid  $K = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ ml/g}$ , der molaren Einheitsmasse  $M_E = 1 \text{ g/mol}$  und  $\alpha = 0,82$  ergibt sich :

$$M_n = \left( \frac{[\eta]}{K} \cdot M_E \right)^{\frac{1}{\alpha}} = \left( \frac{20,501}{6,5 \cdot 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{0,82}} = 16425 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

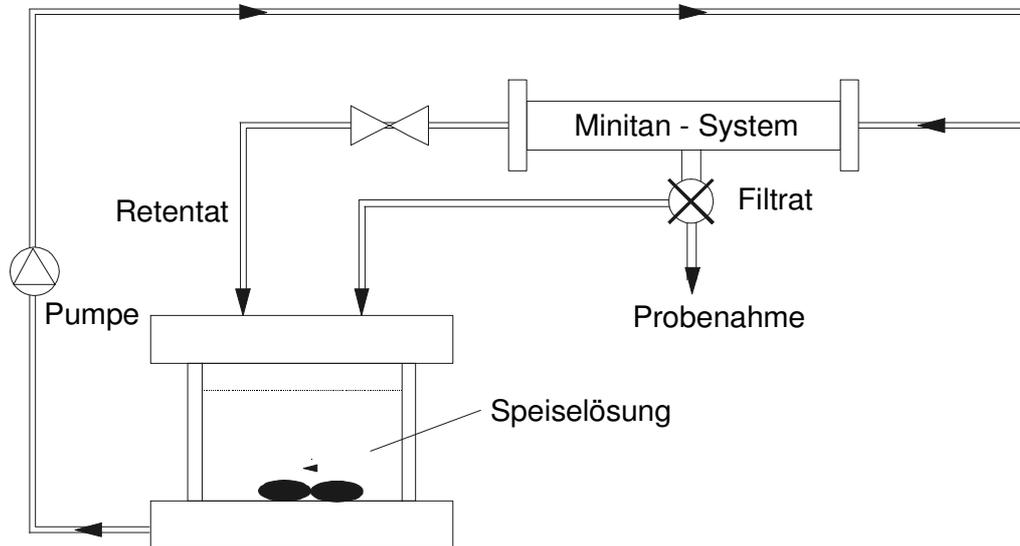
Somit lassen sich für die Abtrennung von PAAMPBDET und dessen Metallkomplexe Ultrafiltrationsmembranen mit Ausschlussgrenzen bis zu 10 kD einsetzen, ohne dass ein Verlust an Polymermaterial auftreten sollte.

### **8.3 Bestimmung des Sorptionsverhaltens von PAAMPBDET**

Neben der Löslichkeit der makromolekularen Metallkomplexe und ihrer Stabilität in wässrigen Lösungen ist vor allem die Selektivität der Chelatogene gegenüber den verschiedenen Schwermetallen von entscheidender Bedeutung. Bei Polymeren mit ionenaustauschenden bzw. chelatisierenden funktionellen Gruppen kann das Sorptionsverhalten über den pH-Wert des wässrigen Mediums gesteuert werden. Weisen die gebildeten Komplexspezies ausreichend unterschiedliche Stabilitäten auf, lassen sich durch die Wahl geeigneter pH-Bedingungen auch Trennungen verschiedener Metalle erzielen. Die Eignung eines polymeren Chelatogens zur Abtrennung bestimmter Metallionen lässt sich u. a. anhand ihres Retentionsverhaltens überprüfen. Die Rückhaltefähigkeit der Metallionen wird hierbei nach der in Kap. 2 aufgeführten Gleichung 2-1 bestimmt.

Für die Untersuchungen wurden mit Blei(II), Cadmium(II), Kobalt (II), Kupfer(II), Nickel(II) und Zink(II) Metalle ausgewählt, die mit Acylthioharnstoffen bekanntermaßen stabile Chelatkomplexe bilden. Zusätzlich wurden mit Magnesium und Eisen zusätzlich Metallionen ausgewählt, die nicht durch die Polychelatogene gebunden werden sollten.

Die Bestimmung der pH-Abhängigkeit des Retentionsverhaltens erfolgte mit der in Abb. 8-8 dargestellten Ultrafiltrationsanordnung.



**Abb. 8-8 :** Schematische Darstellung des für die Retentionsstudien verwendeten Ultrafiltrationskreislaufs.

Zur Bestimmung der Retentionskoeffizienten der Metallionen wurde nach folgendem allgemeinen Schema verfahren:

1. *Äquilibrierung :*

Die mit dem entsprechenden Polymeradsorber versetzte wässrige Metallsalzlösung wird intensiv durchmischt. Nach Inbetriebnahme der Pumpe werden sowohl Permeat als auch Retentat in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Als Indikator für eine weitgehende Gleichgewichtseinstellung wird eine pH-Konstanz über einen Zeitraum von mindestens 10 min definiert. Auf diese Weise werden auch Konzentrationsgradienten im Schlauchsystem für den Permeatstrom weitestgehend vermieden.

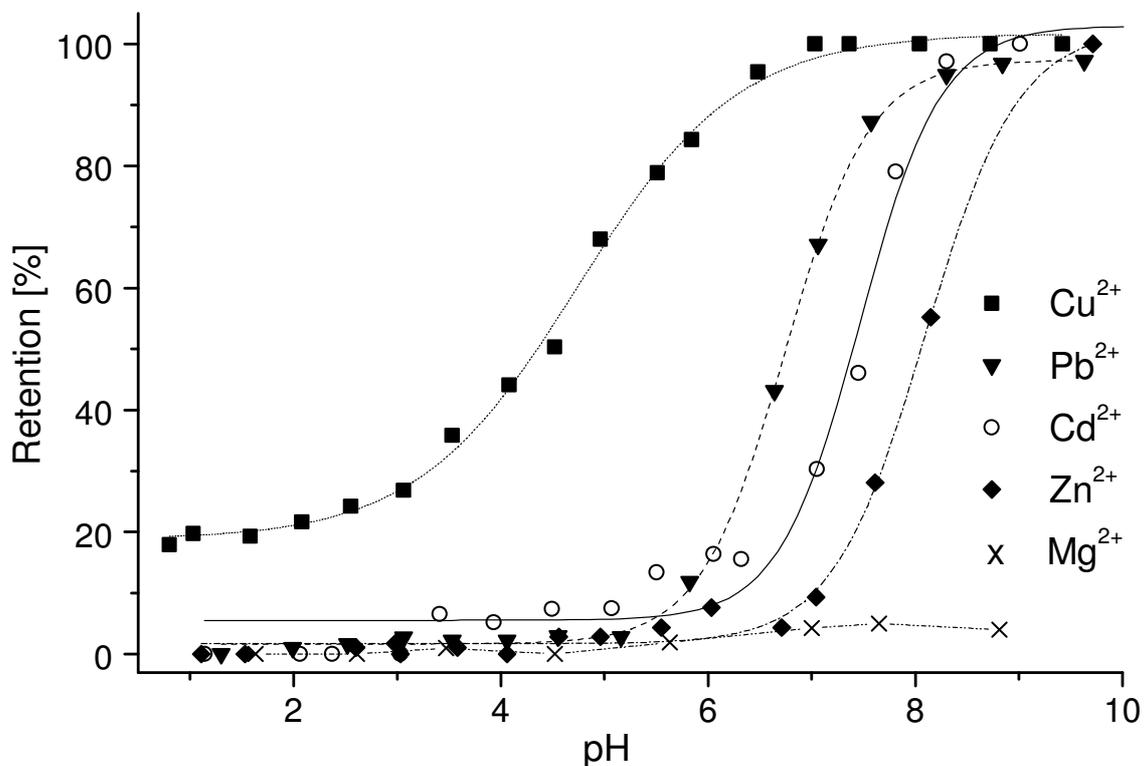
2. *Probenahme :*

Aus dem Permeatstrom wird eine gegenüber dem Lösungsvolumen vernachlässigbare Probenmenge entnommen (z. B. 100  $\mu\text{l}$  bei  $V_{\text{Lösung}} = 200 \text{ ml}$ ). Anschließend wird durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure bzw. Natronlauge der nächste pH-Wert eingestellt und dann weiter wie unter 1. beschrieben verfahren.

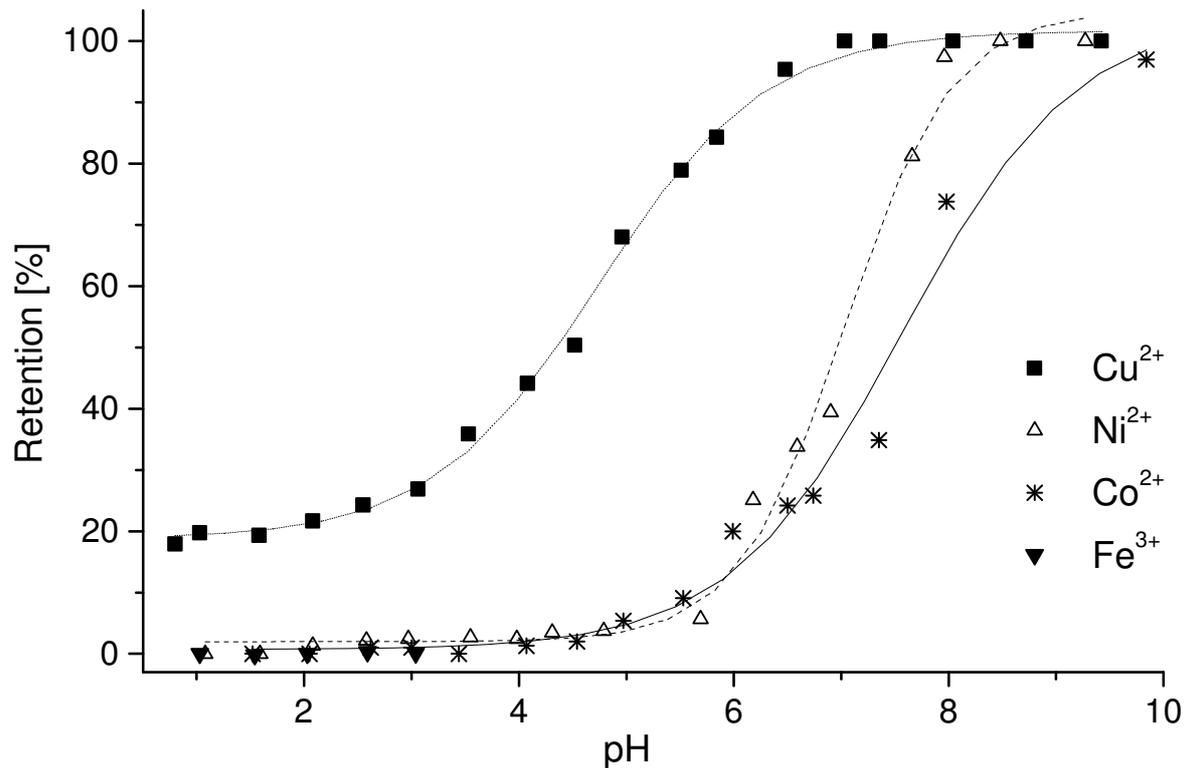
### 3. Messung :

Die Metallkonzentrationen in Filtrat- und Retentatproben wurden entweder mit Hilfe der Flammenabsorptionsspektrometrie oder der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (nach Zugabe einer definierten Menge Vanadium-Standardlösung als internen Standard) gemessen.

Die auf diese Weise mit dem Copolymer PAAMPBDET für die Metallionen  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  erzielten Retentionen zeigen die beiden Abbildungen Abb. 8-9 und Abb. 8-10.



**Abb. 8-9 :** pH-Abhängigkeit der Retention von  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  und  $Mg^{2+}$  (Chelator: PAAMPBDET (2 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 7,5 mg/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).



**Abb. 8-10 :** *pH-Abhängigkeit der Retention von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (Chelatogen: PAAMPBDET (2 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 7,5 mg/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).*

Wie aus den beiden Abbildungen ersichtlich, können viele toxikologisch relevanten Schwermetallionen durch das Polymer PAAMPBDET chelatisiert werden. Die Bindung der Metallionen erfolgt hierbei ausschließlich durch den Diethylbenzoylthioharnstoffliganden, da Acrylamid nach Untersuchungen von Rivas et al. [144] nicht zur Komplexierung dieser Metallionen befähigt ist.

Das Retentionsverhalten der unterschiedlichen Metallionen lässt sich mit der in der Literatur beschriebenen Stabilitätsabfolge der mit Benzoylthioharnstoffen gebildeten Chelate korrelieren [98, 102, 104]. Eine Ausnahme bildet unter den gewählten Bedingungen allerdings  $\text{Zn}^{2+}$ , das entgegen der Erwartung schlechter als  $\text{Cd}^{2+}$  gebunden wird. Die Ursache hierfür liegt in dem unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnis zwischen Metallion und Komplexligand. Aufgrund der hohen Stabilität seines Acylthioharnstoffchelats wird Kupfer von allen untersuchten Schwermetallen auch im sauren pH-Bereich noch zurückgehalten. Im Bereich um pH 6 kann es sogar selektiv und quantitativ von allen anderen Metallionen abgetrennt werden.

Ebenso können Nickel und Blei, die sich in der Stabilität der gebildeten Chelate kaum voneinander unterscheiden, selektiv aus zinkhaltigen Lösungen im Bereich von pH 7 getrennt werden. Das zweiwertige Kobalt wird unter Bildung eines grünfarbigen Chelats gebunden, was auf die Oxidation der zweiwertigen Metallionen zur dreiwertigen Stufe hinweist<sup>[146 - 148]</sup>. Die anfänglich blaufarbige intermediäre Verbindung, die bei der Komplexbildung des zweiwertigen Kobalts durch N-Benzoyl-N',N'-diethylthioharnstoff auftritt, wurde hier jedoch nicht beobachtet. Auffällig ist hier der vergleichsweise flache Anstieg der Sorptionskurve.

Die Regeneration der metallbeladenen Polychelatogene lässt sich bei den meisten Metallionen durch Verschiebung des pH-Werts auf Werte unterhalb von 5,5 erreichen. Hierbei fallen schwach saure, reine Metallsalzlösungen an, die in den jeweiligen industriellen Prozess zurückgeführt oder ausgefällt werden können. Im Falle der Cu<sup>2+</sup>-Ionen lassen sich auch im stark sauren Milieu nicht alle Metallionen vom Polymer wieder freisetzen. Eine vollständige Desorption kann mit einer 4 molaren Schwefelsäure erreicht werden.

Wie im Falle des sehr gut untersuchten Polyethylenimin<sup>[12]</sup> zeigt PAAMPBDET keinerlei Bindungsaffinität gegenüber Erdalkalimetallionen, wie das Beispiel von Magnesium zeigt. Sie bleiben also in der Lösung und können die Membran ungehindert passieren. Analoges Verhalten zeigt auch das ubiquitäre Eisen (siehe Abb. 8-10), das beispielweise von Cetylpyridiniumchlorid modifiziertem Polyethylenimin im schwach Sauren gebunden wird<sup>[149]</sup>.

## **8.4 Zusammenfassung**

Als vielversprechender Syntheseweg zu Acylthioharnstoff-modifizierten Polymeren wurde zunächst die radikalische Polymerisation olefinisch substituierter Benzoylthioharnstoffe mit geeigneten, hydrophilisierenden Comonomeren wie z. B. Acrylamid verfolgt. Trotz anfänglicher Schwierigkeiten gelang es, vinylische und allylische Substituenten in verschiedene Benzoylthioharnstoffe erfolgreich einzuführen. Als potentielle Monomerbausteine wurden 1,1-Diethyl-3-(4-vinylbenzoyl)thioharnstoff, 1-Benzoyl-3-methyl-3-(2-propenyl)thioharnstoff, 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoyl]thioharnstoff sowie als wasserlöslicher Vertreter Kalium-4-[di(2-propenyl)aminothiocarbonyl-amino-carbonyl]benzolsulfonat hergestellt. Die meisten der gewonnenen

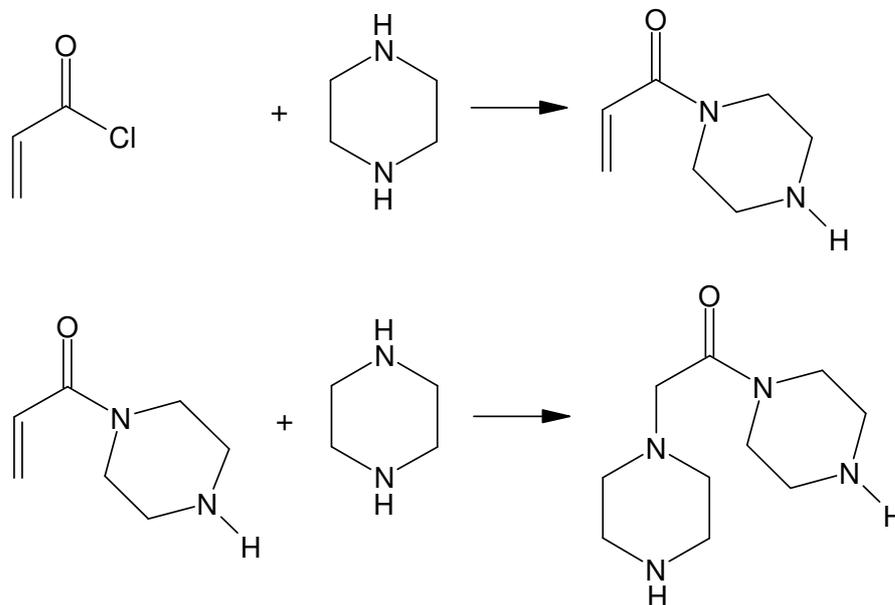
Monomerbausteine reagierten jedoch weder mit Acrylamid noch mit N-Vinylpyrrolidon. Dennoch gelang es im Falle von 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoylthioharnstoff], dieses mit dem nicht chelatisierenden Acrylamid zu polymerisieren. Das hierbei gewonnene Material Poly[acrylamid-co-1-[4-(2-propenoxy)benzoyl-3, 3-diethylthioharnstoff] (PAAMPBDET) wies nach Ergebnissen von Viskositätsuntersuchungen ein mittleres Molekulargewicht von  $M_n = 16524$  g/mol auf. Das Polymer besitzt die erwünschte hohe Wasserlöslichkeit und fällt auch im Gegensatz zu Polyacrylsäure und Polyethylenimin bei niedrigen pH-Werten nicht aus. In Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Metallretentionen zeigte PAAMPBDET eine hohe Selektivität gegenüber toxikologisch relevante Schwermetallionen wie  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  oder  $\text{Ni}^{2+}$ . Ubiquitäre Elemente wie Magnesium oder Eisen werden hingegen nicht an das Polymer gebunden. Unter den untersuchten Schwermetallen bildet erwartungsgemäß Kupfer das stabilste Chelat. Es lässt sich von allen anderen Schwermetallionen im Bereich um pH 6 selektiv abtrennen. Ebenso können Nickel und Blei mit Hilfe dieses Polychelatogens aus zinkhaltigen Lösungen entfernt werden. Kobalt wird nach Bindung an das Polymer durch den Luftsauerstoff zur dreiwertigen Spezies oxidiert und lässt sich nahezu quantitativ ab pH 10 zurückhalten. Die Freisetzung der an PAAMPBDET gebundenen Metallionen gelingt in den meisten Fällen durch Absenken des pH-Werts auf 5. Im Fall von Kupfer lässt sich die vollständige Desorption der Metallionen mit Hilfe einer 4 molaren Schwefelsäure erreichen.

Versuche, den Anteil an Benzoylthioharnstoffliganden im Polymer (2,7 mol% komplexaktive Einheiten) zu steigern, schlugen jedoch trotz Variation der Synthesbedingungen fehl. Aus diesem Grunde wurde nach alternativen makromolekularen Trägermolekülen gesucht, in denen der Derivatisierungsgrad beliebig variiert werden kann.

## 9 Modifizierung von wasserlöslichen polymeren Trägermaterialien

Eine andere vielversprechende Variante zur Einführung von Acylthioharnstoffeinheiten in polymere Systeme stellt die Modifizierung polymerer Trägerstoffe dar. Hierfür eignen sich, wie in Kapitel 8 ausführlich erläutert, vor allem Polymere mit primären und sekundären Aminfunktionen, für die eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden bekannt sind.

Bemühungen wasserlösliche Makromoleküle mit sekundären Aminresten durch radikalische Polymerisation aufzubauen, scheiterten jedoch unter anderem an der Herstellung geeigneter Monomere. So verhinderte beispielsweise die Michaeladdition des im Überschuss vorhandenen Piperazins an das intermediär gebildete, gewünschte Produkt die Darstellung von N-Acryloylpiperazin (siehe Abb. 9-1). Analoge Nebenreaktionen wurden auch für Piperidin und Morpholin beobachtet<sup>[150]</sup>.



**Abb. 9-1 :** Reaktionen von Acrylsäurechlorid mit Piperazin.

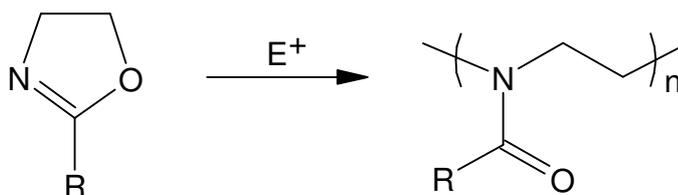
Wurde das Piperazin im Unterschuss eingesetzt, so erfolgte die ebenso unerwünschte zweifache Acylierung des cyclischen Diamins.

Dennoch ließen sich andere wasserlösliche polymere Träger darstellen, in die Benzoylthioharnstoffliganden ohne Probleme eingeführt werden konnten.

## 9.1 Benzoylthioharnstoff-modifizierte Polymere auf Basis von Poly-2-alkyl-2-oxazolinen

### 9.1.1 Allgemeines

Eine seit vielen Jahren bekannte und gut untersuchte Klasse von Polymeren ist die der Poly-2-oxazoline. 2-Oxazoline sind fünfgliedrige heterocyclische Iminoether, die sowohl als Monomerbausteine in der Polymerchemie als auch als Schutzgruppenreagenz in der in der organischen Chemie Verwendung gefunden haben [151, 152]. Mittlerweile stehen eine enorme Vielfalt recht unterschiedlich substituierter 2-Oxazoline zur Verfügung. Die Polymerisation dieser Monomere wird kationisch initiiert und verläuft, wie in Abb. 9-2 veranschaulicht, unter Öffnung des Ringsystems ab.



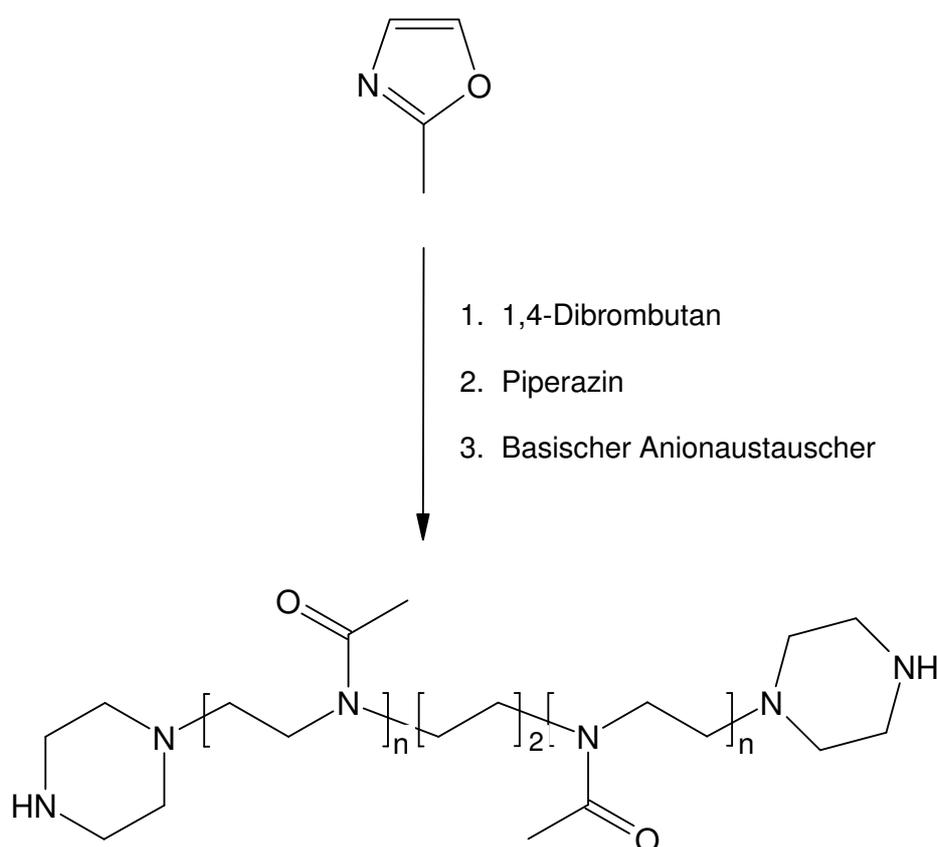
**Abb. 9-2 :** Kationische ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen [152].

Für die Initiierung eignen sich im allgemeinen Tosylate, Alkylhalogenide, verschiedene Säuren oder andere Elektrophile. Je nach gewähltem Initiator verläuft die „lebende“ Polyreaktion nach einem kationischen oder einem kovalenten Mechanismus ab. Im Gegensatz zu vielen anderen kationischen Polymerisationen bricht das Kettenwachstum nicht durch Übertragungsreaktionen oder unerwünschte Terminierungen ab. Auf diese Weise können Polymerketten mit vorher definierter Länge und mit enger Molekulargewichtsverteilung aufgebaut werden [152].

Die Löslichkeit der Poly-2-oxazoline wird vor allem durch die Seitenketten R bestimmt. So sind Polymere mit kurz-kettigen Alkyl-Resten (R = Methyl, Ethyl) in diversen organischen Solventien sowie in Wasser löslich, während solche mit längeren aliphatischen oder aromatischen Resten sich hydrophob verhalten. Über die (Block)Copolymerisationen ist es daher möglich, unterschiedliche, amphiphile Polymerstrukturen herzustellen [152].

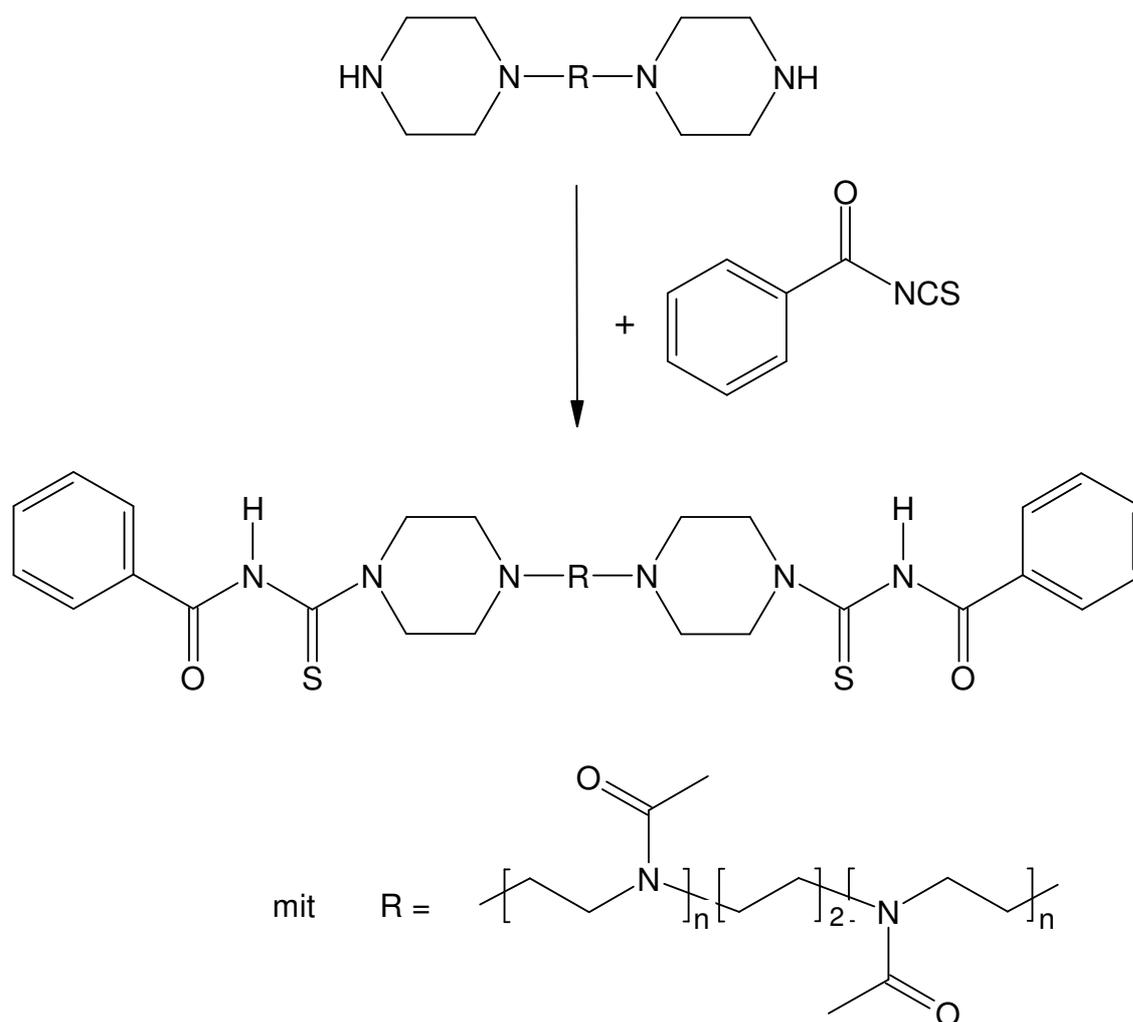
### 9.1.2 Endgruppenfunktionalisierung von Poly(2-methyl-2-oxazolin)

Funktionalitäten können nicht nur über die Monomerbausteine selbst, sondern auch über die Initiator-moleküle oder die Terminierungsreagenzien definiert eingeführt werden. Letztere Möglichkeit wurde in dieser Arbeit verwendet, um Benzoylthioharnstoffeinheiten in ein Poly-2-methyl-2-oxazolingerüst zu integrieren. Zur Initiierung der Polymerisation wurde hierbei das Alkyldihalogenid 1,4-Dibrombutan benützt, das ein simultanes Polymerwachstum von beiden Alkyl-Enden erlaubt. 36h später wurde die in Acetonitril bei ca. 85 °C durchgeführte Polyreaktion mit einem 10fachen Überschuss an Piperazin terminiert (vgl. Abb. 9-3).



**Abb. 9-3 :** Darstellung von Piperazinfunktionalisiertem Poly(2-methyl-2-oxazolin).

Nach Isolierung des als Ammoniumsalz vorliegenden polymeren Rohprodukts wurde dieses, wie in Abb. 9-3 dargestellt, zur Deprotonierung mit einem festen basischen Anionenaustauscher behandelt und anschließend mit der stöchiometrischen Menge an Benzoylthioisocyanat in siedendem Chloroform umgesetzt.



**Abb. 9-4 :** Endgruppenfunktionalisierung von Poly(2-methyl-2-oxazolin durch Reaktion mit Benzoylthioharnstoff.

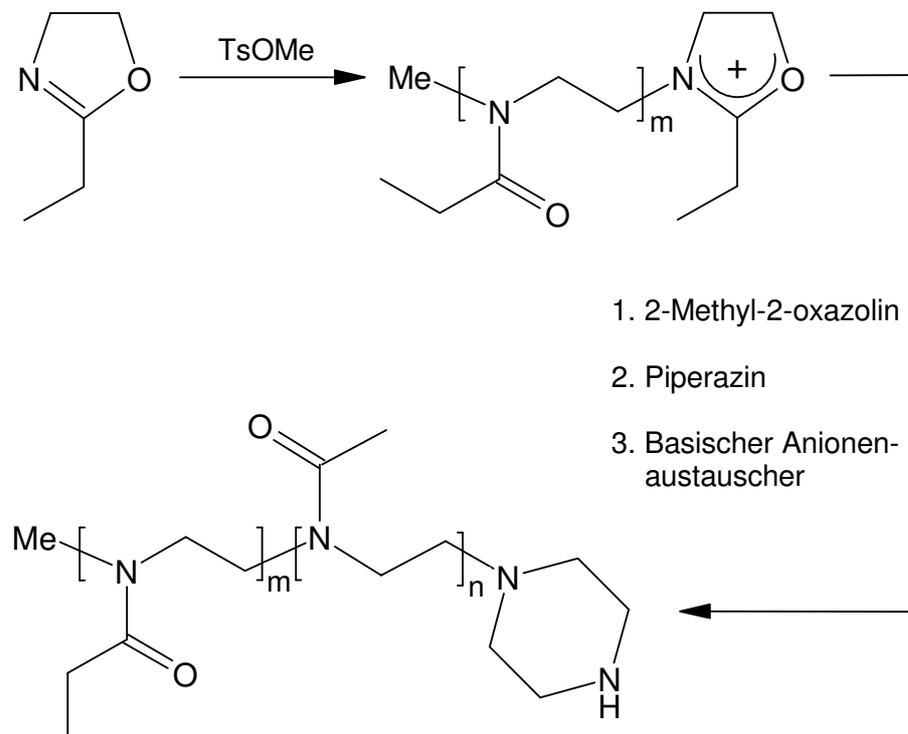
Das vollständig mit Benzoylthioharnstoffgruppen endfunktionalisierte Poly-2-methyl-2-oxazolin löst sich ausgezeichnet in Wasser und zeigt mit verdünnten Kupfersalzlösungen die für Acylthioharnstoffe typische Bildung des entsprechenden dunkelgrünen Chelats. Die zahlenmittlere Molmasse  $M_n$  wurde mit Hilfe der Signalverhältnisse in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Piperazinfunktionalisierten Poly(2-methyl-2-oxazolins und dessen Benzoylthioharnstoffderivat ermittelt. Sie lag bei  $\bar{M}_n = 9830 \text{ g/mol}$ . Nach Ergebnissen der Elementaranalyse enthält das Polymermolekül ca. 0,20 mmol/g Benzoylthioharnstoffliganden.

Die Anzahl an Ligandfunktionen im Polymermolekül lässt sich jedoch, wie nachfolgendes Beispiel zeigt, noch beträchtlich steigern.

### 9.1.3 Weitere Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Polyoxazolinsysteme

Die streng linearen Polyoxazoline können von ihrer chemischen Natur her als acylierte lineare Polyethylenimine betrachtet werden, in die sie durch saure oder basische Hydrolyse bei 100°C vollständig oder auch partiell überführt werden können. Der Grad der Hydrolysierung hängt neben der Konzentration an Säure- bzw. basischem Reagens im wesentlichen von der Natur des Oxazolinseitenkette ab. So lassen sich kürzere Alkyl-Reste wie Methylgruppen vergleichsweise leichter abspalten als längere aliphatische Ketten <sup>[153]</sup>. Die auf diese Weise erhaltenen Ethylenimin-einheiten im Polymer bilden eine ideale Basis zur Einführung von Acylthioharnstoffli-ganden.

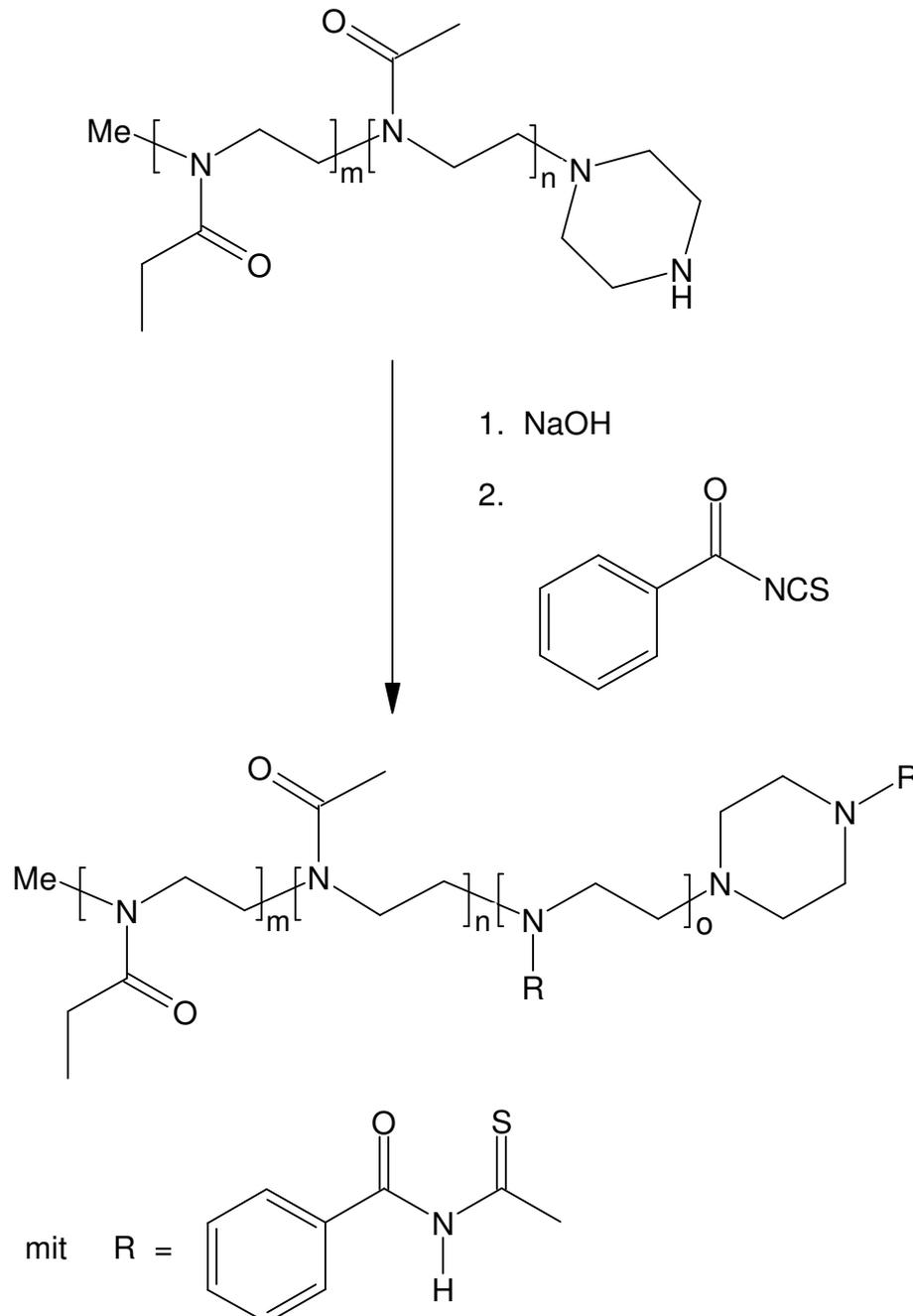
Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun ein Blockcopolymer aus 2-Ethyl-2-oxazolin (ETOXZ) und 2-Methyl-2-oxazolin (MOXZ) dargestellt, das den leichter zu hydrolysierenden Methyl-Baustein MOXZ zu 10% bezogen auf die Gesamtzahl der Polymereinheiten enthält.



**Abb. 9-5 :** Darstellung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin) mit Piperazinenden.

Die kationische Polymerisation wurde durch Methyltosylat initiiert und mit Piperazin, das wie in dem oben beschriebenen Fall in 10 fachem Überschuss zuge-

setzt wurde, terminiert. Nach Ergebnissen der Ausschlusschromatographie lag das zahlenmittlere Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  bezogen auf lineares Polystyrol bei ca. 36 kD (Polydispersitätsindex von 1,36). Das Blockpolymer Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-*block*-poly(2-methyl-2-oxazolin) wurde anschließend einer Verseifungsreaktion in siedender 8 %iger Natronlauge unterworfen.



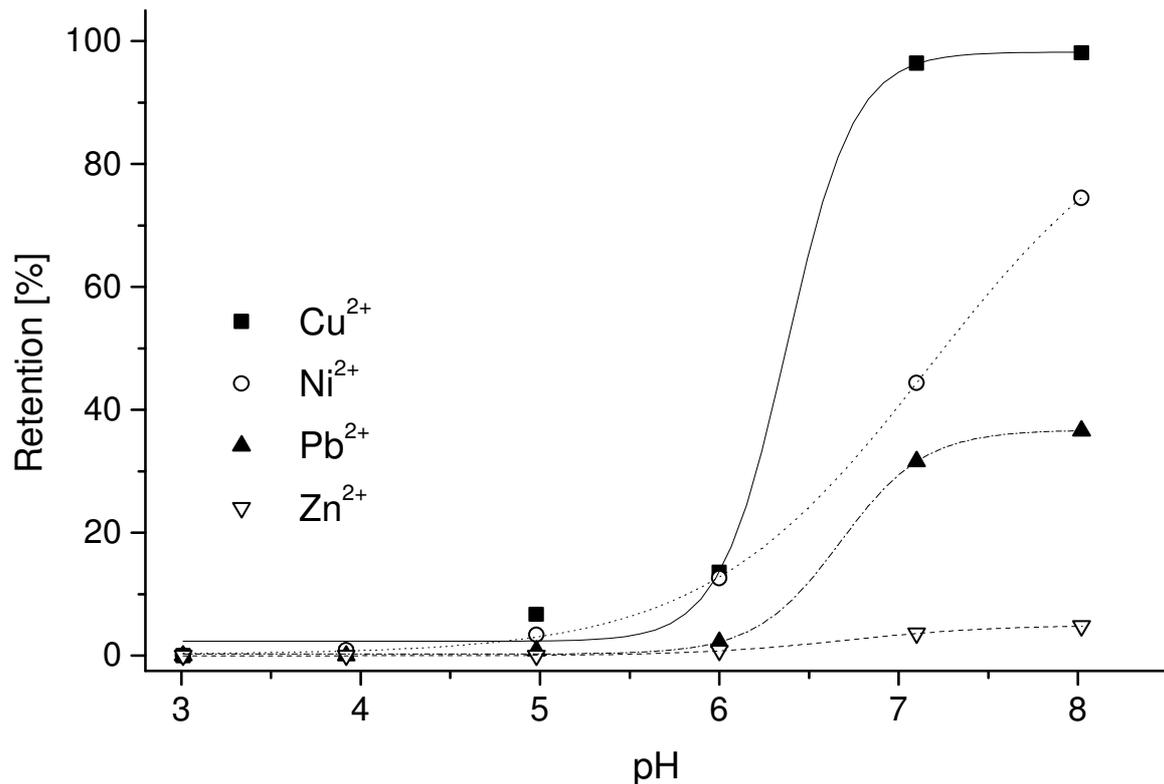
**Abb. 9-6 :** Darstellung von Poly[2-ethyl-2-oxazolin-co-2-methyl-2-oxazolin-co-1-ethylen-3-benzoylthioharnstoff] (PEOXMOXEBT).

Das hierbei gewonnene Hydrolyseprodukt wies nach den Signalverhältnissen im aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen Anteil von etwa 11,6 % an Ethyleniminingruppen auf. Die Methyloxazolineinheiten wurden jedoch nur zu ca. 60 % entfernt, so dass letztlich nicht das gewünschte Blockpolymer Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-*block*-polyethylenimin, sondern ein Polyoxazolinderivat mit statistisch verteilten Ethylenimineinheiten resultierte. Nach Reinigung und Trocknen des Polyoxazolinderivats wurde die Ethylenimineinheiten schließlich quantitativ mit Benzoylisothiocyanat in Chloroform umgesetzt. Demnach enthält Poly[2-ethyl-2-oxazolin-*co*-2-methyl-2-oxazolin-*co*-1-ethylen-3-benzoylthioharnstoff] (PEOXMOXEBT) ca. 11,7 % Benzoylthioharnstoffeinheiten. Das entspricht einer Ligandbelegung von 0,97 mmol/g. Das Polymer löst sich sehr gut in Wasser und komplexiert, wie im nächsten Kapitel gezeigt, die toxikologisch relevanten Metallionen.

Höhere Funktionalisierungsgrade können durchaus auf gleiche Weise erzielt werden, jedoch nimmt die Wasserlöslichkeit der hierbei erhaltenen Produkte infolge der Hydrophobie der Benzoylthioharnstofffunktionalitäten beträchtlich ab. So sind analog dargestellte Polyoxazolinderivate mit einem Ligandanteil von mehr als 20 % in Wasser unlöslich.

#### 9.1.4 Bestimmung des Sorptionsverhaltens von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)

Neben der Löslichkeit in wässrigen Systemen ist vor allem die komplexchemische Aktivität eines Polymers für die Eignung als makromolekulares Trägermaterial von Bedeutung. Die funktionellen Gruppen im Grundpolymer sollten hierbei möglichst eine geringe Bindungsaffinität gegenüber den Metallionen besitzen. Im Gegensatz zum häufig verwendeten Polyethylenimin <sup>[154]</sup> wurden jedoch für Poly(2-alkoxy-2-oxazoline) keine Untersuchungen über deren Fähigkeit zur Metallbindung veröffentlicht. Aus diesem Grunde wurde zunächst das Sorptionsverhalten von kommerziell erhältlichem Poly(2-ethyl-2-oxazolin) mit einer mittleren Molmasse  $M_w \sim 50$  kD nach der in Kap. 8.3 angeführten Methode analysiert. Als Indikatoren für die Wechselwirkung zwischen Polymer und Metallion wurden  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  sowie  $\text{Zn}^{2+}$  eingesetzt. Die experimentell ermittelten Werte sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

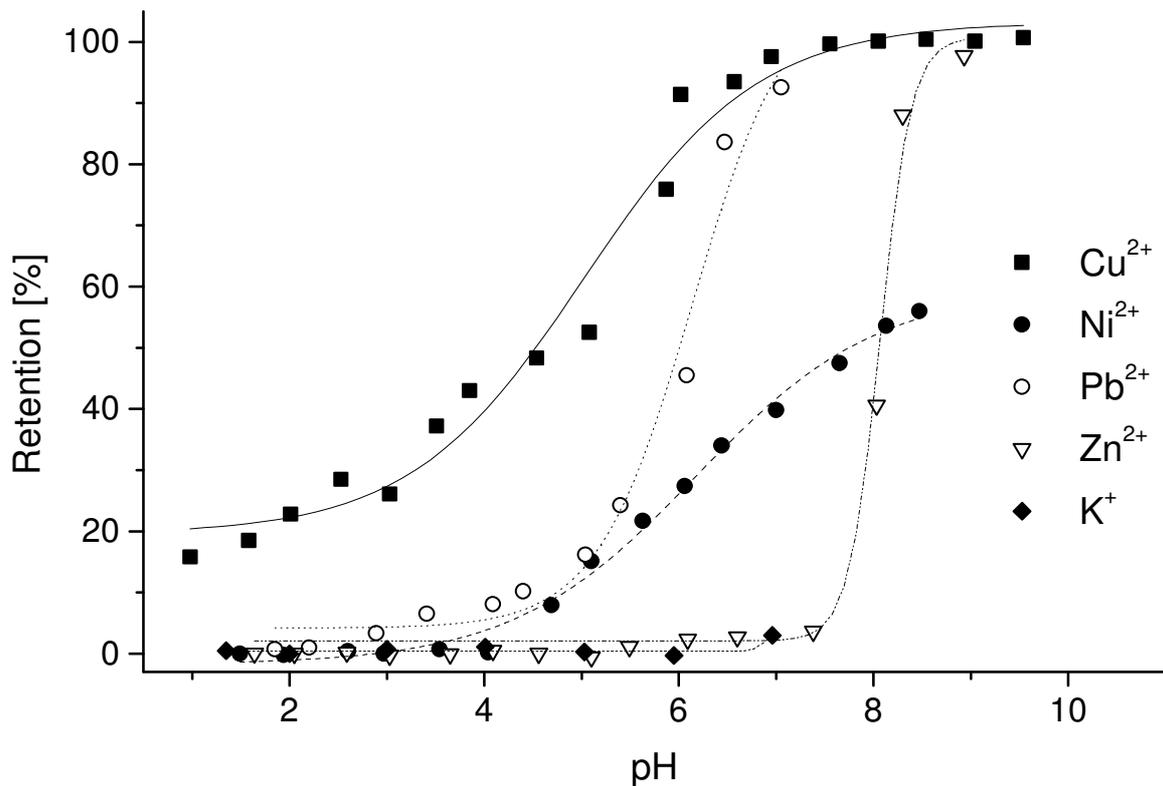


**Abb. 9-7 :** *pH-Abhängigkeit der Retention von Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> (Chelatogen: PEOX (1,67 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).*

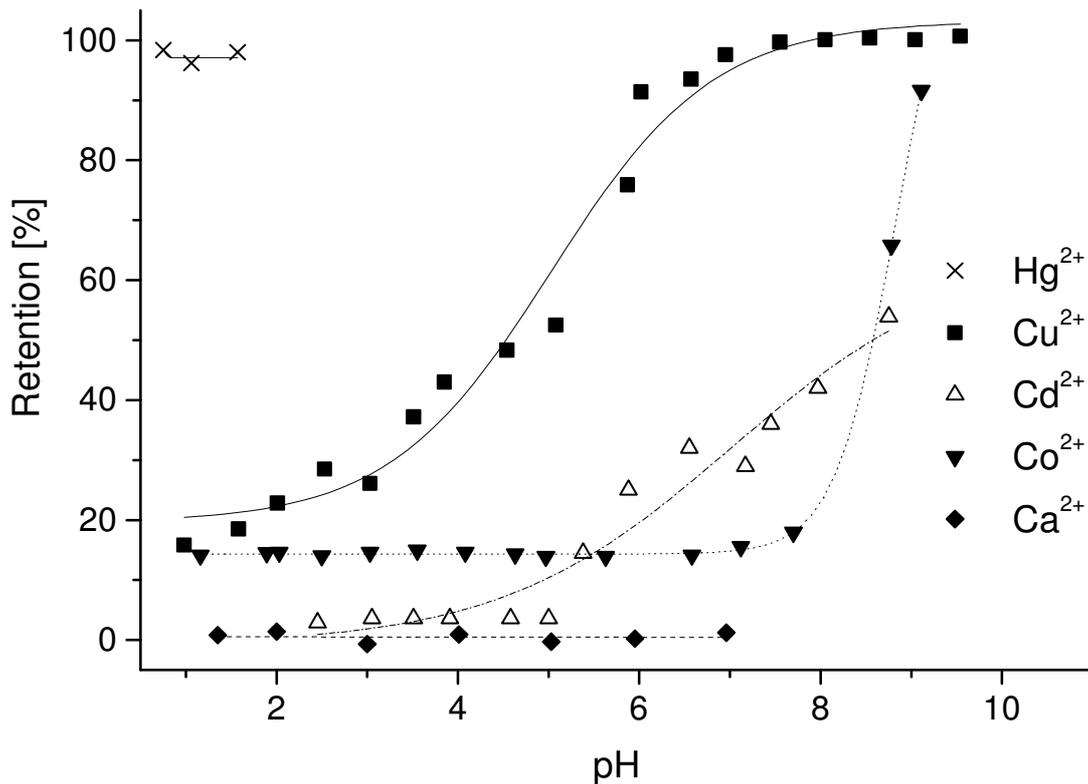
Wie aus Abb. 9-7 ersichtlich ist, werden auch hier die Kupferionen bei pH-Werten größer 7 zu 100 % zurückgehalten. Bei weiterem Absenken des pH-Werts erfolgt jedoch im Gegensatz zu den Acylthioharnstofffunktionalisierten Polymeren eine schnelle Freisetzung des Metallions. Im Vergleich dazu weist die Retentionskurve von Ni<sup>2+</sup> eine geringere Steigung auf und erreicht auch kein absolutes Maximum. Die Nickelsorption wird also durch den pH-Wert weniger beeinflusst als die von Kupfer. Unterhalb von pH 5,5 erfolgt wie im Falle der anderen untersuchten Kationen jedoch auch hier keine Komplexbildung mehr. Auch für das thiophile Blei ist ein sigmoidealer Kurvenverlauf zu beobachten, der oberhalb von pH 7 ein Plateau mit etwa 40 % Retention erreicht. Als einziges der untersuchten Kationen wird Zink überhaupt nicht von den Amidfunktionen des Polyoxazolins gebunden und somit nicht zurückgehalten.

### 9.1.5 Bestimmung des Sorptionsverhaltens von PEOXMOXEBT

Zur Beurteilung des Sorptionsverhaltens von PEOXMOXEBT wurden wiederum die Retentionen verschiedener Metalle im pH-Bereich von 1 - 9 analog Abschnitt 8.3 bestimmt. In Abb. 9-8 und Abb. 9-9 sind die hierbei erhaltenen Ergebnisse graphisch dargestellt.



**Abb. 9-8 :** pH-Abhängigkeit der Retention von Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> und K<sup>+</sup> (Chelatogen: PEOXMOXEBT (0,5 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).



**Abb. 9-9 :** *pH-Abhängigkeit der Retention von Hg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup> (Chelator: PEOXMOXEBT (0,5 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l, im Falle von Hg<sup>2+</sup>: 0,075 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).*

Wie den beiden Abbildungen zu entnehmen ist, können wiederum alle toxisch relevanten Schwermetallionen durch das Polymer PEOXMOXEBT komplexiert werden, während gegenüber Alkalimetallionen oder Erdalkalimetallionen - hier für Kalium und Calcium gezeigt - das Polymer keine Bindungsaffinität aufweist.

Analog PAAMPBDET wird Kupfer von den untersuchten Metallionen größer pH 6 ausgezeichnet zurückgehalten. Im Bereich von pH 5 - 7 kann es selektiv von Zink und Blei getrennt werden. Der Verlauf der Sorptionskurve lässt allerdings vermuten, dass das gebundene Cu<sup>2+</sup> nicht wieder vollständig freigesetzt werden kann. Untersuchungen zur Desorption zeigen jedoch, dass das mit dem Metall beladene Polymer mit Schwefelsäure (4 mol/l) vollständig regeneriert werden kann. Auch das thiophile Quecksilber, das vor allem an das Schwefelatom der Benzoylthioharnstoffeinheit bindet, wird im stark sauren Bereich nahezu quantitativ zurückgehalten und lässt sich durch Anwendung einer 1 mol/l salzsauren Thioharnstoff-Lösung (c(HCl) = 1 mol/l) vom Polymer desorbieren.

Im Gegensatz zum Basispolymer Poly(2-ethyl-2-oxazolin) kann Blei oberhalb von pH 7 und Zink oberhalb pH 8 durch das Benzoylthioharnstoffderivat quantitativ entfernt werden. Im Falle von Zink werden die Metallionen bereits durch geringfügiges Ansäuern der Lösung auf pH 7,5 aus den Komplexen freigesetzt. Eine Trennung von Blei und Zink ist dadurch sehr leicht möglich.

Die Sorptionskurven von Nickel und Cadmium unterscheiden sich hinsichtlich Steigung und maximaler Retention deutlich von denen der anderen Schwermetallionen. So werden bei pH 9 nur ca. 55 % der Metallionen durch das Polymer aufgenommen. Ein Vergleich mit der für Nickel ermittelten Sorptionskurve des Basispolymers zeigt eine recht gute Übereinstimmung bezüglich des Kurvenverlaufs, wengleich bei Verwendung des Polyoxazolins eine höhere Abreicherung erzielt werden kann. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Nickelionen und die sich annähernd analog verhaltenden Cadmiumionen im Falle des Acylthioharnstoffderivats vor allem durch die Propionyl- und Acetylamideinheiten des Basispolymers und nicht so sehr durch Benzoylthioharnstoffeinheiten selbst gebunden werden. Die räumlich eingeschränkte Beweglichkeit der in das Rückgrat eingebauten Thioharnstofffunktionen gestattet offenbar nicht die Bildung des vom Nickel bevorzugten planaren Komplexes.

Im Gegensatz dazu wird das zweiwertige Kobalt, das während des Komplexbildungsvorgangs durch den Luftsauerstoff zur dreiwertigen Spezies oxidiert wird <sup>[146 - 148]</sup>, im höheren pH-Bereich zu etwa 90 % zurückgehalten. Durch Verschieben des pH-Werts der Lösung auf 7,5 werden der größte Anteil der komplexierten Kobaltionen wieder desorbiert. Allerdings lassen sich auch im stark sauren pH-Bereich nicht alle Metallionen vollständig vom Polymer lösen, weshalb eine quantitative Trennung von anderen Schwermetallionen nicht möglich ist.

#### 9.1.6 Bestimmung der Beladungskapazitäten

Im Hinblick auf die praktische Anwendbarkeit eines polymeren Komplexbildners ist seine maximale Bindungskapazität von entscheidender Bedeutung. Entsprechend der definierten Anzahl an komplexbildenden Funktionen in wasserlöslichen Polymeren sind der Aufnahmefähigkeit für Metallionen Grenzen gesetzt. Nicht zu vernachlässigen ist auch das Knäuelverhalten der Polymerstränge, da innenliegende

funktionelle Gruppen aus sterischen Gründen in der Regel von der Komplexbildung ausgeschlossen sind. Aus diesem Grunde liegen praktisch ermittelte Beladungswerte weit unter den theoretisch möglichen <sup>[155]</sup>.

In Analogie zu Festionenaustauschern können die maximalen Beladungskapazitäten hydrophiler Polychelatogene entweder über Durchbruchverhalten <sup>[156]</sup> oder über Sorptionsisothermen <sup>[155]</sup> bestimmt werden. Letztere Verfahrensweise wurde in dieser Arbeit angewendet.

#### 9.1.6.1 Sorptionsisotherme nach Langmuir

Für die Darstellung des isothermen Sorptionsgleichgewichts wurden der in der Literatur häufig angewandte Ansatz nach Langmuir verwendet, auf dessen theoretischer Grundlage im nachfolgenden kurz eingegangen wird <sup>[157, 158]</sup>. Die Langmuir-Gleichung, die ursprünglich für die Adsorption von Gasen an Festkörper abgeleitet worden ist, ist in Gleichung 10-1 wiedergegeben.

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad (10-1)$$

mit

$q_e$	Belegungsgrad(mg/g bzw. mmol/g)	$K$	Adsorptionsgleichgewichtskonstante
$x$	Sorbatmenge (mg bzw. mmol)		
$m$	Sorbensmenge (g)	$p$	Partialdruck (Pa)

Hierbei wurden folgende Annahmen getroffen:

- Sorbierte Teilchen verbleiben unbeweglich an ihrem Bindungsplatz.
- Die Oberfläche des Sorbens kann max. von einer monomolekularen Schicht bedeckt sein, d. h. jede Sorptionsstelle kann höchstens ein Teilchen aufnehmen.
- Zwischen den einzelnen sorbierten Teilchen wirken keine Kräfte; die Sorbensoberfläche ist homogen und weist an allen Stellen die gleiche Aktivität auf.
- Die Sorptionswärme ist konstant und unabhängig vom Belegungsgrad.
- Zwischen den sorbierten Teilchen und jenen im umgebenden Medium besteht ein Gleichgewicht.

Obwohl in realen Systemen, wie dem hier betrachteten Fall der wasserlöslichen Polymere, niemals alle Anforderungen erfüllt sind, wird dieses theoretische Modell zur Ermittlung maximaler Belegungskapazitäten herangezogen <sup>[159 - 161]</sup>.

Zur besseren Beschreibung des untersuchten Systems kann die Langmuir-Gleichung wie folgt umformuliert werden.

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{k_1 \cdot C}{C + k_2} \quad (10-2)$$

$q_e$	Belegungsgrad	$C$	Gleichgewichtskonzentration der in der Lösung verbliebenen Teilchen
$x$	Sorbatmenge (mg bzw. mmol)		
$m$	Sorbensmenge (g)	$k_1, k_2$	Langmuir-Konstanten

Im Fall von sehr niedrigen Konzentrationen ist  $C$  gegenüber der Langmuir-Konstanten  $k_2$  zu vernachlässigen und man erhält Gleichung 10-3.

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{k_1}{k_2} \cdot C \quad (10-3)$$

In diesem Konzentrationsbereich liegt ein linearer Zusammenhang zwischen dem Belegungsgrad und der Gleichgewichtskonzentration vor, wie er auch experimentell bestätigt wird. Damit beschreibt der Quotient  $k_1/k_2$  die Anfangssteigung der Isotherme.

Im Gegensatz dazu besteht bei sehr großen Gleichgewichtskonzentrationen keine Abhängigkeit mehr zwischen der Sorbatmenge und der Größe der Gleichgewichtskonzentration (vgl. Gleichung 10-4).

$$q_e = \frac{x}{m} = k_1 \quad (10-4)$$

Es ergibt sich für die Langmuir-Isotherme das typische Bild einer Sättigungskurve mit anfangs linearem Anstieg, gefolgt von einem Exponentialteil und einer asymptotischen Näherung an einen Maximalwert.

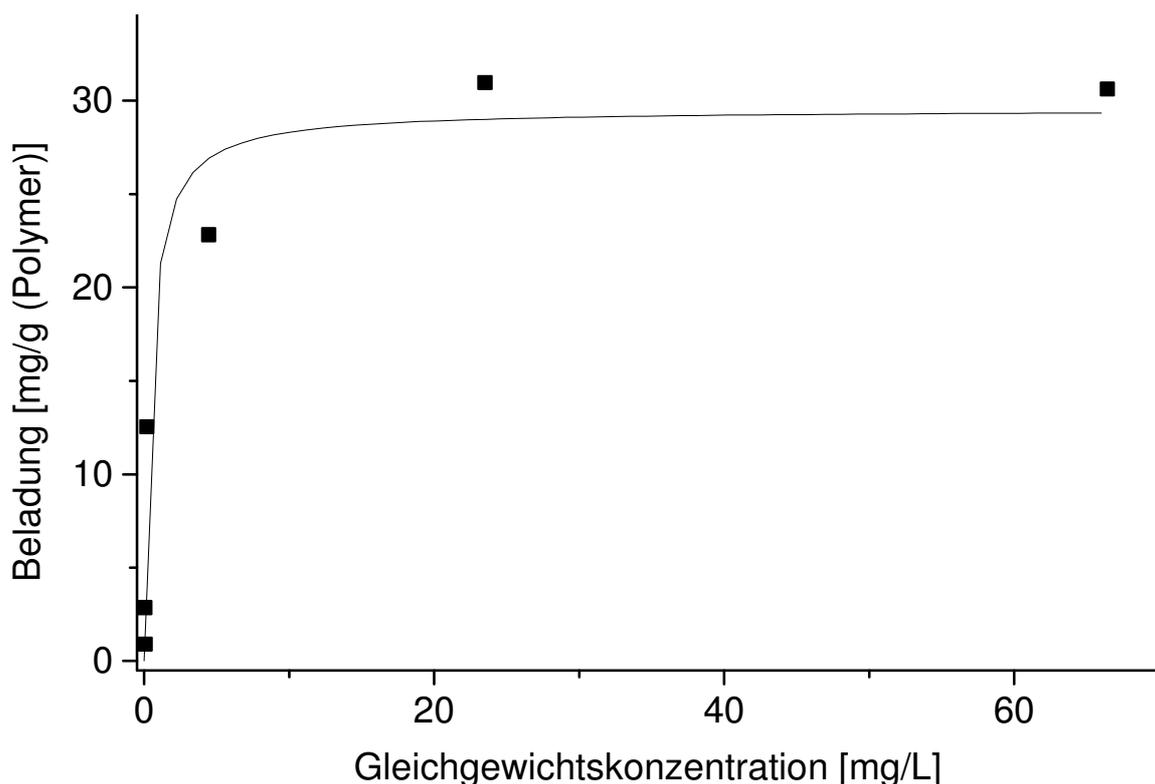
Die Langmuir-Konstante  $k_1$  gibt hierbei die maximale Sättigungskapazität wieder, während  $k_2$  ein Maß für die Affinität des Sorbats zum Sorbens darstellt. Sie gibt die Gleichgewichtskonzentration  $C$  an, die erforderlich ist, um die Hälfte sämtlicher Sorptionsstellen zu belegen. Dies wird deutlich, wenn in Gleichung 10-2  $k_1$  durch  $(x/m)_{\max}$  ersetzt wird und die Gleichgewichtskonstante  $C$  für  $q_e = (x/m)_{\max}/2$  berechnet wird.

$$\frac{\left(\frac{x}{m}\right)_{\max}}{2} = \frac{\left(\frac{x}{m}\right)_{\max} \cdot C}{C + k_2} \Rightarrow C = k_2 \quad (10-5)$$

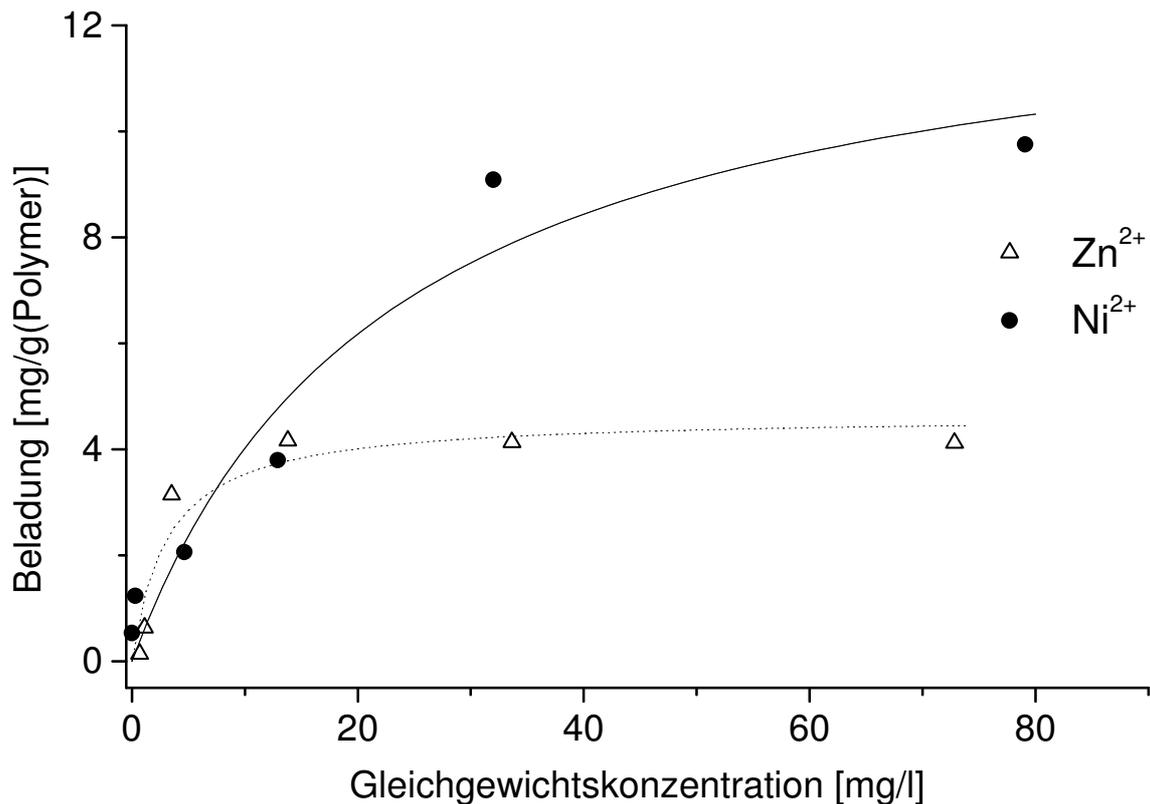
#### 9.1.6.2 Sorptionsisothermen von PEOXMOXEBT

Zur Aufnahme der Sorptionsisothermen wurden Experimente analog zu den in Kap. 8.3 beschriebenen Retentionsversuchen durchgeführt. Die Konzentrationen der Metallionen wurden hingegen im Bereich von 0,5 mg/l bis zu ca. 80 mg/l variiert, während die pH-Werte der wässrigen Lösungen konstant gehalten wurden. Letztere

wurden so gewählt, dass auch bei hohen Metallkonzentrationen keine Metallhydroxide anfielen. Die Polymerkonzentration war in allen Versuchen 1 g/l. Als Metallionen wurden exemplarisch  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  ausgewählt, da sich diese, wie in Kapitel 9.1.5 bereits ausführlich dargestellt, in den Stabilitäten der jeweiligen Polymerkomplexe erheblich unterscheiden. Die Metallkonzentrationen in den von Filtrat und Reaktorlösung entnommenen Proben wurden mittels Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Filtratkonzentration entspricht hierbei der Gleichgewichtskonzentration, während die Sättigungskonzentration sich aus der Differenz der Metallionenkonzentrationen in Retentat- und Filtratlösungen ergeben. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit Hilfe des im vorherigen Kapitel beschriebenen Sorptionsmodells nach Langmuir. In den folgenden Abbildungen sind sowohl die Messdaten als auch die durch Anwendung der Modellgleichung 10-2 gewonnenen Graphen wiedergegeben.



**Abb. 9-10 :** Sorptionsisotherme von  $\text{Cu}^{2+}$  an PEOXMOXEBT nach Langmuir bei pH 5,6 (Polymerkonz.: 1 g/l; Membran: Polysulfon 10 kD; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).



**Abb. 9-11 :** Sorptionsisotherme von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  an PEOXMOXEPT nach Langmuir bei pH 7 (Polymerkonz.: 1 g/l; Membran: Polysulfon 10 kD; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

Wie aus den Abbildungen deutlich wird, zeigen die experimentellen Daten sowie die aus diesen bestimmten Langmuir-Isothermen im Fall von Kupfer und Zink Sättigungsverhalten, während bei der Sorption von Nickel noch kein Plateauzustand erreicht wird. Ebenso wird im niedrigen Konzentrationsbereich Nickel schlechter gebunden als die beiden anderen Schwermetallionen, was sich in einer kleineren Anfangssteigung der Sorptionsisotherme ausdrückt. Ursache hierfür ist wohl die geringe Wechselwirkung der Benzoylthioharnstoffgruppen mit den Nickelionen. Wie in Kapitel 9.1.5 bereits diskutiert, wird  $\text{Ni}^{2+}$  vielmehr durch die Amidfunktionen im Basispolymer komplexiert.

In Tab. 9-1 sind die Langmuir-Konstanten der drei Metallionen angegeben, die mit Gleichung 10-2 berechnet wurden.

**Tab. 9-1 :** *Ermittelte Langmuir-Konstanten für das Polymer PEOXMOXEBT und die Metallionen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ .*

Metallion	pH-Wert	$k_1$		$k_2$	
		$[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$	$[\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}]$	$[\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}]$	$[\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}]$
$\text{Cu}^{2+}$	5,6	29,54	465	0,43	7
$\text{Ni}^{2+}$	7,0	13,31	227	2,31	39
$\text{Zn}^{2+}$	7,0	4,63	71	3,14	48

Erwartungsgemäß spiegeln die für die drei Schwermetalle erhaltenen maximalen Beladungskapazitäten ( $k_1$ -Werte) die Stabilitätsabfolge der einzelnen Polymerkomplexe wider. So ist die maximale Sättigungskapazität von PEOXMOXEBT für Kupfer am größten, während für Nickel und Zink eine wesentlich geringere Maximalbeladung beobachtet wird. Nimmt man die aus der Elementaranalyse berechnete Ligandbeladung von  $970 \mu\text{mol/g}$  als maximal erzielbar an, so liegen die tatsächlichen Beladungskapazitäten der einzelnen Metallionen deutlich unterhalb dieser theoretisch möglichen. Jedoch konnten in den wässrigen Lösungen nicht die für eine optimale Schwermetallsorption notwendigen pH-Werte eingestellt werden, da unter diesen Bedingungen sich vor allem bei hohen Metallionenkonzentrationen die jeweiligen Metallhydroxide bilden würden.

Betrachtet man die  $k_2$ -Werte, die mit den Gleichgewichtskonzentrationen bei halbmaximalen Beladungen gleichzusetzen sind, so lässt sich auch hier der gleiche Trend wie bei den Maximalbeladungen feststellen. Mit sinkender Stabilität der jeweiligen Schwermetallkomplexe steigt die Konzentration der in Lösung verbleibenden Metallionen deutlich an.

### 9.1.7 Einfluss von Begleitstoffen auf die Sorption von PEOXMOXEBT

Abwässer aus der metallverarbeitenden Industrie oder der Galvano- und Leiterplattentechnik enthalten allerdings nicht nur die zu entfernenden Schwermetallspezies, sondern auch andere Wasserinhaltsstoffe natürlichen Ursprungs wie Alkali- und Erdalkalimetallionen. Häufig werden den wässrigen Spül- oder Prozesslösungen eine Fülle von niedermolekularen organischen Hilfsstoffen zugesetzt, um Metalle zu lösen (Entmetallisierungsbäder), Metallionen in Lösung zu halten, Härtebildner zu binden oder Metallionenkonzentrationen für bestimmte Prozesse sehr klein und konstant zu halten. Andere Komplexbildner besitzen wiederum dispergierende Eigenschaften. Z. B. kondensierte Phosphate verändern die elektrochemische Beschaffenheit von Metallsalzlösungen, um die Metallabscheidung in Galvanisierbädern zu verbessern.

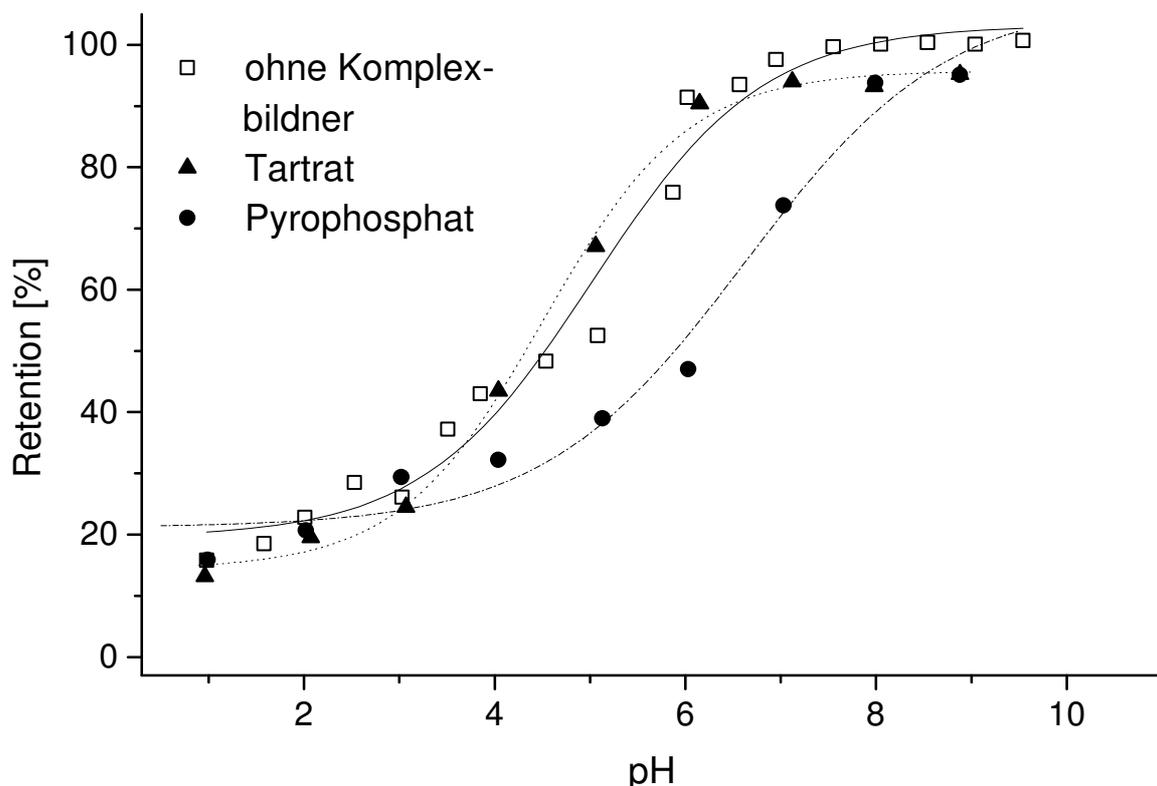
Bei der Entfernung und Rückgewinnung der Schwermetallionen aus den zurückbleibenden Prozessabwässern und -lösungen bringt jedoch die Anwesenheit komplexierender Hilfsreagenzien häufig Probleme mit sich. Denn hier wirken die im Prozess erwünschten Eigenschaften der Abtrennbarkeit der Metalle entgegen. Die Hilfsstoffe treten somit in Konkurrenz zum sorbierenden Polymer und erschweren mit wachsender Stabilität der jeweiligen Komplexverbindungen deutlich die selektive und effektive Abtrennung der freien Metallionen. So unterdrücken beispielsweise Nitrioltriessigsäure und Zitronensäure vollständig die Reaktion von Polyacrylsäure mit Nickelionen<sup>[97]</sup>.

Niedermolekulare komplexierende Hilfsstoffe können aber auch den gegenteiligen Effekt, nämlich die Verbesserung der Metallretentionen hervorrufen<sup>[51, 162]</sup>. So nimmt z. B. die Rückhaltefähigkeit von Kupfer durch Polyacrylsäure in Gegenwart von Ammoniak von 75 % auf 96 % zu<sup>[163]</sup>. Ähnlich verhält es sich auch mit verzweigtem Polyethylenimin (BPEI), das nach Zusatz von Bernsteinsäure sowohl Kupfer als auch Nickel um mehr als 20 % besser zurückhält<sup>[164]</sup>. Selbst negativ geladene EDTA- bzw. NTA-Komplexe der Metalle Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink können in Verbindung mit BPEI unterhalb von pH 4 zu mindestens 80 % durch Anwendung der Ultrafiltration abgetrennt werden<sup>[53]</sup>. Ursache für diese als „synergistische Effekte“ bezeichneten Phänomene ist meist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen Metallkomplexen und Polymeren<sup>[53]</sup>. Daneben wird in der Literatur die Bildung von Mischkomplexen, in denen ein oder mehr komplexbil-

dende Gruppen der polymeren Sorbentien durch niedermolekulare Ligandsysteme ersetzt werden, als Erklärung für diese Retentionseffekte diskutiert <sup>[51]</sup>.

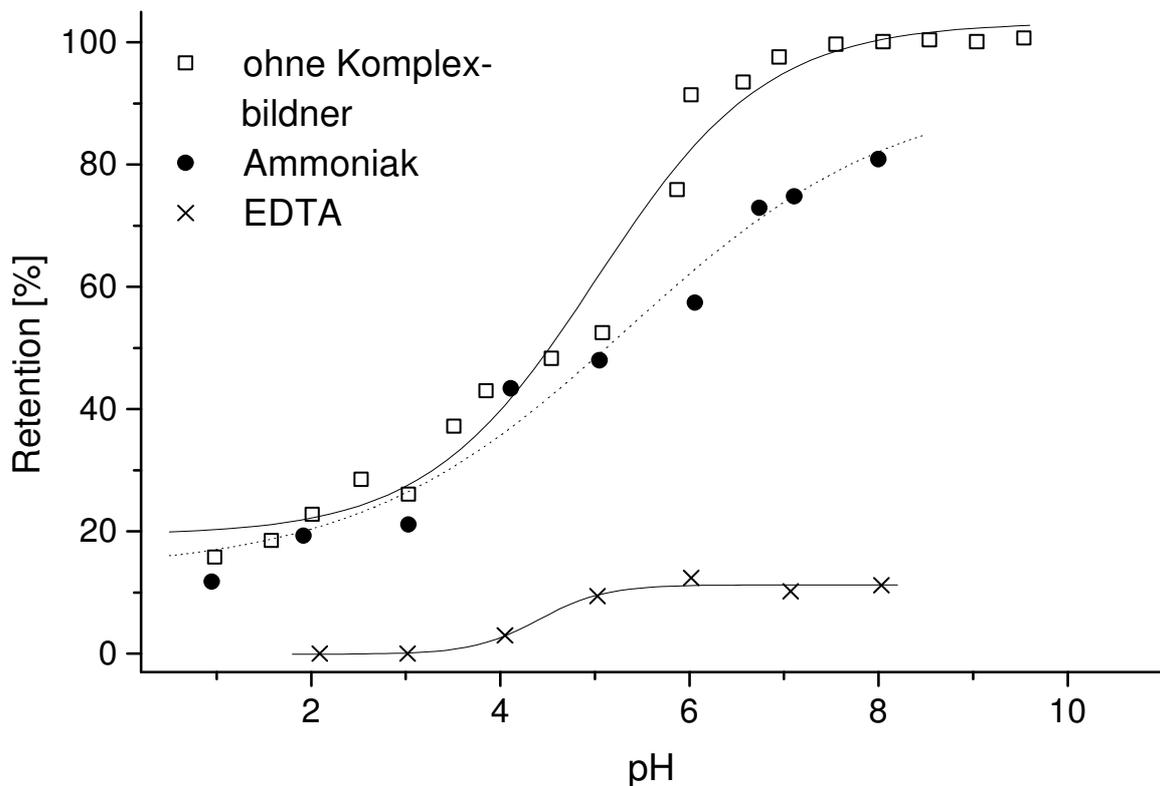
In dieser Arbeit wurde zunächst die Wirkung von Ammoniak, Tartrat, Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA) und Pyrophosphat als konkurrierende Komplexbildner auf die Aufnahme der Metallionen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  durch das Polymer PEOXMOXEBT untersucht. Die Versuche wurden analog zu der in Abschnitt 8.3 beschriebenen Art und Weise ausgeführt. Vor Zugabe des getrockneten polymeren Liganden PEOXMOXEBT wurde die Metallsalzlösung mit dem niedermolekularen Komplexbildner in einem annähernd 60-fachen molaren Überschuss versetzt und nach Alkalisieren der Lösung auf pH 9 etwa 10 min gerührt.

In den folgenden Abbildungen sind nun die nach Gleichung 5-1 berechneten Retentionswerte der Kupferionen gegen den pH-Wert der wässrigen Lösungen aufgetragen.



**Abb. 9-12 :** Retentionsverhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  in Gegenwart von Tartrat und Pyrophosphat (Chelatogen: PEOXMOXEBT (0,5 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 10 mmol/l; Transmembrandruck: ~0,7 bar, Vol. (Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).

Abb. 9-12 zeigt, dass Tartrat weder die Sorption noch den Desorptionsprozess der Kupferionen merklich stört. So werden unterhalb pH 7 annähernd die gleichen Retentionswerte erhalten. Im basischen Bereich liegt jedoch ein geringfügiger Sorptionsverlust von 6 % vor. Ebenso wie Tartrat hemmt Pyrophosphat weder die  $\text{Cu}^{2+}$ -Bindung oberhalb von pH 8 noch die Freisetzung der Metallionen in saurer Lösung. Allerdings nimmt die Retention von Kupfer im pH-Bereich zwischen 4 und 8 deutlich ab. Hier liegt das Reaktionsgleichgewicht mehr auf der Seite der Edukte.

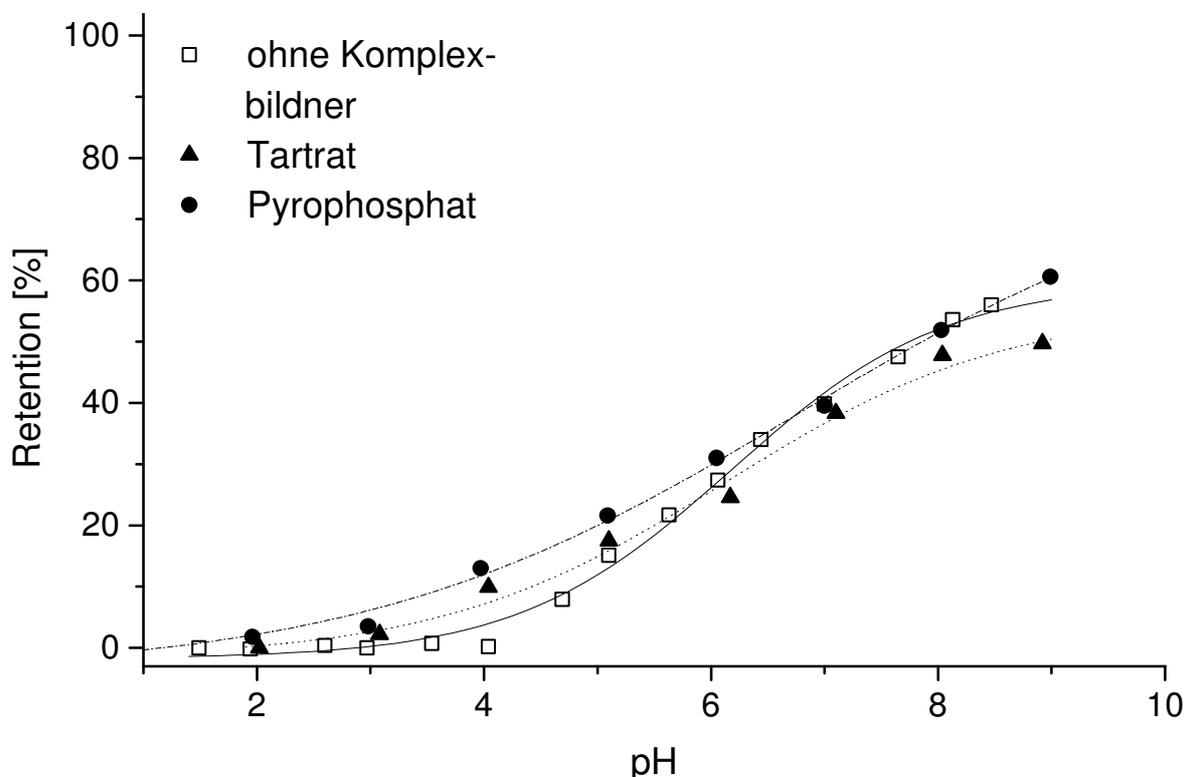


**Abb. 9-13 :** Retentionsverhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  in Gegenwart von Ammoniak und EDTA (Chelator: PEOXMOXEBT (0,5 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 10 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).

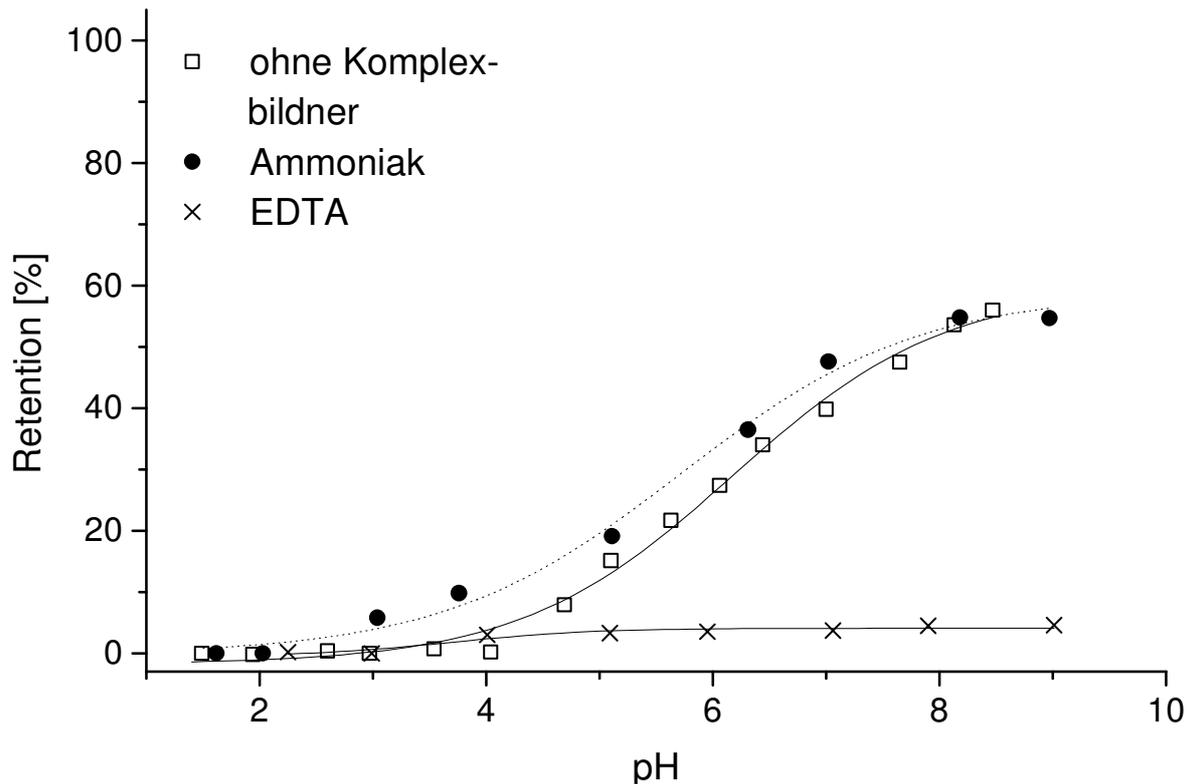
Erwartungsgemäß kann das Kupfer kaum aus den sehr stabilen, negativ geladenen EDTA-Komplexen durch Umkomplexierung an das polymere Sorbens gebunden werden. Im Bereich oberhalb von pH 5 gelingt es allerdings, ca. 10 % der Metallionen zurückzuhalten, während im sauren Milieu infolge fehlender kationischer funktioneller Gruppen innerhalb der Polymerstränge alle EDTA-Chelate die Membranporen passieren können. Auch in Anwesenheit von Ammoniak ist oberhalb pH 6 keine

vollständige Bindung von Kupfer möglich. Hier verschlechtern sich die Retentionswerte um bis zu 20 %. Demnach lassen sich nicht in allen Kupfer-Komplexen die Ammoniak-Liganden durch die chelatbildenden Polymerfunktionen verdrängen. In Lösungen mit  $\text{pH} < 2$  tritt dieser Sorptionsverlust jedoch aufgrund der Protonierung der Ammoniak-Moleküle und der hieraus resultierenden Destabilisierung der Amin-Komplexe nicht mehr auf.

Abb. 9-14 und Abb. 9-15 zeigen den Einfluss der verschiedenen niedermolekularen Komplexbildner auf die Sorption der Nickelionen durch PEOXMOXEBT.



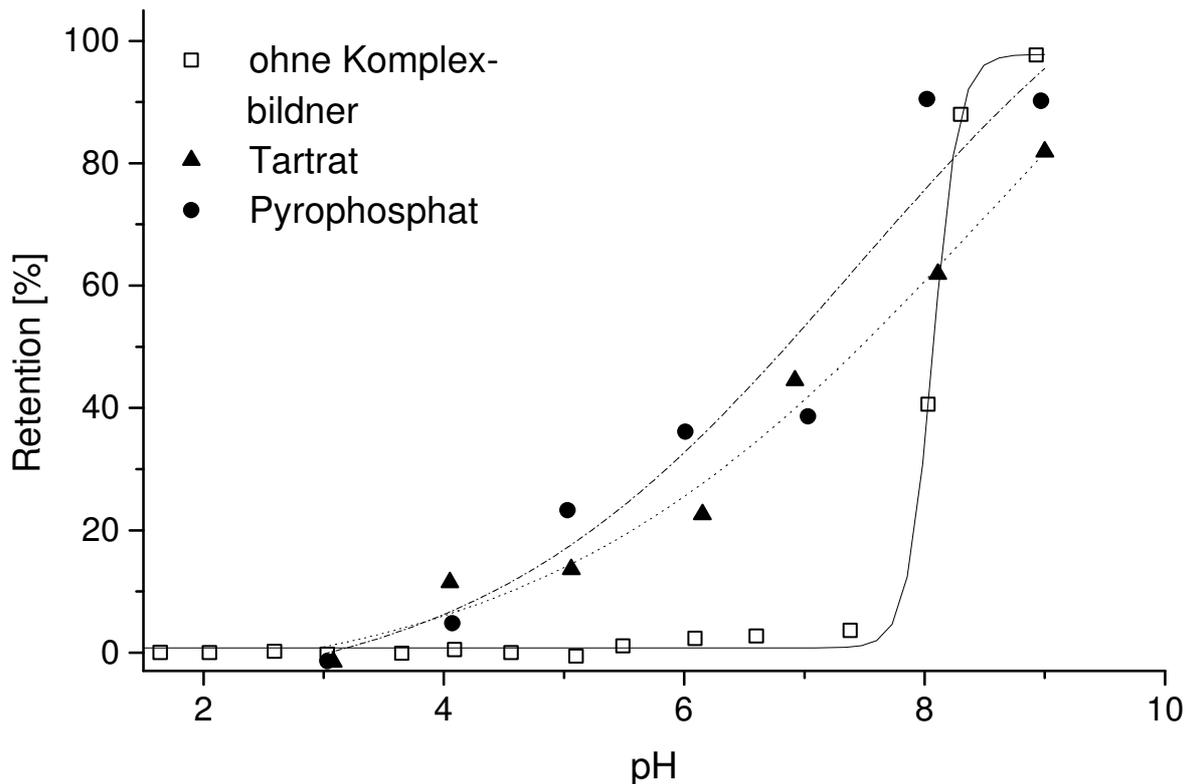
**Abb. 9-14 :** Retentionsverhalten von  $\text{Ni}^{2+}$  in Gegenwart von Tartrat und Pyrophosphat (Chelatogen: PEOXMOXEBT (0,5 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 10 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).



**Abb. 9-15 :** Retentionsverhalten von  $\text{Ni}^{2+}$  in Gegenwart von Ammoniak und EDTA (Chelator: PEOXMOXEBT (0,5 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 10 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).

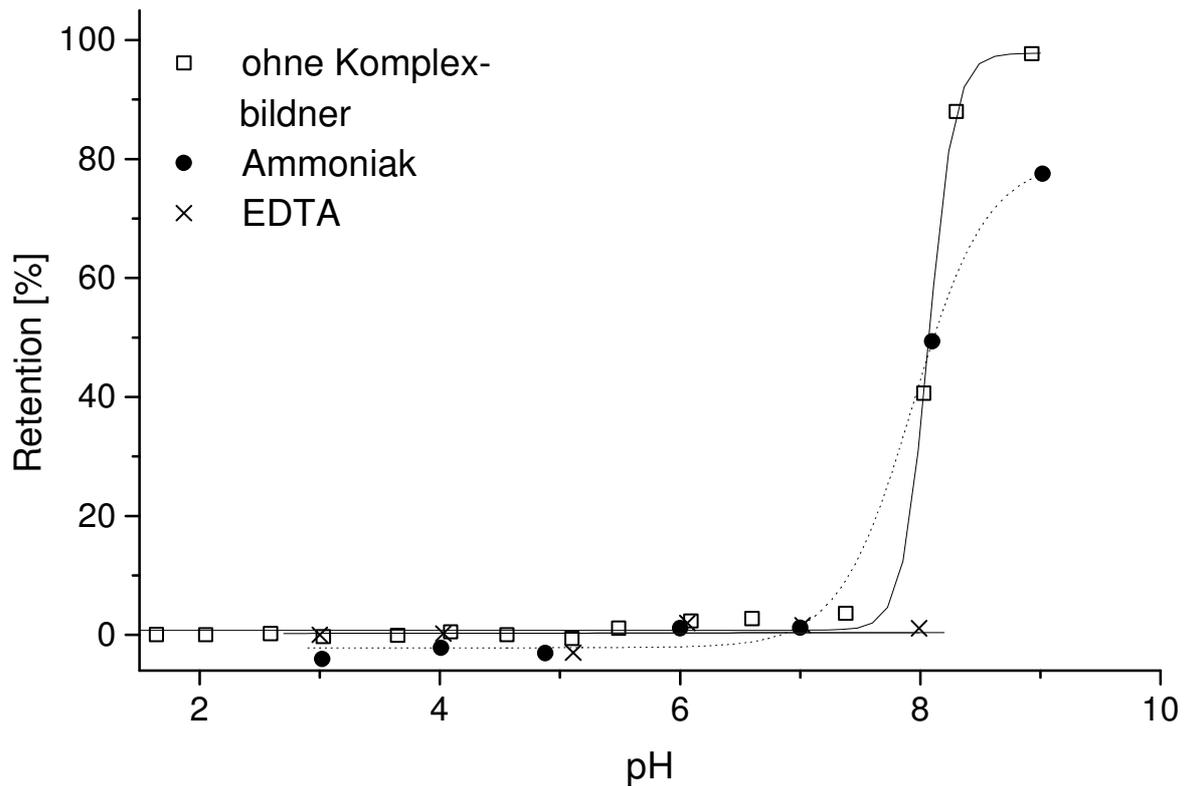
Wie den beiden Abbildungen zu entnehmen ist, üben Pyrophosphat, Tartrat und Ammoniak keinen signifikanten Einfluss auf die Bindung der Nickelionen durch PEOXMOXEBT aus. Aus diesem Grunde werden annähernd die gleichen Rückhaltefähigkeiten beobachtet. Indessen unterbindet EDTA die Bindung der Nickelionen an PEOXMOXEBT vollständig.

Die in Gegenwart der verschiedenen Donorliganden erzielbaren Retentionen von Zink sind in Abb. 9-16 und Abb. 9-17 den Werten in komplexbildnerhaltigen wässrigen Lösungen gegenübergestellt.



**Abb. 9-16 :** Retentionsverhalten von  $Zn^{2+}$  in Gegenwart von Tartrat und Pyrophosphat (Chelatogen: PEOXMOXEBT (0,5 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 10 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).

In schwach alkalischer Lösung nehmen die Retentionswerte im Fall von Pyrophosphat um ca. 10 % und im Fall von Tartrat um ca. 18 % ab. Sehr auffällig gegenüber der Sorption in komplexbildnerfreier Lösung verhält sich die Bindung der Zinkionen an PEOXMOXEBT im Bereich zwischen pH 3 und 7,5. Hier verschiebt sich das Gleichgewicht der gesamten Komplexbildungsreaktion so weit auf die Seite der Polymerkomplexe, dass die Metallionen wesentlich besser zurückgehalten werden und entsprechend deutlich verzögert freigesetzt werden. Als mögliche Ursache für diese Sorptionsänderung lässt sich die Bildung von Mischkomplexen anführen, die eine bessere Rückhaltefähigkeit besitzen als die PEOXMOXEBT/Zn-Komplexe. Die vollständige Desorption der Zinkionen gelingt erst bei pH 3.



**Abb. 9-17 :** Retentionsverhalten von  $Zn^{2+}$  in Gegenwart von Ammoniak und EDTA (Chelator: PEOXMOXEBT (0,5 g/l); Membran: Polysulfon 10 kD; Metallkonz.: 0,167 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 10 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol. (Lösung): 600 ml; Temp.: 20 °C).

Wie zu erwarten, können auch die Zinkionen nicht aus den sehr stabilen EDTA-Chelaten umkomplexiert und an das polymere Sorbens gebunden werden. In ammoniakalischer Lösung hingegen beobachtet man bei pH 9 in Analogie zur  $Cu^{2+}$ -Sorption einen Sorptionsverlust um ca. 20 %. Jedoch wird die Desorption der Zinkionen durch die Ammoniak-Moleküle kaum behindert. Alle Metallionen lassen sich bereits bei pH 7 vom Polymer freisetzen.

### 9.1.8 Zusammenfassung

Im Sinne der polymer-analogen Derivatisierung gelang es, Benzoylthioharnstofffunktionen in verschiedene Poly-(2-alkyl-2-oxazolin)derivate einzuführen.

Hierzu wurde zunächst ein an beiden Enden mit Piperazin funktionalisiertes Poly(2-methyl-2-oxazolin) mit Benzoylisothiocyanat umgesetzt. Das hierbei erhaltene Sorbensmaterial löst sich ausgezeichnet in Wasser und bildet mit Kupfer das für Acylthioharnstoffe charakteristische olivgrüne Chelat. Weitere Untersuchungen wurden jedoch wegen des zu geringen Gehalts an Benzoylthioharnstoffeinheiten im Polymerelement nicht durchgeführt.

Die alternativ verfolgte Einführung von Benzoylthioharnstoffgruppen in partiell hydrolysierte Poly(2-ethyl-oxazolin)-*block*-poly(2-methyl-2-oxazoline) führte zu höher funktionalisierten, selektiv komplexierenden Endprodukten. Für sämtliche Sorptionsuntersuchungen wurde ein Poly[2-ethyl-2-oxazolin-co-2-methyl-2-oxazolin-co-1-ethylen-3-benzoylthioharnstoff]-Derivat (PEOXMOXEBT) verwendet, das eine Ligandbelegung von 0,97 mmol/g besaß. Höhere Funktionalisierungsgrade können durchaus auf gleiche Weise erzielt werden, jedoch nimmt die Wasserlöslichkeit der hierbei erhaltenen Produkte infolge der Hydrophobie der Benzoylthioharnstofffunktionalitäten beträchtlich ab.

Das PEOXMOXEBT-Material komplexiert die toxikologisch relevanten Schwermetallionen, während es gegenüber ubiquitären Metallionen wie Kalium, Calcium und Eisen keine Bindungsaffinität aufweist. Neben dem thiophilen Quecksilber, das im stark sauren Bereich nahezu quantitativ zurückgehalten wird, bildet es erwartungsgemäß mit Kupfer den stabilsten Komplex. Im Bereich von pH 5 - 7 kann Kupfer selektiv von Zink und Blei getrennt werden. Ebenso lassen sich Blei oberhalb von pH 6 und Zink oberhalb pH 8 durch das Benzoylthioharnstoffderivat quantitativ entfernen. Im Falle von Zink werden die Metallionen bereits durch geringfügiges Ansäuern der Lösung auf pH 7,5 aus den Komplexen freigesetzt. Eine Trennung von Blei und Zink ist dadurch sehr leicht möglich. Deutlich unterscheidet sich jedoch das Retentionsverhalten von Nickel und Cadmium von denen der anderen Schwermetalle. So weisen die ermittelten Sorptionskurven im alkalischen Bereich kleinere Retentionswerte und geringere Steigungen auf. Im Gegensatz dazu wird das Kobalt im höheren pH-Bereich zu etwa 90 % zurückgehalten. Allerdings lassen sich auch im stark

sauren pH-Bereich nicht alle  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen vollständig vom Polymer lösen, weshalb eine quantitative Trennung von anderen Schwermetallionen unmöglich ist.

Die meisten an das Polymer gebundenen Metallionen konnten durch Behandlung mit Mineralsäuren vom Sorbens gelöst werden. Im Falle von Quecksilber ist hingegen eine salzsaure Thioharnstoff-Lösung für die Desorption erforderlich.

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des PEOXMOXEBT-Sorbens wurden die maximalen Beladungskapazitäten exemplarisch für einige Metallionen nach dem Langmuir-Verfahren bestimmt. Für Kupfer beträgt die Sättigungskapazität bei pH 5,6 29,54 mg/g, während bei pH 7 maximal 13,31 mg Nickel bzw. 4,63 mg Zink pro g Sorbens aufgenommen werden können.

Ferner wurde der Einfluss verschiedener niedermolekularer Komplexbildner, die in industriellen Abwässern enthalten sein können, auf das Sorptionsverhalten von PEOXMOXEBT untersucht. Für diese Tests wurden Ammoniak, Tartrat, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Pyrophosphat als konkurrierende Komplexbildner und exemplarisch Kupfer, Nickel und Zink als Metallionen ausgewählt. Hierbei zeigte sich, dass die Sorption von Kupfer in Anwesenheit von Ammoniak bei pH-Werten  $> 5$  deutlich abnimmt, während Pyrophosphat die Bindung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen an das Polychelatogen nur im Bereich zwischen pH 4 und 8 hemmt. Im Gegensatz dazu übt Tartrat keinen nennenswerten Einfluss auf die Kupferaufnahme aus. Im Fall von Zink nehmen die Retentionswerte im schwach alkalischen Milieu durch Pyrophosphat bzw. Tartrat ein wenig ab. Überraschenderweise verbessern sie sich allerdings deutlich im Bereich zwischen pH 3 und 7,5. In ammoniakalischer Lösung hingegen ist bei pH 9 in Analogie zu Kupfer ein Sorptionsverlust festzustellen. Im Vergleich zu den anderen beiden Schwermetallionen wird die Komplexierung der Nickelionen an PEOXMOXEBT durch keinen der drei Komplexbildner gestört. Erwartungsgemäß ließ sich EDTA nur in geringem Maße vom polymeren Sorbens nur in geringem Maße aus den jeweiligen stabilen Metallchelaten verdrängen.

## 9.2 **Benzoylthioharnstoff-modifizierte Polyethylenglykol-Copolymere**

### 9.2.1 *Darstellung geeigneter Polyethylenglykol-block-polyethylenimine und ihre Derivatisierung*

Einen weiteren grundsätzlichen Zugang zu Benzoylthioharnstoff-modifizierten Polymeren stellt die Reaktion von Benzoylisothiocyanat mit aminfunktionalisierten Polyethylenglykolen dar. Polyethylenglykole (PEG) mit der sich wiederholenden Struktureinheit  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$  sind in einer Vielzahl unterschiedlicher Molekulargewichte kostengünstig im Handel erhältlich. Sie lösen sich hervorragend sowohl in polaren organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser. Die Wechselwirkung zwischen diesen Polymeren und Metallionen wird in entscheidendem Maße durch das jeweilige Lösungsmittel geprägt. So sind in diversen organischen Solventien zahlreiche PEG-stabilisierte Metallchelate zugänglich <sup>[165]</sup>, während jedoch in Wasser die Wechselwirkung zwischen den Metallionen und den Sauerstoffatomen in den ungeladenen Polyethylenglykolsträngen vernachlässigbar gering ist <sup>[51, 166]</sup>. An beiden terminalen Alkoholgruppen können zahlreiche recht unterschiedliche funktionelle Gruppen eingeführt werden, über die sich auch unter anderem weitere Oligo- oder Polymerketten durch Pfropfpolymerisationen anknüpfen lassen <sup>[167-169]</sup>.

Zur Einführung der Benzoylthioharnstoffliganden bedarf es wie in den anderen beschriebenen Fällen geeigneter Aminfunktionen, die zunächst durch Anknüpfung entsprechender Bausteine in die PEG-Moleküle eingebracht werden müssen. Als Aminkomponente bieten sich aufgrund ihrer linearen Struktur und des hohen Gehalts an sekundären Amingruppen unverzweigte Oligo- bzw. Polyethylenimine an.

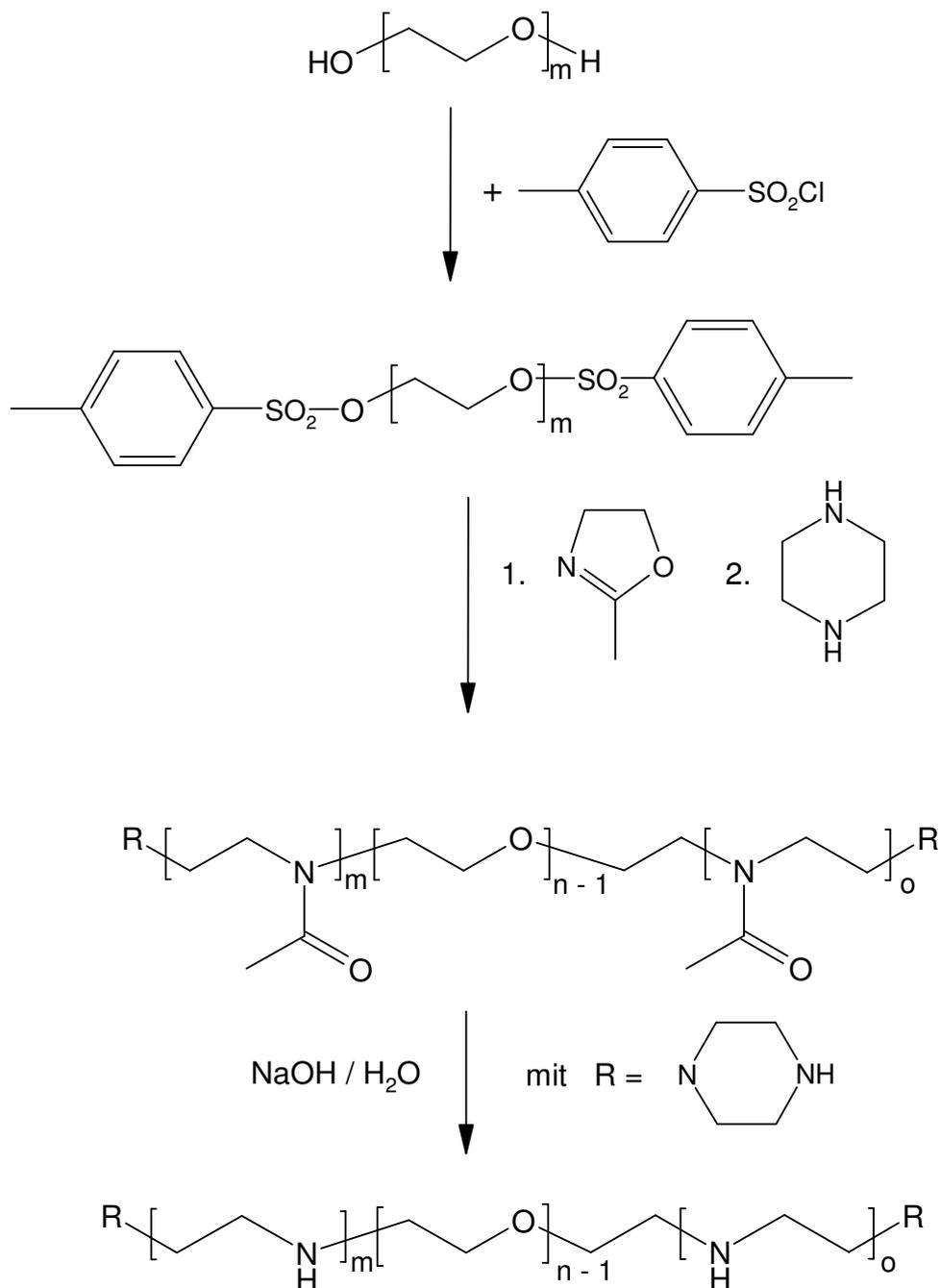
Die Anbindung der Polyethyleniminketten an Polyethylenglykolblöcke kann hierbei auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen :

1. Kationische Polymerisation von 2-Alkyl-2-Oxazolinen mit Polyethylenglykolinitiatoren bzw. funktionalisierten Polyethylenglykolen als Terminierungsreagenzien mit anschließender Verseifung der Poly(2-alkyl-2-oxazolin)blöcke zu Polyethylenimin.

2. Verknüpfung von kommerziell erhältlichen Oligo- bzw. Polyethyleniminen mit Polyethylenglykol durch geeignete Reaktionen.

Mit zunehmender Kettenlänge der PEG-Blöcke wird allerdings die Funktionalisierung zunehmend schwieriger, da infolge der in Lösung auftretenden Verknäuelung der Polymerstränge die endständigen Hydroxyfunktionen nicht so leicht zugänglich sind. Daher wurde in dieser Arbeit PEG-Polymere mit einer mittleren Molmasse  $M_n$  von 4 kD eingesetzt, um eine nahezu quantitative Derivatisierung zu erreichen.

Polyethylenglykol-*block*-polyethylenimin vom Typ BAB kann aus Polyethylenglykol-*block*-poly(2-methyl-2-oxazolin) gleichen Typs durch basische Hydrolyse dargestellt werden. Diese wiederum werden nach der in Kapitel 9.1 beschriebenen Weise durch kationische Polymerisation von 2-Oxazolinen mit PEG-Initiatormolekülen erhalten. Zur Initiierung der Polyreaktion haben sich bereits Ditosylate, Ditriflate, Chloroformate sowie Adipatderivate <sup>[170-173]</sup> des Polyethylenglykols bewährt. Letztere difunktionalisierte PEG-Moleküle sind allerdings aufgrund der Hydrolyseanfälligkeit der Esterbindungen, die die einzelnen Polymerblöcke miteinander verbinden, für eine Verseifungsreaktion ungeeignet. Daher wurde in dieser Arbeit der von Rivas et al. <sup>[174]</sup> eingeschlagene Syntheseweg (siehe Abb. 9-18) mit  $\alpha$ -Tosyl- $\omega$ -tosyloxypolyethylenglykol als Polymerisationsstarter verfolgt. Die Tosylierung der PEG-Moleküle erfolgt durch Reaktion mit Toluolsulfonsäurechlorid in Anwesenheit von Triethylamin und 2,4Dimethylpyridin <sup>[175]</sup>. Zur Terminierung der Polyreaktion wurde wiederum Piperazin verwendet, das ebenso durch Reaktion mit Benzoylthioisothiocyanat den entsprechenden Benzoylthioharnstoff bilden kann.

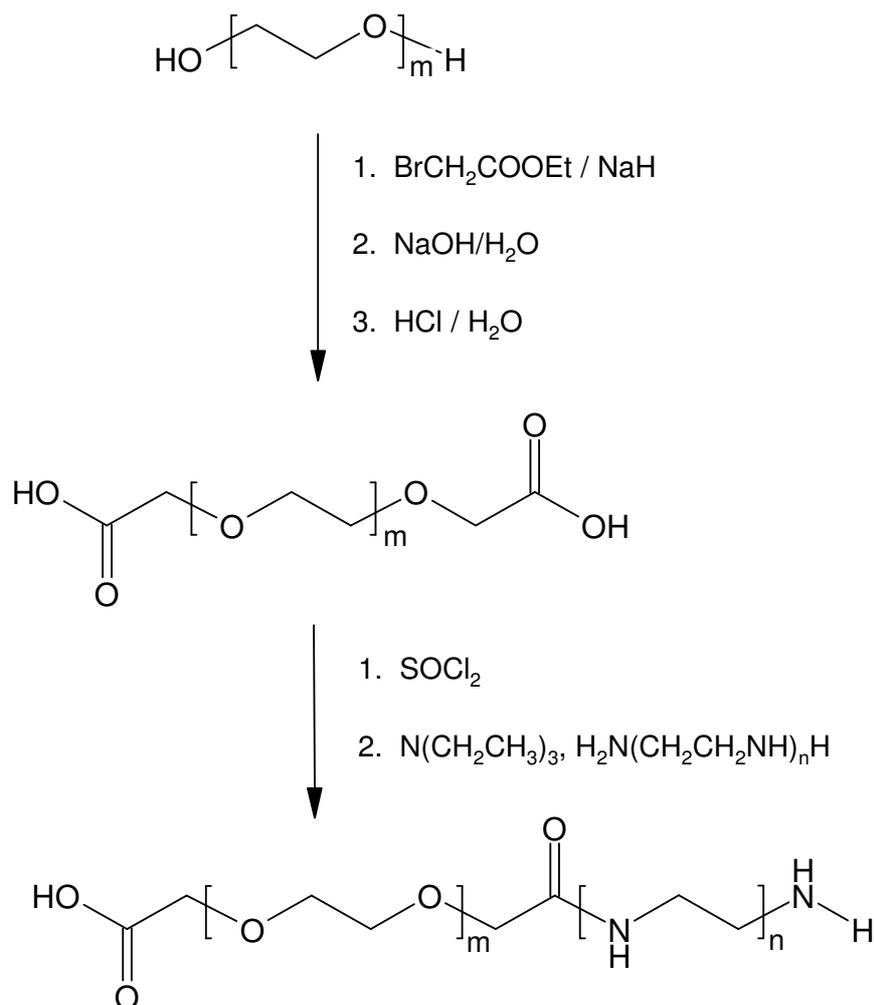


**Abb. 9-18 :** Darstellung von Polyethylenglykol-block-polyethylenimin vom Typ BAB.

Trotz eines stöchiometrisch günstigen Verhältnisses von PEG-Startmolekülen zu 2-Methyl-2-oxazolin wurde nach der Verseifung des Oxazolinblockpolymers 3,97 g eines PEI-Blockpolymers erhalten, das sich nicht mehr in Wasser löst. Die Ausbeute lag hierbei bei 25 %. Wie das vom isolierten Produkt aufgenommene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, ist der Anteil an linearem Polyethyleniminblöcken 10,5 fach größer als der hydrophile PEG-Teil. Die Initiierung der kationischen Polymerisation verläuft

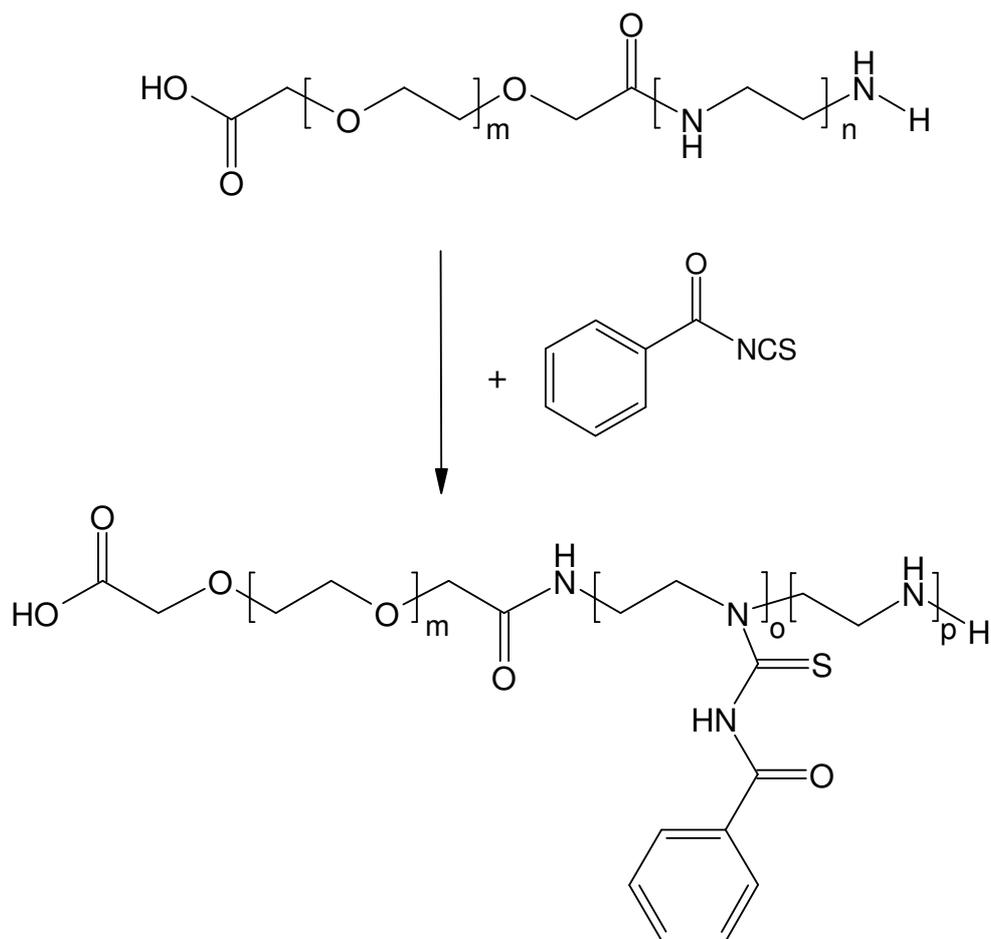
demnach langsamer als das Wachstum der Polymerketten. Zudem lösen nicht alle PEG-Tosylate die Polyreaktion des 2-Methyl-2-oxazolins aus. Eine wesentliche Verbesserung der Produkteigenschaften wurde auch nicht durch Wahl anderer Stöchiometrieverhältnisse erzielt. Vielmehr sank hierdurch die Produktausbeute.

Alternativ zu diesem Polymerisationsansatz wurden die gleichen Polyethylenglykol-Polymere mit dem Oligoethylenimin Tetraethylenpentamin (TEPA) nach einem von M. Sedlák et al. <sup>[176]</sup> beschriebenen Verfahren verknüpft. Hierzu wurde zunächst der Polyethylenglykoldi(carboxymethylether) durch Reaktion des nukleophilen PEG-Anions mit Bromessigsäureethylester und anschließender Verseifung der beiden Esterenden dargestellt. Gemäß den Signalverhältnissen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erfolgte die Einführung der Carboxymethylgruppe quantitativ. Im nächsten Schritt wurden nun die Carboxygruppen in klassischer Weise durch Reaktion mit Thionylchlorid in die entsprechenden Acylchloride überführt. Nach Entfernen des überschüssigen Thionylchlorids mit Toluol wurde die polymeren Säurechloride in trockenem Chloroform gelöst und zu einer Mischung aus Triethylamin und Tetraethylenpentamin in Chloroform zugetropft. Das Blockpolymer fiel hierbei bereits bei Raumtemperatur aus der Chloroform-Lösung aus. Die Anbindung der Aminmoleküle an das PEG kann sowohl über die terminalen als auch die internen Aminogruppen durch Ausbildung der entsprechenden Amidbindungen erfolgen. Der Einfachheit wegen ist in den Reaktionsgleichungen nur der erste Fall dargestellt. Eine Spezifizierung zwischen Anteilen sekundärer und tertiärer Amidgruppen ist über die Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums nicht möglich. Aus den Ergebnissen der vom Reaktionsprodukt angefertigten Elementaranalyse geht hervor, dass lediglich etwa 44,5 % der terminalen Carboxyfunktionen mit den Aminogruppen des Pentamins reagieren. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wird also nur ein TEPA-Molekül an einem PEG-Molekül fixiert.



**Abb. 9-19 :** Verknüpfung von Polyethylenglykol mit Tetraethylenpentamin (mit  $m = 90$ ;  $n = 4$ ).

In der nachfolgenden Reaktion der PEG-*b*-TEPA-Polymere mit Benzoylthioisocyanat wurden 74 % der noch zur Verfügung stehenden freien Aminfunktionen in den entsprechenden Benzoylthioharnstoff überführt. Die aus den Elementaranalysenwerten berechnete Ligandbelegung lag bei 0,63 mmol/g.

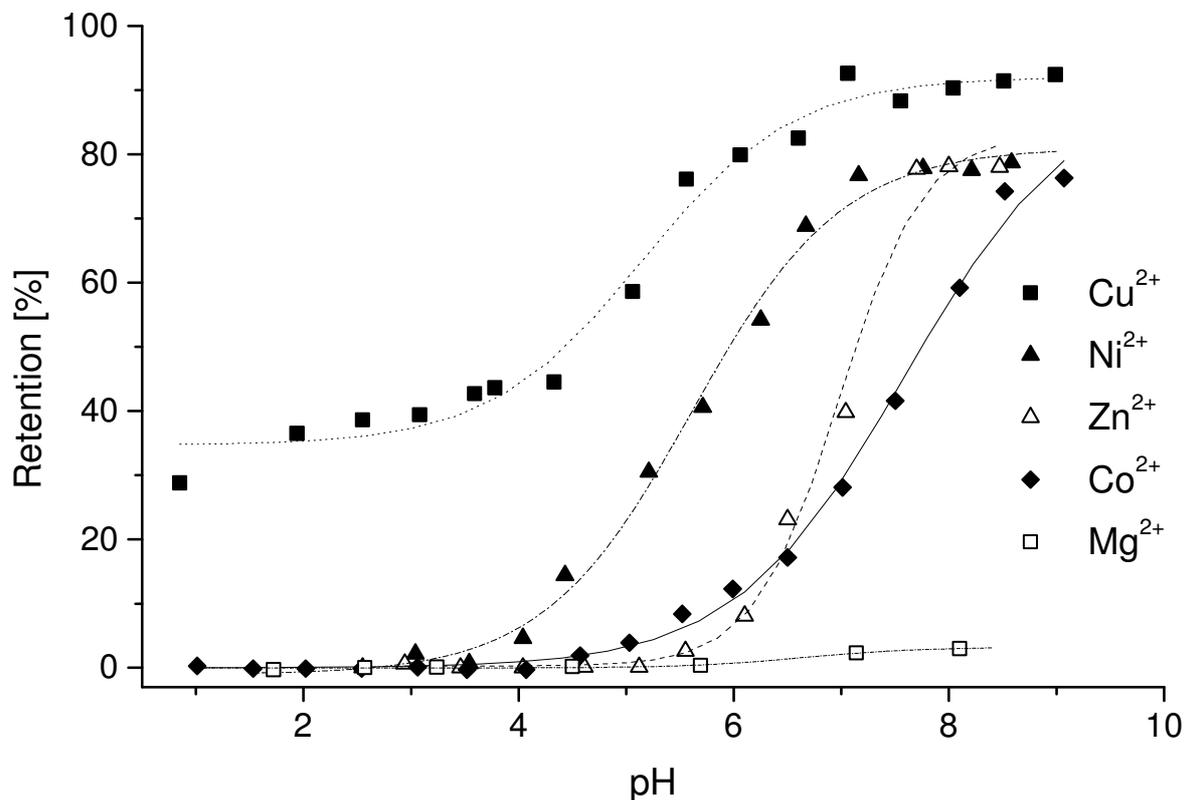


**Abb. 9-20 :** Reaktion der Blockpolymere PEG-block-PEI mit Benzoylthioharnstoff (mit  $m = 90$ ;  $n = 4$ ;  $o = 3$ ;  $p = 1$ ).

Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Benzoylthioharnstoff-modifizierten wasserlöslichen Polymeren PAAMPBDET und PEOXMOXEBT besitzt das Polymer PEGBT nur eine eingeschränkte Wasserlöslichkeit von ca. 2,5 g/l, die sich allerdings durch Verwendung eines längeren Polyethylenglykolblocks steigern ließe. Das Polymer chelatisiert, wie im nächsten Kapitel gezeigt, die in dieser Arbeit untersuchten Schwermetallionen.

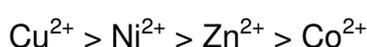
### 9.2.2 Bestimmung des Sorptionsverhaltens von PEGBT

Zur Bewertung des Komplexierungsverhaltens des nach Abschnitt 9.2.1 erhaltenen Polymers PEGBT wurden Retentionsstudien analog der in Kapitel 8.3 beschriebenen Weise durchgeführt. Als Indikatoren für die Metallion/Polymer-Wechselwirkung wurden hier Kobalt, Kupfer, Nickel und Zink ausgewählt, da sich die Stabilitäten der Acylthioharnstoffchelate dieser Metallionen erheblich voneinander unterscheiden. Zusätzlich wurde überprüft, ob Erdalkalimetallionen wie Magnesium durch das polymere Sorbensmaterial gebunden werden. Die experimentell ermittelten Retentionswerte und die daraus berechneten graphischen Näherungen sind in Abb. 9-21 wiedergegeben.



**Abb. 9-21 :** *pH-Abhängigkeit der Retention von Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> (Chelatogen: PEGBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz.: 0,100 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).*

Erwartungsgemäß lässt sich folgende mit der Stabilität der Acylthioharnstoffkomplexe (vgl. Kap. 7) korrelierende Bindungstendenz feststellen :



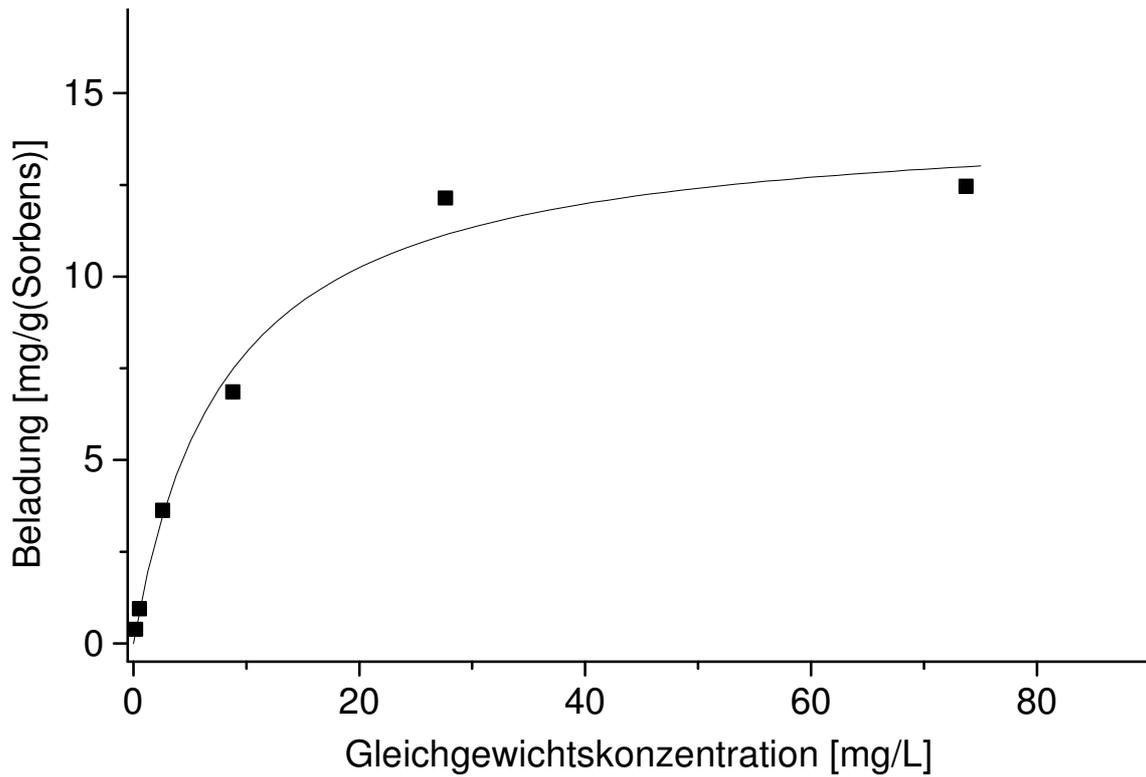
Im Unterschied zu den Sorptionskurven von PAAMPBDET und PEOXMOXEBT wird jedoch für alle hier untersuchten Metallionen keine vollständige Sorption beobachtet. So werden oberhalb von pH 7 max. 90 % der Kupferionen zurückgehalten, während die Retentionskoeffizienten der anderen Schwermetallionen ein Maximum von ca. 80 % erreichen. Als mögliche Ursache lässt sich die während der Komplexbildungsreaktion verstärkt auftretende Knäuelbildung des Polymerstrangs anführen. Aus sterischen Gründen stehen dann nicht alle Acylthioharnstoffgruppen in gleicher Weise für die in der Lösung anwesenden Metallionen zur Verfügung.

Zudem ist die Lage des Komplexbildungsgleichgewichts für sämtliche Schwermetallionen bis auf Zink nicht in einem engen pH-Bereich veränderbar, so dass für gewisse Metallpaare eine selektive Abtrennung unmöglich erscheint. Im Fall von Kobalt muss ein Sprung um mindestens 4 pH-Einheiten und bei Nickel um 3 pH-Einheiten erfolgen, um eine vollständige Desorption der komplexierten Ionen zu erreichen. Im Falle von Kupfer, das, wie schon erwähnt, unter den hier untersuchten Metallionen den stabilsten Benzoylthioharnstoffkomplex bildet, ist durch Verschiebung des pH-Werts auf 1 eine Desorption um lediglich 60 % möglich. Wendet man zur Regeneration des polymeren Sorbens jedoch Schwefelsäure der Konzentration 4 mol/l an, so werden sämtliche an das Polymer gebundene Metallionen freigesetzt. Aufgrund der hohen Stabilität des Kupferkomplexes ist auch eine Trennung der Metallionenpaare Kupfer/Zink bzw. Kupfer/Kobalt denkbar.

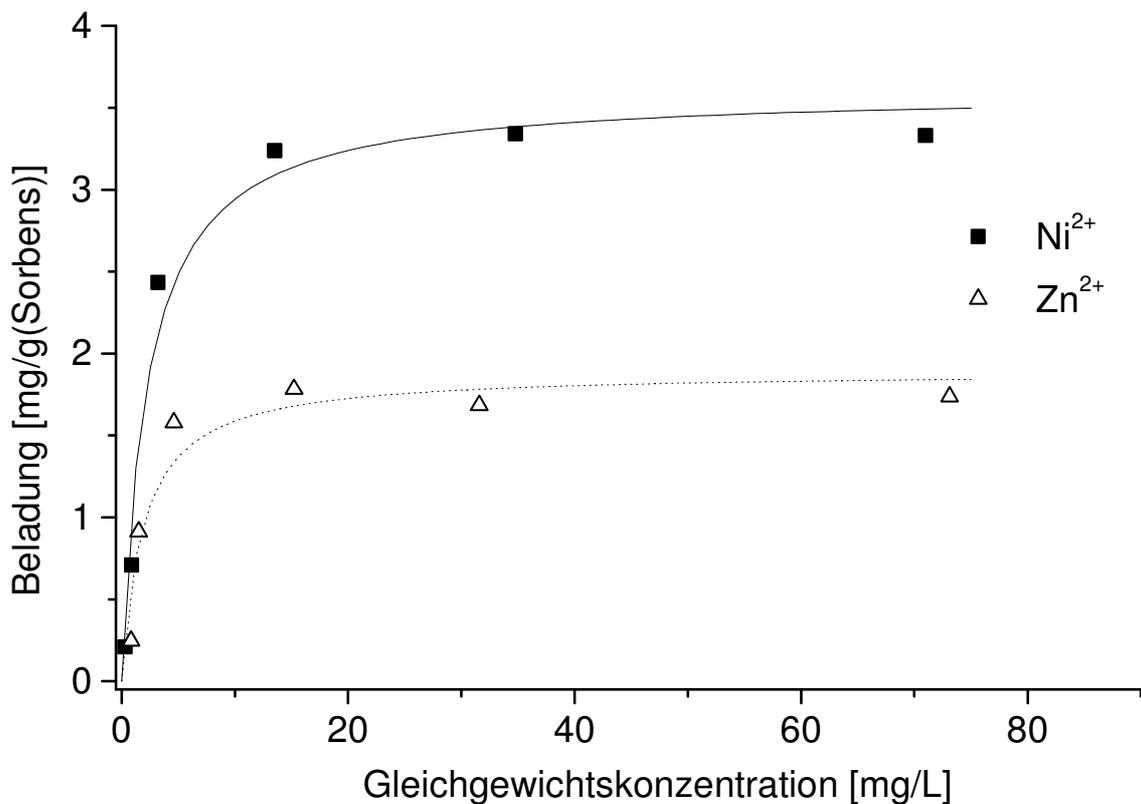
Wie das Beispiel Magnesium zeigt, werden Erdalkalimetallionen erwartungsgemäß durch das Acylthioharnstoffpolymer nicht komplexiert.

### 9.2.3 Bestimmung der Sorptionsisothermen von PEGBT

Zur Ermittlung der Sorptionsisothermen wurden Versuche analog Kapitel 9.1.6.2 durchgeführt. Als Metalle wurden wiederum Kupfer, Nickel und Zink ausgewählt, um eine Vergleichbarkeit mit den für das Benzoylthioharnstoff-modifizierte PEOXMOXEBT erhaltenen maximalen Beladungswerten zu ermöglichen. In den folgenden Abbildungen sind die Messdaten sowie die aus diesen berechneten Langmuir-Isothermen dargestellt.



**Abb. 9-22 :** Sorptionisotherme von  $\text{Cu}^{2+}$  an PEGBT nach Langmuir bei pH 5,6 (Chelatogen: PEGBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Transmembrandruck:  $\sim 0,7$  bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).



**Abb. 9-23 :** Sorptionisotherme von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  an PEGBT nach Langmuir bei pH 7 (Chelatogen: PEGBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Transmembrandruck:  $\sim 0,7$  bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

Sämtliche Sorptionsisothermen weisen maximale Sättigungswerte auf, die allerdings deutlich unter den für PEOXMOXEBT ermittelten liegen (vgl. dazu auch die in Tab. 9-1 und Tab. 9-2 aufgeführten Langmuir-Konstanten). Im Bereich geringer Konzentrationen ist zudem für Nickel und Zink ein steiler Kurvenverlauf festzustellen, während die Sorptionsisotherme für Kupfer vergleichsweise flach verläuft.

**Tab. 9-2:** *Ermittelte Langmuir-Konstanten für das Polymer PEGBT und die Metallionen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ .*

Metallion	pH-Wert	$k_1$		$k_2$	
		$[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$	$[\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}]$	$[\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}]$	$[\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}]$
$\text{Cu}^{2+}$	5,6	14,44	227	8,19	129
$\text{Ni}^{2+}$	7	3,60	61	2,25	38
$\text{Zn}^{2+}$	7	2,10	32	2,04	31

Wie erwartet nehmen auch hier die maximalen Beladungskapazitäten  $k_1$  entsprechend den Komplexstabilitäten von Kupfer zu Zink hin ab. Nimmt man wiederum die aus der Elementaranalysen hervorgegangene Ligandbelegung von  $630 \mu\text{mol/g}$  als maximal erzielbare Kapazität, so wird bei Bildung von 1:1-Komplexen ca. 40 % von Kupferionen, jedoch von Nickelionen nur ca. 11 % und von Zinkionen lediglich 5 % belegt. Unter der Annahme der Bildung von 2:1-Chelaten, die hier aufgrund der räumlichen Nähe der Benzoylthioharnstoffliganden recht wahrscheinlich ist, verdoppeln sich hingegen die prozentuale Belegungsanteile.

Im Vergleich zu PEOXMOXEBT (siehe Kap. 9.1.6.1) sind die Kapazitätsgrenzen wesentlich kleiner, als nach Berücksichtigung der geringeren Ligandbelegung ( $970 \mu\text{mol/g}$  bei PEOXMOXEBT gegenüber  $630 \mu\text{mol/g}$  bei PEGBT) zu erwarten wäre. Ein sehr signifikanter Unterschied wird insbesondere für Nickel und Zink beobachtet. Der Grund hierfür ist wohl in der bei PEGBT häufiger auftretenden Bildung von 2:1-Komplexen zu suchen, die aus der geringeren räumlichen Distanz der Ligandgruppen ergibt.

**Tab. 9-3:** Vergleich der maximalen Beladungskapazitäten der Polymere PEGBT und PEOXMOXEBT für die Metallionen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ .

Metallion	pH-Wert	PEOXMOXEBT		PEGBT	
		[mg·g <sup>-1</sup> ]	[μmol·g <sup>-1</sup> ]	[mg·g <sup>-1</sup> ]	[μmol·g <sup>-1</sup> ]
$\text{Cu}^{2+}$	5,6	29,54	465	14,44	227
$\text{Ni}^{2+}$	7	13,31	227	3,60	61
$\text{Zn}^{2+}$	7	4,63	71	2,10	32

Betrachtet man die  $k_2$ -Werte in Tab. 9-2, die mit den Gleichgewichtskonzentrationen bei halbmaximalen Beladungen gleichzusetzen sind, so lässt sich hier im Vergleich zu den  $k_1$ -Konstanten der entgegengesetzte Trend feststellen. Mit sinkender Stabilität der jeweiligen Schwermetallkomplexe sinkt erstaunlicherweise die Konzentration der in Lösung verbleibenden Metallionen deutlich. In den graphischen Darstellungen äußert sich dies in den flacheren Steigungen der entsprechenden Sorptionsisothermen. Als mögliche Ursache für dieses Verhalten lässt sich die mit zunehmendem Angebot an Metallionen auftretende verstärkte Knäuelung der Polymerstränge anführen, die eine weitere Metallionenbindung aus sterischen Gründen erschwert.

#### 9.2.4 Zusammenfassung

Neben den partiell hydrolysierten Poly(2-alkyl-2-oxazolinen) ließen sich auch Blockpolymere aus Polyethylenglykol (PEG) und linearem Polyethylenimin (PEI) in einer polymeranalogen Reaktion mit Benzoylthiocyanat umsetzen. Zur Herstellung der Basispolymere wurden zwei unterschiedlichen Strategien verfolgt. Zunächst wurden Blockpolymere durch kationische Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin an di-tosylierten PEG-Ketten aufgebaut und anschließend zu den gewünschten Produkten hydrolysiert. Allerdings lösten sich die hierbei erhaltenen Polymere aufgrund eines zu hohen Anteils an linearem Polyethylenimin nicht mehr in Wasser.

Alternativ wurde ein Blockpolymer vom Typ AB durch Reaktion von carboxyl-terminiertem Polyethylenglykol der Größe von 4 kD mit Tetraethylenpentamin darge-

stellt. In der nachfolgenden polymeranalogen Reaktion mit Benzoylisothiocyanat wurden 74 % der zur Verfügung stehenden freien Aminfunktionen in den entsprechenden Benzoylthioharnstoff überführt. Die sich aus dem Schwefelgehalt ergebende Ligandbelegung lag bei 0,63 mmol/g. Jedoch besitzt das Polymer PEGBT nur eine eingeschränkte Wasserlöslichkeit (ca. 2,5 g/l), die sich allerdings durch Verwendung eines längeren Polyethylenglykolblocks steigern ließe.

Bezüglich der Komplexbildung zeigt das Copolymer PEGBT eine mit der Stabilität der Acylthioharnstoffkomplexe korrelierende Bindungstendenz. Im Unterschied zu den Sorptionskurven von PAAMPBDET ist jedoch die Lage des Komplexierungsgleichgewichts für alle untersuchten Schwermetallionen bis auf Zink nicht in einem engen pH-Bereich veränderbar, so dass für gewisse Metallpaare eine selektive Abtrennung unmöglich ist. Aufgrund der hohen Stabilität des Kupferkomplexes lassen sich dennoch Kupfer von Zink bzw. Kobalt trennen. Die Desorption der an das Polychelatogen gebundenen Metallionen gelingt in allen Fällen durch Behandlung mit Mineralsäuren. Erdalkalimetallionen wie z. B. Magnesium werden erwartungsgemäß durch das Acylthioharnstoffpolymer nicht komplexiert.

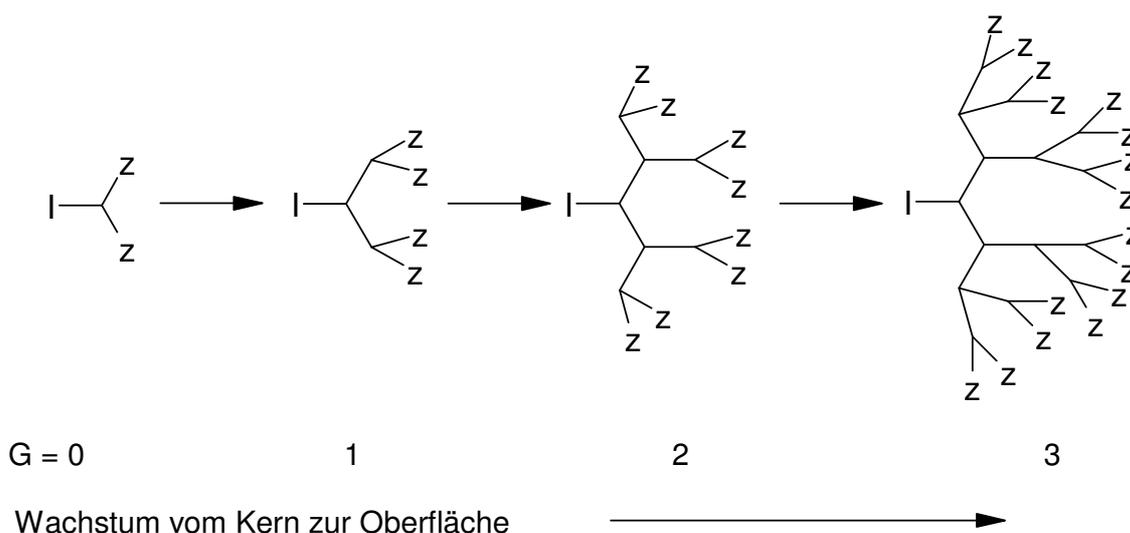
Wie im Falle der Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Polyoxazolinderivate wurden die maximalen Beladungskapazitäten für Kupfer, Nickel und Zink über Sorptionsisothermen nach Langmuir bestimmt. Für Kupfer beträgt die Sättigungskapazität bei pH 5,6 14,44 mg/g, während bei pH 7 maximal 3,60 mg Nickel bzw. 2,10 mg Zink pro g Sorbens aufgenommen werden. Aufgrund dieser relativ kleinen Beladungswerte sowie der eingeschränkten Löslichkeit in Wasser wurden keine weiteren Untersuchungen mit dem Sorbens durchgeführt.

### 9.3 Einführung der Benzoylthioharnstofffunktionen in dendritische wasserlösliche Polymere

Eine völlig andere Klasse von Makromolekülen, die seit Beginn der 90er Jahren in der Forschungswelt eine große Aufmerksamkeit erregt hat, stellen die Dendrimere dar. Dendrimere, ursprünglich als Kaskadenmoleküle bezeichnet, sind dreidimensionale, hoch geordnete oligomere oder polymere Verbindungen, die sich ausgehend von einer zentralen Einheit wie Bäume (griechisch : dendron = Baum) mit jeder folgenden Verzweigungseinheit immer mehr nach außen hin verästeln.

Die Synthese dieser perfekt verzweigten, im Idealfall monodispersen Makromoleküle kann nach zwei voneinander unterschiedlichen Konzepten erfolgen. Auf dem divergenten Weg wächst das Molekül beginnend mit einer kleinen Kernverbindung durch eine sich permanent wiederholende Reaktionssequenz. Während der Synthese, die zumeist der Schutzgruppentechnik bedarf, werden diskrete Entwicklungsstufen, sog. Generationen durchlaufen, deren Formen, Größen und Oberflächenfunktionalitäten über die Wahl der Synthesebausteine und Synthesebedingungen wie z. B. der Temperatur gesteuert wird. Den entgegengesetzten Weg geht die konvergente Methode. Hier wird das Molekülgerüst schrittweise von den Endgruppen nach innen hin aufgebaut und zuletzt mit dem Kernmolekül vollendet <sup>[177-179]</sup>.

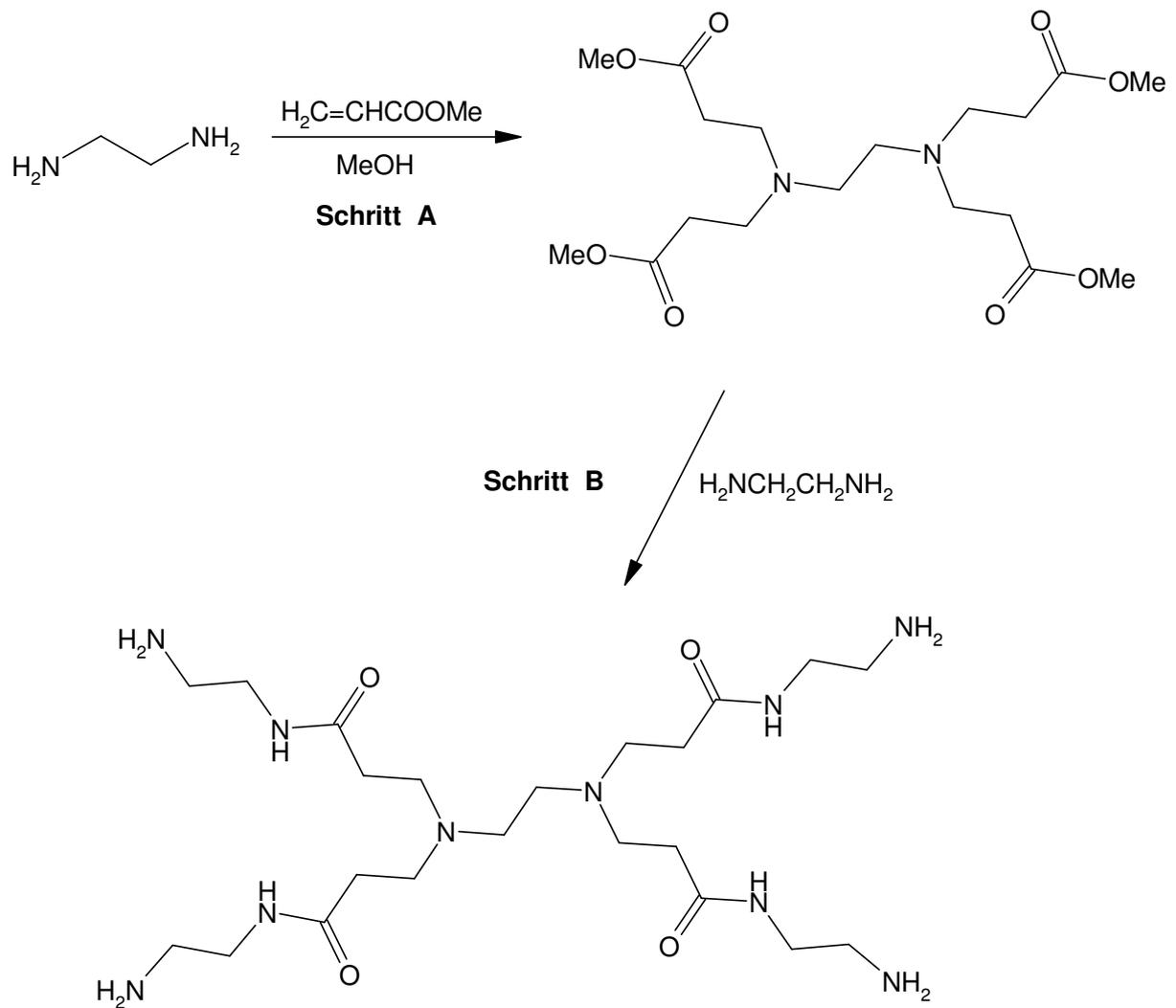
Divergente Synthese :





dendritischen Polyamidoamine wird vor allem durch die zentrale Kerneinheit und die jeweilige Generation geprägt. So sind PAMAM-Moleküle mit Ammoniak- oder Ethylendiamin-Kern ab Generation 5 nahezu perfekt kugelförmig, während solche mit Polyethylenimin-Kern eine stäbchenförmige Struktur annehmen. Infolge der peripheren Aminfunktionen lösen sich ganzzahlige PAMAM-Dendrimere ausgezeichnet in Wasser und verschiedenen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Methanol. Die methylester-terminierten Derivate sind zudem auch in weniger polaren Solventien löslich <sup>[178]</sup>.

Die divergente Synthese von PAMAM-Molekülen kann prinzipiell von einem nukleophilen oder elektrophilen Kernmolekül ausgehen. Bei einem Nukleophil wie dem hier verwendeten Ethylendiamin erfolgt im ersten Schritt die vollständige Michael-Addition des Diamins an Acrylsäuremethylester, wodurch die erste Untereinheit entsteht (Schritt A in Abb. 9-25). Dieser Reaktionsschritt verläuft bei Raumtemperatur nahezu quantitativ mit hoher Selektivität und unter Vermeidung von Amidierungsreaktionen. An den primär entstandenen Tetraester werden die reaktiven Endgruppen im darauf folgenden Schritt B ebenfalls bei Raumtemperatur mit Ethylendiamin vollständig amidiert.



**Abb. 9-25 :** Darstellung der Generation 0 des PAMAM-Dendrimers mit Ethylendiamin-Kern.

Die Wiederholung der beiden Syntheseschritte A und B führt letztlich über den entsprechenden Octaester zum Octamin mit 8 primären Aminfunktionen. Fährt man weiter fort, so gelangt man zu höheren Dendrimer-Generationen (vgl. Abb. 9-26).

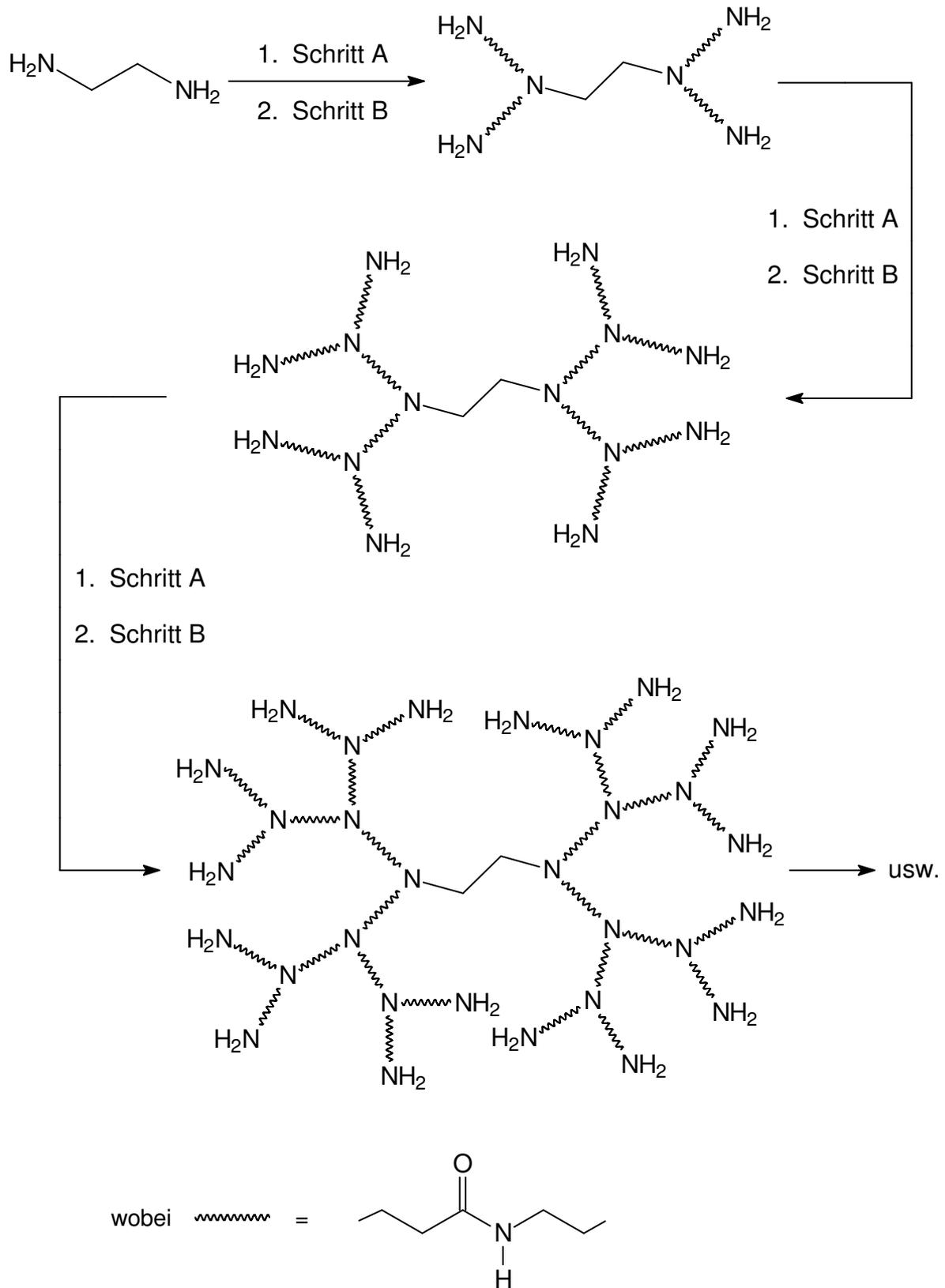


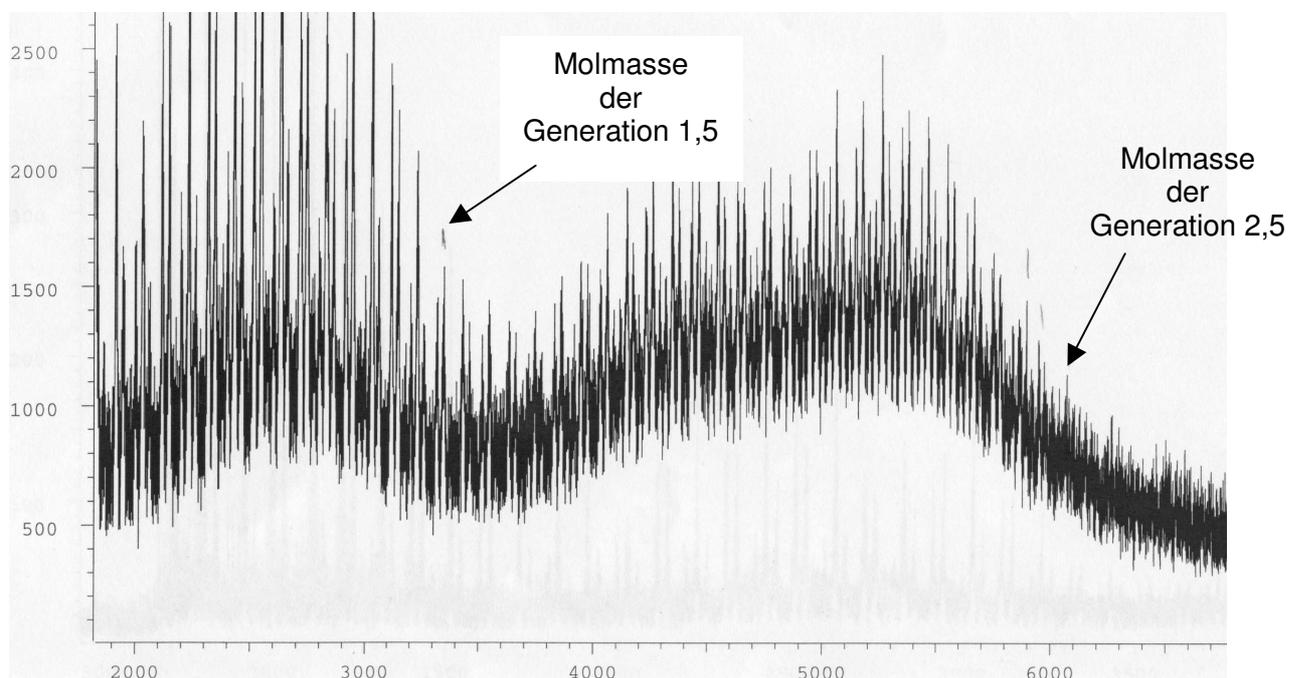
Abb. 9-26 : Syntheschema für Starburst-PAMAM-Dendrimere.

Die beiden Reagenzien Ethylendiamin sowie Methylacrylat müssen im jeweiligen Synthesestadium in einem 15fachen Überschuss zugegeben werden, um ein ideales Wachstum der Molekülgenerationen gewährleisten zu können und damit eine Vernetzung der dendritischen Intermediate zu verhindern. Die überschüssigen Edukte werden anschließend im Hochvakuum bei Temperaturen unterhalb von 50 °C entfernt. Das Wachstum der PAMAM-Generationen ist jedoch nicht beliebig fortsetzbar, da ab einem bestimmten Generationenstadium der an der Dendrimeroberfläche zur Verfügung stehende Platz keine kontrollierte Addition weiterer Monomereinheiten zulässt. Im Fall der PAMAM-Dendrimeren gelingt es unter Verwendung der Ultrafiltrationstechnik zur Abtrennung niedriger Dendrimergenerationen Makromoleküle bis zur Generation 10 mit einer Molmasse von ca. 700 kD darzustellen <sup>[181]</sup>.

An ihrer Peripherie lässt sich über die terminalen reaktiven Methylester- bzw. Aminspezies eine Vielzahl funktioneller Gruppen verankern. Neben zahlreichen elektrophilen und nukleophilen Funktionen <sup>[178]</sup> wurden bereits verschiedene Zucker sowie biologisch aktive Moleküle wie kleinere Peptid- oder DNA-Sequenzen in Polyamidoamin-Dendrimeren eingeführt, die für therapeutische und diagnostische Zwecke von besonderem Interesse sind <sup>[186-189]</sup>. Ebenso wurden diverse chelatisierende Ligandsysteme wie z. B. Polypyridyle <sup>[190]</sup>, Salizylat, Hydroxypyridinonat <sup>[191]</sup>, Ferrocensysteme <sup>[192]</sup> an PAMAM-Oberflächen fixiert. Die dabei erhaltenen Materialien können unter anderem zur Bildung von Nanokompositen <sup>[193, 194]</sup>, als Katalysatoren <sup>[195]</sup>, als Kontrastmittel für Röntgenaufnahmen in der Medizin <sup>[196]</sup> oder als antimikrobielle Reagenzien <sup>[197]</sup> genutzt werden. Selbst die ganzzahligen PAMAM-Generationen mit Aminoendgruppen eignen sich als Polychelatogene in der polymergestützten Ultrafiltration von Metallionen, wie erste Tests mit Kupfer(II)ionen zeigen <sup>[198]</sup>. Die Bindung erfolgt hierbei sowohl über die terminalen primären als auch die internen tertiären Aminfunktionen, wobei letztere aufgrund ihrer geringeren Basizität <sup>[185]</sup> eine geringere Affinität gegenüber Kupfer(II) besitzen.

In Rahmen dieser Arbeit wurden nach der von Tomalia et al. beschriebenen Weise <sup>[178, 185]</sup> PAMAM-Dendrimeren der Generation 2,5 mit einem Ethylendiamin-Kern und peripheren Methylesterfunktionen hergestellt. Die polymeren Produkte wurden mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie identifiziert. Das Gelpermationschromatogrammspektrum enthält zwei schmale Signale bei 27,8 min und 28,8 min mit jeweils einem Polydispersionsindex von 1,01. Das gewünschte Produkt ist also mit einer kleineren PAMAM-Generation verunreinigt. Die Fraktion kleinerer PAMAM-

Moleküle lässt sich allerdings nach Herstellung der Benzoylthioharnstoff-Derivate mittels Ultrafiltration vom gewünschten Produkt abtrennen. Die aus den Retentionszeiten berechneten mittleren Molmassen  $\bar{M}_n$  von 618 bzw. 409 g/mol sind aufgrund der deutlich abweichenden Konformation des linearen Polystyrols als verwendeter Chromatographie-Standard und der annähernd sphärischen Dendrimermoleküle um einige Größenordnungen zu niedrig. Die erwarteten Molekülmassen konnten allerdings mit MALDI-TOF-(Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation - Time Of Flight) Methode (siehe Abb. 9-27) nachgewiesen werden.



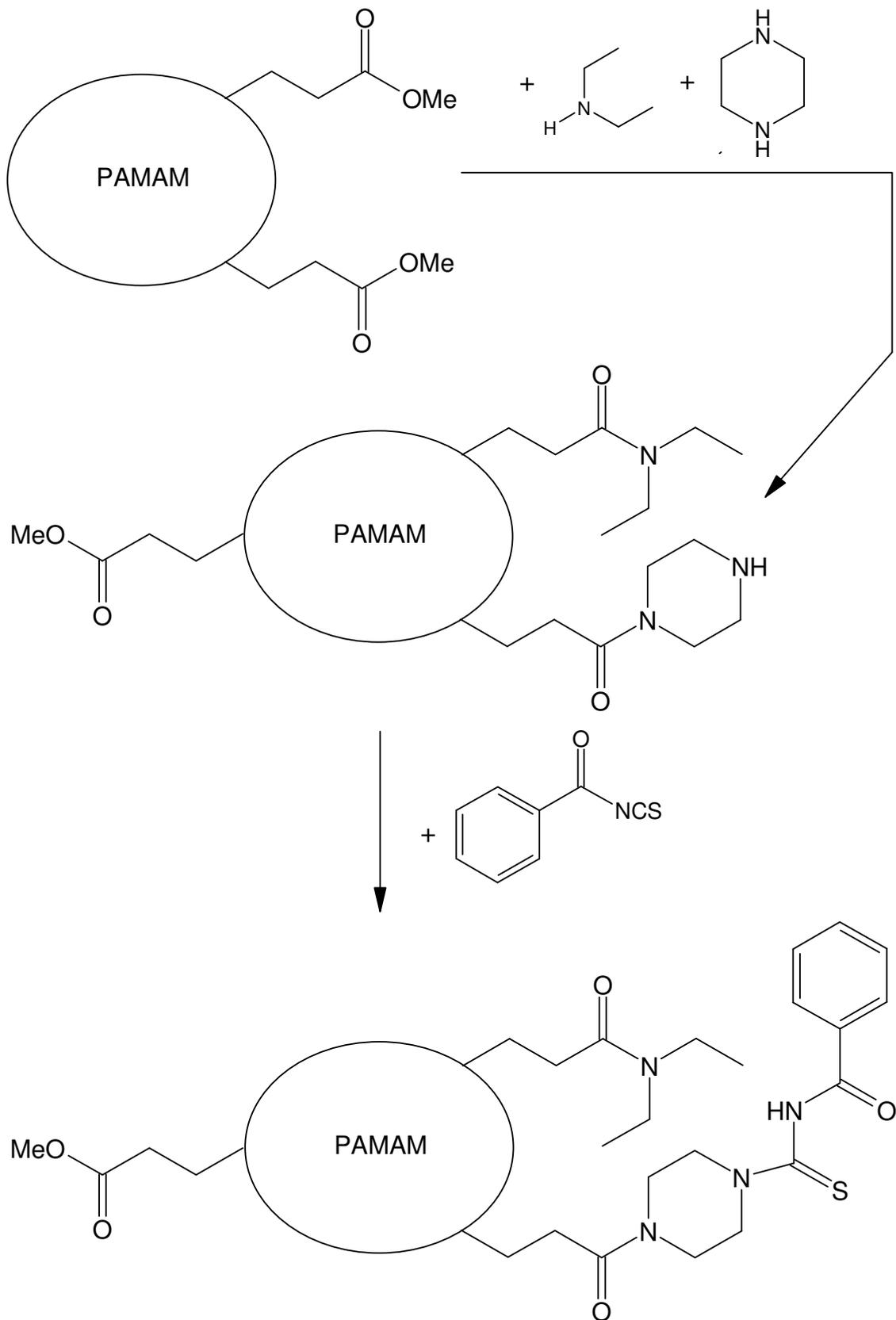
**Abb. 9-27 :** MALDI-TOF-Spektrum des dargestellten PAMAM-Dendrimers der Generation 2,5 mit Ethylendiamin-Kern (Laserintensität : 30 ; Lösungsmittel : Chloroform mit Lithiumtrifluoracetat).

Die Molmassen der beiden Generationen liegen demnach bei 3 kD und 6 kD. Die Signale der kleineren Generation sind hier durch die Massenpeaks der jeweiligen Abbauprodukte und der Dendrimermoleküle mit Verzweigungsdefiziten überlagert. Letztere treten durch eine unvollständige Michaeladdition des Methylacrylats an die peripheren primären Aminreste der Makromoleküle und durch intramolekulare Zyklisierungsreaktionen bei der Herstellung höherer PAMAM-Generationen auf <sup>[178, 181]</sup>. Eine Korrelation der Intensität der Signale mit den Anteilen der jeweiligen Molekülgrößen ist aufgrund dieser Überlagerungen sowie der vergleichsweise geringen Anregung höherer Makromoleküle nicht sinnvoll.

Im nächsten Schritt der Herstellung dendritischer Benzoylthioharnstoffpolymere wurden nun die esterterminierten PAMAM-Moleküle 2 Tage lang in Methanol mit einem 1:10-Gemisch aus Piperazin und Diethylamin umgesetzt. Über die Piperazinenden werden anschließend die Benzoylthioharnstoffliganden an der Dendrimeroberfläche verankert, während durch Diethylamin eine Überfunktionalisierung mit den hydrophoben Acylthioharnstoffliganden und damit ein Verlust an Wasserlöslichkeit vermieden werden kann. Beide Reagenzien wurden in dieser Oberflächenreaktion im 15-fachen Überschuss bezogen auf den Stoffmenge der Estertermini zugesetzt. Laut den Signalverhältnissen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gereinigten Produkts wurden von den Methylestergruppen 21,9 % durch Piperazin sowie 53,1 % durch Diethylamin ersetzt, während 25 % keine Reaktion zeigten.

Nach Isolierung und Reinigung der PAMAM-Derivate wurden diese, wie in Abb. 9-28 gezeigt, mit Benzoylisothiocyanat in Chloroform umgesetzt. Hierbei wurden sämtliche sekundären Aminfunktionen der peripheren Piperazinamideinheiten in den entsprechenden Benzoylthioharnstoff überführt. Die Ausschlusschromatographie des Benzoylthioharnstoffprodukts DENBT ergab zwei Signale bei einer Retentionszeit von 26,2 min und 27 min mit jeweils einem Polydispersitätsindex von 1,02. Laut Ergebnissen eines MALDI-TOF-Experiments besteht das Koordinationsdendrimer aus zwei Generationen mit mittleren Molmassen von 7554 g/mol und 3433 g/mol. Aus den Elementaranalysenwerten sowie aus den Integralverhältnissen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt sich eine durchschnittliche Ligandbelegung von 0,90 mmol/g.

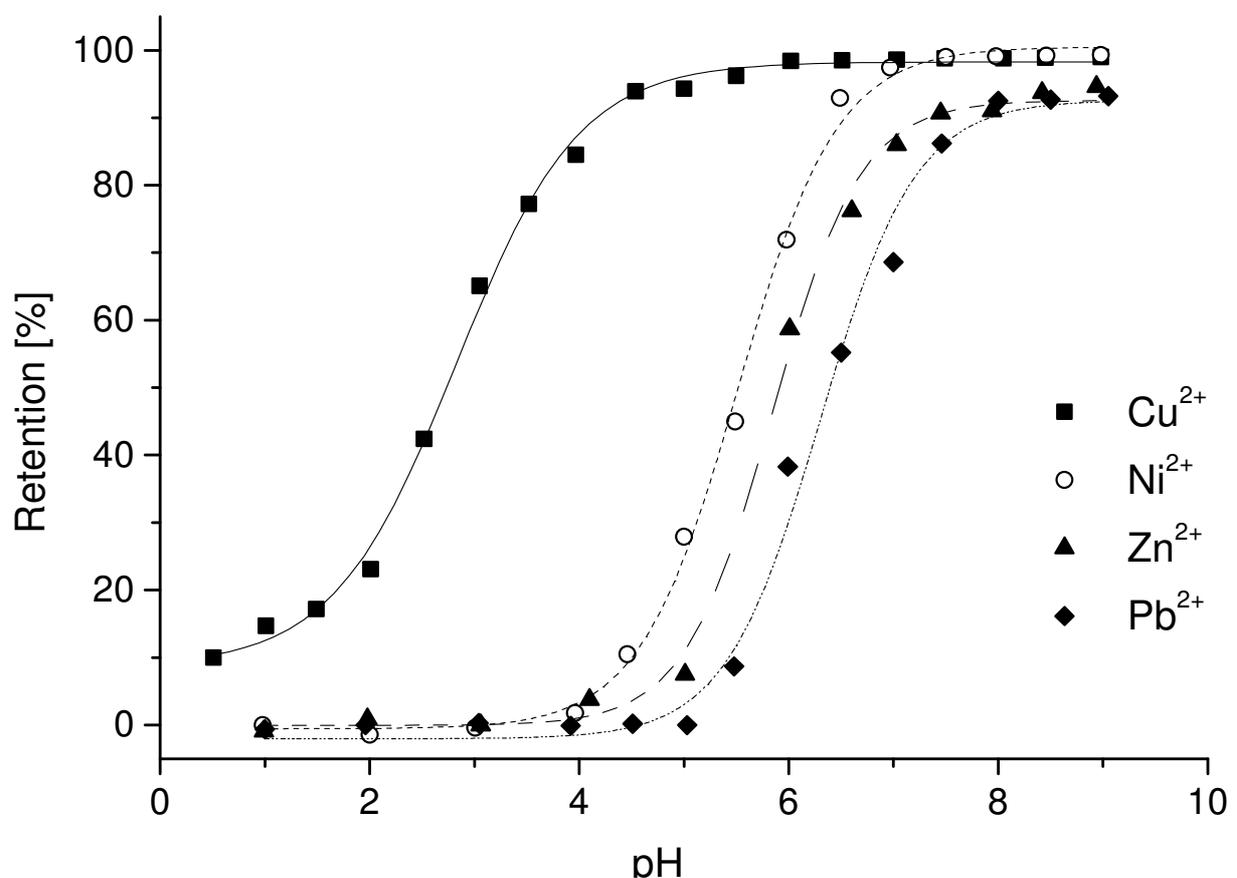
DENBT-Moleküle mit höheren Funktionalisierungsgraden lassen sich durchaus nach dem oben beschriebenen Syntheschema aus dem gleichen Basispolymer durch Variation der Eduktverhältnisse gewinnen. Jedoch sind DENBT-Dendrimere mit einer Ligandbelegung von mehr als 1,2 mmol/g nicht mehr nennenswert in Wasser löslich.



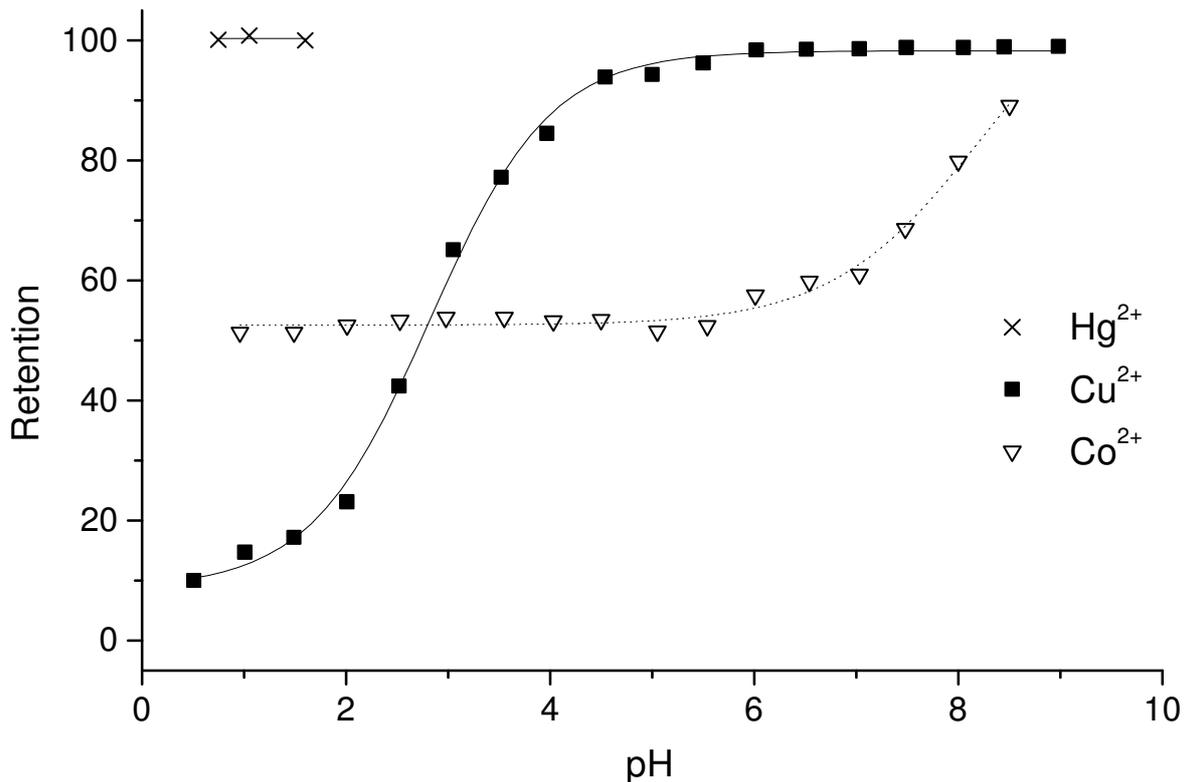
**Abb. 9-28 :** Darstellung des Benzoylthioharnstofffunktionalisierten PAMAM-Dendrimers DENBT.

### 9.3.1 Bestimmung des Sorptionsverhaltens von DENBT

Zur Beurteilung des Sorptionsverhaltens des dendritischen Polymers DENBT wurden wiederum zunächst die Retentionskoeffizienten verschiedener Metallionen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung ermittelt. Die Versuche wurden analog Abschnitt 8.3 mit Blei, Kobalt, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 9-29 und Abb. 9-30 wiedergegeben.



**Abb. 9-29 :** pH-Abhängigkeit der Retention von Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> (Chelatogen : DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz. : 0,5 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).



**Abb. 9-30 :** pH-Abhängigkeit der Retention von  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  (Chelatogen: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz. : 0,5 mmol/l, im Falle von Hg 0,325 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

Auch hier korreliert die pH-Abhängigkeit des Retentionsverhaltens weitgehend mit der für Benzoylthioharnstoffe beschriebenen Komplexabfolge. Eine Ausnahme bildet allerdings die Sorption von Blei, das nach Untersuchungen mit N-Benzoyl-N',N'-diethylthioharnstoff<sup>[98, 104]</sup> und den anderen Polymerderivaten (siehe Kap. 8.3 und 9.1.5) gegenüber Zink das stabilere Chelat bilden sollte und hier dennoch erst bei höheren pH-Werten von DENBT gebunden wird.

Am stärksten werden wiederum das thiophile Quecksilber sowie Kupfer gebunden. Beide Metallionen können infolge der unterschiedlichen Stabilitäten ihrer Komplexe sowohl voneinander als auch von allen anderen hier untersuchten Schwermetallionen bis auf Kobalt getrennt werden. Der Verlauf der Sorptionskurven lässt vermuten, dass die an das Polymer gebundenen Metallionen nicht wieder vollständig freigesetzt werden können. So bleibt auch bei pH 0,5 im Falle von Kupfer noch etwa 10 % der Ionen gebunden. Wendet man jedoch Schwefelsäure der Konzentration 4 mol/l zur Desorption an, so genügt der hohe Überschuss an Protonen,

um durch Verschiebung des Komplextionsgleichgewichts sämtliche Kupferionen aus dem Benzoylthioharnstoffkomplex freizusetzen. Im Unterschied dazu lässt sich Quecksilber nicht mit Hilfe von Säure aus dem Komplex befreien. Allerdings kann das beladene DENBT-Polymer durch Umkomplexierung des thiophilen Metallions mit einer einmolaren salzsauren Thioharnstoff-Lösung ( $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ ) vollständig regeneriert werden.

Die Stabilitäten von Nickel, Blei und Zink unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, wodurch diese Metallionen nicht mit Hilfe von DENBT voneinander getrennt werden können. Im Gegensatz zu PEGBT ist die Lage des Komplextionsgleichgewichts in einem engen pH-Bereich leicht veränderbar. Unterhalb von pH 4 werden alle drei Schwermetallionen nicht mehr gebunden. Dies lässt demnach bei Verwendung von DENBT als polymeren Komplexbildner eine problemlose Bindung und Rückgewinnung der Metallionen durch pH-Verschiebung zu.

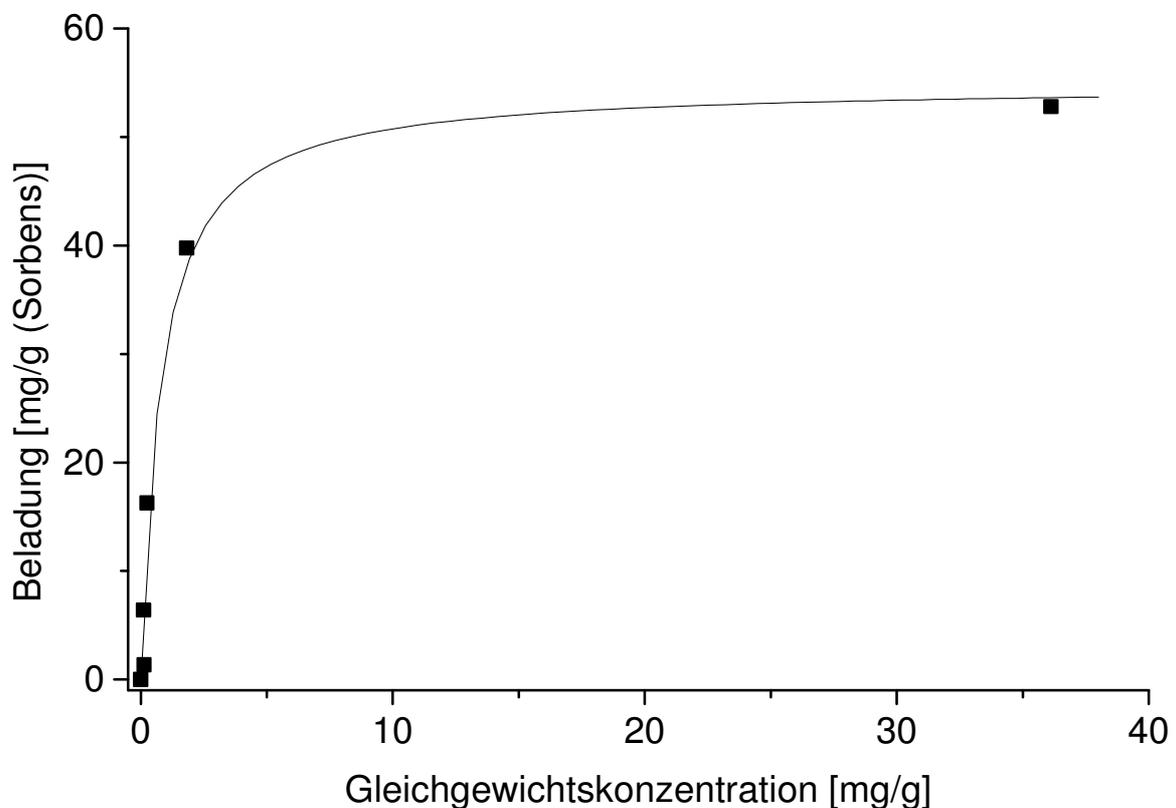
Wie bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Polymeren werden auch hier die zweiwertigen Kobaltionen unter Bildung eines grünfarbigen Chelats gebunden. Im Verlauf der Sorptionskurve von Kobalt fällt auf, dass über den gesamten pH-Bereich hinweg bei dem hier gewählten Polymer/Metallion-Verhältnis mindestens 50 % der Metallionen vom Polymer aufgenommen werden. Eine vollständige Desorption ist demzufolge nicht möglich. Die Ursache für dieses Verhalten liegt wohl in der für die Metallionen leicht zugänglichen Anordnung der Benzoylthioharnstoffgruppen an der Polymeroberfläche begründet. Auf diese Weise ist die Chelatisierung zweier Benzoylthioharnstoffliganden an einem Kobaltion möglich, die eine stärkere Fixierung des Kations an das Polymer zur Folge hat.

Eine Beteiligung der im inneren Polymernetzwerk liegenden Aminfunktionen an der Komplextion der einzelnen Schwermetallionen lässt sich wie im Falle des mit Ethylendiamin terminierten PAMAM-Dendrimers nicht ausschließen. Diese Funktionalitäten weisen gleichwohl gegenüber den peripheren primären Amingruppen eine wesentlich geringere Basizität auf<sup>[198]</sup>, weshalb sie bei der Metallionenaufnahme nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften.

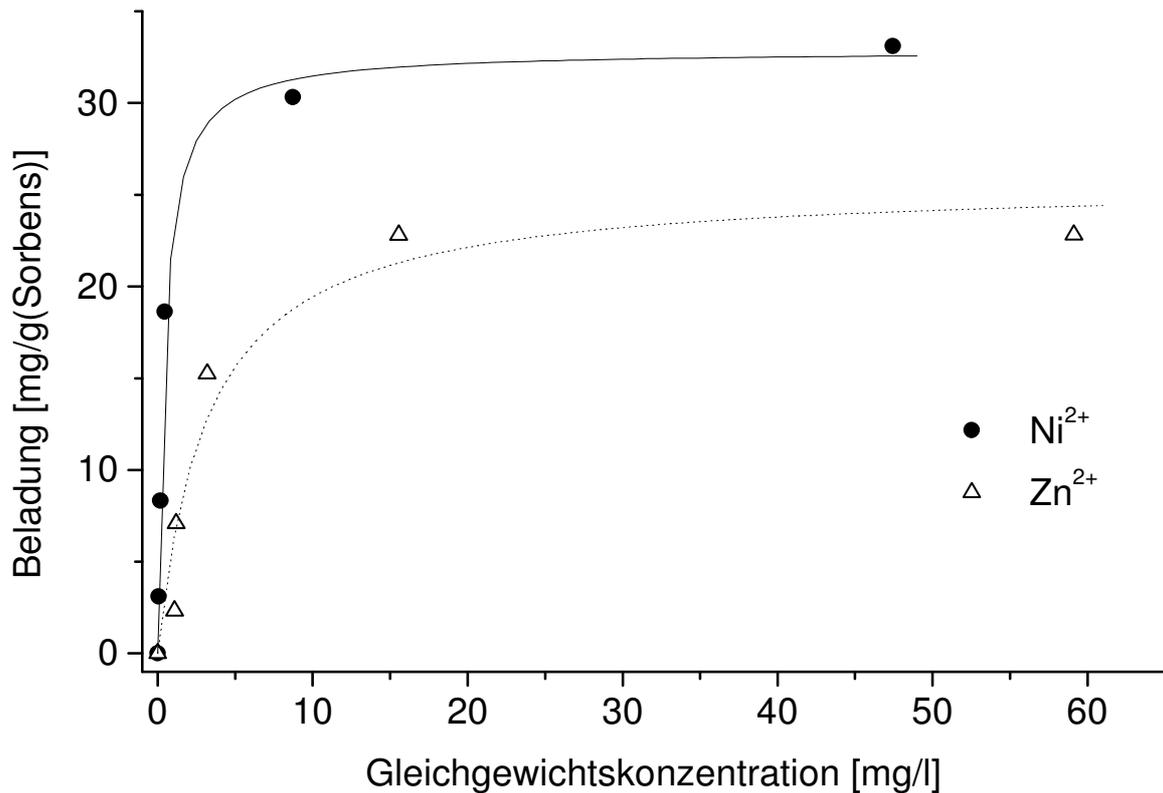
Ubiquitäre Alkali- und Erdalkalimetallionen werden angesichts fehlender anionischer Funktionen vom dendritischen DENBT nicht gebunden.

### 9.3.2 Bestimmung der Sorptionsisothermen von DENBT

Zur Aufnahme der Sorptionsisothermen wurden Experimente analog der in Kapitel 9.1.6.2 beschriebenen Weise durchgeführt. Als Targetionen wurden wiederum  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  ausgewählt, um eine Vergleichbarkeit mit den für die anderen Polymere erhaltenen maximalen Beladungswerten zu ermöglichen. In den folgenden Abbildungen sind die Messdaten sowie die aus diesen berechneten Langmuir-Isothermen wiedergegeben.



**Abb. 9-31 :** Sorptionisotherme von  $\text{Cu}^{2+}$  an DENBT nach Langmuir bei pH 5,6 (Chelato-  
gen: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar,  
Vol. (Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).



**Abb. 9-32 :** Sorptionisotherme von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  an DENBT nach Langmuir bei pH 7 (Chelatogen: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Transmembrandruck:  $\sim 0,7$  bar, Vol. (Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C)..

Auch hier werden die experimentellen Beladungswerte durch die mit Gleichung 10-2 berechneten Langmuir-Isothermen recht gut angenähert. Sämtliche Sorptionsisothermen weisen im Bereich kleiner Metallionenkonzentrationen steile Anstiege und bei höheren Konzentrationen maximale Sättigungswerte auf.

In Tab. 9-4 sind die Langmuir-Konstanten für alle drei Metallionen zusammengestellt, die sich mit Gleichung 10-2 berechnet wurden.

**Tab. 9-4 :** Ermittelte Langmuir-Konstanten für das Polymer DENBT.

Metallion	pH-Wert	$k_1$		$k_2$	
		[mg·g <sup>-1</sup> ]	[ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	[mg·l <sup>-1</sup> ]	[ $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]
$\text{Cu}^{2+}$	5,6	54,81	863	0,8	13
$\text{Ni}^{2+}$	7	32,86	560	0,44	7
$\text{Zn}^{2+}$	7	25,7	393	3,23	49

Wie nach dem in Kap. 9.3.2 gezeigten Sorptionsverhalten zu erwarten, nehmen gemäß der Stabilitätsabfolge der Polymerkomplexe die maximalen Beladungskapazitäten  $k_1$  von Kupfer zu Zink hin ab. Nimmt man wiederum die aus der Elementaranalyse hervorgegangene Ligandbelegung von 900  $\mu\text{mol/g}$  als maximal erzielbare Kapazität, so wird im Falle von Kupfer bei pH 5,6 annähernd alle Sorptionsstellen von den Metallionen besetzt. Neben der hier vorherrschenden Bildung von 1:1-Chelaten können durchaus auch Komplexe des 2:1-Typs entstehen. Nicht vollständig zu vernachlässigen ist die Beteiligung der im inneren Polymernetzwerk liegenden Aminfunktionen an der Komplexbildung der Kationen. Im Gegensatz zu den beiden anderen Polymeren PEGBT und PEOXMOXEBT tritt bei Bindung der Nickelionen durch das Polychelatogen DENBT eine deutliche wahrnehmbare rosa Färbung auf, die auf die Bildung von 2:1-Chelaten hinweist. Unter der Annahme der Bildung reiner 2:1-Stöchiometrien liegt jedoch die tatsächliche Belegung um ca. 25 % über der theoretisch möglichen. Wie im Falle von Kupfer entstehen auch hier 1:1-Komplexe sowie Aminkomplexe. Auch im Fall von Zink wird mit einer Maximalbelegung von ca. 26 mg/g ein auffallend gutes Ergebnis erzielt.

Im Vergleich zu PEOXMOXEBT und PEGBT sind die maximalen Beladungskapazitäten wesentlich höher (vgl. Tab. 9-5), was sowohl auf die durch die rigidere Polymerstruktur bedingte geringere Knäueifähigkeit beim Komplexbildungsvorgang als auch auf die gute Zugänglichkeit der Komplexliganden im dendritischen DENBT zurückzuführen ist.

**Tab. 9-5:** Maximale Beladungskapazitäten der Polymere PEOXMOXEBT, PEGBT und DENBT für die Metallionen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ .

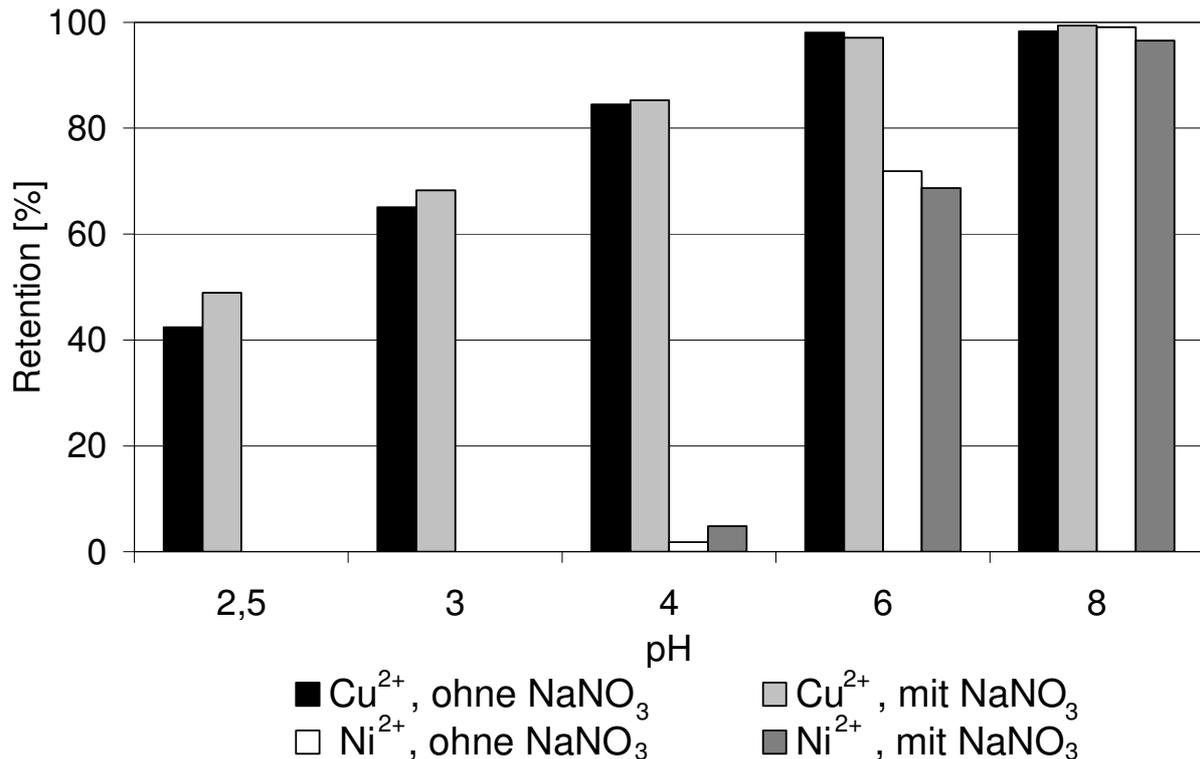
Metallion	pH-Wert	PEOXMOXEBT		PEGBT		DENBT	
		[mg·g <sup>-1</sup> ]	[ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	[mg·g <sup>-1</sup> ]	[ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	[mg·g <sup>-1</sup> ]	[ $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
$\text{Cu}^{2+}$	5,6	29,54	465	14,44	227	54,81	863
$\text{Ni}^{2+}$	7	13,31	227	3,60	61	32,86	560
$\text{Zn}^{2+}$	7	4,63	71	2,1	32	25,70	393

Bei Betrachtung der  $k_2$ -Werte lässt sich der gleiche Trend wie bei den Maximalbeladungen feststellen. So steigt mit sinkender Stabilität der jeweiligen Schwermetallkomplexe die Konzentration der in Lösung verbleibenden Metallionen deutlich an. Eine Ausnahme bildet allerdings das Nickel, das bei pH 7 eine kleinere Gleichgewichtskonzentration bei Halbbelegung besitzt als Kupfer. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Sorptionsisotherme von Kupfer bei einem geringeren pH-Wert aufgenommen wurde.

### 9.3.3 Einfluss von Fremdsalzen auf die Schwermetallsorption durch DENBT

In praxisrelevanten Wässern sind neben organischen Komplexbildnern Fremdelektrolyte in zum Teil recht hohen Konzentrationen (>1000 mg/l) vorhanden und können die Aufnahme von Schwermetallionen durch die wasserlöslichen Sorbenspolymere empfindlich stören. So berichtet G. Schumann<sup>[97]</sup>, dass die Sorption von Zink und Kupfer durch Polyacrylsäure (PAA) in Anwesenheit von Natriumsalzen drastisch zurückgeht. Die Größe des Sorptionsverlusts hängt hierbei von der Art des Salzes, insbesondere von der Natur des Anions, sowie von der Salzkonzentration und der Natur des zu bindenden Schwermetallions ab. So nimmt beispielsweise bei pH 5 die Aufnahme von Kupfer (Metallionenkonzentration von 1,5 mmol/l; PAA-Konzentration von 5 g/l) nach Zusatz von 0,1 mol/l Natriumsulfat um ca. 16 % ab, während Zink unter den gleichen Bedingungen überhaupt nicht mehr komplexiert. Die Ursache für diesen Sorptionseffekt liegt einerseits in der Verdrängung der Schwermetallionen durch die Natriumionen begründet. Andererseits nimmt mit steigendem Salzgehalt die Retention der Polyacrylsäure infolge des Verlust an hydrodynamischem Volumen und der verstärkt auftretenden Verknäuelung der Polymerketten erheblich ab<sup>[56]</sup>.

In dieser Arbeit wurde nun der Einfluss von Natriumnitrat auf die Komplexbildung von Kupfer- und Nickelionen durch das Dendrimer DENBT untersucht. Die Versuche wurden analog zu den Sorptionsuntersuchungen in Kapitel 9.3.1 und einem ca. 100fachen Überschuss an Fremdelektrolyt durchgeführt. Dabei wurden die pH-Werte im Bereich zwischen 2,5 und 8 variiert. Die hierbei erhaltenen Retentionswerte der einzelnen Metallionen sind in Abb. 9-33 veranschaulicht.



**Abb. 9-33 :** Einfluss von NaNO<sub>3</sub> auf die Sorption von Cu<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> (Chelatogen: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz.: 0,5 mmol/l; Konz.(NaNO<sub>3</sub>): 3 g/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

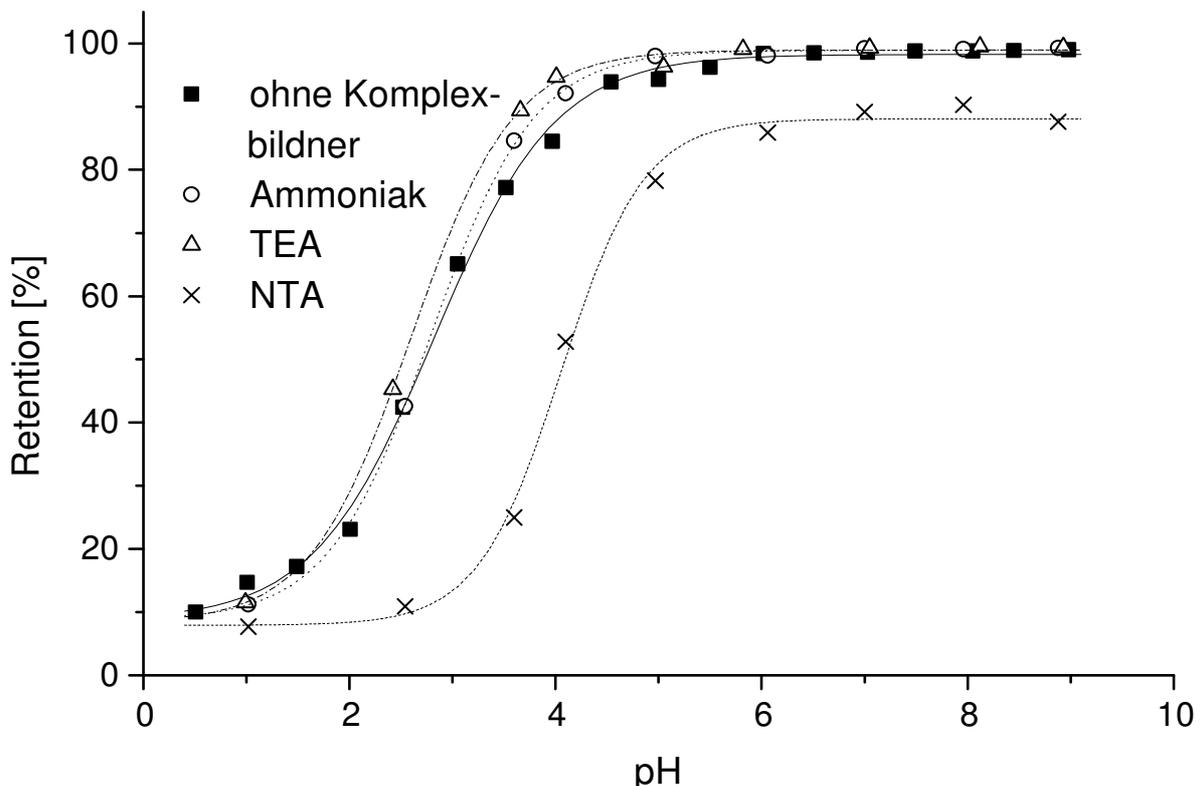
Wie aus Abb. 9-33 ersichtlich, werden die Sorption sowie die Desorption von Kupfer und Nickel durch die Präsenz von Natriumnitrat kaum beeinflusst. Bei allen pH-Werten werden annähernd die gleichen Retentionswerte erhalten. Die geringfügigen Abweichungen lassen sich eher auf Messfehler als auf Änderung der Komplexeungsverhaltens des Dendrimers zurückführen.

#### 9.3.4 Einfluss komplexierender Begleitstoffe auf die Schwermetallsorption durch DENBT

In diesem Kapitel wird die Wirkung verschiedener Komplexbildner auf die Sorption von Kupfer, Nickel und Zink durch das Dendrimer DENBT beschrieben. Die Experimente wurden nach der in Kapitel 9.1.7 beschriebenen Weise durchgeführt. Aus der Gruppe der in der metallverarbeitenden Industrie und Umwelttechnik eingesetzten Komplexbildner wurden für die Versuche Ammoniak, Triethanolamin, Tartrat,

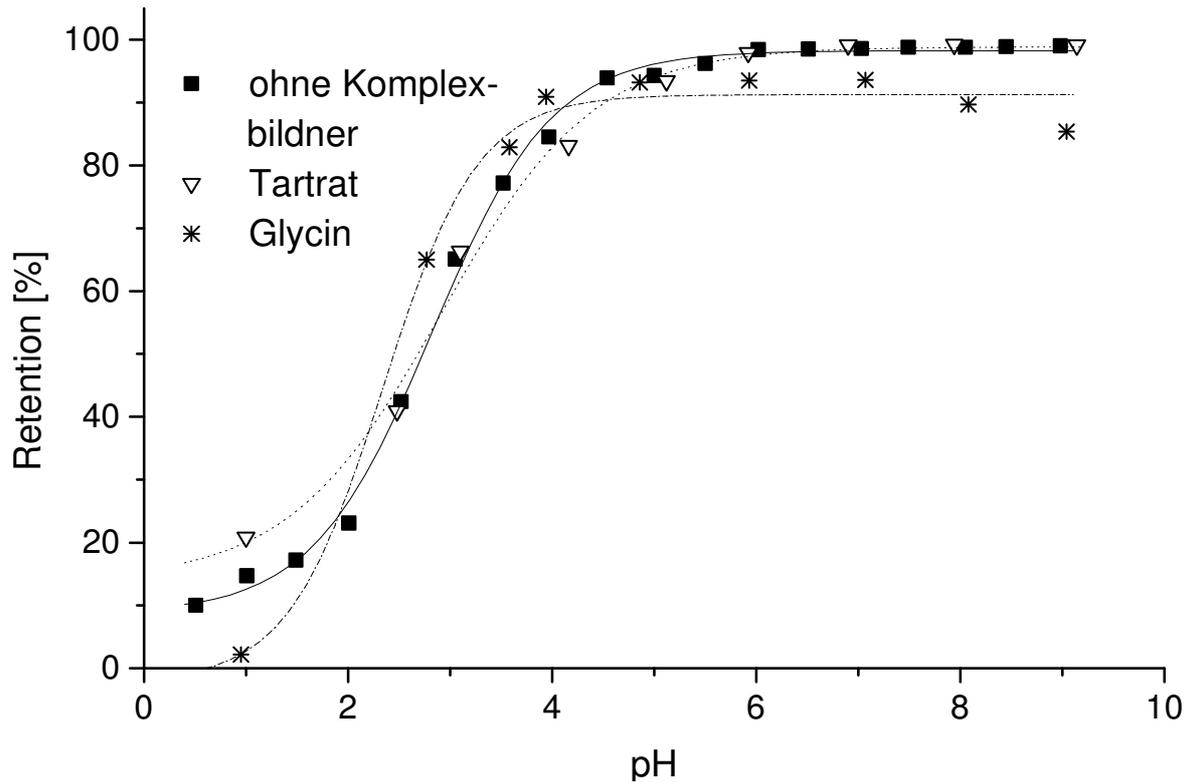
Nitrilotriessigsäure (NTA) und Glycin ausgewählt. Das Verhältnis zwischen diesen Substanzen und den Metallionen lag bei 1:60.

In den folgenden beiden Abbildungen sind die in den jeweiligen Lösungen erzielbaren Retentionen von Kupfer den Werten gegen den pH-Wert aufgetragen.



**Abb. 9-34 :** Retentionsverhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  in Gegenwart von Ammoniak, TEA und NTA (Chelatogen: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz.: 0,5 mmol/l, Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C; Konz. (Komplexbildner): 30 mmol/l, für NTA 5 mmol/l;).

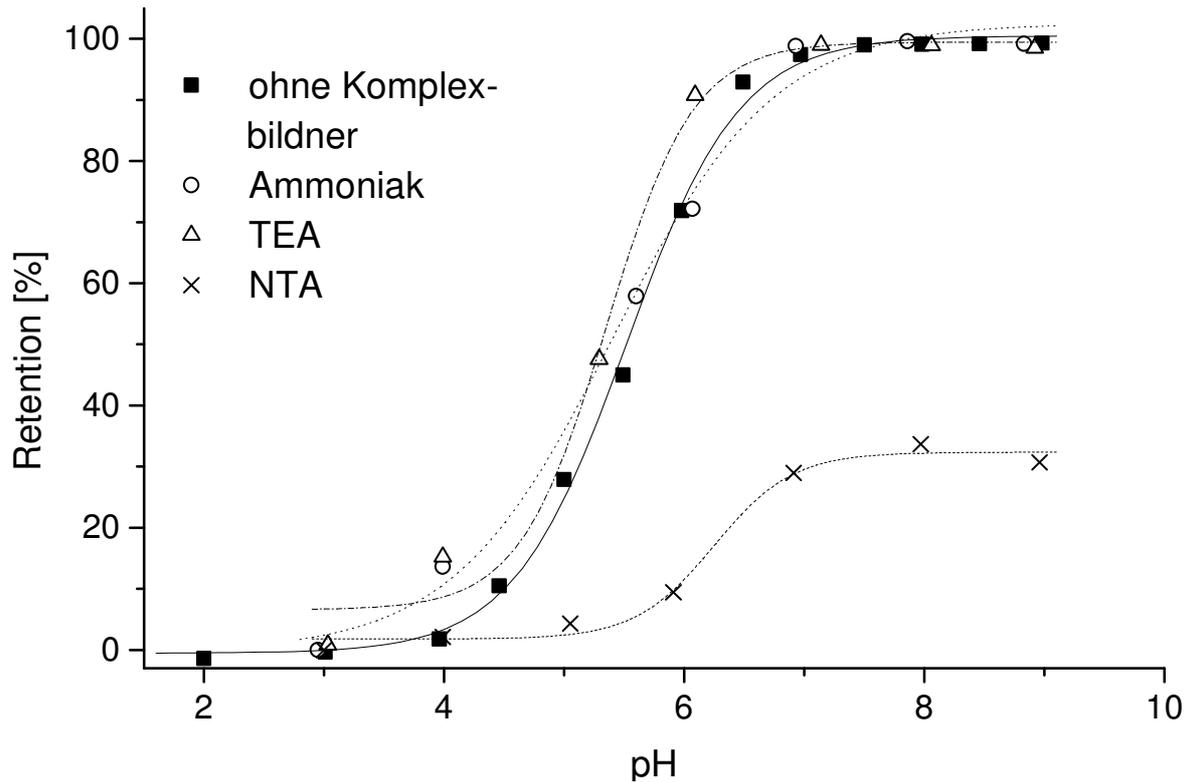
Wie aus Abb. 9-34 zu entnehmen ist, stören weder Ammoniak noch Triethanolamin die Bindung der Kupferionen durch DENBT. In beiden Fällen werden die gleichen Retentionswerte beobachtet wie in reiner Metallsalzlösung. Ein deutlich anderer Kurvenverlauf ergibt sich allerdings für die Sorption von Kupfer in Anwesenheit von Nitrilotriessigsäure. Oberhalb von pH 5,5 gelingt es zwar immerhin ca. 86 % der Metallionen zurückgehalten, jedoch nimmt unterhalb dieses pH-Schwellwerts die Rückhaltefähigkeit von  $\text{Cu}^{2+}$  schneller ab. Bereits bei pH 2,5 wird der kleinste Retentionswert erhalten.



**Abb. 9-35 :** Retentionsverhalten von  $\text{Cu}^{2+}$  in Gegenwart von Glycin und Tartrat (Chelatoren: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz. : 0,5 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 30 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

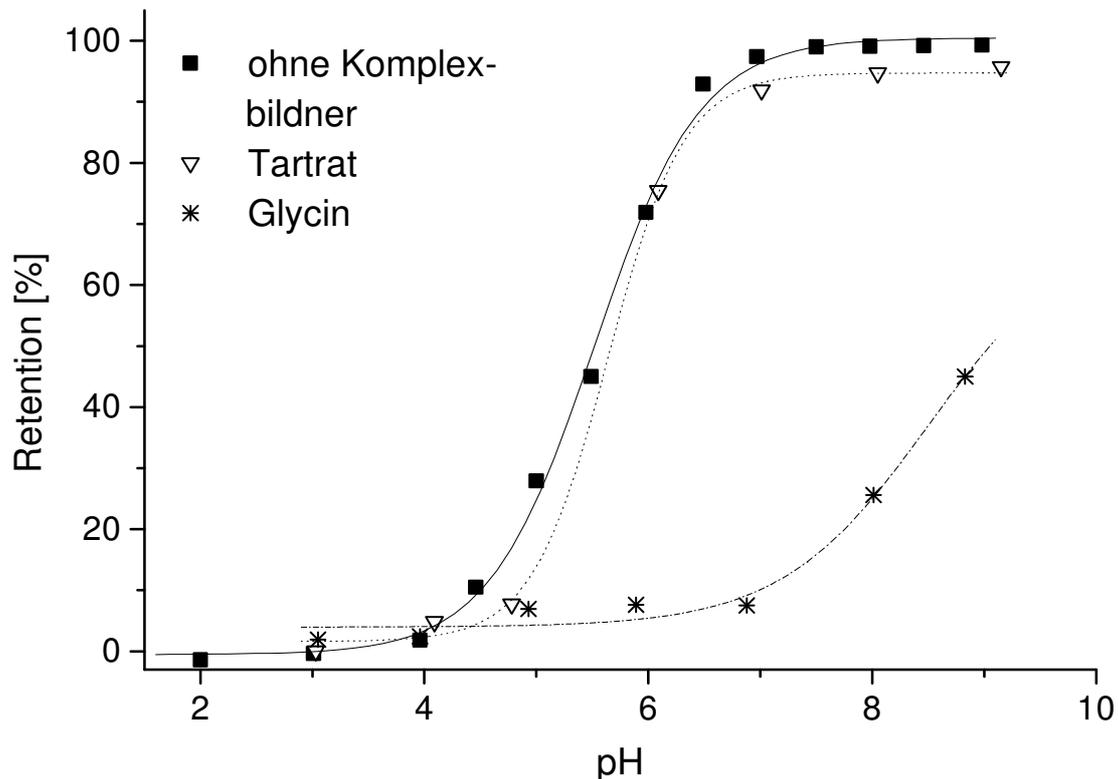
Auch Tartrat beeinflusst die Bindung der Kupferionen an das dendritische wasserlösliche Sorbens so gut wie nicht. In Glycin-haltiger Lösung tritt hingegen bei  $\text{pH} > 5$  ein Sorptionsverlust von bis zu 14 % auf. Unterhalb von  $\text{pH} 5$  gleichen sich die Retentionswerte weitgehend den Normalwerten an.

Abb. 9-36 und Abb. 9-37 zeigen den Einfluss der verschiedenen niedermolekularen Komplexbildner auf die Sorption der Nickelionen durch DENBT.



**Abb. 9-36 :** Retentionsverhalten von  $Ni^{2+}$  in Gegenwart von Ammoniak, TEA und NTA (Chelatogen: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz.: 0,5 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 30 mmol/l, im Falle von NTA 5 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

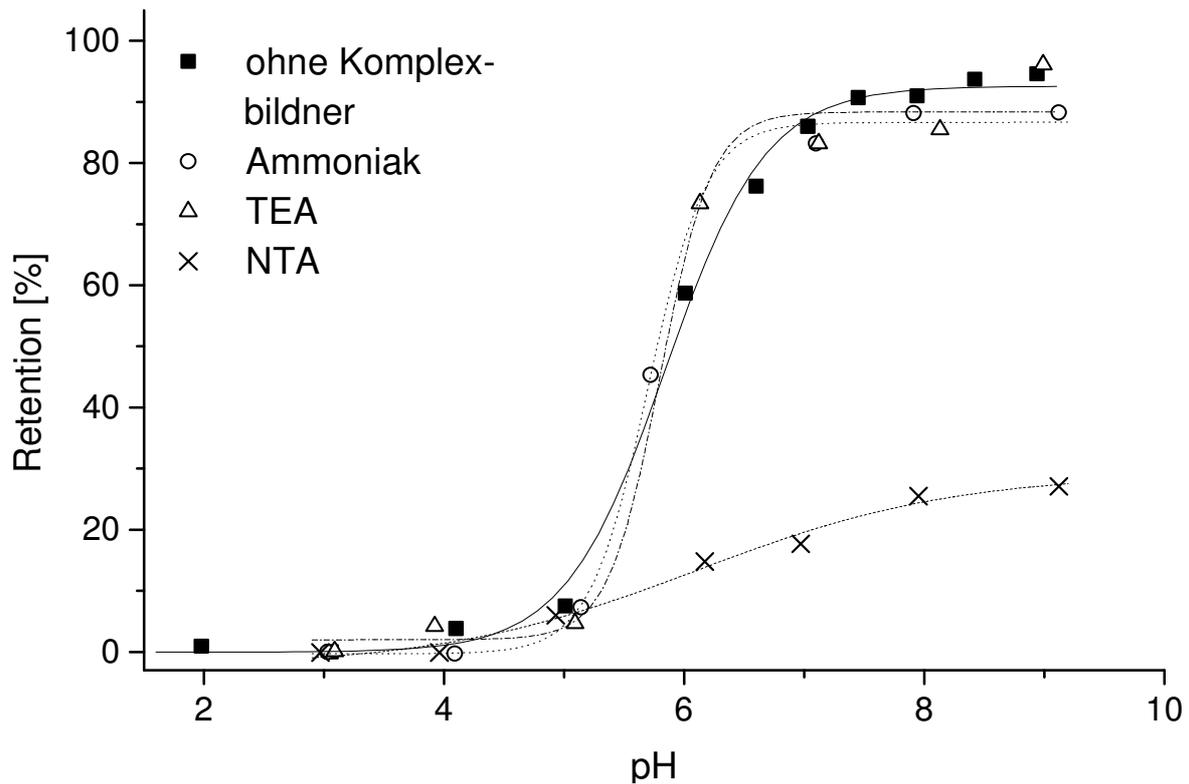
Wie im Falle von Kupfer stören weder die Ammoniak- und Triethanolamin-Liganden die Bindung der Nickelionen an das Polymer DENBT. Ein signifikant verändertes Sorptionsverhalten zeigt sich allerdings in NTA-haltigen wässrigen Lösungen. So werden im basischen Milieu max. 30 % der gesamten Nickelionen durch das Polymer sorbiert, während der überwiegende Anteil der Metallionen in Form der NTA-Komplexe die Ultrafiltrationsmembran ungehemmt durchdringen kann. Zudem wird bereits unterhalb von pH 5,5 kein Nickel mehr von DENBT aufgenommen.



**Abb. 9-37 :** Retentionsverhalten von  $\text{Ni}^{2+}$  in Gegenwart von Glycin und Tartrat (Chelator: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz.: 0,5 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 30 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

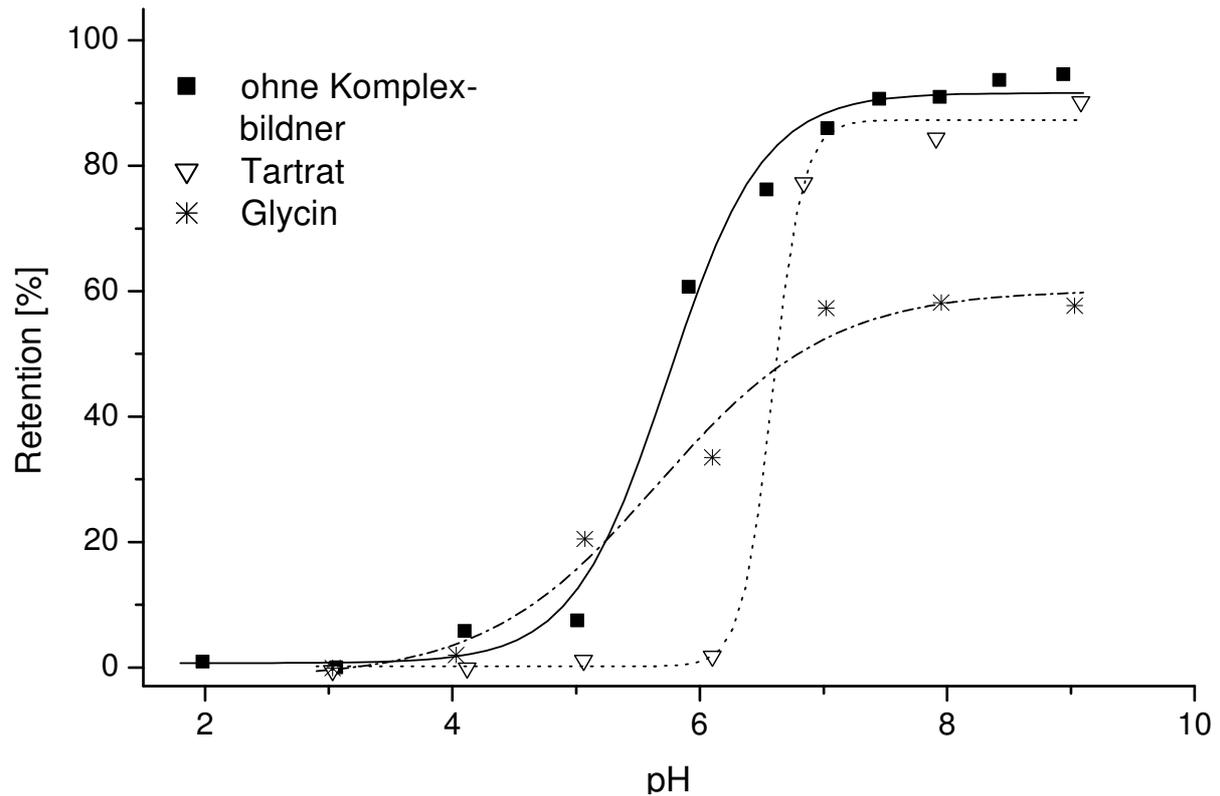
Ebenso wenig wie TEA oder Ammoniak hemmt Tartrat die Anbindung der Nickelionen an das polymere Sorbens. Auffällig verhält sich indessen die Sorption von Nickel in Anwesenheit von Glycin. Hier erreicht die Retentionskurve im Gegensatz zu den allen anderen Graphen im basischen pH-Bereich kein Plateau. Bei dem in den Versuchen gewählten maximalen pH-Wert von 9 werden auch nur etwa die Hälfte der Metallionen durch das Polymer komplexiert. Unterhalb pH 7 unterbindet jedoch das in der Lösung vorliegende Glycin die Reaktion der Nickelionen mit DENBT vollständig.

Die in Gegenwart der verschiedenen Donorliganden erzielbare Retentionen von Zink sind in Abb. 9-16 und Abb. 9-17 den Werten in komplexbildnerhaltigen wässrigen Lösung gegenübergestellt.



**Abb. 9-38 :** Retentionsverhalten von  $Zn^{2+}$  in Gegenwart von Ammoniak, TEA und NTA (Chelatogen: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz. : 0,5 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 30 mmol/l, im Falle von NTA 5 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

Wie bei Nickel und Kupfer beobachtet, wird die Bindung der Zinkionen an DENBT nicht durch die Anwesenheit von Ammoniak und Triethanolamin gestört. In dessen unterdrückt Nitritotriessigsäure weitgehend die Komplexbildung der Zinkionen. So lassen sich in basischen Lösungen höchstens ein Viertel der Metallionen an DENBT binden. Zu niedrigeren pH-Werten fällt hingegen die Retentionskurve auffallend langsam ab.



**Abb. 9-39 :** Retentionsverhalten von  $Zn^{2+}$  in Gegenwart von Glycin und Tartrat (Chelatoren: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz. : 0,5 mmol/l, Konz. (Komplexbildner): 30 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml; Temp.: 20 °C).

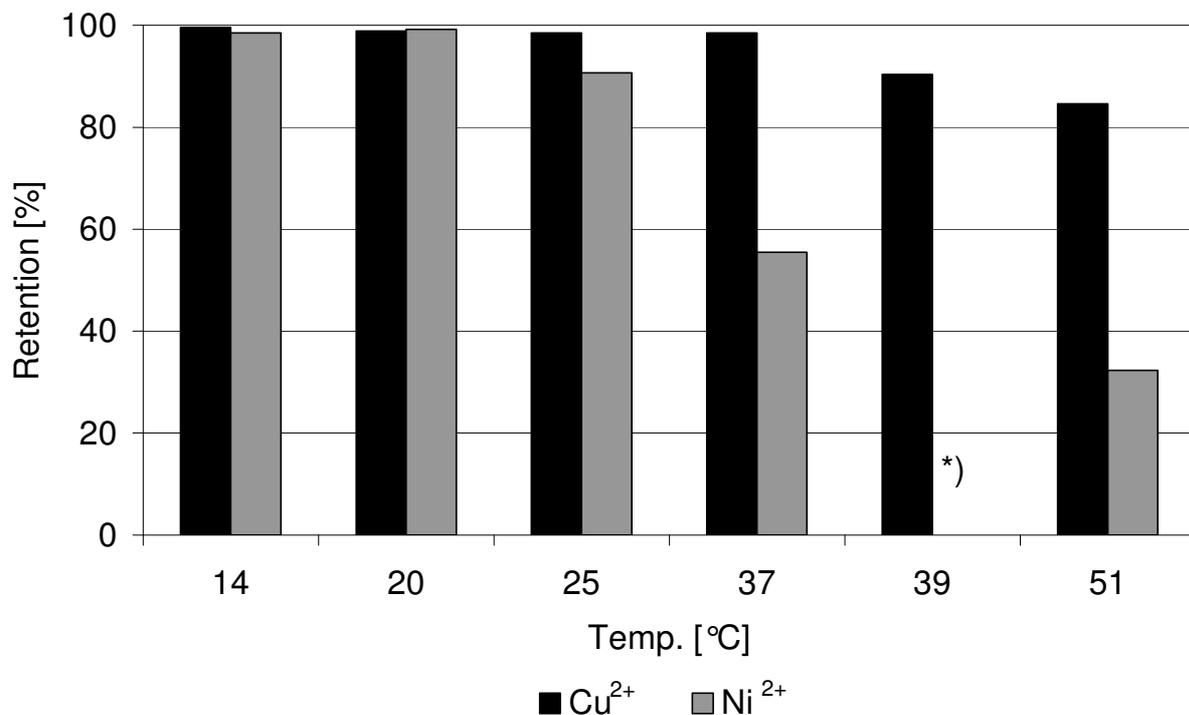
Wie Abb. 9-39 zeigt, lässt sich die Lage des Komplexierungsgleichgewichts für Zink in Tartrat-haltigen Lösungen in einem engen pH-Bereich verändern. Bereits ab pH 7 wird das Plateau mit dem maximalen Retentionswert von ca. 87 % erreicht. Zur vollständigen Desorption der an DENBT gebundenen Zinkionen muss der pH-Wert der wässrigen Lösung lediglich um eine Einheit auf 6 gesenkt werden.

Im Gegensatz zu Tartrat schwächt Glycin die Sorptionsleistung von DENBT. So lassen sich oberhalb von pH 7 nur etwa 58 % aller Zinkionen an die Dendrimer-moleküle binden. Zur völligen Desorption ist hier in Analogie zur komplexbildnerfreien Lösung die Absenkung des pH-Werts auf 4 erforderlich.

### 9.3.5 Einfluss der Temperatur auf die Schwermetallsorption von DENBT

Ebenso wie die Anwesenheit von Fremdsalzen oder komplexierender organischer Stoffe kann auch die Temperatur der Lösung einen Einfluss auf das Sorptionsfähigkeit wasserlöslicher Polychelatogen ausüben. Untersuchungen von Müslehiddinoğlu et al. [199] zufolge nimmt die Fähigkeit von verzweigtem Polyethylenimin zur Metallkomplexierung mit steigender Temperatur ab, während der Filtratfluss infolge des Viskositätsschwunds der Polymerlösung kontinuierlich anwächst. Im Falle von Quecksilber werden ca. 6,5 % weniger Metallionen bei pH 5 gebunden, sobald die Temperatur von 25 °C auf 45 °C erhöht wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun der Einfluss der Temperatur auf die Sorption von Kupfer- und Nickelionen durch das Benzoylthioharnstofffunktionalisierte PAMAM-Dendrimer untersucht. Hierzu wurden Versuche in Analogie zu den in Kap. 9.3.1 beschriebenen Sorptionsexperimenten durchgeführt. Die pH-Werte der Reaktionslösungen wurden konstant gehalten (pH ~ 8,25 für Cu<sup>2+</sup>-Sorption; pH ~ 8,4 für Ni<sup>2+</sup>-Sorption) und die Temperatur der Versuchslösung im Bereich zwischen 14 und 51 °C variiert. Aus den mittels TXRF bestimmten Retentat- und Filtratkonzentrationen wurden nach Gleichung 5-1 die Retentionswerte berechnet.



**Abb. 9-40 :** Einfluss der Temperatur auf die Sorption von Cu<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> (Chelatogen: DENBT (1 g/l); Membran: Cellulose 3 kD; Metallkonz.: 0,5 mmol/l; Transmembrandruck: ~ 0,7 bar, Vol.(Lösung): 200 ml). \*) wurde nicht bestimmt.

Wie aus Abb. 9-40 ersichtlich, nehmen die Retentionen der beiden Schwermetallionen wie erwartet mit steigender Temperatur ab. Vor allem das Gleichgewicht zwischen Nickelionen und DENBT wird mit höherer Temperatur deutlich zu Ungunsten der Polymerkomplexbildung verschoben. Die Retentionswerte sinken hier drastisch von ca. 99 % bei 20 °C auf etwa 32 % bei 51 °C. Vergleichsweise gering hingegen fällt der Temperatureffekt bei Kupfer aus, das nach Kapitel 9.3.1 mit DENBT den stabileren Metallkomplex bildet. Dennoch lässt sich hier ein Sorptionsverlust ab einer Temperatur von 39 °C feststellen.

Gründe für diesen Temperatureffekt sind zum einen in der Verschiebung des Komplexierungsgleichgewichts auf die Seite der ungebundenen Metallionen zu suchen. Andererseits können sich auch die Membranporen mit zunehmender Temperatur ausdehnen, wodurch das Polymersorbens nicht mehr vollständig zurückgehalten wird und somit die Rückhaltefähigkeit der Metallionen sinkt <sup>[199]</sup>.

### 9.3.6 Zusammenfassung

Für die Herstellung Benzoylthioharnstoff-modifizierter Polymere wurden neben Poly(2-oxazolin) und Blockpolymeren auf Polyethylenglykol-Basis auch Polyamidoamin-Dendrimere als Matrixpolymere eingesetzt. Das dendritische Polyamidoamingrundgerüst wurde hierzu nach dem von Tomalia beschriebenen divergenten Verfahren aus Acrylsäuremethylester und Ethylendiamin bis zur Generation 2,5 aufgebaut und anschließend mit einer Diethylamin/Piperazin-Mischung an der Peripherie funktionalisiert. Nach der Umsetzung mit Benzoylisothiocyanat in Chloroform wurden die Dendrimerderivate DENBT mittels Ultrafiltration von kleineren Generationen und Reaktionsnebenprodukten gereinigt. Durch Variation der Eduktverhältnisse ließen sich auf diese Weise Polymere mit unterschiedlichen Ligandanteilen gewinnen. Allerdings nimmt die Hydrophilie der Polymere mit steigendem Benzoylthioharnstoffgehalt deutlich ab. So lösen sich DENBT-Moleküle mit einer Ligandbelegung von mehr als 1,2 mmol/g nicht mehr in Wasser. Das für sämtliche Sorptionsuntersuchungen verwendeten DENBT-Derivat enthielt eine durchschnittliche Ligandbelegung von etwa 0,9 mmol/g. Es bestand aus zwei verschiedenen Generation mit mittleren Molekulargewichten von etwa 3,4 und 7,6 g/mol.

Hinsichtlich der Metallkomplexierung zeigt das Dendrimer DENBT weitgehend eine mit der Stabilität der Acylthioharnstoffkomplexe korrelierende Bindungstendenz. Erwartungsgemäß bilden Quecksilber und Kupfer unterhalb von pH 4 sehr stabile Chelate. Beide Metallionen lassen sich sowohl voneinander als auch von allen anderen untersuchten Schwermetallionen trennen. Nickel hingegen wird erst oberhalb von pH 4,5 und Zink oberhalb pH 5 merklich von den dendritischen Koordinationspolymeren gebunden. Wider Erwarten setzt die Komplexierung von Blei erst ab pH 5,5 ein. Wie bei allen in dieser Arbeit vorgestellten Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Polymeren werden auch hier die zweiwertigen Kobaltionen unter Bildung eines grünfarbigen Chelats gebunden. Im Verlauf der Sorptionskurve von Kobalt fällt auf, dass über den gesamten pH-Bereich hinweg mindestens die Hälfte der Metallionen vom Polymer aufgenommen wird. Eine vollständige Desorption sowie eine quantitative Trennung von allen anderen untersuchten Schwermetallionen sind demzufolge unmöglich.

Die Desorption der an DENBT gebundenen Metallionen gelingt in den meisten Fällen durch Behandlung mit Mineralsäuren. Für Quecksilber ist hingegen eine salzsaure Thioharnstoff-Lösung erforderlich.

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des wasserlöslichen Polychelatogens DENBT wurden die maximalen Beladungskapazitäten exemplarisch für einige Metallionen nach dem Langmuir-Verfahren bestimmt. Für Kupfer beträgt die Sättigungskapazität bei pH 5,6 54,81 mg/g, während bei pH 7 maximal 32,86 mg Nickel bzw. 25,7 mg Zink pro g Sorbens aufgenommen werden können. Im Vergleich zu den anderen Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Polymeren können hier deutlich mehr Metallionen gebunden und daher höhere Anreicherungen erzielt werden.

Weiterhin wurde die Wirkung verschiedener niedermolekularer organischer und anorganischer Begleitstoffe, wie sie auch in industriellen Abwässern auftreten, auf das Sorptionsverhalten von DENBT untersucht. Für diese Tests wurden Ammoniak, Tartrat, Nitrilotriessigsäure (NTA) und Glycin als konkurrierende Komplexbildner und exemplarisch die Metalle Kupfer, Nickel und Zink ausgewählt. Hierbei zeigte sich, dass die beiden Amin-Liganden sowie Tartrat keinen Einfluss auf die Sorption der drei Schwermetallionen nehmen. In Anwesenheit von Glycin werden indessen deutlich weniger Zink- und Nickelionen an das Koordinationspolymer gebunden, während der gleiche Komplexbildner die Komplexierung von Kupfer nur geringfügig

bei pH-Werten größer 7 stört. Nitrilotriessigsäure wiederum führt bei allen drei Metallionen zu Sorptionsverlusten. Dennoch gelingt es im Fall von Kupfer, oberhalb von pH 5,5 die meisten Metallionen an das Dendrimer zu binden. Hohe Konzentrationen an Natriumnitrat, wie sie in Entgratungslösungen oder Filterascheextrakten auftreten, beeinflussen die Schwermetallentfernung nicht.

Abschließend wurde der Einfluss der Temperatur auf die Sorption von Kupfer und Nickel untersucht. In diesen Tests zeigte sich, dass die Retentionen beider Schwermetallionen bei höheren Temperaturen merklich abnehmen. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei Nickel festzustellen. Hier verringert sich die Retention der Metallionen bei einer Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 51 °C um etwa ein Drittel. Vergleichsweise gering fällt der Sorptionsverlust bei Kupfer aus, das mit DENBT den stabileren Chelatkomplex bildet.

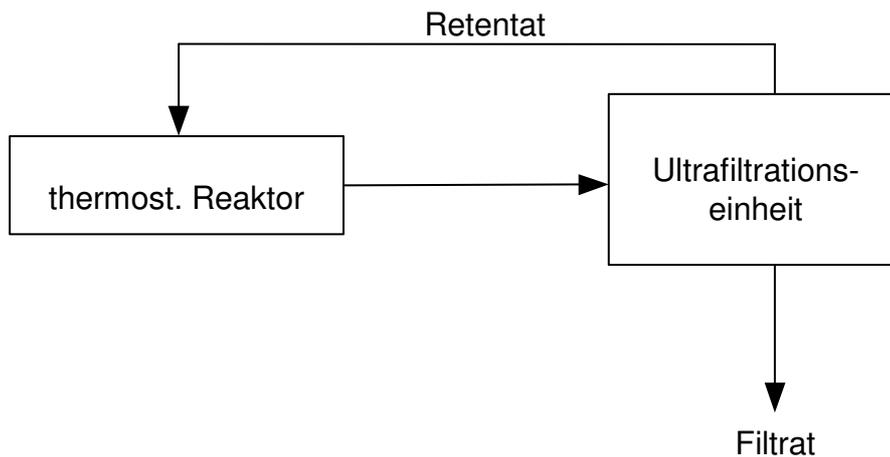
## 10 Untersuchungen an Realproben

Wie in den Kapiteln 9.1.7, 9.3.3 und 9.3.4 gezeigt, lässt sich anhand wässriger Modelllösungen die Auswirkung einer einzelnen niedermolekularen, anorganischen oder organischen Substanz auf die Metallsorption durch die Benzoylthioharnstoff-modifizierten wasserlöslichen Polymere gezielt untersuchen. Reale Lösungen, also industrielle Abwässer, Syntheselösungen, Rauchgaswaschlösungen, Bodenextrakte etc. besitzen jedoch häufig komplexer aufgebaute Matrizes, in denen die abzutrennenden Schwermetallspezies eingebunden sind. Diese Matrixbestandteile können in ihrer Gesamtheit die Sorptionsfähigkeit der Polychelatogene nachhaltig beeinflussen. Die praktische Eignung des polymeren wasserlöslichen Sorbens muss sich daher in an den Einzelfall angepassten detaillierten Untersuchungen zeigen.

In dieser Arbeit wurden nun exemplarisch erste Untersuchungen mit verschiedenen Reallösungen durchgeführt, aus denen Kupfer, Nickel oder Zink selektiv abgetrennt werden sollten. Als Koordinationssorbens wurden die beiden Polymere mit den höchsten Beladungskapazitäten, PEOXMOXEBT und das Dendrimerderivat DENBT, ausgewählt. Unabhängig von der Beschaffenheit der zu bearbeitenden Reallösung wurden die Ultrafiltrationstrennungen in den schon in Kap. 5.1 erwähnten, industriell angewendeten Konzentrations- und Diafiltrationsmodi betrieben. Die Konzentrierungsversuche sollten neben der Abtrennbarkeit aufzeigen, ob die metallbeladenen Polymere prinzipiell angereichert werden können, ohne aus der wässrigen Lösung auszufallen.

### 10.1 Konzentrierung schwermetallhaltiger Reallösungen

Im Konzentrierungsverfahren <sup>[48, 56]</sup>, schematisch in Abb. 10-1 dargestellt, wird das zu behandelnde schwermetallbelastete Abwasser mit dem polymeren Komplexbildner versetzt und nach Einstellen des gewünschten pH-Werts die so erhaltene Metall/Polymer-Lösung im thermostatisierten Reaktionsbehälter vorgelegt.



**Abb. 10-1** : Schematische Darstellung des Konzentrationsverfahrens.

Mit Hilfe einer Speisepumpe wird das flüssige Gemisch aus dem Reaktorgefäß in die Membraneinheit gefördert, wobei das für die Ultrafiltration erforderliche Druckgefälle durch ein im Rücklauf vom Trennmodul zum Reaktor angeordnetes Ventil konstant eingestellt und während des Prozesses auf diesem Wert gehalten wird. Ebenso bleibt die Temperatur während des gesamten Versuchs mittels Thermostatisierung der Lösung konstant. Die von der Membran zurückgehaltenen polymeren Lösungsbestandteile (Retentat) werden wie in allen bisherigen Versuchen in den Reaktor stets zurückgeführt, während das Filtrat das gesamte Ultrafiltrationssystem kontinuierlich verlässt und nicht durch Zugabe von Flüssigkeit permanent ersetzt wird. Letztlich werden auf diese Weise sowohl die Polymermoleküle selbst als auch die an diesen gebundenen Metallionen aufkonzentriert. Das Ende des Konzentrationsprozesses wird erreicht, sobald das Polymer aus der Lösung ausfällt oder eine optimale Förderung der Flüssigkeit aus technischen Gründen nicht mehr möglich ist.

### 10.1.1 Entfernung von Zink aus einem Flugascheextrakt

Flugaschefilterstäube aus Müllverbrennungsanlagen beinhalten häufig neben hohen Mengen an organischen Schadstoffen wie z. B. Dioxinen, Schwermetallionen in wechselnden Konzentrationen. Die Entsorgung dieser Verbrennungsrückstände bereitet dennoch bislang in Deutschland keine Probleme, da sie auf der derzeit gültigen Rechtsgrundlage als Versatz in ausgewählte Bergwerkstollen eingebracht werden dürfen. In der Schweiz verbietet der Gesetzgeber hingegen die Deponierung der

Filterasche als Sondermüll und fordert die Aufbereitung dieses Schadstoffmaterials. Dazu werden zunächst die in der Flugasche gebundenen Schwermetallionen mit Hilfe von Salzsäure, die bei der Rauchgaswäsche anfällt, extrahiert. Nach diesem Extraktionsschritt weist die Flugasche so geringe Schwermetallgehalte auf, dass sie nach abschließender thermischer Behandlung zur Beseitigung von Dioxinen auf Hausmülldeponien verbracht oder nach Vermischung mit Schlacke für den Straßenbau verwendet werden kann. Die in die Extraktionslösung übergegangenen Schwermetallionen lassen sich mit Hilfe geeigneter polymerer Komplexbildner selektiv zurückgewinnen und gelangen in Form reiner Salzkonzentrate zurück in den Wirtschaftskreislauf.

In diesem Versuch sollte nun Zink mit Hilfe von PEOXMOXEBT selektiv aus einer solchen von der Schweizer Fa. Techform bereitgestellten Flugascheextrakt quantitativ abgetrennt und angereichert werden. Der Versuch wurde nach dem in Abb. 10-1 veranschaulichten Konzentrierungsverfahren durchgeführt. Nach Zusatz von 400 mg des polymeren Komplexbildners wurden 400 ml der Abwasserlösung zunächst in ein auf 20 °C thermostatisiertes Reaktorsystem eingefüllt und die Lösung ca. 5 min im Kreislauf geführt. Nach Einstellen von pH 9 wies die Rohlösung folgende mittels TRFA bestimmte Metallgehalte (vgl. Tab. 10-1 ) auf.

**Tab. 10-1 :** *Zusammenstellung der mittels TRFA bestimmten Metallkonzentrationen im Flugascheextrakt zu Beginn des Versuchs.*

Element	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	18,91	9,89	0,10	0,21	10,22	0,07	0,04	0,15	0,07

Zur Trennung der Makromoleküle und der polymeren Metallkomplexe wurden zwei seriell geschaltete Polysulfonmembranen mit einer Ausschlussgrenze von 10 kD verwendet, an denen ein Transmembrandruck von etwa 0,8 bar anlag. Nach Befüllen des Reaktorgefäßes wurde die Filtratlösung, wie in Abb. 10-1 gezeigt, nicht mehr in den Reaktor zurückgeführt, sondern getrennt gesammelt. Die Polymerlösung bildete das Retentat und wurde stets in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Auf diese Weise

wurden die vom Polymer gebundenen Zinkionen aufkonzentriert, während die ungebundenen Metallionen größtenteils ausgeschwemmt wurden.

Nachdem 300 ml der ursprünglichen Lösung das Membransystem verlassen hatten, wurde der Versuch gestoppt und die Metallkonzentration in der Filtratlösung mittels TRFA bestimmt. Eine höhere Konzentrierung der Lösung ließ sich aus technischen Gründen mit der verwendeten Laboranlage nicht erzielen. Die Metallgehalte in der Filtratlösung sind in Tab. 10-2 wiedergegeben.

**Tab. 10-2 :** *Zusammenstellung der mittels TRFA bestimmten Metallgehalte in der Filtratlösung nach Versuchsende.*

Element	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba	Pb
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	18,7	9,85	0,09	< NWG <sup>*)</sup>	0,27	0,07	0,04	0,15	< NWG <sup>*)</sup>

<sup>\*)</sup>  $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass nur die beiden Schwermetallionen Zink und Blei gut zurückgehalten werden, während die anderen Metallionen ungehindert die Membranporen durchdringen und somit den Ultrafiltrationskreislauf verlassen konnten. In der Retentatlösung betrug die Zinkkonzentration  $40,32 \text{ mg/l}$ . Somit wurde es aus der ursprünglichen Lösung zu einem Faktor von 3,9 angereichert. Das Eisen fiel bei dem hier gewählten pH-Wert als Hydroxid an und wurde in dieser Form von der Membran zurückgehalten.

Die an das Polymer gebundenen Zink- und Bleiionen ließen sich durch Ansäuern der Retentatlösung auf etwa pH 1 durch Zugabe von konz. Salpetersäure vollständig freisetzen und mit Hilfe der Ultrafiltration vom Polymer trennen.

### 10.1.2 Entfernung von Kupfer aus einem Galvanisierabwasser

Spülwässer, unbrauchbar gewordene kurzlebige Prozesslösungen sowie Reinigungswässer aus metallverarbeitenden Betrieben enthalten neben einer Reihe unterschiedlicher Schwermetallionen eine Fülle organischer und anorganischer Reduk-

tionsmittel und Komplexbildner, die Probleme bei der Entfernung und Rückgewinnung bestimmter Metallionenspezies hervorrufen können.

In diesem Experiment sollte nun untersucht werden, in wieweit Kupfer aus einer aminhaltigen Spüllösung, die der Galvanikbetrieb des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik zur Verfügung stellte, mit Hilfe von PEOXMOXEBT selektiv zurückgehalten und aufkonzentriert werden kann. Der Versuch wurde analog zu Kapitel 10.1.1 durchgeführt. Die Polymerkonzentration lag bei 0,7 g/l und das Anfangsvolumen betrug 600 ml. Um eine selektive Abreicherung der Kupferionen aus der Abwasserlösung zu ermöglichen, wurde der pH-Wert von 7,5 gewählt.

Die in der wässrigen Lösung enthaltenen Schwermetallgehalte sind in Tab. aufgeführt.

**Tab. 10-3 :** *Zusammensetzung der aminhaltigen Spüllösung des Galvanisierbetriebes des MPI für Plasmaphysik.*

Element	Cu	Zn
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	10,6	0,51

Nach Aufkonzentrierung der Lösung von 600 ml auf 100 ml enthielt das Filtrat folgende Konzentrationen an Kupfer und Zink.

**Tab. 10-4 :** *Zusammensetzung der Filtratlösung am Ende des Versuchs.*

Element	Cu	Zn
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	0,2	0,46

Wie aus den in Tab. 10-4 aufgeführten Metallgehalten der Filtratlösung ersichtlich, wurden bei pH 7,5 die Kupferionen durch das Polymer PEOXMOXEBT nahezu quantitativ gebunden und ließen sich um den Faktor 5,9 aufkonzentrieren. In der Retentatlösung betrug die Kupferkonzentration 62,6 mg/l. Im Gegensatz dazu

wurde Zink bei diesem pH-Wert kaum zurückgehalten und permeierte großteils durch die Membran.

### 10.1.3 Entfernung von Nickel aus einem Galvanisierabwasser

In einem weiteren Experiment sollte nun vor allem Nickel aus einer aminhaltigen Spüllösung aus dem gleichen Galvanikbetrieb entfernt und angereichert werden. Wie in den beiden anderen Fällen wurde auch der Filtrationsprozess im Konzentrationsbetrieb durchgeführt.

Nach Zusatz von 200 mg des dendritischen Komplexbildners DENBT zu 500 ml Abwasserlösung wurde zunächst der pH-Wert der Lösung auf 8,5 korrigiert. Danach wies die Rohlösung folgende Schwermetallgehalte auf (siehe Tab. 10-5).

**Tab. 10-5 :** *Zusammensetzung des aminhaltigen Abwassers des Galvanisierbetriebes des MPI für Plasmaphysik.*

Element	Ni	Cu
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	12,74	0,18

Nach Befüllen des auf 20 °C thermostatisierten Reaktorsystems wurde die Lösung noch ca. 10 min im Kreislauf geführt und anschließend mit der Konzentrierung der Lösung begonnen. Zur Trennung der Polymere wurden zwei seriell geschaltete Cellulosemembranen mit einer Ausschlussgrenze von 3 kD verwendet. Wiederum durch Anlegen eines Transmembrandrucks von etwa 0,7 bar wurde die Lösung langsam durch die Membranfilter gepresst. Das Retentat wurde hierbei stets in den Reaktor zurückgeführt, während die permeierende Lösung getrennt aufgefangen wurde. Nach Aufkonzentrierung der Lösung von 500 ml auf 100 ml enthielt das Filtrat folgende Konzentrationen an Nickel und Kupfer.

**Tab. 10-6 :** *Zusammensetzung der Filtratlösung am Versuchsende.*

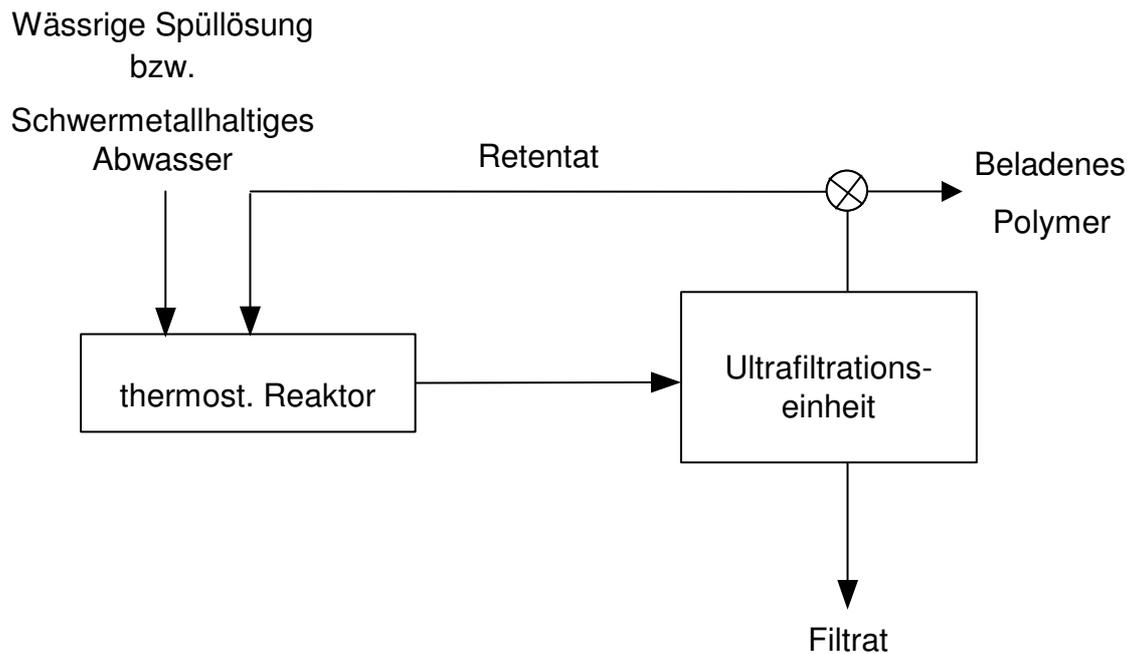
Element	Ni	Cu
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	0,39	0

Die beiden Schwermetalle werden also bei pH 8,5 nahezu quantitativ durch die DENBT-Moleküle gebunden und somit aus der Lösung entfernt. In der Retentatlösung betrug die Nickelkonzentration folglich 62 mg/l. Somit wurde es aus der ursprünglichen Lösung zu einem Faktor von 4,9 angereichert. Im Falle von Kupfer wurde ein Anreicherungsfaktor von 0,9 erzielt.

Die an das Polymer gebundenen Nickelionen ließen sich durch Zugabe von 5 ml einer 4 molaren Salpetersäure vollständig freisetzen und mit Hilfe des gleichen Ultrafiltrationssystems vom Polymer trennen. Im Falle von Kupfer blieb erwartungsgemäß (vgl. Kap. 9.3.1) ca. 10 % der Ionen am Polymer gebunden.

## **10.2 Diafiltration schwermetallbelasteter Reallösungen**

Im Gegensatz zum Konzentrationsprozess wird im Diafiltrationsverfahren<sup>[48, 56]</sup> nach Vorlage einer Polymer/Abwasser-Mischung bzw. einer reinen Polymerlösung die über die Membran permeierte Lösung schrittweise oder kontinuierlich durch Zugabe von entionisiertem Wasser bzw. des schwermetallkontaminierten Abwassers ersetzt (vgl. Abb. 10-2).



**Abb. 10-2 :** Schematische Darstellung des Diafiltrationsverfahrens.

Normalerweise wird in demselben Maße die Spül- bzw. Abwasserlösung gleichen pH-Werts zugeführt, wie Filtrat das Membransystem verlässt. Das Volumen der Lösung im Reaktor bleibt also weitgehend unverändert. Sofern das Polychelatogen die Ultrafiltrationsmembran nicht durchdringen kann, ändert sich auch deshalb dessen Konzentration während des gesamten Prozesses nicht. Die vom Polymer aufgenommenen Metallionen werden im Idealfall vollständig zurückgehalten und von den anderen Lösungsbestandteilen durch Anwendung der Ultrafiltration abgetrennt. Das schwermetallfreie Filtrat kann anschließend weiteren Behandlungen unterworfen werden oder im jeweiligen Prozesskreislauf wiederverwendet werden.

Wird nun das Abwasser selbst kontinuierlich in den Membranfiltrationskreislauf eingespeist, so nimmt die Konzentration des abzutrennenden Schwermetalls nach vollständiger Beladung des polymeren Komplexbildners in der Filtratlösung spürbar zu und in der Folge der Diafiltrationsprozess unterbrochen. Die erschöpften polymeren Bindungsreagenzien können prinzipiell aus dem Prozesskreislauf ausgeführt werden und einer weiteren Behandlung wie z. B. der Elektrolyse zugeführt werden. Es ist aber auch möglich einen zweiten Ultrafiltrationskreislauf aufzubauen und dem ersten nachzuschalten, in der die partiell beladenen Polymere meist mittels Verschiebung des pH-Werts sofort regeneriert werden und danach in das Reaktorsystem zurückgeführt werden können.

### 10.2.1 Entfernung von Nickelionen aus einer Entgratungslösung

Bei der elektrochemischen Entgratung von Edelstahlformteilen wird typischerweise eine Elektrolytlösung mit  $30 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  Natriumnitrat eingesetzt. Im Laufe des Prozesses nimmt dieser Elektrolyt je nach Beschaffenheit des zu bearbeitenden Formstücks eine Reihe oxidativ abgetragenen Metallionen, insbesondere Eisen(III), Chrom(VI) sowie Nickel(II), auf. Während Chromationen nach Reduktion zu Cr(III) sowie die Eisenionen bereits durch Alkalisierung als Hydroxide abgeschieden werden können, bleibt das Nickel nahezu vollständig in der Lösung zurück.

In dem hier vorgestellten Versuch wurde nun untersucht, ob Nickel mit Hilfe des Sorbens DENBT aus einer solchen „verbrauchten“ Elektrolytlösung, der von der Firma „Anlagen- und Verfahrenstechnik AVT, Buxheim“ zur Verfügung gestellt worden ist, selektiv entfernt werden kann. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Experimenten wurde hier der in Abb. 10-2 dargestellte Diafiltrationsprozess angewendet.

Zu Beginn wurden 200 ml der Rohlösung mit 250 mg des polymeren Komplexbildners DENBT versetzt und der pH-Wert der so erhaltenen Lösung mit Natronlauge auf 9 eingestellt. Neben Natriumnitrat wies die zu filtrierende Rohlösung folgende mittels TRFA bestimmte Metallgehalte auf (vgl. Tab. 10-7).

**Tab. 10-7 :** Konzentrationen der außer Natrium in dem Abwasser enthaltenen, mit Hilfe der TRFA bestimmbaren Metallionen.

Element	K	Ca	Cr	Ni	Zn	Ba
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	15,21	2,51	5,25	16,5	2,89	1,06

Nach Befüllen des auf  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  thermostatisierten Reaktors mit der Versuchslösung wurde mit der Ultrafiltration begonnen. Zur Trennung der DENBT-Moleküle wurden hier vier hintereinander geschaltete Cellulosemembranen mit einem cut-off von 3 kD eingesetzt, an denen ein Transmembrandruck von ca. 0,7 bar anlag. Wie in Abb. 10-2 angedeutet, wurde nun im Gegensatz zum Konzentrationsprozess kontinuierlich destilliertes Wasser gleichen pH-Werts in demselben Maße zugeführt, wie

Permeat über die Membran abgeführt wurde. Das Volumen der Retentatlösung änderte sich somit während des gesamten Versuchs nicht. Nach Zugabe von ca. 1 l Spüllösung wurde der Versuch gestoppt und die Konzentrationen der in der Retentatlösung verbliebenen Metallionen mittels TRFA gemessen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. aufgeführt.

**Tab. 10-8 :** *Konzentrationen der außer Natrium in der Retentatlösung enthaltenen Metallionen am Ende des Versuchs (mit TRFA bestimmt).*

Element	K	Ca	Cr	Ni	Zn	Ba
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	2,20	1,8	1,01	16,46	2,88	0,93

Wie man der Tabelle entnehmen kann, nehmen die Konzentrationen der Metallionen bis auf Nickel und Zink merklich ab. Die beiden Schwermetallionen werden hingegen durch das Polychelatogen fast vollständig komplexiert und nahezu quantitativ aus der Lösung entfernt.

### 10.2.2 Kontinuierliche Diafiltration eines kupferbelasteten Galvanisierabwassers

Anstelle der wässrigen Spüllösung lässt sich auch das schwermetallkontaminierte Abwasser selbst sukzessiv in den Ultrafiltrationskreislauf einspeisen, in dem eine wässrige Lösung des komplexbildenden Polymers zirkuliert. Sobald die Schwermetallionen mit den Polymermolekülen in Kontakt treten, werden diese gebunden und somit aus dem Abwasser entfernt. Ist das Bindungsvermögen der Koordinationspolymere weitgehend erschöpft, so nimmt die Konzentration der abzutrennenden Schwermetallspezies merklich zu.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun auf die eben beschriebene Art und Weise Kupfer aus einer aminhaltigen Galvanisierlösung mit Hilfe des Benzoylthioharnstoff-funktionalisierten Dendrimers DENBT entfernt werden. Um eine selektive Bindung der Kupferionen an DENBT zu ermöglichen, wurde der pH-Wert des Abwassers mit

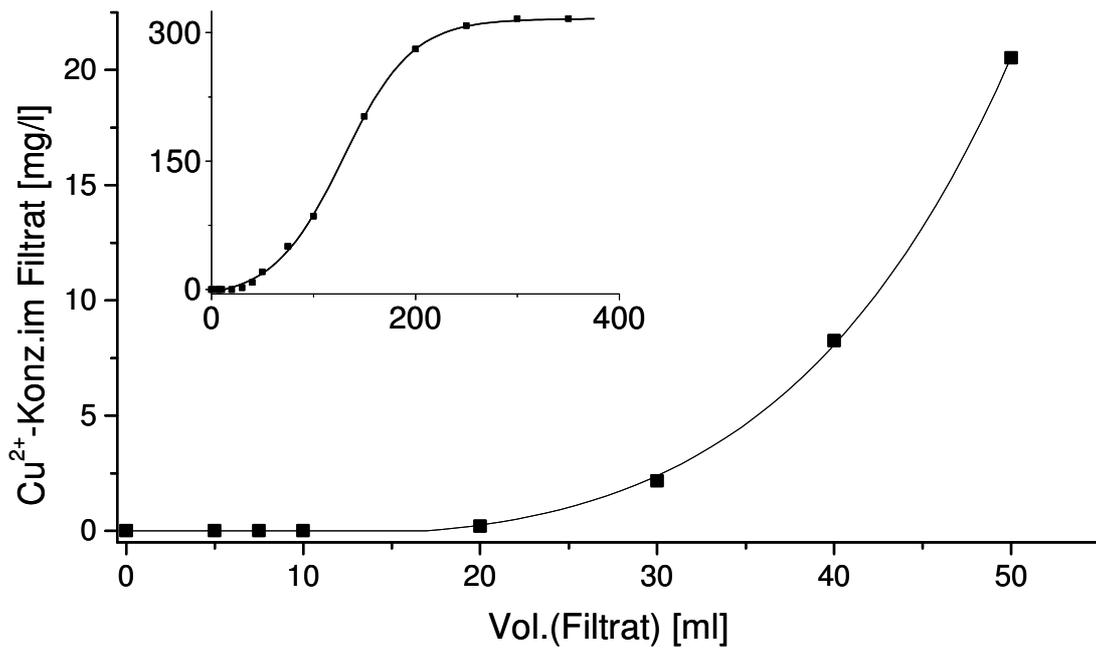
Hilfe verdünnter Salpetersäure und Natronlauge auf 5 korrigiert. Danach wies die Rohlösung folgende Metallgehalte auf.

**Tab. 10-9 :** *Zusammensetzung der aminhaltigen Spüllösung des Galvanisierbetriebes des MPI für Plasmaphysik.*

Element	Cu	Zn
Konz. [ $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	316,30	2,71

Zu Beginn des Versuchs wurden 200 ml einer wässrigen DENBT-Lösung mit einer Polymerkonzentration von 1,85 g/l und einem pH-Wert von 5 in das auf 20 °C thermostatisierte Reaktorgefäß vorgelegt und etwa 10 min gerührt. Nach Inbetriebnahme des Ultrafiltrationssystems wurde die kupferbelastete Abwasserlösung halbkontinuierlich der zirkulierenden Polymerlösung zugesetzt. Hierzu wurde jeweils 2,5 ml Filtratlösung durch die gleiche Menge Abwasser ersetzt. Zur Abtrennung der Makromoleküle wurden zwei seriell geschaltete Cellulosemembranen mit einer Ausschlussgrenze von 3 kD eingesetzt, an denen ein Druckgefälle von etwa 1,05 bar anlag. Die aus der Komplexbildung resultierenden pH-Verschiebungen wurden mit Hilfe von Natronlauge und verdünnter Salpetersäure auf den ursprünglichen Wert korrigiert. Nach verschiedenen Filtratvolumina wurden jeweils 100  $\mu\text{l}$  Probe der Filtratlösung entnommen. Die Metallkonzentrationen in den Filtratproben wurden wiederum nach Zusatz der gleichen Volumenmenge eines 100 mg/l-Vanadiumstandards mittels TRFA bestimmt. Das Experiment wurde nun so lange durchgeführt, bis die Kupferkonzentration in der Filtratlösung der Kupferkonzentration im zugegebenen Abwasser entsprach.

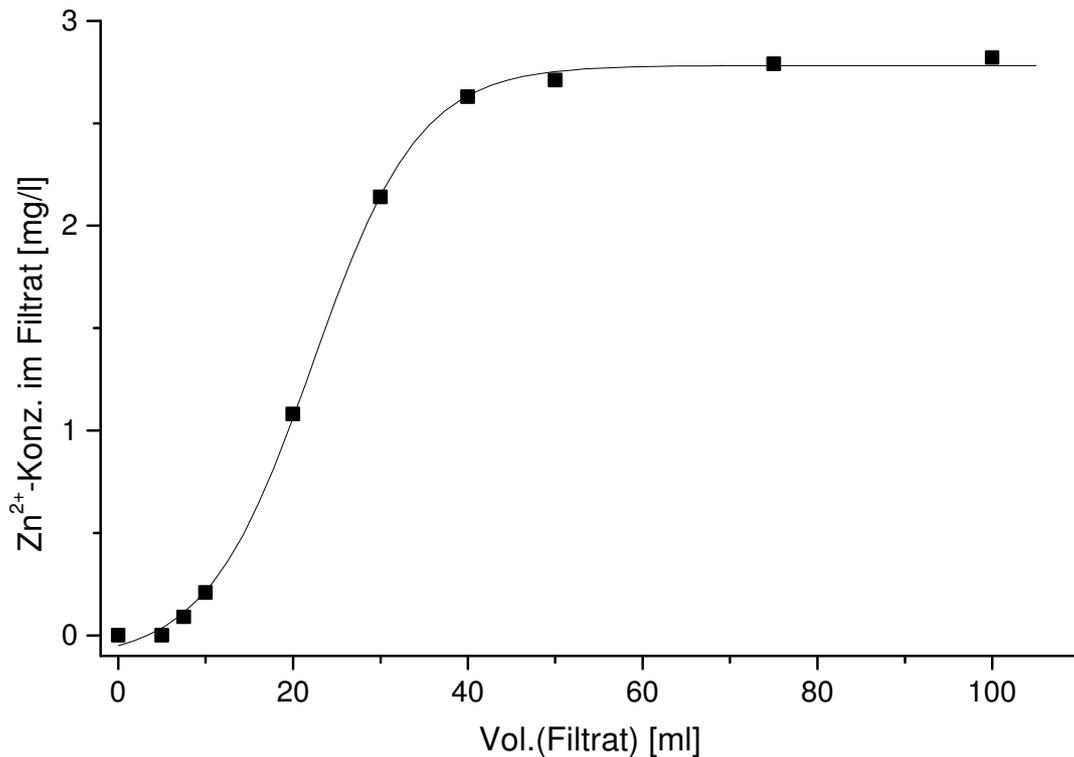
Im folgenden Diagramm sind nun die Konzentrationen der Kupferionen in den Filtratproben gegen das Filtratvolumen aufgetragen. Die abgebildete Durchbruchskurve ergibt sich nach Anwendung der Boltzmann-Funktion. Die anfänglichen Werte zur besseren Verständlichkeit sind hier vergrößert dargestellt, während der gesamte Verlauf im verkleinerten Diagramm abgebildet ist.



**Abb. 10-3 :** Verlauf der Kupferionenkonzentrationen in der Filtratlösung in Abhängigkeit vom Filtratvolumen.

Zu Beginn des Diafiltrationsversuchs stehen ausreichend Bindungsfunktionen in den dendritischen DENBT-Molekülen zur Verfügung, um die in den Ultrafiltrationskreislauf eingespeisten Kupferionen quantitativ zu koordinieren und zurückzuhalten. Ab einem Filtratvolumen von etwa 20 ml steigt allerdings die Kupferkonzentration allmählich an. Das Bindungsvermögen der Polychelatogenstränge ist nunmehr weitgehend erschöpft. Es sind nur noch wenige unbesetzte Bindungsstellen vorhanden und deshalb kann das Polymer nicht mehr alle zugegebenen Metallionen aufnehmen. Nach Absättigung der restlichen Koordinationsstellen nimmt die Kupfermenge drastisch zu und der Durchbruch erfolgt. Schließlich nähert sich die Kurve asymptotisch dem maximalen Ordinatenwert, der der Kupferkonzentration des zugegebenen Abwassers entspricht.

Im Vergleich zu den Kupferionen werden die Zinkionen bei dem hier gewählten pH-Wert der Lösungen erwartungsgemäß schlechter an DENBT gebunden, wenn nicht zum Teil von diesem verdrängt. Aus diesem Grunde ist es nicht verwunderlich, dass hier der Durchbruch wesentlich früher erfolgt.



**Abb. 10-4 :** Verlauf der Zinkionenkonzentration in der Filtratlösung in Abhängigkeit vom Filtratvolumen.

Aus dem Durchbruchverhalten wiederum lässt sich die maximale Sättigungskapazität des Polymers graphisch (siehe dazu [156]) oder rechnerisch ermitteln. Hierzu wird zunächst die Tangente im Wendepunkt der erhaltenen sigmoidalen Funktion bestimmt. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse liefert wiederum das Filtratvolumen der Metalllösung, bis zu dem die Metallionen von der eingesetzten Polymermenge aufgenommen werden können. Aus dem so erhaltenen Volumenwert  $V_k$ , der Metallionenkonzentration der Speiselösung  $c_0$  und der eingesetzten Masse  $m_p$  an polymeren Komplexbildner lässt sich schließlich die Kapazität  $k$  - hier für Kupfer und DENBT als polymeres Sorbens - mit folgender Gleichung berechnen :

$$k = \frac{V' \cdot c_0}{m_p} = \frac{0,0653 \text{ l} \cdot 316,3 \text{ mg/l}}{0,37 \text{ g}} = 55,82 \text{ mg/g}$$

Dieser Wert weicht nur wenig von dem Wert  $k = 54,81 \text{ mg/g}$ , der aus der Langmuir-Isotherme bestimmt wurde, ab.

Nun hat das vorgestellte Verfahren in erster Linie nur dann einen praktischen Wert, wenn Wässer mit niedrigeren Metallsalzgehalten behandelt werden sollten. Die hier zuerst verwendete Konzentration von über 300 mg/l ist eigentlich zu hoch und die verwendete Polymermenge recht gering gewählt. In einem Kontrollexperiment zeigte sich, dass bei der Behandlung eines Galvanisierabwasser mit einer Kupferkonzentration von 50 mg/l mit 1 g DENBT das Polymer auch nach 700 ml Speiselösung noch nicht erschöpft ist.

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entfernung toxischer Schwermetalle aus industriellen Abwässern, Syntheselösungen und Stoffkreisläufen, etc. sowie deren Rückgewinnung bereitet auch nach dem heutigen Stand der Technik häufig Probleme, wenn die zu entfernenden Metalle in niedrigen Konzentrationen vorliegen, komplexchemisch gebunden sind oder wenn einzelne Metalle oder Metallgruppen selektiv abgetrennt werden müssen. Einen vielversprechenden Lösungsansatz für derartige Fälle liefert die polymergestützte Membranfiltration, in der die Metallionen an polymere wasserlösliche Komplexbildner gebunden und anschließend durch Membrantrenntechniken wie der Ultrafiltration entfernt werden. Sollen hierbei nur bestimmte Metallspezies entfernt werden, bedarf es allerdings Polymermaterialien mit funktionellen Gruppen, die imstande sind, lediglich die gewünschten Metallionen zu komplexieren. Eine Ligandklasse, die eine hohe Selektivität gegenüber toxisch wirkenden Schwermetallionen besitzt, ist die Gruppe der Acylthioharnstoffe.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, grundsätzliche Konzepte zur Herstellung von Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Polymeren zu entwickeln und erfolgversprechende Syntheserouten in die Praxis umzusetzen. Weiterhin sollte anhand von Versuchen mit verschiedenen Modellwässern sowie industriellen Abwässern die Sorptionsfähigkeit der erhaltenen Polymere als Schwermetallsorbens bestimmt werden.

Als vielversprechenden Syntheseweg wurde zunächst die radikalische Polymerisation geeigneter Acylthioharnstoffmoleküle mit hydrophilisierenden, schwach komplexierenden Comonomeren wie z. B. Acrylamid verfolgt. Trotz anfänglicher Schwierigkeiten gelang es, vinylische und allylische Substituenten in verschiedene Benzoylthioharnstoffe erfolgreich einzuführen und so die Monomere 1,1-Diethyl-3-(4-vinylbenzoyl)thioharnstoff, 1-Benzoyl-3-methyl-3-(2-propenyl)thioharnstoff, 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoyl]thioharnstoff sowie als wasserlöslicher Vertreter Kalium-4-[di(2-propenyl)amino-thiocarbonyl-amino-carbonyl]benzolsulfonat darzustellen. Die meisten der gewonnenen Monomerbausteine ließen sich jedoch nicht in das Rückgrat eines wasserlöslichen Polymers integrieren. Dennoch gelang es im Falle von 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoyl]thioharnstoff, dieses zusammen mit dem

nicht chelatisierenden Acrylamid zu polymerisieren. Das hierbei gewonnene Material Poly[acrylamid-co-1-[4-(2-propenoxy)benzoyl-3, 3-diethylthioharnstoff] (PAAMPBDET) wies nach Ergebnissen von Viskositätsuntersuchungen ein mittleres Molekulargewicht von  $M_n = 16524$  g/mol auf. Das Polymer besitzt die erwünschte hohe Wasserlöslichkeit und fällt im Gegensatz zu Polyacrylsäure und Polyethylenimin auch nicht bei extrem niedrigen pH-Werten aus. In Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Metallretentionen zeigte PAAMPBDET eine hohe Selektivität gegenüber toxikologisch relevante Schwermetallionen wie  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  oder  $Ni^{2+}$ . Ubiquitäre Elemente wie Magnesium oder Eisen werden hingegen nicht an das Polymer gebunden. Unter den untersuchten Schwermetallen bildet erwartungsgemäß Kupfer das stabilste Chelat. Es lässt sich von allen anderen Schwermetallionen im Bereich um pH 6 selektiv und quantitativ abtrennen. Ebenso können Nickel und Blei mit Hilfe dieses Polychelatogens selektiv aus zinkhaltigen Lösungen durch geschickte Wahl des pH-Werts entfernt werden. Kobalt lässt sich nahezu quantitativ größer pH 10 zurückhalten. Die Freisetzung der an PAAMPBDET gebundenen Metallionen gelingt in den meisten Fällen durch Absenken des pH-Werts auf 5. Im Fall von Kupfer lässt sich die vollständige Desorption der sorbierten Metallionen mit einer 4 mol/l Schwefelsäure erreichen.

Versuche, den Anteil an Benzoylthioharnstoffliganden im Polymer (2,7 mol% komplexaktive Einheiten) zu steigern, schlugen jedoch trotz Variation der Synthesbedingungen fehl. Aus diesem Grunde wurde nach alternativen makromolekularen Trägermolekülen gesucht, in denen der Derivatisierungsgrad beliebig variiert werden kann.

Eine andere vielversprechende Variante zur Herstellung von Benzoylthioharnstofffunktionalisierten, wasserlöslichen Polymeren stellt die Modifizierung polymerer Trägerstoffe dar. Als Basispolymere wurde hierfür zunächst ein an beiden Enden mit Piperazin funktionalisiertes Poly(2-methyl-2-oxazolin) der Größe von ca. 9,8 kD eingesetzt. Das nach der Umsetzung mit Benzoylisothiocyanat erhaltene Sorbensmaterial löst sich ausgezeichnet in Wasser und bildet mit Kupfer das für Acylthioharnstoffe charakteristische olivgrüne Chelat. Weitere Eigenschaften wurden jedoch wegen des zu geringen Gehalts an Benzoylthioharnstoffeinheiten im Polymermolekül nicht untersucht.

Die alternativ verfolgte Einführung von Benzoylthioharnstoffgruppen in partiell hydrolysierte Poly(2-alkyl-2-oxazolin) führte zu gut wasserlöslichen, selektiv komplexierenden Endprodukten. Als Ausgangsstoff diente in dieser Arbeit Poly(2-ethyl-oxazolin)-*block*-poly(2-methyl-2-oxazolin) mit einer mittleren Molmasse von ca. 36 kD, das zunächst mit Hilfe von Natronlauge teilweise verseift wurde. Nach Umsetzung mit Benzoylisothiocyanat in Chloroform enthielt das Endprodukt Poly[2-ethyl-2-oxazolin-*co*-2-methyl-2-oxazolin-*co*-1-ethylen-3-benzoylthioharnstoff] (PEOXMOXEBT) ca. 11,7 % Benzoylthioharnstoffeinheiten. Das entspricht einer Ligandbelegung von 0,97 mmol/g. Höhere Funktionalisierungsgrade können durchaus auf gleiche Weise erzielt werden, jedoch nimmt die Wasserlöslichkeit der hierbei erhaltenen Produkte aufgrund der Hydrophobie der Benzoylthioharnstoffliganden beträchtlich ab.

Das für die Untersuchungen zur Metallsorption verwendete PEOXMOXEBT-Derivat löst sich sehr gut in Wasser und komplexiert die toxikologisch relevanten Schwermetallionen, während es gegenüber ubiquitären Metallionen wie Kalium, Calcium und Eisen das Polymer keine Bindungsaffinität aufweist. Neben dem thiophilen Quecksilber, das selbst im stark sauren Bereich quantitativ zurückgehalten wird, bildet unter den untersuchten Schwermetallen erwartungsgemäß Kupfer den stabilsten Komplex. Im Bereich von pH 5 - 7 kann es selektiv von Zink und Blei getrennt werden. Ebenso lassen sich Blei oberhalb von pH 6 und Zink oberhalb pH 8 durch das Benzoylthioharnstoffderivat quantitativ entfernen. Signifikant unterscheidet sich jedoch das Retentionsverhalten von Nickel und Cadmium von denen der anderen Schwermetalle. So weisen die ermittelten Sorptionskurven im alkalischen Bereich kleinere Retentionswerte und geringere Steigungen auf. Im Gegensatz dazu wird das Kobalt im höheren pH-Bereich zu etwa 90 % zurückgehalten. Allerdings lassen sich auch im stark sauren pH-Bereich nicht alle Kobaltionen vollständig vom Polymer lösen, was eine quantitative Trennung von anderen Schwermetallionen erschwert.

Wie im Falle des Polychelatogens PAAMPBDET werden die meisten an das Polymer gebundenen Schwermetallionen durch Absenken des pH-Werts vom Polymer abgespalten. Im Falle von Quecksilber, das auch im stark sauren Bereich von PEOXMOXEBT sorbiert wird, benötigt man für die Desorption jedoch eine salzsaure Thioharnstoff-Lösung.

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des PEOXMOXEBT-Sorbens wurden die maximalen Beladungskapazitäten exemplarisch für Kupfer, Nickel und Zink nach

dem Langmuir-Verfahren bestimmt. Für Kupfer beträgt die Sättigungskapazität bei pH 5,6 29,54 mg/g, während bei pH 7 maximal 13,31 mg Nickel bzw. 4,63 mg Zink pro g Sorbens aufgenommen werden.

Da industrielle Abwässer häufig unterschiedliche niedermolekulare, organische Komplexbildner enthalten, die die Entfernung und Rückgewinnung der Schwermetallionen erschweren können, wurde deren Auswirkung auf die Metallsorption von PEOXMOXEBT untersucht. Für diese Tests wurden Ammoniak, Tartrat, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Pyrophosphat als konkurrierende Komplexbildner und Kupfer, Nickel und Zink als Metallionen ausgewählt. Hierbei zeigte sich, dass die Sorption von Kupfer in ammoniakalischen Lösungen bei pH-Werten  $> 5$  deutlich abnimmt, während Pyrophosphat die Bindung der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen an das Polychelatogen nur im Bereich zwischen pH 4 und 8 hemmt. Im Gegensatz dazu wirkt sich Tartrat nicht nennenswert auf die Kupferaufnahme aus. Im Fall von Zink nehmen die Retentionswerte im schwach alkalischen Milieu durch Pyrophosphat bzw. Tartrat nur geringfügig ab, während sie sich allerdings im Bereich zwischen pH 3 und 7,5 überraschend deutlich verbessern. In ammoniakalischer Lösung hingegen ist bei pH 9 in Analogie zu Kupfer ein Sorptionsverlust festzustellen. Im Vergleich zu den anderen beiden Schwermetallionen wird die Komplexierung der Nickelionen an PEOXMOXEBT durch keinen der bisher genannten Komplexbildner gestört. Aus den sehr stabilen EDTA-Komplexen ließ sich erwartungsgemäß keines der drei Metallionen umkomplexieren.

Als Alternative zu den Polyoxazolinen wurde ein Blockpolymer vom Typ AB durch Reaktion von carboxylterminiertem Polyethylenglykol (PEG) der Größe 4 kD mit Tetraethylenpentamin (TEPA) dargestellt und als Trägermolekül verwendet. In der nachfolgenden polymeranalogen Reaktion der PEG-b-TEPA-Polymere mit Benzoylthiocyanat wurden etwa 74 % der noch zur Verfügung stehenden freien Aminfunktionen in den entsprechenden Benzoylthioharnstoff überführt. Die sich aus dem Schwefelgehalt ergebende Ligandbelegung lag bei 0,63 mmol/g. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Benzoylthioharnstoff-modifizierten wasserlöslichen Polymeren PAAMPBDET und PEOXMOXEBT besitzt das Polymer PEGBT nur eine eingeschränkte Wasserlöslichkeit von ca. 2,5 g/l, die sich allerdings durch Verwendung eines längeren Polyethylenglykolblocks steigern ließe.

Bezüglich der Komplexbildung zeigt das Copolymer PEGBT eine mit der Stabilität der Acylthioharnstoffkomplexe korrelierende Bindungstendenz. Im Unterschied zu den Sorptionskurven von PPAPBDET ist jedoch die Lage des Komplexbildungsgleichgewichts für alle untersuchten Schwermetallionen bis auf Zink nicht in einem engen pH-Bereich veränderbar, so dass für gewisse Metallpaare eine selektive Abtrennung unmöglich ist. Aufgrund der hohen Stabilität des Kupferkomplexes lassen sich dennoch Kupfer von Zink bzw. Kobalt trennen. Die Freisetzung der an das Polychelatogen gebundenen Schwermetallionen gelingt in allen untersuchten Fällen durch Behandlung mit verdünnten Mineralsäuren. Erdalkalimetallionen wie z. B. Magnesium werden erwartungsgemäß durch das Acylthioharnstoffpolymer nicht komplexiert.

Wie im Falle des Polyoxazolinderivats PEOXMOXEBT wurden die maximalen Beladungskapazitäten mit Hilfe von Langmuir-Isothermen bestimmt. Sie liegen mit 14,44 mg/g für Kupfer (bei pH 5,6), 3,60 mg/g für Nickel und 2,10 mg/g für Zink (bei pH 7) deutlich unter denen von PEOXMOXEBT. Aufgrund dieser relativ geringen Beladungswerte wurden keine weiteren Untersuchungen mit dem Sorbens vorgenommen.

Alternativ zu Polyoxazolinen und Blockpolymeren auf Polyethylenglykol-Basis wurden auch aminfunktionalisierte Polyamidoamin-Dendrimere als Matrixpolymere eingesetzt. Das dendritische Grundgerüst wurde hierzu nach dem von Tomalia beschriebenen divergenten Verfahren aus Acrylsäuremethylester und Ethylendiamin bis zur Generation 2,5 aufgebaut und anschließend mit einer Diethylamin/Piperazin-Mischung an der Peripherie funktionalisiert. Nach der Umsetzung mit Benzoylthiocyanat in Chloroform wurden die Dendrimerderivate DENBT mittels Ultrafiltration von kleineren Generationen und Reaktionsnebenprodukten gereinigt. Durch Variation der Eduktverhältnisse ließen sich auf diese Weise Polymere mit unterschiedlichen Ligandanteilen gewinnen. Allerdings nimmt die Hydrophilie der Polymere mit steigendem Benzoylthioharnstoffgehalt deutlich ab. So lösen sich DENBT-Moleküle mit einer Ligandbelegung von mehr als 1,2 mmol/g nicht mehr in Wasser.

Hinsichtlich der Metallkomplexierung zeigt das Dendrimer DENBT weitgehend eine mit der Stabilität der Acylthioharnstoffkomplexe korrelierende Bindungstendenz. Erwartungsgemäß bilden Quecksilber und Kupfer unterhalb von pH 4 sehr stabile Chelate, während Nickel erst oberhalb pH 4,5 und Zink bei pH > 5 merklich vom Ko-

ordinationspolymer gebunden. Wider Erwarten setzt die Komplexierung von Blei erst bei etwa pH 5,5 ein. Im Verlauf der Sorptionskurve von Kobalt fällt auf, dass über den gesamten pH-Bereich hinweg bei dem in den Versuchen gewählten Metallion/Sorbens-Verhältnissen etwa die Hälfte der Metallionen irreversibel vom Polymer aufgenommen wird. Die Freisetzung der meisten anderen an DENBT gebundenen Schwermetallionen gelingt indessen durch Behandlung mit Mineralsäuren. Für Quecksilber ist wiederum eine salzsaure Thioharnstoff-Lösung erforderlich.

Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit des wasserlöslichen Polychelatogens DENBT wurden wiederum die maximalen Beladungskapazitäten für die Metalle Kupfer, Nickel und Zink nach dem Langmuir-Verfahren bestimmt. Für Kupfer beträgt die Sättigungskapazität bei pH 5,6 54,81 mg/g, während bei pH 7 maximal 32,86 mg Nickel bzw. 25,7 mg Zink pro g Sorbens aufgenommen werden. Im Vergleich zu den anderen Benzoylthioharnstoff-funktionalisierten Polymeren können hier deutlich mehr Metallionen gebunden und daher höhere Anreicherungen erzielt werden.

Weiterhin wurde die Wirkung verschiedener niedermolekularer organischer und anorganischer Begleitstoffe, wie sie auch in industriellen Abwässern auftreten, auf das Sorptionsverhalten von DENBT untersucht. Für diese Tests wurden Ammoniak, Tartrat, Nitrilotriessigsäure (NTA) und Glycin als konkurrierende Komplexbildner und exemplarisch die Metalle Kupfer, Nickel und Zink ausgewählt. Hierbei zeigte sich, dass sowohl Ammoniak als auch Triethanolamin sowie Tartrat keinen Einfluss auf die Sorption der drei Schwermetallionen nehmen. In Glycin-haltigen wässrigen Lösungen indessen werden deutlich weniger Zink- und Nickelionen an das Koordinationspolymer gebunden. Im Fall von Kupfer nehmen die Retentionen der Metallionen in Gegenwart von Glycin jedoch nur geringfügig bei pH-Werten größer 7 ab. Nitrilotriessigsäure wiederum führt bei allen drei Metallionen zu Sorptionsverlusten. Dennoch gelingt es im Fall von Kupfer bei pH > 5,5 die meisten Metallionen an das Dendrimer zu binden. Hohe Konzentrationen an Natriumnitrat, wie sie in Entgratungslösungen oder Filterascheextrakten auftreten, beeinflussen die Schwermetallentfernung nicht. Ebenso wurde der Einfluss der Temperatur auf die Sorption von Kupfer und Nickel untersucht. Es zeigte sich, dass die Retentionen beider Schwermetallionen bei höheren Temperaturen merklich abnehmen. Gründe für diesen Sorptionsschwund sind in der Verschiebung des Komplexierungsgleichgewichts als auch in dem durch die Vergrößerung der Membranporen hervorgerufenen Verlust von Polymermaterial zu suchen.

Abschließend wurden zur Ermittlung der praktischen Anwendbarkeit der wasserlöslichen Polymere erste Untersuchungen mit Spüllösungen aus einem Galvanisierbetrieb, Filterascheextrakten und Entgratungslösungen durchgeführt. Die Versuche sollten vor allem zeigen, ob die Schwermetalle Kupfer, Nickel und Zink selektiv aus den jeweiligen industriellen Lösungen entfernt und die metallbeladenen Polymere prinzipiell ohne Löslichkeitsverlust angereichert werden können. Dazu wurden die beiden Polymere mit den höchsten Beladungskapazitäten, PEOXMOXEBT und das Dendrimerderivat DENBT, ausgewählt. Die Ultrafiltrationstrennungen wurden unabhängig von der Beschaffenheit der zu bearbeitenden Reallösung im Konzentrations- bzw. Diafiltrationsmodus betrieben. In allen Versuchen zeigte sich, dass mit Hilfe beider Benzoylthioharnstoff-funktionalisierter Polychelatogene, unabhängig von der Matrix der zu bearbeitenden Reallösung und der Betriebsweise der Ultrafiltrationsanlage, die Schwermetallionen selektiv entfernt und angereichert werden können. In allen Fällen konnten die an die polymere Matrix gebundenen Metallionen anschließend mit verdünnten Mineralsäuren freigesetzt und durch wiederholte Ultrafiltration vom polymeren Sorbens abgetrennt werden.

Die Entfernung von Metallionen aus wässrigen Medien mittels koordinativer Bindung an makromolekulare Benzoylthioharnstoffe und die nachfolgende Membranfiltration der entstandenen Metallkomplexe ist offenbar möglich und könnte eine Ergänzung klassischer Methoden des Metallrecyclings sein. Die Anwendung wäre überall dort denkbar, wo aus niedrig belasteten Abwässern Schwermetallionen mit vertretbarem Aufwand abgetrennt und angereichert werden sollen.

Die geringe Bedeutung des Verfahrens auf industrieller Ebene ist unter anderem auf die mangelnde Selektivität der bisher untersuchten Polychelatogene gegenüber den zu entfernenden Metallionen zurückzuführen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Benzoylthioharnstoff-modifizierten Polymere besitzen eine ausgeprägte Selektivität gegenüber den toxikologisch relevanten Schwermetallionen  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ . Vor allem das auf Polyamidoamin-Basis aufgebaute Dendrimerderivat DENBT überzeugt durch seine Metallbindungseigenschaften und seine hohen Beladungskapazitäten. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte es möglich sein, Dendrimermoleküle mit höheren Molekulargewichten und höheren Ligandgehalten herzustellen. Auf diese Weise können einerseits bessere Abreicherungen erzielt werden. Andererseits könnten zur Abtrennung der Moleküle Membranen mit größeren Ausschlussgrenzen eingesetzt werden, wodurch für die Filtration gerin-

gere Transmembrandrücke erforderlich sind und höhere Durchflussraten erzielt werden können.

Weitere interessante Aufgaben bietet die Übertragung der erreichten Ergebnisse vom Labormaßstab in den technischen Maßstab. Neben der Dimensionierung der Trennmodule ist hier die Frage zu klären, ob die zur Förderung der Polymerlösung eingesetzten Pumpen das polymere Sorbens als Folge von auftretenden Scherkräften in kleinere Polymerketten spalten und somit einen Verlust an makromolekularen Komplexbildner hervorrufen. Darüber hinaus sollten für eine Nutzung der Materialien in Konzentrierungsprozessen die maximale Anreicherungsfaktoren bestimmt werden, ohne dass Gelschichten an den Membranen auftreten und den Filtrationsvorgang zum Erliegen bringen. Weitere Versuche müssen sich auch mit der technischen Realisierung einer Regeneration der metallbeladenen Polymere befassen. Neben einer kontinuierlich betriebenen zweiten Ultrafiltrationsanlage bietet sich als Alternative auch das weit verbreitete Elektrodialyseverfahren an.

Beide Vorgehensweisen sollen in der zweiten Phase des von der Europäischen Gemeinschaft geförderten Projekts „METASEP“ untersucht werden.

## 12 Anhang

### 12.1 Synthesevorschriften

#### 12.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die hier beschriebenen Synthesearbeiten wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem (BTS-Katalysator) und getrocknetem (Molekularsieb 400  $\mu\text{m}$ ) Stickstoff durchgeführt. Die hierfür verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch mit einer Heizpistole ausgeheizt, mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gespült. Die technischen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet, destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt. 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Methyl-2-oxazolin sowie Methyltosylat wurden über Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert. Zum Trocknen der PEGs wurden die Polymere in wasserfreiem Chloroform gelöst, in wasserfreiem Diethylether gefällt und im Vakuum getrocknet.

Die kationische Polymerisation des 2-Ethyl-2-oxazolins bzw. 2-Methyl-2-oxazolins wurde mit der Schlenkrohrtechnik in einem Kolben mit PTFE-Hahn als Stickstoff-Anschluss und einem PTFE-Drehstopfen durchgeführt. Das Gefäß wurde vor der Reaktion unter Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff geflutet.

Zur Reinigung der wasserlöslichen Polymere wurde das in Abschnitt 12.2.1 beschriebene Ultrafiltrationssystem und entionisiertes Wasser verwendet. Die Gefriertrocknung wässriger Polymerlösungen erfolgte mit einer Gefriertrockenanlage Alpha I-5 der Fa. CHRIST.

#### 12.1.2 Verwendete Geräte und Hilfsmittel zur Molmassen- und Strukturbestimmung

##### *Magnetische Kernresonanzspektroskopie :*

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der synthetisierten Verbindungen wurden in deuterierten Lösungsmitteln mit einem JEOL-FT-NMR-Spektrometer JMX-GC 270 ( $^1\text{H}$ -NMR : 270,1 MHz;  $^{13}\text{C}$ -NMR : 75,5 MHz) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm angegeben.

### *FT-IR-Spektroskopie:*

Die IR-Spektren der synthetisierten Verbindungen wurden mit einem FT-IR-Gerät 1600 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

### *Viskosimetrie :*

Die Viskosimetrien verschiedener metanolischer und wässriger Lösungen wurden mit Hilfe von Ubbelohde-Viskosimetern 0 bzw. 0a der Fa. Schott bestimmt.

### *Gelpermeationschromatographie :*

Die GPC-Messungen wurden mit einem System der Fa. Waters und Säulen 10 bzw. 50 nm und UV $_{\lambda = 254 \text{ nm}}$  bzw. RI-Detektoren in Chloroform durchgeführt. Als Standardreagenzien wurden lineare Polystyrole eingesetzt. Die Polydispersität wurde aus den Zahlenmitteln  $\overline{M}_n$  und den Gewichtsmitteln  $\overline{M}_w$  der molaren Massen aus den Peakbreiten berechnet.

### *MALDI - TOF - Massenspektrometrie :*

Die MALDI - TOF - Massenspektrometrie wurden auf einem Bruker Biflex III aufgenommen.

## *12.1.3 Synthese niedermolekularer Acylthioharnstoffe*

### *12.1.3.1 Darstellung von 4-(2-Propenyloxy)benzoesäure*

28,8 g (~ 0,18 mol) 4-Hydroxybenzoesäure wurden zusammen mit 23,9 g (~ 0,36 mmol) Kaliumhydroxid in ca. 250 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 25 ml entionisiertem Wasser wurde in die gerührte Lösung innerhalb von 30 min 15,7 ml (~ 0,18 mmol) Allylbromid zugetropft, wobei ein farbloses Präzipitat entstand. Daraufhin wurde die Suspension über Nacht zum Sieden erhitzt. Am nächsten Tag wurde so lange Wasser zugegeben, bis der gesamte Niederschlag in Lösung gegangen

war. Nach Zugabe von 230 ml 10 %iger Salzsäure trat wiederum ein farbloser Niederschlag auf, der in Ethanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute : 23,78 g

$^1\text{H-NMR}$  des 1. Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta$  = 9,55 (s, 1H,  $\text{CO}_2\text{H}$ ); 8,03 (d,  $^3\text{J} = 8,9$  Hz, 2H, aromatische Protonen); 6,94 (d,  $^3\text{J} = 8,9$  Hz, 2H, aromatische Protonen); 6,03 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5,45 (d, 1H,  $^3\text{J} = 18,9$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5,31 (d, 1H,  $3\text{J} = 10,6$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4,59 (d, 2H,  $^3\text{J} = 5,2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

### 12.1.3.2 Darstellung von 4-Vinylbenzoesäure

4-Vinylbenzoesäure wurde in einer dreistufigen Synthese aus 2-Phenyethylbromid hergestellt.

1.Stufe :

35,5 g (~ 266 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid wurden zusammen mit 15 ml (~ 802 mmol) frisch destilliertem Acetylchlorid in 150 ml eisgekühlten Schwefelkohlenstoff gelöst. Bei gleicher Temperatur wurden 36 ml (~ 266 mmol) 2-Phenylethylbromid langsam zugefügt und danach so lange unter Eiskühlung gerührt, bis sich kein Gas mehr entwickelte. Die Reaktionslösung wurde anschließend in eine Mischung aus konzentrierter Salzsäure und Eis (Mischverhältnis 1:9) gegossen und die hierbei entstandenen beiden Phasen mittels Scheidetrichter voneinander getrennt. Die wässrige Phase wurde daraufhin zweimal mit je 75 ml Toluol ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, 10 % iger Natronlauge und wiederum Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden hingegen verworfen. Nach Entfernen der Lösemittel wurde das zurückgebliebene Rohprodukt fraktioniert destilliert. 24,81 g Produkt wurde bei ca. 118 °C / 1 Torr erhalten.

## 2. Stufe:

Zu einer Lösung von 33 g (~ 825 mmol) Natriumhydroxid in 270 ml Wasser und 200 ml 1,4-Dioxan wurde bei einer Temperatur  $< 0^{\circ}\text{C}$  16 ml (~ 300 mmol) Brom zugesetzt. Nach etwa 10 min wurden 24,8 g (~ 109 mmol) 2-(4-Acetylphenyl)ethylbromid in die Hypobromitlösung getropft, wobei die Lösung sich orange färbte. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde 2 h bei gleicher Temperatur und anschließend 1 h bei RT gerührt. Daraufhin wurde die Lösung mit konz. Salzsäure so lange angesäuert, bis die gewünschte Carbonsäure mehr ausfiel. Nach Filtration der Suspension wurde der Filtrerrückstand mit Wasser gewaschen und in einem Petrolether/Toluol Gemisch (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute : 16,15 g

## 3. Stufe :

11,5 g (~ 50 mmol) 4-(2-Bromomethyl)benzoesäure wurden in 100 ml Ethanol suspendiert und daraufhin zum Sieden erhitzt. Zur orangefarbenen, klaren Lösung wurde eine Lösung von 4,8 g (~ 0,12 mol) und 0,2 g Hydrochinon in einem Ethanol/Wasser – Gemisch (4:1) langsam zugetropft und die so erhaltene Mischung weitere 1,5 h zum Sieden erhitzt. Die auf RT abgekühlte Reaktionslösung wurde in 500 ml einer 7 % igen Salzsäure getropft. Das hierbei angefallene Präzipitat wurde mit Wasser gewaschen und in einer Wasser/Ethanol-Mischung (4:1) umkristallisiert.

Ausbeute : 5,2 g

$^1\text{H-NMR}$  des 1. Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , ppm):

$\delta = 7,90$  (d, 2H,  $^3\text{J} = 8,4$  Hz, aromatische Protonen);  $7,57$  (d, 2H,  $^3\text{J} = 8,4$  Hz, aromatische Protonen);  $6,79$  (dd, 1H,  $^3\text{J} = 17,8$  Hz,  $^3\text{J} = 10,89$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ );  $5,96$  (d, 1H,  $^3\text{J} = 17,8$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ );  $5,39$  (d, 1H,  $^3\text{J} = 10,89$  Hz,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

### 12.1.3.3 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Acylthioharnstoffen

Zu einer acetonischen Lösung von Kaliumthiocyanat wird in der Siedehitze eine äquimolare Menge des jeweiligen, ebenfalls in Aceton gelösten Carbonsäurechlorids zugetropft, wobei Kaliumchlorid ausfällt. Anschließend wird bei gleicher Temperatur das jeweilige Amin zugegeben und die so erhaltene Mischung noch ca. 45 min zum Sieden erhitzt. Vor dem Abkühlen der Suspension wird das Kaliumchlorid abfiltriert, der Filtrerrückstand mit Aceton gewaschen und das Filtrat auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Isolierung des Produkts wird die Reaktionslösung in 1 l eisgekühlte 1 mol/l Salzsäure gegeben. Der hierbei ausgefallene Acylthioharnstoff wird schließlich in Ethanol umkristallisiert.

### 12.1.3.4 Darstellung von 1-Benzoyl-3-methyl-3-(2-propenyl)thioharnstoff

Nach Vorschrift 12.1.3.3 wurden 4,85 g (~ 50 mmol) Kaliumthiocyanat mit 5,8 ml (~ 50 mmol) Benzoylchlorid und 4,8 ml (~ 50 mmol) N-Methyl-N-2-propenylamin umgesetzt.

Ausbeute : 6,54 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz, DMSO, 20 °C, ppm):

$\delta$  = 8,54 (s, 1H, C=ONHC=S); 7,83 - 7,47 (m, 5H, aromatische Protonen); 5,90 (ddt,  $^3\text{J} = 16,8$  Hz;  $^2\text{J} = 11,9$  Hz,  $^3\text{J} = 5,4$  Hz, 1H, NHCH=CH<sub>2</sub>) 5,34 (d,  $^3\text{J} = 16,8$  Hz; 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 5,26 (dd,  $^3\text{J} = 11,9$  Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 4,56 (d,  $^3\text{J} = 5,4$  Hz, 2H, NHCH<sub>2</sub>CH) 3,16 (s, 1H, NCH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C, ppm):

$\delta$  = 180,45 (C=S); 163,38 (C=O); 130,14 (NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 132,88; 132,33; 128,73; 127,86 (Aromat); 118,95 (NHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 58,57 (NHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 40,17 (NCH<sub>3</sub>).

### 12.1.3.5 Darstellung von 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoyl]thioharnstoff

12,54 g (~63,8 mmol) 4-(2-Propenyloxy)benzoylchlorid, das durch die Reaktion der entsprechenden Carbonsäure mit Thionylchlorid erhalten wurde, wurden nach 12.1.3.3 zunächst mit 6,20 g (~ 63,8 mmol) Kaliumthiocyanat und anschließend mit 6,7 ml (~ 64,5 mmol) Diethylamin umgesetzt. Das Rohprodukt wurde anschließend in Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute : 9,1 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 8,67$  (s, 1H,  $\text{C=ONHC=S}$ ); 7,79 (d,  $^3\text{J} = 8,9$  Hz, 2H, aromatische Protonen) 6,93 (d,  $^3\text{J} = 8,9$  Hz, 2H, aromatische Protonen); 6,00 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 5,40 (d, 1H,  $^3\text{J} = 17,3$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$ ); 5,28 (d, 1H,  $^3\text{J} = 10,4$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 4,58 (d, 2H,  $^3\text{J} = 5,2$  Hz,  $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 3,86 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,65 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,00 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 176,67$  ( $\text{C}=\text{S}$ ); 162,8 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 130,14 ( $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 162,32; 132,36; 129,94; 114,79 (Aromat); 124,96 ( $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 118,16 ( $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 54,59; 52,87 ( $\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ ); 26,21; 24,64 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

### 12.1.3.6 Synthese von 1,1-Diethyl-3-(4-vinylbenzoyl)thioharnstoff

Nach der in 12.1.3.3 wiedergegebenen Vorschrift wurden 6,5 g (~ 39 mmol) 4-Vinyl-benzoylchlorid, das aus der entsprechenden Säure durch Reaktion mit Thionylchlorid (Zusatz von 6mg 4-*tert.*-Butylbrenzcatechin) gewonnen wurde, mit 3,8 g Kaliumthiocyanat und 4,1 ml (~ 40 mmol) Diethylamin umgesetzt. Schließlich wurden 7,42 g des gewünschten, farblosen Produkts erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz, DMSO, 20 °C, ppm):

$\delta = 10,5$  (s, 1H, C=ONHC=S); 7,89 (d,  $^3\text{J} = 8,2$  Hz, 2H, aromatische Protonen); 7,58 (d,  $^3\text{J} = 8,2$  Hz, 2H, aromatische Protonen); 6,78 (dd,  $^3\text{J} = 17,6$  Hz,  $^3\text{J} = 10,9$  Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 6,00 (d,  $^3\text{J} = 17,6$  Hz; 1H, CH=CH<sub>2</sub>); 5,41 (d,  $^3\text{J} = 10,9$  Hz,  $^3\text{J} = 5,4$  Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>) 3,95 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3,51 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1,20 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75,5 MHz, DMSO, 20 °C, ppm):

$\delta = 180,96$  (C=S); 164,13 (C=O); 141,25; 136,25; 128,97; 126,54 (Aromat); 132,57 (CH=CH<sub>2</sub>), 118,95 (CH=CH<sub>2</sub>); 47,70; 40,64 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14,08; 11,60 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### 12.1.3.7 Synthese von Kalium-4-[di(2-propenyl)amino-thiocarbonyl-amino-carbonyl]-benzolsulfonat

Eine acetonische Lösung von 19 g 4-Chlorcarbonyl-benzolsulfonsäurechlorid, das durch Umsetzung von 19 g (~ 79 mmol) Kalium-4-sulfobenzoat mit 35 g (~ 168 mmol) Phosphorpentachlorid erhalten worden war, wurde bei - 40 °C mit einer ebenso kalten Lösung von 7,68 g (~ 79 mmol) Kaliumrhodanid versetzt. Die so gewonnene orangefarbige Suspensionslösung wurde daraufhin etwa 1 h bei konst. Temperatur gerührt. Zu dieser Mischung wurde anschließend eine auf die gleiche Temperatur abgekühlte Lösung von 9,9 ml (~ 79 mmol) Diallylamin in 20 ml Aceton zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbte und ein gelber Feststoff ausfiel. Nach etwa 45minütigem Rühren bei langsam ansteigender Temperatur wurde so viel Wasser zugegeben, bis sich der Niederschlag vollständig löste. Danach wurde

eine wässrige Kaliumhydroxidlösung so lange zugetropft, bis pH ~ 6 erreicht wurde. Die Reaktionslösung wurde zur Trockne eingedampft. Zur Abtrennung des Kaliumchlorids wurde der Rückstand in Methanol aufgenommen und die Suspension filtriert. Das gelb gefärbte Filtrat wurde schließlich im Vakuum einrotiert.

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz, DMSO, 20 °C, ppm):

$\delta = 8,75$  (s, 1H, C=ONHC=S); 7,84 (d,  $^3J = 7,9$  Hz, 2H, aromatische Protonen); 7,66 (d,  $^3J = 7,9$  Hz, 2H, aromatische Protonen); 5,85 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 5,21 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 4,57 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>); 4,07 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>).

#### 12.1.4 Synthese verschiedener wasserlöslicher Polymere

##### 12.1.4.1 Radikalische Copolymerisation von Acrylamid mit 1,1-Diethyl-3-[4-(2-propenoxy)benzoyl]thioharnstoff

2,5 g (~ 8,55 mmol) 1,1-Diethyl-3-(2-propenyloxybenzoyl)thioharnstoff wurden zusammen mit 3,65 g (~ 51,3 mmol) Acrylamid in ca. 130 ml 1,4-Dioxan gelöst. Um Reste von Sauerstoff aus der Reaktionslösung zu entfernen, wurde diese zunächst ausgefroren, langsam wieder aufgetaut und dabei evakuiert. Dies wurde mehrmals wiederholt. Danach wurden ca. 15 ml dieser Lösung mit 1/10 einer Lösung von 93 mg (~ 56 mmol)  $\alpha,\alpha$ -Azodiisobutyronitril in 7 ml sauerstofffreiem 1,4-Dioxan versetzt und auf 85 °C (Ölbadtemp.) erhitzt. Bei Erreichen von ca. 70 °C trübte sich bereits die Reaktionsmischung. Nach 15 min. Erhitzen auf 85 °C wurde die restliche Monomerlösung innerhalb von ca. 3 h zugetropft. Alle 20 min. wurde wiederum 1/10 der AIBN-Lösung zugesetzt. Die erhaltene Suspensionslösung wurde nach Zugabe der gesamten Eduktmengen noch 2 h auf gleiche Temperatur erhitzt. Anschließend wurde diese auf die Hälfte der ursprünglichen Volumenmenge eingeeengt und das Polymer in Diethylether gefällt. Der sich nicht in Wasser lösende 1,1-Diethyl-3-(2-propenyloxybenzoyl)thioharnstoff wurde entfernt und das gelöste Polymer unter Verwendung einer 10 kD-Polysulfonmembran der Fa. Millipore ultrafiltriert. Die hierbei angefallene Retentatlösung wurde schließlich zur Trockne eingeeengt.

Ausbeute : 3,05 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 7,73$  (m, 2H, aromatische Protonen); 7,20 (m, 1H,  $\text{CONH}_2$ ); 7,00 (m, 2H, aromatische Protonen); 6,81 (m, 1H,  $\text{CONH}_2$ ); 6,00 (m, 1H,  $\text{CHCH}_2$ ); 4,04 (m,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ); 3,82 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3,65 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2,23 (m, 1H,  $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ); 2,04 (m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  sowie  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ); 1,67 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ); 1,37 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 184,3$  ( $\text{C=ONHC=S}$ ); 176,8 ( $\text{C=ONH}_2$ ); 166,4 ( $\text{C=ONHCS}$ ); 162,32; 132,72; 130,28; 114,24 (Aromat); 74,87 ( $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 53,55; 51,25 ( $\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ ); 43,1 ( $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ); 41,40 ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ); 35,5 ( $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ); 25,4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ); 24,02 ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$ ).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):

3270; 3158 ( $\nu(\text{NH}_2)$ ); 2926 ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 1678 ( $\nu(\text{C=O})$ ); 1584 ( $\nu(\text{C=C}_{\text{Aromat}})$ ); 1440 ( $\nu(\text{CN})$ ); 1304 ( $\nu(\text{C=S})$ ).

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
ber.	51,8	7,07	18,7	1,1
gef.	51,73	7,08	18,73	1,01

#### 12.1.4.2 Darstellung von Poly(2-alkyl-2-oxazolinen) mit Benzoylthioharnstofffunktionen

##### 12.1.4.2.1 Kationische Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin mit Piperazin als Terminierungsreagenz

70  $\mu\text{l}$  ( $\sim 0,59$  mmol) 1,4-Dibrombutan wurden zusammen mit 15 ml ( $\sim 177$  mmol) 2-Methyl-2-oxazolin in 30 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und 24 h auf 85 °C (Ölbadtemp.) erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurden 1,02 g ( $\sim 11,8$  mmol) wasserfreies Piperazin zugefügt und 3 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und das Poly-

mer in trockenem Diethylether gefällt. Nach Abtrennung des Fällungsmittels wurde das Polymer in ausreichend Chloroform gelöst und mit 2,5 g eines basischen Anionenaustauschers, der vor Gebrauch mehrmals mit Chloroform gewaschen worden war, versetzt. Diese Suspension wurde 24 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Polymer wurde schließlich in Diethylether gefällt, erneut in Chloroform gelöst und nochmals in Ether ausgefällt.

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 3,42$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCOCH}_3$ ); 2,84 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ); 2,45 (m, 4H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ); 2,08 (s, 3H,  $\text{NCOCH}_3$ )

Aus den Signalverhältnissen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde das mittlere Molekulargewicht  $\overline{M}_n$  von 9503,35 g/mol ermittelt.

#### 12.1.4.2.2 Umsetzung von Poly(2-methyl-2-oxazolin) mit Benzoylisothiocyanat

Zu einer siedenden acetonischen Lösung von 251 mg ( ~ 2,58 mmol) Kaliumrhodanid wurde eine acetonische Lösung von 0,3 ml ( ~ 2,58 mmol) Benzoylchlorid 15 g langsam zugetropft. Das hierbei entstandene Kaliumchlorid wurde abgetrennt und das acetonische Filtrat langsam zu einer siedenden Lösung von 15 g ( ~ 0,8 mmol) Poly(2-methyl-2-oxazolin) in 150 ml Chloroform zugetropft. Daraufhin wurde die Reaktionslösung 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen Lösung auf RT wurde das Polymer in Diethylether gefällt, in Chloroform gelöst und erneut in Ether gefällt. Schließlich wurde das weiße Pulver im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 15,34 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 7,96 - 7,39$  (5H, aromatische Protonen), 3,42 (4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCOCH}_3$ ); 2,42 (8H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NC=S}$ ); 2,06 (3H,  $\text{NCOCH}_3$ ).

Entsprechend den Signalverhältnissen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden sämtliche Piperazinenden in Benzoylthioharnstofffunktionen überführt.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :

2988; 2934 ( $\nu(\text{CH})$ ); 1630 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ); 1610, 1510, 1470 ( $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{Aromat}})$ ); 1453 ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 1440 ( $\nu(\text{CN})$ ); 1308 ( $\nu(\text{C}=\text{S})$ ); 1238 ( $\nu(\text{CN}_t)$ ); 1202 ( $\delta(\text{CH}_3)$ ); 710 ( $\nu(\text{CH}_{\text{Aromat}})$ ).

Elementaranalyse :

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
ber.	56,7	8,19	16,39	0,65
gef.	56,54	7,9	16,36	0,07

#### 12.1.4.2.3 Synthese von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-block-poly(2-methyl-2-oxazolin)

64  $\mu\text{l}$  ( $\sim 0,43$  mmol) Methyltosylat wurden zusammen mit 15,5 ml ( $\sim 153,5$  mmol) 2-Ethyl-2-oxazolin in 40 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und 36 h auf 90 °C (Ölbadtemp.) erhitzt. Anschließend wurden 1,4 ml ( $\sim 16,5$  mmol) 2-Methyl-2-oxazolin bei RT zugegeben und die Reaktionslösung noch 24 h auf 90 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurden 0,38 g ( $\sim 4,4$  mmol) wasserfreies Piperazin zugefügt und 3 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und das Polymer in trockenem Diethylether gefällt. Diese Reinigungsprozedur wurde zweimal wiederholt.

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 3,40$  (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCOR}$ ); 2,35 (m, 2H,  $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,05 (s, 3H,  $\text{NCOCH}_3$ ); 1,12 (m, 3H,  $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$ )

Das Signalverhältnis von  $\text{NCOCH}_3$  zu  $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$  lag wie erwartet bei 1:10.

GPC-Analyse

$R_f = 21,4$  min;  $\overline{M}_n = 35,6$  g/mol; PDI = 1,33

#### 12.1.4.3 Partielle Verseifung von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-block-poly(2-methyl-2-oxazolin)

10 g Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-block-poly(2-methyl-2-oxazolin) wurden mit 18 g (~ 450 mmol) Natriumhydroxid in ca. 200 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Wasser entfernt und der Rückstand in Chloroform gegeben. Der ungelöste Feststoff wurde abgetrennt und das Polymer in trockenem Diethylether gefällt. Da laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der erhoffte Verseifungsgrad nicht erreicht wurde, wurde die gesamte Hydrolysereaktion noch zweimal wiederholt.

Ausbeute : 9,4 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 3,40$  (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCOR}$ ); 2,52 (m, 4H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ); 2,35 (m, 2H,  $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,05 (s, 3H,  $\text{NCOCH}_3$ ); 1,12 (m, 3H,  $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$ ).

Anteil an freien Aminfunktionen nach  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum : ca. 11,2 %.

##### 12.1.4.3.1 Einführung von Benzoylthioharnstofffunktionen in Poly[(2-ethyl-2-oxazolin)-co-ethylenimin-co-(2-methyl-2-oxazolin)]

Zu einer siedenden acetonischen Lösung von 3,354 g (~ 34 mmol) Kaliumrhodanid wurde eine acetonische Lösung von 4 ml (~ 34 mmol) Benzoylchlorid langsam zugetropft. Das hierbei entstandene Kaliumchlorid wurde abgetrennt und das acetonische Filtrat langsam zu einer siedenden Lösung von 9,4 g des nach 12.1.4.3 erhaltenen Polyoxazolinderivat in 150 ml Chloroform zugetropft. Daraufhin wurde die Reaktionslösung 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurde das Polymer in Diethylether gefällt, in Chloroform gelöst und erneut in Ether gefällt. Schließlich wurde das buttergelbe Pulver im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 12,3 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 7,90 - 7,53$  (5H, aromatische Protonen), 3,51 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCOR}$ ); 2,44 (m, 4H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ); 2,34 (m, 2H,  $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,10 (s, 3H,  $\text{NCOCH}_3$ ); 1,04 (m, 3H,  $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75,5 MHz, DMSO, 20 °C, ppm):

$\delta = 182,9$  ( $\text{C=ONHC=S}$ ); 173,2 ( $\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ); 172,9 ( $\text{COCH}_3$ ); 167,9 ( $\text{C=ONHC=S}$ ); 134,2; 131,16; 128,53; 127,4 (Aromat); 52,8 ( $\text{C=SNCH}_2\text{CH}_2$ ); 45,9; 45,1 ( $\text{C=SNCH}_2\text{CH}_2$ ); 44,4; ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$  bzw.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ); 42,7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$  bzw.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ); 25,0 ( $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$ ); 20,9 ( $\text{NCOCH}_3$ ); 9,4 ( $\text{NCOCH}_2\text{CH}_3$ ).

Aus den Signalverhältnissen der Aromatprotonen zu den Methylenprotonen der Propionylgruppe im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt sich ein Anteil von 11,7 % Benzoylthioharnstofffunktionen im Polymer.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :

2978; 2936 ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 1628 ( $\nu(\text{C=O})$ ); 1528-1506 ( $\nu(\text{C=C}_{\text{Aromat}})$ ); 1453 ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 1440 ( $\nu(\text{CN})$ ); 1314 ( $\nu(\text{C=S})$ ); 1238 ( $\nu(\text{CN}_t)$ ); 1204 ( $\delta(\text{CH}_3)$ ); 710 ( $\nu(\text{CH}_{\text{Aromat}})$ ).

Elementaranalyse :

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
ber.	59,72	8,4	14,03	3,2
gef.	59,97	8,25	14,09	3,12

#### 12.1.4.4 Einführung von Benzoylthioharnstofffunktionen in PEG-Blockpolymere

##### 12.1.4.4.1 Tosylierung von Polyethylenglykol

30 g (~ 7,5 mmol) wasserfreies PEG 4 kD wurden zusammen mit 3,64 g (~ 30 mmol) N, N-Dimethylaminopyridin und 8,4 ml (~ 60,2 mmol) Triethylamin in 100 ml trockenem Dichlormethan gelöst und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin auf etwa die Hälfte des Volumens eingeeengt und ca. 150 ml trockenes Aceton zugefügt. Das hierbei ausgefallene N, N-Dimethylaminopyridin wur-

wurde abgetrennt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in warmen Ethanol gelöst und die so erhaltene Lösung über Nacht ins Gefrierfach ( $T \sim -15\text{ °C}$ ) gestellt. Die hierbei erhaltene Suspension wurde zentrifugiert und die Lösung verworfen. Diese Reinigungsprozedur wurde zweimal wiederholt.

Ausbeute : 27,70 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 7,76 - 7,27$  (4H, aromatische Protonen), 3,70 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 2,39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 12.1.4.4.2 Synthese von Polyethylenglykol-block-polyethylenimin

13,5 g ( $\sim 3,1$  mmol)  $\alpha$ -Tosyl- $\omega$ -tosyloxypolyethylenglykol wurden mit 5,25 ml ( $\sim 62$  mmol) 2-Methyl-2-oxazolin in 45 ml trockenem Acetonitril gelöst und anschließend 24 h auf 90 °C (Ölbadtemp.) erhitzt. Daraufhin wurde bei RT 5,34 g ( $\sim 62$  mmol) wasserfreies Piperazin zugegeben und 3 h gerührt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und das Polymer in Diethylether ausgefällt. Das getrocknete Polymer wurde dann zusammen mit 20 g Natriumhydroxid in 180 ml Wasser aufgelöst, die Lösung 8 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei RT gerührt. Aus der hierbei erhaltenen Suspension wurden 3,97 g eines weißen voluminösen Feststoffs isoliert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 3,52$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 2,53 (m, 4H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ).

#### 12.1.4.4.3 Darstellung von Bis(carboxymethyl)polyethylenglykol

40 g (~ 10 mmol) PEG 4 kD wurden in 120 ml trockenem THF gelöst und mit 2 g (~ 50 mmol) Natriumhydrid, das vor Gebrauch mit trockenem Hexan gewaschen worden war, zugesetzt. Nach etwa 20 min wurden 5,6 ml (~ 50,5 mmol) Bromessigsäureethylester zugetropft und die Reaktionsmischung 4 h zum Sieden erhitzt. Daraufhin wurde das überschüssige Natriumhydrid vorsichtig mit Wasser vernichtet. Nach Einengen der Lösung bis zur Trockne wurden 8 g (0,2 mol) Natriumhydroxid und 250 ml Wasser zugegeben und die Lösung 24 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde der pH auf 1-2 eingestellt und die Lösung bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und anschließend vom ungelösten Natriumchlorid getrennt. Schließlich wurde das Lösemittel entfernt.

Ausbeute : 41 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 5,57$  (s, 2H,  $\text{OCH}_2\text{COOH}$ ); 4,31 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{COOH}$ ); 3,8 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

Die Reaktion erfolgte laut den Verhältnissen der Signale von Methylethereinheit zu den der Ethylenoxideinheiten im  $^1\text{H}$ -Spektrum quantitativ.

#### 12.1.4.4.4 Reaktion von Tetraethylenpentamin mit Bis(carboxymethyl)polyethylenglykol

Zunächst wurde das Säurechlorid durch Umsetzung von 10 g (~ 2,42 mmol) Bis(carboxymethyl)polyethylenglykol mit 25 ml Thionylchlorid hergestellt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml wasserfreiem Toluol aufgenommen. Daraufhin wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt in ca. 120 ml Chloroform gelöst. Anschließend wurde diese Lösung zu einer Mischung von 1,8 ml (~ 9,4 mmol) trockenem Tetraethylenpentamin und 0,5 ml (~ 3,6 mmol) Triethylamin in 50 ml trockenem Chloroform langsam zugetropft. Zu Beginn färbte sich die Lösung beigebraun und ein hellgelber Feststoff fiel aus. Nach vollständiger Zugabe des Rohprodukts wurde 24h bei RT gerührt und 2 h zum Sie-

den erhitzt. Die Suspensionslösung wurde etwas eingeeengt und in trockenem Diethylether getropft. Das beige gefärbte Produkt wurde abgetrennt, mehrmals mit Chloroform gewaschen und schließlich getrocknet.

Ausbeute : 10,6 g

$^1\text{H-NMR}$  von  $\text{PEO}(\text{COTEPA})_2$  (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 4,18$  ( $\text{OCH}_2\text{CONH}$ ); 3,70 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 2,80 - 2,60 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  von  $\text{PEO}(\text{COTEPA})_2$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 70,38$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 51,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ )

Laut den Signalverhältnissen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum haben 44,5 % der Säurechlorideinheiten mit Tetraethylenpentamin reagiert.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :

3480; 3332 ( $\nu(\text{NH})$ ); 2882 ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 1658 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ); 1344 ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 1110 ( $\nu(\text{COC})$ ); 962 ( $\nu(\text{COC})$ ); 844 ( $\delta(\text{NH})$ ).

Elementaranalyse :

	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
gef.	51,72	8,7	1,59	37,99

#### 12.1.4.5 Reaktion von Benzoylthiocyanat mit PEG-block-TEPA

Zu einer siedenden acetonischen Lösung von 2,51 g (~ 25,8 mmol) Kaliumrhodanid wurde eine acetonische Lösung von 3 ml (~ 25,8 mmol) Benzoylchlorid langsam zugetropft. Das hierbei entstandene Kaliumchlorid wurde abgetrennt und das Aceton aus dem Filtrat entfernt. Der Rückstand wurde in ca.30 ml trockenem Chloroform gelöst und langsam zu einer siedenden Lösung von 10,4 g (~ 2,33 mmol) des Blockpolymers PEG-block-TEPA in 150 ml Chloroform zugetropft. Daraufhin wurde die Reaktionslösung 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf RT wurde das Polymer in Diethylether gefällt, in Chloroform gelöst und erneut in Ether gefällt. Schließlich wurde der rotbraune Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 13,0 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz, DMSO, 20 °C, ppm):

$\delta = 7,94 - 7,50$  (m, 5H, aromatische Protonen), 3,55 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 3,50 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}=\text{S}$ ); 2,79 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  des Produkts (75,5 MHz, DMSO, 20 °C, ppm):

$\delta = 180,7$  ( $\text{C}=\text{S}$ ); 171 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 168,5 ( $\text{C}=\text{ONHC}=\text{S}$ ); 167,8 ( $\text{CH}_2\text{CON}$ ); 132 - 128,0 (aromatische Kohlenstoffatome), 71,09 ( $\text{CH}_2\text{CON}$ ); 70,3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 56,8 - 42,9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ).

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) :

2882 ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 1710 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ); 1658 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ); 1524 ( $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{Aromat}})$ ); 1446 ( $\nu(\text{CN})$ ); 1342 ( $\nu(\text{CH}_2)$ ); 1302 ( $\nu(\text{C}=\text{S})$ ); 1112 ( $\nu(\text{COC})$ ); 712 ( $\nu(\text{CH}_{\text{Aromat}})$ ).

Elementaranalyse :

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
ber.	54,4	8,6	2,1	1,4
gef.	54,01	8,7	2,23	1,41

#### 12.1.4.6 Synthese von Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Dendrimeren PAMAM

##### 12.1.4.6.1 Darstellung von PAMAM der Generation 2,5 mit Ethylendiamin-Kern

2 ml (~ 30 mmol) Ethylendiamin (EDA) wurden zusammen mit 11,9 ml (~ 132 mmol) Methylacrylat (MA) in 75 ml Methanol gelöst und 2 d gerührt. Die nicht umgesetzten Edukte wurden daraufhin im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in 150 ml Methanol gelöst und 120 ml (~ 1,80 mol) Ethylendiamin hinzugefügt. Nach zweitägigem Rühren bei RT wurde das Lösemittel sowie das überschüssige EDA abdestilliert (Wasserbad mit  $T < 50$  °C). Der Rückstand wurde in 120 ml Methanol aufgenommen, 25 ml (~ 278 mmol) MA zugegeben und die Lösung wiederum 2 d bei RT gerührt. Nach Abziehen der überschüssigen Edukte wurden 240 ml (~ 3,6 mol) EDA zu 300 ml methanolischer Lösung des vorher erhaltenen Rohpro-

dukts zugegeben und die Mischung wieder 2 d gerührt. Die überschüssigen Reagenzien sowie das Lösemittel wurden danach wieder entfernt, das Rohprodukt in 150 ml Methanol gelöst und 50 ml MA (~ 556 mmol) MA zugetropft. Nach 2 d Rühren bei RT wurde wiederum das Lösemittel sowie das nicht umgesetzte MA entfernt. Das zurückgebliebene Rohprodukt wurde in 800 ml Methanol gelöst und mit 480 ml (~ 7,2 mol) EDA versetzt. Die Lösung wurde wieder bei RT 2 d gerührt. Nach Entfernen des überschüssigen Edukts und des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 300 ml Methanol gelöst und 100 ml Methylacrylat zugegeben. Nach zweitägigem Rühren bei RT wurde die Lösung zur Trockne eingeeengt.

Ausbeute : 150,12 g.

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 7,72$ ; 7,58; 7,03; 6,60 ( $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3,6 (m, 3H,  $\text{COOCH}_3$ ); 3,19 (m, 2H,  $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ); 2,80 - 2,00 (diverse  $\text{CH}_2$ ).

Viskosimetrie :

Ermittelte Grenzviskositätszahl ( $T=25^\circ\text{C}$ , Lösungsmittel : Methanol; Ubbelohde Viskosimeter 0) :  $\eta = 0,035 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $R^2 = 0,989$ )

#### 12.1.4.6.2 Reaktion von PAMAM mit Piperazin und Diethylamin

Zu einer homogenen Lösung von 335 ml (~ 3,24 mol) Diethylamin und 31 g (~ 0,36 mol) wasserfreiem Piperazin in 400 ml Methanol wurde eine Lösung von 55,24 g (~ 7,5 mmol) PAMAM G 2,5 in 100 ml Methanol gegeben und die so erhaltene Mischung 2 d bei RT gerührt. Daraufhin wurde die Lösung zur Trockne eingeeengt und der hochviskose, gelbe Rückstand in 100 ml Methanol gelöst. Nach Ausfällen in trockenem Diethylether wurde das Polymer abgetrennt, wiederum in Methanol gelöst und erneut in Ether ausgefällt. Anschließend wurde es im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 7,03$  ( $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3,65 (m, 3H,  $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ); 3,32 (m, 4H,  $\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ); 3,24 (m, 2H,  $\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,88 (m, 4H,  $\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ); 2,74 - 2,00 (diverse  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  des Produkts (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 173,0$  ( $\text{C=ONH}$ ); 52,3 ( $\text{C=ON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ); 50,3 ( $\text{C=ON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ); 48,5 ( $\text{NCH}_2$ ); 38,6; 37,6 ( $\text{CONCH}_2\text{CH}_3$ ); 34,09; 32,8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 13,0 ( $\text{CONCH}_2\text{CH}_3$ ).

#### 12.1.4.6.3 Einführung von Benzoylthioharnstofffunktionen in PAMAM

Zu einer siedenden acetonischen Lösung von 350 mg (~ 4,3 mmol) Kaliumrhodanid wurde eine acetonische Lösung von 0,5 ml (~ 4,3 mmol) Benzoylchlorid langsam zutropft. Das hierbei entstandene Kaliumchlorid wurde daraufhin abgetrennt. Das Filtrat wurde langsam zu einer siedenden Lösung von 12,3 g des PAMAM-Derivats in 150 ml trockenem Acetonitril zutropft. Daraufhin wurde die Reaktionslösung 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und das Polymer in Diethylether gefällt, in Chloroform gelöst und erneut in Ether gefällt. Schließlich wurde der rotbraune Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 12,4 g

$^1\text{H-NMR}$  des Produkts (270,1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 8,02 - 7,78$  (5H, aromatische Protonen); 7,03 ( $\text{CONHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3,85 (m, 4H,  $\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCS}$ ); 3,65 (m, 3H,  $\text{COOCH}_3$ ); 3,32 (m, 4H,  $\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCS}$ ); 3,24 (m, 2H,  $\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ ); 2,74 - 2,00 (diverse  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  des Produkts (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20 °C, ppm):

$\delta = 180,2$  ( $\text{NC=S}$ ); 173,0 ( $\text{C=ONH}$ ); 133,5; 132,5; 128,5 128,3 aromatische C); 52,3 ( $\text{C=ON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ ); 51,4 ( $\text{C=OOCH}_3$ ); 49 ( $\text{C=ON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}$ ); 48,5 ( $\text{NCH}_2$ ); 38,6; 37,6 ( $\text{CONCH}_2\text{CH}_3$ ); 34,04; 32,7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 13,0 ( $\text{CONCH}_2\text{CH}_3$ ).

## Elementaranalyse :

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
ber.	55,48	8,8	17,34	2,90
gef.	55,44	8,76	17,33	2,86

## **12.2 Durchführung der Membranfiltrationsexperimente**

### *12.2.1 Verwendetes Membranfiltrationssystem*

Die Membranfiltrationsexperimente wurden in einem System bestehend aus einem thermostatisierbaren Reaktionsgefäß, einer Schlauchpumpe ECOS 380 der Fa. Ismatec und einem „Minitan“-Tangentialflussfiltrationssystem der Fa. Millipore durchgeführt. Das Reaktionsgefäß und das Ultrafiltrationssystem wurden über NORPRENE-Schläuche SC0359 der Fa. Ismatec miteinander verbunden. Die Pumpe wurde mit einer Drehzahl von 65 betrieben.

Folgende Membranen der Fa. Millipore wurden für die Reinigung der Polymere sowie für die Ultrafiltrationsexperimente eingesetzt :

- Polysulfonplatten PTGC OMP 04 mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 10 kD
- Membranplatten aus regenerierter Cellulose PBLC OMP 04 mit einer nominalen Ausschlussgrenze von 3 kD

Zur Bestimmung des pH-Werts wurde ein pH-Meter CG 818 der Fa. Schott und eine pH-Einstabmesskette pH 14 der Fa. Schott bzw. für die Ultrafiltration von Quecksilber eine Ross-pH-Elektrode 8103 SC der Fa. Orion verwendet.

### *12.2.2 Konditionierung der Membranen*

Vor den eigentlichen Filtrationsexperimenten wurden die Membranen mit 1 l entionisiertem Wasser bei einem mittleren Transmembrandruck von ca. 0,7 bar intensiv gespült. Sowohl das Retentat als auch das Filtrat wurden hierbei verworfen. Nach jedem Filtrationsversuch wurde das gesamte Filtrationssystem zunächst mit ca. 200 ml Salpetersäure und anschließend zweimal mit ca. 200 ml Wasser gespült. Die Spüllösungen wurden verworfen. Danach wurden die Membranen über Nacht in eine Natriumhypochlorit-Lösung (< 0,5 Gew.-%) eingelegt und nach gründlichem Spülen mit entionisiertem Wasser in selbigem aufbewahrt.

### 12.2.3 Bestimmung der Metallretentionen

100 ml wässrige Polymerlösung wurden mit 100 ml einer wässrigen metallionenhaltigen Lösung vermischt und die so erhaltene Reaktionslösung bei  $T = 20\text{ °C}$  ca. 15 min im Ultrafiltrationssystem im Kreislauf geführt, d. h. Retentat und Filtrat wurden in die Ausgangslösung zurückgeführt. Nach Einstellen des pH-Werts auf 9 bzw. 10 (im Falle von Hg  $\text{pH} < 2$ ) wurde die gerührte Lösung bei einem konstant gehaltenen Transmembrandruck von etwa 0,7 - 0,85 bar im Kreislaufbetrieb ultrafiltriert. Nach etwa 10 min wird 100  $\mu\text{l}$  bzw. 2 ml Filtrat sowie Retentat entnommen. Danach wurde der pH der Lösung stufenweise erniedrigt und beim jeweiligen pH-Wert nach 10 min wiederum die gleiche Menge Filtrat und Retentat entnommen. Die pH-Werte der wässrigen Lösungen werden mit Natronlauge bzw. Salpetersäure (Schwefelsäure im Fall von Kupfer) verschiedener Konzentrationen eingestellt.

Zur Aufnahme der Langmuir-Isothermen wurde der pH-Wert ( $\text{pH} = 7,00$  für Ni- bzw. Zn-Sorption und  $\text{pH} = 6,5$  für Cu-Sorption) konstant gehalten und die Metallionenkonzentrationen in der Reaktionslösung variiert. Die pH-Werte wurden nach Zugabe der Metallsalzlösungen mit Natronlauge bzw. Salpetersäure (Schwefelsäure im Fall von Kupfer) verschiedener Konzentrationen korrigiert.

In Versuchen mit Fremdsalzen und -komplexbildnern wurden diese in einem 60fachen Überschuss bezogen auf die Metallionenkonzentration vor Zugabe des jeweiligen Benzoylthioharnstofffunktionalisierten Polymers in der jeweiligen Schwermetallsalzlösung aufgelöst und nach Einstellen von  $\text{pH} \sim 9$  ca. 10 min bei RT gerührt. Die Probennahme erfolgte analog zu den anderen Experimenten.

Die Metallkonzentrationen der Retentat- und der Filtratlösungen wurden im Falle von PPAPBDET mittels Flammenatomabsorptionsspektrometrie bzw. bei Verwendung der anderen Polymere mittels Totalreflexionsröntgenfluoreszenzspektroskopie (Verwendung von Vanadiumlösung 100 ppm als interner Standard) bestimmt.

## 12.2.4 *Behandlung von Realproben*

### 12.2.4.1 *Kontinuierliche Diafiltration von Kupfer*

Zu 200 ml einer wässrigen Polymerlösung wurde kontinuierlich eine verdünnte amenhaltige,  $\text{Cu}^{2+}$  belastete Galvanisierlösung best. Konzentration bei konstantem pH-Wert, konstantem Membrandruck und  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Das Filtrat wurde hierbei nicht in das Reaktionsgefäß zurückgeführt. Der Zustrom der Feedlösung wurde auf den Filtratfluss abgestimmt, so dass das Lösungsvolumen sich nicht änderte. Nach best. Filtratvolumina wurden jeweils 100  $\mu\text{l}$  Probe entnommen. Die pH-Werte der wässrigen Lösungen werden mit Natronlauge Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen korrigiert.

Die Metallkonzentrationen der Filtratproben wurden mittels Totalreflexionsröntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt.

### 12.2.4.2 *Abtrennung von Metallionen nach dem Waschverfahren*

100 ml einer wässrigen Polymerlösung wurden mit der gleichen Menge eines mit  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Zn}^{2+}$  belasteten Abwassers vermischt und anschließend bei konst. pH und  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ultrafiltriert. Das Filtrat wurde nicht zurückgeführt und das Reaktionsvolumen durch Zugabe von Wasser gleichen pH-Werts konstant gehalten. Zu Beginn und am Ende des Versuchs wurden jeweils 100  $\mu\text{l}$  Filtrat und Retentat entnommen. Die pH-Werte der wässrigen Lösungen werden mit Natronlauge und Salpetersäure verschiedener Konzentrationen korrigiert.

Die Metallkonzentrationen der Filtrat- und Retentatproben wurden mittels Totalreflexionsröntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt.

#### 12.2.4.3 Entfernen von Metallionen nach dem Konzentrierungsverfahren

100 ml einer wässrigen Polymerlösung wurden mit dem gleichen Volumen des jeweiligen  $\text{Ni}^{2+}$  bzw.  $\text{Zn}^{2+}$  belasteten Abwassers vermischt und anschließend bei konst. pH und  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  ultrafiltriert. Zu Beginn und am Ende des Versuchs wurden jeweils 100  $\mu\text{l}$  Filtrat und Retentat entnommen. Die pH-Werte der wässrigen Lösungen werden mit Natronlauge und Salpetersäure verschiedener Konzentrationen korrigiert.

Die Metallkonzentrationen der Filtrat- und Retentatproben wurden mittels Totalreflexionsröntgenfluoreszenzspektroskopie bestimmt.

### 12.3 Eingesetzte Chemikalien

Aceton (high purity reagent), Fa. Fisher Scientific  
Acetonitril, Fa. Merck  
Ammoniak (25%, p.a.), Fa. Merck  
Acrylsäureamid, Fa. Merck  
Acrylsäuremethylester (99%, stab. mit Hydrochinonmonomethylether), Fa. Aldrich  
Azodiisobutyronitril, Fa. Aldrich  
Benzoylchlorid, Fa. Merck  
Bromessigsäureethylester, Fa. Merck  
4-(2-Bromethyl)benzoesäure, Fa. Aldrich  
Chloroform (LiChroSolv), Fa. Merck  
Chloroform-d<sub>1</sub>, Fa. Merck  
Diethylether, Fa. Merck  
4-(Dimethylamino)pyridin, Fa. Merck  
Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub>, Fa. Merck  
Citronensäure (wasserfrei, p.a.), Fa. Acros  
Diallylamin, Fa. Merck  
1,4-Dioxan, Fa. Fisher Scientific  
Ethanol (p.a.), Fa. Merck  
Ethylendiamin, Fa. Merck  
Ethylendiamintetraessigsäure Dinatriumsalz Dihydrat (p.a.), Fa. Merck  
2-Ethyl- $\Delta^2$ -oxazolin, Fa. Acros  
Glycin (p.a.), Fa. Aldrich  
Hydrochinon, Fa. Aldrich  
Ionenaustauscher III Art. 4767, Fa. Merck  
Kaliumbromid (infrared grade), Fa. Acros  
Kaliumhydroxid (p.a., max. 0,002 % Natrium), Fa. Merck  
Kaliumrhodanid, Fa. Aldrich  
Kobalt(II)nitrat Hexahydrat (p.a.), Fa. Merck  
Kupfer(II)sulfat Pentahydrat (p.a.), Fa. Merck  
Magnesiumchlorid (p.a.), Fa. Merck

Metallstandardlösungen (1000 mg/l), Fa. Merck  
Methanol (LiChroSolv), Fa. Merck  
Methyltosylat, Fa. Fluka  
2-Methyl- $\Delta^2$ -oxazolin, Fa. Acros  
Natriumhydroxid (p.a.), Fa. Merck  
Nitrilotriessigsäure (p.a.), Fa. Merck  
Nickel(II)nitrat Hexahydrat (p.a.), Fa. Merck  
Piperazin (wasserfrei), Fa. Merck  
Polyethylenglykol 4000, Fa. Merck  
Polyethylenglykol 20000, Fa. Merck  
Quecksilber(II)nitrat Standardlösung 1020 mg/l, Fa. Aldrich  
Salpetersäure (65 %, p.a.), Fa. Merck  
Salzsäure (37 %, p.a.), Fa. Merck  
Schwefelsäure (95 %, p.a.), Fa. Acros  
4-Sulfobenzoesäure Kaliumsalz, Fa. Aldrich  
Tetranatriumdiphosphat (p.a.), Fa. Merck  
Tetraethylenpentamin, Fa. Merck  
Thioharnstoff (p.a.), Fa. Merck  
Thionylchlorid, Fa. Merck  
Toluol (zur Synthese), Fa. Merck  
Triethanolamin, Fa. Merck  
Triethylamin, Fa. Merck  
p-Toluolsulfonsäurechlorid, Fa. Aldrich  
Wasser-d<sub>2</sub>, Fa. Merck  
DL-Weinsäure (wasserfrei, p.a.), Fa. Fluka  
Zink(II)nitrat Tetrahydrat (p.a.), Fa. Merck

## 13 Literatur

- [1] F. Vilsmeier, *Dissertation* **2000**, Technische Universität München.
- [2] A. Heintz, G. Reinhardt, *Chemie und Umwelt*, 3. Auflage, Verlag Vieweg, Braunschweig, **1993**.
- [3] *Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts*, 5. Neufassung vom 25. Juli 1986, BGBl I, Nr. 50, **1986**, 1529.
- [4] *Verordnung über Trinkwasser und Wasser für Lebensmittelbetriebe* (Trinkwasser-verordnung-TrinkwV) vom 05.12.1990, berichtigt am 23.01.1991 (BGBl. I S. 227), <http://www.wasser.de>, Stand Januar 2002.
- [5] *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen* (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) vom 27.09.1994 (BGBl S. 2705), geändert durch Gesetz vom 22.06.1998 (BGBl S. 1485).
- [6] *Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung*, Anlage 2 , <http://www.wasser.de>, Stand Januar 2002.
- [7] G. Schumann, R. Kümmel, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1986**, 14, 385.
- [8] J. Draxler, W. Fuerst, R. Marr, *J. Membr. Sci.* **1988**, 38, 281.
- [9] K. Kock, *Techn. Mitteilung*, Berghof - Institut, **1977**.
- [10] L. Hartinger, *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik*, C. Hanser verlag, München, **1991**.
- [11] E. Staude, *Membranen und Membranprozesse*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [12] B. L. Rivas, K. E. Geckeler, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, 102, 171.
- [13] M. Schuster, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, 40, 682.
- [14] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1985**.
- [15] C. Bliefert, *Umweltchemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [16] M. C. Linder, C. A. Goode, *Biochemistry of Copper*, Plenum Press, New York, **1991**.
- [17] K. H. Summer, S. Halbach, *Toxikologie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [18] T. D. Luckey, B. Venugopal, D. Hutcheson, *Heavy Metal Toxicity, Safety and Immunology*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [19] EG-Richtlinie Nr. 80/778/EWG über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 15.07.1980 (Abl. L 229,511).
- [20] Weltgesundheitsorganisation (WHO) WHO-Richtlinie ETP/82,35, Empfehlung zur Trinkwasserqualität (Guide Lines for Drinking Water Quality), Genf, **1984**.

- [21] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) vom 27.09.1994 (BGBl. I S. 2705), geändert durch Gesetz vom 22.06.1998 (BGBl. I S. 1485).
- [22] L. Hartinger, *Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik für die metallverarbeitende Industrie*, 2. Auflage, C. Hanser Verlag, München, **1991**.
- [23] R. Marr, J. Draxler, *Chem.-Ing. Tech.* **1988**, 60, 348.
- [24] L. Hartinger, *Taschenbuch der Abwasserbehandlung*, Bd. 1, Chemie, C. Hanser Verlag, München, **1976**.
- [25] C. Löscher, G. Heil, *Galvanotechnik* **1990**, 81, 572.
- [26] K. Stützel, *Galvanotechnik* **1988**, 79, 503.
- [27] K.H. Dudenhausen, *Galvanotechnik* **1982**, 73, 201.
- [28] R.E. Wing, W.E. Rayford, *Plating and Surface Finishing* **1982**, 1, 77.
- [29] J. Ritz, D. Henschke, M. Jekel, *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser* **1992**, 136, 327.
- [30] J.E. Hanway, R.G. Mumford, P.N. Mishra, *Water-1978 AIChE SYMPOSIUM SERIES*, Vol. 75, The American Institute of Chemical Engineering, **1979**.
- [31] Anonym, *Chem. Eng.* **1997**, 7, 95.
- [32] S. Ringmann, M. Schuster, *Chem. Technik* **1997**, 49, 217.
- [33] *Römpf-Lexikon Chemie*, Bd. 3, 10. Auflage, G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [34] D. C. Harris, *Lehrbuch der quantitativen Analyse*, Vieweg Verlag, Braunschweig-Wiesbaden, **1997**.
- [35] R. Kammel, H.-W. Liber, Aufsatzfolge in *Galvanotechnik* **1977**, 68 und **1978**, 69.
- [36] S. K. Sahni, J. Reedijk, *Chem. Rev.* **1984**, 59, 1.
- [37] C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, H. D. Gesser, *Talanta* **1990**, 81, 557.
- [38] Produktpalette der Lewatit®-Harze der Fa. Bayer, <http://www.lewatit.bayer.de>, Stand 2001.
- [39] R. Kümmel, M. Schröder, G. Schumann, *Recycling von Schwermetallen mittels Membrantechniken in Industrieabwasser vermeiden, verhindern, behandeln*, 3. Symposium **1992**, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der Technischen Hochschule Aachen, Aachen.
- [40] A. Geist, *Dissertation* **1997**, Technische Universität München.
- [41] A. Geist, P. Plucinski, W. Nitsch, *Chem.-Ing. Tech.* **1997**, 69, 946.
- [42] W. Nitsch, P. Plucinski, A. Geist, M. Kremm, P. Schöner, *Verfahrenstechnik der Schwermetallextraktion in Hohlfasermodule in BayFORREST Berichtsheft 7 zum 5. Statusseminar*, Herausgeber: P. A. Wilderer, D. C. Tartler, G. Gilch, **1997**, 243, ISSN 0942-9123.

- [43] R. Klaasen, *Recovery of heavy metals by pertraction*, TNO report Refnr. 91-131, **1991**.
- [44] H. R. A. Vauck, H. A. Müller, *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1994**.
- [45] D. Paul, *GIT Labor* **1997**, 10, 960.
- [46] H. Strathmann in *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Vol. A16, 5. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**.
- [47] E. Staude, *Membranen und Membranprozesse*, VCH, **1992**.
- [48] W. Samhaber, *Chem. Ing. Tech.* **1987**, 59, 844.
- [49] D. Paul, K.-V. Peinemann, *Membranes in Polymeric Materials Encyclopedia*, Salamon Ed., Boca Raton, N.Y., London, Tokyo, **1996**.
- [50] R. Rautenbach, *Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, **1997**.
- [51] K. E. Geckeler, K. Volchek, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 725.
- [52] Q. T. Nguyen, J. Neel, *J. Mem. Sci.* **1983**, 14, 97.
- [53] R.-S. Juang, M.-N. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 1935.
- [54] Q. T. Nguyen, P. Aptel, J. Neel, *Biopolymers* **1976**, 15, 2097.
- [55] Q. T. Nguyen, P.J. Neel, *J. Mem. Sci.* **1983**, 14, 111.
- [56] B. Chaufer, A. Deratani, *Nucl. Chem. Waste Manage.* **1988**, 8, 175.
- [57] K. E. Geckeler, V. M. Shkinev, B. Ya. Spivakov, *Sep. Pur. Methods* **1988**, 17, 105.
- [58] A. Tabatabai, J. F. Scamehorn, S. D. Christian, *J. Mem. Sci.* **1995**, 100, 193.
- [59] R. Zhou, V. Palmer, K. E. Geckeler, *Water Res.* **1994**, 28, 1257.
- [60] G. Schumann, R. Kümmel, *Chem. Technik* **1990**, 42, 429.
- [61] M. Pisan, *Chem. Rundschau* **1998**, 5, 22.
- [62] H. P. Gregor, *Polyelectrolytes*, D. Reidel, Dordrecht, **1974**.
- [63] G. S. Manning, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1972**, 23, 117.
- [64] E. A. Bekturov, L. A. Bimendina, *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 37, 501.
- [65] S. L. Davydova, N. A. Plate, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 16, 195.
- [66] J. E. McAlvin, C. L. Fraser, *Macromolecules* **1999**, 32, 1341.
- [67] U. S. Schubert, O. Nuyken, G. Hochwimmer, *Polym. Mater. Sci.* **1999**, 80, 193.
- [68] K. M. Saldadze, V. D. Kopilova, *J. Anal. Chem. USSR* **1970**, 25, 1691.
- [69] H. Strathmann, *Sep. Sci. Technol.* **1980**, 15(4), 1135.

- [70] K. E. Geckeler, G. Lange, H. Eberhardt, E. Bayer, *Pure and Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1883.
- [71] E. Bayer, B. Spivakov, K. E. Geckeler, *Polym. Bull.* **1985**, *13*, 307.
- [72] R. - S. Juang, M. - N. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1935.
- [73] E. Bayer, H. Eberhardt, K. Geckeler, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, *97*, 217.
- [74] Y. Uludag, H. Ö. Özbelge, L. Yilmaz, *J. Mem. Sci.* **1997**, *129*, 93.
- [75] E. Bayer, K. Geckeler, K. Weingärtner, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 585.
- [76] S. Kobayashi, M. Tokunoh, T. Saegusa, F. Mashio, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2357.
- [77] S. A. Ouiminga, M. Brandebourger, B. Chaufer, A. Deratani, B. Seville, *React. Polym.* **1987**, *5*, 111.
- [78] R. S. Juang, R. C. Shiau, *J. Mem. Sci.* **2000**, *165*, 159.
- [79] M. S. Diallo, L. Balogh, A. Shafagati, J. H. Johnson, W. A. Goddard, D. A. Tomalia, *Envirm. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 820.
- [80] K. Volchek, L. Keller, D. Velicogna, H. Whittaker, *Desalination* **1993**, *89*, 247.
- [81] R. S. Juang, J. F. Liang, *J. Membr. Sci.* **1993**, *82*, 163.
- [82] Q. T. Nguyen, P. Aptel, J. Neel, *J. Membr. Sci.* **1980**, *6*, 71.
- [83] K. E. Geckeler, V. N. R. Pillai, M. Mutter, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *39*, 65.
- [84] A. Novikov, V. Shkinev, V. Spivakov, V. Ya, B. Myasoedov, K. E. Geckeler, E. Bayer, *Radiochim. Acta* **1989**, *46*, 35.
- [85] R. Zhou, K. E. Geckeler, *Z. Naturforschung Section B* **1992**, *47*, 1300.
- [86] M. Tulu, K. E. Geckeler, *Polym. Int.* **1999**, *48*, 909.
- [87] K. E. Geckeler, E. Bayer, V. M. Shkinev, B. Y. Spivakov, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989**, *333*, 763.
- [88] Y. Yamashoji, T. Matsushita, T. Shono, *Technol. Rep. Osaka Univ.* 1985, *35*, 331.
- [89] E. Bayer, P.-A. Grathwohl, K. E. Geckeler, *Angew. Makromol. Chem.* **1983**, *113*, 141.
- [90] E. Bayer, H. Eberhardt, P.-A. Grathwohl, K. E. Geckeler, *Isr. J. Chem.* **1985**, *26*, 40.
- [91] K. E. Geckeler, B. L. Rivas, R. Zhou, *Angew. Makromol. Chem.* **1991**, *193*, 195.
- [92] G. C. Pizarro, B. L. Rivas, K. E. Geckeler, *Polym. Bull.* **1996**, *37*, 525.
- [93] K. E. Geckeler, *Polym. J.* **1993**, *25*, 115.
- [94] K. E. Geckeler, V. M. Shkinev, B. Y. Spivakov, *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, *151*.

- [95] E. Bayer, K. Weingärtner, K. Geckeler, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1980**, *1*, 745.
- [96] K. Volchek, E. Krentsel, Y. Zhilin, G. Shtereva, Y. Dytnerky, *J. Mem. Sci.* **1993**, *79*, 253.
- [97] G. Schumann, *Abtrennung von Metallionen aus Abwässern mittels polymergestützter Ultrafiltration in Industrieabwasser vermeiden, vermindern, behandeln*, 2. Symposium **1991**, Gesellschaft zur Foerderung der Siedlungswasserwirtschaft an der Technischen Hochschule Aachen, Aachen.
- [98] P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Chem.* **1986**, *3*, 81.
- [99] M. Nencki, *Chem. Ber.* **1873**, *6*, 598.
- [100] W. H. Pike, *Chem. Ber.* **1873**, *6*, 755.
- [101] E. A. Dixon, *J. Chem. Soc.* **1896**, *69*, 1603.
- [102] L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher, H. Horstmann, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 81.
- [103] M. Schuster, *Dissertation* **1986**, J. W. Goethe-Universität, Frankfurt/Main.
- [104] H.-J. Pletsch, *Dissertation* **1988**, J. W. Goethe-Universität, Frankfurt/Main.
- [105] S. Ringmann, persönliche Mitteilung.
- [106] F. Dietze, S. Schmidt, E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, *595*, 35.
- [107] K. - H. König, H. - J. Pletsch, M. Schuster, *Z. Anal. Chem.* **1986**, *325*, 621.
- [108] W. Bensch, M. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *611*, 99.
- [109] U. Braun, R. Richter, J. Sieler, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *529*, 201.
- [110] R. Richter, F. Dietze, S. Schmidt, E. Hoyer, W. Poll, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 135.
- [111] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1958**, *12*, 265.
- [112] L. Beyer, E. Hoyer, H. Hartmann, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 81.
- [113] K.-H. König, M. Schuster, G. Schneeweiß, B. Steinbrech, R. Schloder, Degussa Patent DE 3340055 C1.
- [114] K.-H. König, M. Schuster, G. Schneeweiß, B. Steinbrech, R. Schloder, Degussa Patent DE 3340056 C1.
- [115] K.-H. König, M. Schuster, G. Schneeweiß, B. Steinbrech, R. Schloder, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1985**, *321*, 457.
- [116] P. Vest, M. Schuster, K.-H. König, *Fres. J. Anal. Chem.* **1989**, *335*, 759.
- [117] W. Bensch, M. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *615*, 93.
- [118] K.-H. König, L. Kaul, M. Kluge, M. Schuster, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1115.
- [119] M. Schuster, M. Schwarzer, *Anal. Chim. Acta* **1996**, *328*, 1.

- [120] M. Schwarzer, *Dissertation* **1997**, Technische Universität München.
- [121] K.-H. König, M. Schuster, G. Schneeweiß, B. Steinbrech, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1984**, 319, 66.
- [122] M. Schuster, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1986**, 324, 127.
- [123] K.-H. König, M. Kluge, L. Kaul, H.-J. Pletsch, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1251.
- [124] M. Schuster, K.-H. König, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1987**, 327, 102.
- [125] M. Schuster, K.-H. König, *Fres. Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 383.
- [126] M. Schuster, *Fres. J. Anal. Chem.* **1992**, 342, 791.
- [127] M. Schuster, E. Unterreitmeier, *Fres. J. Anal. Chem.* **1993**, 346, 630.
- [128] E. Unterreitmeier, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta* **1995**, 309, 339.
- [129] M. Šandor, *Dissertation* **1997**, Technische Universität München.
- [130] M. Šandor, F. Geistmann, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 388, 19.
- [131] W. Szczepaniak, *Chemia Analityczna* **1992**, 37, 257.
- [132] J. Hartung, *Dissertation* **1983**, Karl-Marx-Universität, Leipzig.
- [133] E. Schopenhauer-Gehrmann, *Dissertation* **1988**, J. W. Goethe - Universität Frankfurt/Main.
- [134] G. Euler, *Dissertation* **1989**, J. W. Goethe-Universität Frankfurt/Main.
- [135] E. A. Bekturov, Z. K. Bakanova, *Synthetic water-soluble polymers in solution*, Hüthig & Wepf, Basel, **1986**.
- [136] G. Nickless, G. R. Marshall, *Chromatogr. Rev.* **1964**, 6, 154.
- [137] N. M. Bikales, *Water-soluble polymers*, plenum press, **1973**.
- [138] Y. Shimano, S. Sasaki, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **1983**, 21, 1331.
- [139] K. E. Geckeler, J. Stirn, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 487.
- [140] M. Kanamaru, T. Takata, T. Endo, *J. Polym. Sci.* **1995**, Part A, 33, 1361.
- [141] E. Osawa, K. Wang, O. Kurihara, *Makromol. Chem.* **1965**, 83, 100.
- [142] F. Dietze, S. Schmidt, E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1991**, 595, 35.
- [143] J. Mattusch, J. Hartung, R. Meier, *Z. Chem.* **1989**, 29, 212.
- [144] B. L. Rivas, I. Moreno-Villoslada, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1153.
- [145] G. S. Misra, S. N. Bhattacharya, *Europ. Polym.* **1979**, 15, 125.
- [146] R. Richter, L. Beyer, J. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 67.
- [147] W. Bensch, M. Schuster, *Z. Krist.* **1995**, 210, 68.
- [148] S. Ringmann, *Dissertation*, TU München, in Vorbereitung.

- [149] V. Palmer, R. Zhou, K. E. Geckeler, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 215, 175.
- [150] J. Parrod, J. Ellles, *J. Polym. Sci.* **1958**, 29, 411.
- [151] S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.* **1990**, 15, 751.
- [152] K. Aoi, M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **1996**, 1, 151.
- [153] K. H. Kem, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 1977.
- [154] B. L. Rivas, K. E. Geckeler, *Adv. Polym. Sci.* **1992**, 102, 171.
- [155] G. Schumann, R. Kümmel, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1986**, 14, 385.
- [156] E. Bayer, H. Eberhardt, K. Geckeler, *Angew. Makromol. Chem.* **1981**, 97, 217.
- [157] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 2221.
- [158] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
- [159] J. Konya, N.M. Nagy, K. Szabo, *React. Polym.* **1988**, 7, 203.
- [160] R. Saha, S. Devi, *Talanta* **1998**, 45, 1089.
- [161] N. Z. Misak, *React. Polym.* **1993**, 21, 53.
- [162] R. Zhou, V. Palmer, K. E. Geckeler, *Wat. Res.* **1994**, 28, 1257.
- [163] F. Aulas, M. Rumeau, M. Renaud, B. Tyburce, *Inf. Chim.* **1980**, 145, 204.
- [164] Q. T. Nguyen, Y. Jyline, J. Neel, *Desalination* **1981**, 36, 277.
- [165] R.D. Rogers, C. B. Bauer, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D.D. MacNicol, V. Vögtle, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford, New York, Tokyo, **1996**.
- [166] L. M. Bronstein, S. N. Sidorov, A. Y. Gourkova, P. M. Valetsky, J. Hartmann, M. Breulmann, H. Cölfen, M. Antonietti, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 280, 348.
- [167] Katalog der Fa. Shearwater Polymers Inc., <http://www.swpolymers.com>
- [168] J. M. Harris, E. C. Struck, M. G. Case, M. S. Paley, J. M. van Alstine, D. E. Brooks, *J. Polym. Sci, Chem. Ed.* **1984**, 22, 341.
- [169] *Polymer Materials Encyclopedia*, Ed.: J. C. Salamone, CRC Press, Boca Raton, New York, Tokyo, **1996**.
- [170] M. Miyamoto, Y. Sano, T. Saegusa, S. Kobayashi, *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 955.
- [171] C. I. Simionescu, G. Onofrei, M. Grigorias, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 505.
- [172] A. Dworak, R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 437.
- [173] V. Perec, *Polym. Bull.* **1983**, 5, 643.
- [174] B. L. Rivas, K. E. Geckeler, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1994**, 39, 107.
- [175] R. J. De Vos, E. J. Goethals, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, 6, 53.

- [176] M. Sedláč, M. Antonietti, H. Cölfen, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 247.
- [177] U. Lünig, *Nach. Chem.* **2000**, *48*, 134.
- [178] D. A. Tomalia, P. R. Dvornic in *Polymeric Materials Encyclopedia*, ed. J. C. Salamone, Bd. 3, CRC Press, Boca Raton, New York, Tokyo, **1996**.
- [179] M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 934.
- [180] J. Issberner, R. Moors, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2507.
- [181] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119.
- [182] G. R. Newcome, C. N. Moorfield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules : Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [183] A. Archut, F. Vögtle, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 233.
- [184] A. Archut, J. Issberner, F. Vögtle in *Organic Synthesis Highlights III*, ed. J. Mulzer, H. Waldmann, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, 391.
- [185] D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith, *Polym. J.* **1985**, *17*, 117.
- [186] J. P. Mitchell, K. D. Roberts, J. Langley, F. Köntgen, J. N. Lambert, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 2785.
- [187] N. Higashi, T. Koga, M. Niwa, *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 1373.
- [188] A. U. Bielinska, J. Kukowska-Latallo, J. R. Baker, *Biochim. Biophys. Acta* **1997**, *1353*, 180.
- [189] A. U. Bielinska, J. Kukowska-Latallo, L. T. Piehler, D. A. Tomalia, R. Spindler, R. Yin, J. R. Baker, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *73*, 273.
- [190] K. Takada, G. Storrer, J. I. Goldsmith, H. D. Abruna, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2404.
- [191] S. M. Cohen, S. Petoud, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 272.
- [192] H. C. Yoon, M.-Y. Hong, H.-S. Kim, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4420.
- [193] K. Esumi, T. Hosoya, A. Suzuki, K. Torigoe, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226*, 346.
- [194] R. G. Ispasoiu, L. Balogh, O. P. Varnavski, D. A. Tomalia, T. Goodson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11005.
- [195] K. Esumi, K. Sato, A. Suzuki, K. Torigoe, *Shikizai Kyokaishi* **2000**, *73*, 434.
- [196] H. Kobayashi, N. Sato, S. Kawamoto, T. Saga, A. Hiraga, T. L. Haque, T. Ishimori, J. Konishi, K. Togashi, M. W. Brechbiel, *Bioconjugate Chem.* **2001**, *12*, 100.
- [197] L. Balogh, D. R. Swanson, D. A. Tomalia, G. L. Hagnauer, A. T. McManus, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 18.
- [198] M. S. Diallo, L. Balogh, A. Shafagati, J. H. Johnson, W. A. Goddard, D. A. Tomalia, *Environm. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 820.

- [199] J. Müslihiddinođlu, Y. Uludađ, H. Ö. Özbelge, L. Yılmaz, *J. Membr. Sci.* **1998**, *140*, 251.